ISSN 0044-4537

Том 75, Номер 10 Октябрь 2001



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maik.ru



"НАУКА"
МАИК "НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 75 № 10 2001 Октябрь

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, Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов,
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: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88

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

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 2001 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 75, номер 10, 2001

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Температурная зависимость плотности и характер межчастичного взаимодействия в расплавах теллуридов цинка и кадмия
В. М. Глазов, Л. М. Павлова 1735

Равновесие ван-дер-ваальсовской жидкости постоянной плотности с газом в сверхкритической области
Г. И. Березин, А. А. Прибылов 1742

Термодинамические свойства боридов железа
А. И. Зайцев 1746

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Изучение зауглероживания некоторых железосодержащих материалов методом ЭПР
Р. М. Мансурова, Ю. А. Рябикин, Ж. Т. Ахметова, О. В. Зашквара, З. А. Мансуров 1750

Катализаторы системы Fe_2O_3–NiO для окисления аммиака
Н. И. Захарченко, В. В. Середенко 1755

Морфология, состав поверхности и каталитические свойства кристаллов серебра, полученных электролизом
В. Н. Самойленко, Л. А. Петров, А. И. Боронин, К. Т. Мурзахметов, С. В. Кощеев, А. Н. Саланов, В. Т. Якушко, С. Л. Хохлов, Л. Н. Курина, О. В. Водянкина, И. Г. Розанов, Г. И. Мурыгин, Ю. П. Зайков 1759

Характер адсорбции CO_2 и каталитические свойства оловосодержащих систем в реакции окислительной димеризации метана
С. И. Галанов, Л. Н. Курина, А. А. Давыдов, С. С. Новиков 1766

Каталитическая активность высокотемпературных сверхпроводников состава Y–Ba–Cu–O и Bi–Sr–Ca–Cu–O в окислительном дегидрировании метанола
Л. Г. Ахалбедашвили, М. Г. Алапишвили, И. П. Давитулиани, Н. П. Кекелидзе, Д. Г. Петвиашвили, Ц. Г. Саришвили 1771

Колебания большой амплитуды и химические превращения молекул
Л. А. Грибов 1775

Совмещенный процесс окисления изобутилена и бутена-1 в присутствии NH_3
В. М. Жизневский, В. В. Гуменецкий, Л. В. Бажан, С. В. Майкова 1782

Кинетические особенности разложения пероксида водорода, катализируемого моно- и димерными металлопорфиринами
О. В. Череменская, А. Б. Соловьева, Г. В. Пономарев, С. Ф. Тимашев 1787

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Сольватация солей лития в диалкилсульфоксидах
Л. С. Габриелян, Ш. А. Маркарян 1792

Фазовое распределение и реологические свойства смешанных растворов альгината натрия и катионных производных гидроксиэтилцеллюлозы
Ю. А. Щипунов, И. В. Постнова 1795

Сольвофобные эффекты в жидкостях различной природы и их влияние на экстракцию и растворимость полициклических ароматических углеводородов
С. М. Лещев, Н. П. Новик, В. И. Онищук, А. В. Синькевич 1802

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Люминесцентные свойства комплексов Eu^{3+} с сополимерами стирола и метакриловой кислоты
А. Г. Мирочник, Н. В. Петроченкова, В. Е. Карасев 1808

Теория обобщенных зарядов для описания межатомных взаимодействий
А. М. Долгоносов 1813

Рентгеновское малоугловое рассеяние растворов фуллерена C_{70} в *о*-ксилоле
В. В. Голубков, Б. А. Шахматкин, Н. А. Чарыков, Б. М. Аксельрод 1821

Зависимости напряжения течения от давления для органических соединений различных классов при пластическом деформировании
В. А. Жорин 1825

Атомная динамика нанокластеров оксидов европия и железа
И. П. Суздалев, В. Н. Буравцев, В. К. Имшенник, Ю. В. Максимов, С. В. Новичихин, М. А. Шибанова 1832

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Химическое состояние поверхности компонентов системы ZnSe–CdSe
И. А. Кировская, Е. М. Буданова 1837

Метод определения межфазного натяжения и краевого угла смачивания по кривым деформации межфазной границы
Г. А. Григорьев, Н. К. Золкина, Ю. Ю. Столяров, Г. Р. Аллахвердов 1843

Моделирование адсорбции азота в порах графита при переходе от микропор к мезопорам методом Монте-Карло
Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская 1846

Влияние многопозиционного заполнения на фазовое и изотопное равновесие в системе водород–$LaCo_5H(D)_x$
А. Б. Сазонов, Э. П. Магомедбеков, С. А. Самойлов, А. В. Бочкарев 1850

Динамика фазовых превращений в эмульсиях типа “масло в воде” при термоциклировании
А. А. Князев, И. Н. Карпов, О. И. Михалев, М. В. Алфимов 1856

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Регулирование селективности сорбции в неравновесной системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–фенилаланин–триптофан
А. В. Казначеев, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев, О. В. Зникина 1861

Изменение хроматографических свойств поверхностно-привитых слоев хелатов металлов при использовании паров воды как элюента
Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко 1864

Селективный перенос ионов в гидрофобизированных анионообменных мембранах
О. В. Перегончая, В. В. Котов, В. Ф. Селеменев 1867

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Поляризационные взаимодействия в системе анестетик–биомембрана: активность производных ацетанилида
Г. А. Исаева, А. В. Дмитриев, П. П. Исаев 1872

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Механохромизм органических соединений на примере спиропирана
Д. С. Типикин 1876

Механохимический синтез икосаэдрической фазы состава $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ и ее взаимодействие с водородом
И. Г. Константчук, Е. Ю. Иванов, В. В. Болдырев, Б. Б. Бохонов 1880

Влияние импульсной магнитной обработки на кристаллизацию и плавление кремнийорганических полимерных материалов
М. Н. Левин, Н. Н. Матвеев 1886

Изменение структурных и физико-химических свойств доломита при его деструкции в гидротермальных условиях
С. С. Курдюмов, А. Р. Брун-Цеховой, О. П. Паренаго 1891

Образование анизотропных фрактальных структур при растворении кристаллов LiF
А. Ф. Летникова, Г. В. Встовский, С. Ф. Тимашев 1895

Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе хаотических потоков в распределенных динамических диссипативных системах
С. Ф. Тимашев 1900

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О константах скорости рекомбинации в двухтемпературном газе диссоциирующих двухатомных молекул
А. И. Осипов, А. В. Уваров 1909

Динамика адсорбции хлороформа из водных растворов активными углями
Т. А. Краснова, М. П. Кирсанов, О. И. Ушакова 1912

Расчет изменения состава многокомпонентного оксидного расплава в процессе его восстановления газом в барботируемом слое
А. С. Вусихис, А. Н. Дмитриев, Л. И. Леонтьев, С. В. Шаврин 1914

Новое экспериментальное доказательство электрической природы многопузырьковой сонолюминесценции
М. А. Маргулис, И. М. Маргулис 1917

Contents

Vol. 75, No. 10, 2001

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

The Temperature Dependence of the Density of Molten Zinc and Cadmium Tellurides
V. M. Glazov and L. M. Pavlova 1735

Equilibrium between Van Der Waals Liquid of a Constant Density and Gas in the Supercritical Region
G. I. Berezin and A. A. Pribylov 1742

The Thermodynamic Properties of Iron Borides
A. I. Zaitsev 1746

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

An EPR Study of Carbonization of Some Iron-Containing Materials
R. M. Mansurova, Yu. A. Ryabikin, Zh. T. Akhmetova, O. V. Zashkvara, and Z. A. Mansurov 1750

Fe_2O_3–NiO Catalysts of Ammonia Oxidation
N. I. Zakharchenko and V. V. Seredenko 1755

Morphology, Surface Composition, and the Catalytic Properties of Silver Crystals Obtained by Electrolysis
V. N. Samoilenko, L. A. Petrov, A. I. Boronin, K. T. Murzakhmetov, S. V. Koshcheev, A. N. Salanov, V. T. Yakushko, S. L. Khokhlov, L. N. Kurina, O. V. Vodyankina, I. G. Rozanov, G. I. Murygin, and Yu. P. Zaikov 1759

The Character of Adsorption of CO_2 and the Catalytic Properties of Tin-Containing Systems in Oxidative Dimerization of Methane
S. I. Galanov, L. N. Kurina, A. A. Davydov, and S. S. Novikov 1766

Catalytic Activity of Y–Ba–Cu–O and Bi–Sr–Ca–Cu–O Superconductors in Oxidative Dehydrogenation of Methanol
L. G. Akhalbedashvili, M. G. Alapishvili, I. P. Davituliani, N. P. Kekelidze, D. G. Petviashvili, and Ts. G. Sarishvili 1771

Large-Amplitude Vibrations and Chemical Transformations of Molecules
L. A. Gribov 1775

Combined Oxidation of Isobutylene and Butene-1 in the Presence of NH_3
V. M. Zhiznevskii, V. V. Gumenetskii, L. V. Bazhan, and S. V. Maikova 1782

Kinetics of the Decomposition of Hydrogen Peroxide Catalyzed by Monomeric and Dimeric Metalloporphyrins
O. V. Cheremenskaya, A. B. Solov'eva, G. V. Ponomarev, and S. F. Timashev 1787

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Solvation of Lithium Salts in Dialkyl Sulfoxides
L. S. Gabrielyan and Oh. A. Markaryan 1792

Phase Partition and the Rheological Properties of Mixed Solutions of Sodium Alginate and Cationic Derivatives of Hydroxyethylcellulose
Yu. A. Shchipunov and I. V. Postnova 1795

Solvophobic Effect in Liquids of Various Natures and Its Influence on the Extraction and Solubility of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons
S. M. Leshchev, N. P. Novik, V. I. Onishchuk, and A. V. Sin'kevich 1802

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Luminescent Properties of Eu^{3+} Complexes with Styrene–Methacrylic Acid Copolymers
A. G. Mirochnik, N. V. Petrochenkova, and V. E. Karasev 1808

A Theory of Generalized Charges for Describing Interatomic Interactions
A. M. Dolgonosov 1813

X-Ray Small-Angle Scattering of Fullerene C_{70} Solutions in *o*-Xylene
V. V. Golubkov, B. A. Shakhmatkin, N. A. Charykov, and B. M. Aksel'rod 1821

The Pressure Dependence of Flow Stress under Plastic Deformation or Organic Compounds of Various Classes
V. A. Zhorin 1825

Atomic Dynamics in Europium and Iron Oxide Nanoclusters
I. P. Suzdalev, V. N. Buravtsev, V. K. Imshennik, Yu. V. Maksimov, S. V. Novichikhin, and M. A. Shibanova 1832

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Chemical State of the Surface of the Components of the ZnSe–CdSe System
I. A. Kirovskaya and E. M. Budanova 1837

Determination of the Interfacial Tension and Contact Angle from the Interface Stress–Deformation Curves
G. A. Grigor'ev, N. K. Zolkina, Yu. Yu. Stolyarov, and G. R. Allakhverdov 1843

Monte Carlo Modeling of the Effect of Changeover from Micropores to Mesopores for the Adsorption of Nitrogen in Graphite Micropores
E. M. Piotrovskaya and E. N. Brodskaya 1846

Effect of Multiposition Filling on the Phase and Isotopic Equilibrium in the Hydrogen–$LaCo_5H(D)_x$ System
A. B. Sazonov, E. P. Magomedbekov, S. A. Samoilov, and A. V. Bochkarev 1850

Dynamics of Phase Transformations in Oil-in-Water Emulsions during Thermocycling
A. A. Knyazev, I. N. Karpov, O. I. Mikhalev, and M. V. Alfimov 1856

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Adjustment of the Sorption Selectivity of a Nonequilibrium OH-form AV-17-2P Anionite–Phenylalanine–Tryptophan System
A. V. Kaznacheev, V. Yu. Khokhlov, V. F. Selemenev, and O. V. Znikina 1861

Modification of the Chromatographic Properties of Sorbents with Grafted Metal Chelates by a Water Vapor Eluent
Yu. G. Slizhov and M. A. Gavrilenko 1864

Selective Ion Transport in Hydrophobized Anion-Exchange Membranes
O. V. Peregonchaya, V. V. Kotov, and V. F. Selemenev 1867

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Polarization Interactions in Anesthetic–Biomembrane Systems: Activity of Acetanilide Derivatives
G. A. Isaeva, A. V. Dmitriev, and P. P. Isaev 1872

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Mechanochromicsm of Organic Compounds by the Example of Spiropyran
D. S. Tipikin 1876

Mechanochemical Synthesis of an Icosahedral Phase of Composition $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ and Its Interaction with Hydrogen
I. G. Konstanchuk, E. Yu. Ivanov, V. V. Boldyrev, and B. B. Bokhonov 1880

Effect of Pulsed Magnetic Field Treatment on the Crystallization and Melting of Organosilicon Polymeric Materials
M. N. Levin and N. N. Matveev 1886

Modification of Structural and Physicochemical Properties of Dolomite by Hydrothermal Destruction
S. S. Kurdumov, A. R. Brun-Tsekhovoi, and O. P Parenago 1891

Formation of Anisotropic Fractal Structures during the Dissolution of LiF Crystals
A. F. Letnikova, G. V. Vstovskii, and S. F. Timashev 1895

Flicker-Noise Spectroscopy in Analysis of Chaotic Fluxes in Distributed Dynamical Dissipative Systems
S. F. Timashev 1900

SHORT COMMUNICATIONS

On the Recombination Rate Constant for a Two-Temperature Gas of Dissociating Diatomic Molecules
A. I. Osipov and A. V. Uvarov 1909

Dynamics of Chloroform Adsorption from Aqueous Solutions on Activated Coals
T. A. Krasnova, M. P. Kirsanov, and O. I. Ushakova 1912

Calculation of Variations in the Composition of a Multicomponent Oxide Melt Being Reduced by Bubbling a Gaseous Mixture
A. S. Vusikhis, A. N. Dmitriev, L. I. Leont'ev, and S. V. Shavrin 1914

New Experimental Evidence for the Electrical Nature of the Many-Bubble Sonoluminescence
M. A. Margulis and I. M. Margulis 1917

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1735–1741

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ И ХАРАКТЕР МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСПЛАВАХ ТЕЛЛУРИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

© 2001 г. В. М. Глазов, Л. М. Павлова

Московский государственный институт электронной техники (Технический университет)

Поступила в редакцию 07.12.99 г.

Методом проникающего γ-излучения исследована температурная зависимость плотности конденсированных фаз теллуридов цинка и кадмия в окрестности температуры плавления и определены изменения объема при переходе из твердого состояния в жидкое. Плотность теллурида цинка в жидкой фазе исследована впервые. Показано, что при плавлении плотность обоих исследованных соединений уменьшается и при нагревании в жидком состоянии продолжает линейно уменьшаться. Отмечено, что по общему характеру температурной зависимости плотности и объемных изменений при плавлении теллуриды цинка и кадмия согласно классификации А.Р. Регеля плавятся по типу полупроводник–полупроводник. Объемные изменения исследуемых соединений при плавлении проанализированы при помощи уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Оценены барические коэффициенты температуры плавления этих соединений и отмечено, что они положительные ($dT/dp > 0$). На основании этого сделан вывод, что при наложении внешнего давления температуры плавления должны повышаться. Проанализировано термическое расширение теллуридов цинка и кадмия в твердой и жидкой фазах, и при помощи уравнения Н.Н. Сироты рассчитаны характеристические температуры Дебая. На их основе рассчитаны среднеквадратичные динамические смещения атомов из положения равновесия в структуре конденсированных фаз при температуре плавления исследованных соединений, которые позволяют судить о характере межчастичного взаимодействия теллуридов цинка и кадмия как в кристаллическом, так и в жидком состоянии.

Теллуриды цинка и кадмия являются полупроводниками с интересным сочетанием электрофизических свойств [1], в связи с чем они широко используются в полупроводниковой электронике и оптоэлектронике [1, 2]. Однако физические свойства этих соединений в окрестности фазового перехода кристалл ⟶ расплав и особенно в жидкой фазе до настоящего времени изучены слабо. Между тем знание их важно для научного обоснования технологии выращивания монокристаллов и тонких слоев с определенной степенью совершенства их структуры, используемых в указанных областях электронной техники.

В соответствии с изложенным, целью настоящей работы и явилось исследование теплового расширения теллуридов цинка и кадмия как в кристаллическом, так и в жидком состоянии и оценка объемных изменений при фазовом превращении кристалл ⟶ расплав. Для решения поставленной задачи был применен метод поглощения проникающего γ-излучения, позволяющий исследовать температурную зависимость плотности, как в кристаллическом, так и в жидком состоянии и, тем самым надежно оценить объемные изменения в процессе указанного фазового перехода. Следует отметить, что плотность теллурида цинка в жидкой фазе до настоящего времени не исследовалась, а термическое расширение исследовалось в работе [3] практически вплоть до температуры плавления. Плотность теллурида кадмия как в твердой, так и в жидкой фазе изучена в работе [3]. Данные этих исследований представлены в обобщающих трудах [4, 5], где приведены также результаты исследований некоторых других физических свойств рассматриваемых веществ в окрестности фазового перехода кристалл ⟶ расплав. Имеются также данные о плотности расплава CdTe [6]. Однако в [6] приведен только график температурной зависимости плотности, отсутствует описание методики измерений и характеристик исследуемых образцов. В данной работе для исследования температурной зависимости плотности были использованы монокристаллы соединений ZnTe и CdTe стехиометрического состава, изготовленные путем сплавления исходных веществ полупроводниковой чистоты и проведения процедуры направленной кристаллизации.

Исследовались также образцы, полученные газофазным синтезом. Количественный анализ этих образцов проводился на содержание примесей Fe, Cr, Ni, Ti, Al, Mn, Mg, Pb, Ag, Cu, Bi и Sn. Содержание указанных примесей не превышало 10^{-4}–10^{-5} мас. %. В работе [3] содержание примесей превышало эти пределы более чем на порядок. Кроме того, в настоящей работе уделялось

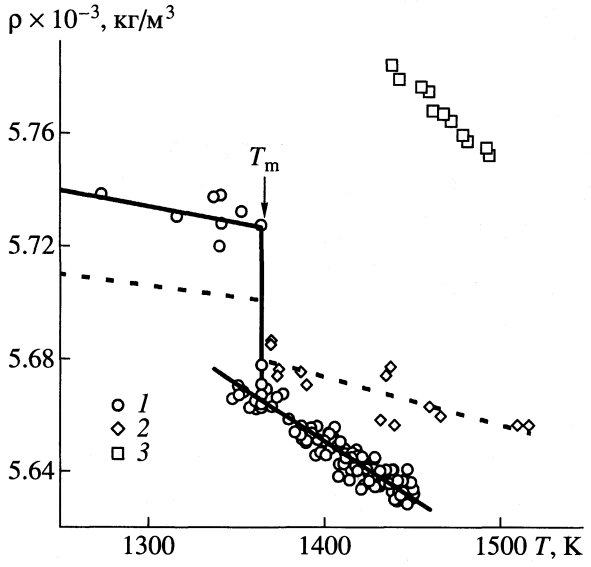


Рис. 1. Температурная зависимость плотности теллурида кадмия в окрестности температуры плавления в твердой и жидкой фазах; *1* – результаты данной работы, *2* – данные [3], *3* – [6]; сплошная линия и пунктир – результаты статистической обработки наших данных и дилатометрических и термометрических измерений [3] МНК соответственно.

особое внимание соблюдению строго стехиометрического состава соединений.

Методика измерений плотности по поглощению проникающего γ-излучения подробно описана в [7, 8]. Все данные о плотности теллурида кадмия как в твердой, так и в жидкой фазах получены при использовании опорной плотности при комнатной температуре равной 5.852 г/см^3 [9]. Известно, что суммарная ошибка при измерениях плотности γ-методом колеблется в пределах 0.1–2.7% [8, 10]. В нашей геометрии при исследовании плотности CdTe ошибка измерений не превышала 0.6–0.8% без учета ошибки определения опорной плотности при комнатной температуре, что сопоставимо с ошибкой термометрического метода. Данные о плотности теллурида кадмия, полученные в процессе нагрева и охлаждения практически совпадают друг с другом. Переход через точку плавления из кристаллического состояния в жидкое не вызывал никаких осложнений. Обратное прохождение температуры плавления привело к переохлаждению на ~30–40 K. Зависимость плотности расплава CdTe от температуры в указанном интервале плавно продолжает эту зависимость в жидкой фазе. Температурная зависимость плотности CdTe в окрестности фазового перехода в твердой и жидкой фазах показана на рис. 1. На этот же график нанесены данные [3], полученные ранее термометрическим методом, а также результаты [6]. Видно, что плотность кристаллического CdTe согласно [3], на ~0.01–0.03 г/см^3 ниже, чем в настоящей работе, а в жидкой фазе при температуре плавления данные [3] на 0.01 г/см^3 превышают наши. При дальнейшем нагреве эти расхождения увеличиваются, поскольку температурная зависимость плотности расплава CdTe по данным γ-метода оказывается значительно круче, чем по результатам термометрических измерений [3]. Отметим, что данные [6] проходят в области значительно более высоких значений плотности и даже заметно превышают плотность кристаллического соединения. Поскольку плотность расплава CdTe по данным [6] так сильно отличается от полученных нами в [3] и в настоящей работе γ-методом, то данные [6] не приняты во внимание при обсуждении. Результаты измерений плотности γ-методом (см. рис. 1 и табл. 1, где приведены данные одного опыта) были обработаны статистически методом наименьших квадратов. В результате получены линейные аппроксимационные уравнения температурной зависимости плотности CdTe (г/см^3) как в твердой, так и в жидкой фазе:

$$\rho_S = 5.887 \pm 0.008 - (0.1165 \pm 0.03) \times 10^{-3} T, \quad (1)$$

$$\rho_L = 6.158 \pm 0.02 - (0.3622 \pm 0.02) \times 10^{-3} T. \quad (2)$$

Этим данным, по-видимому, следует отдать предпочтение, так как в настоящей работе исследовались монокристаллы CdTe практически строго стехиометрического состава и очень высокой степени чистоты.

Плотность теллурида цинка в жидкой фазе в работе [3] измерить не удалось вследствие деформации кварцевой ампулы выше температуры плавления ZnTe. По той же причине не увенчалась успехом первая попытка измерения плотности расплава ZnTe γ-методом. В связи с этим кварцевая ампула с образцом была помещена в толстостенный молибденовый защитный цилиндр, внутренний диаметр которого был подогнан под размер кварцевой ампулы. При температурах выше температуры плавления ZnTe кварцевая ампула впрессовывалась в стенки этого цилиндра.

Однако поскольку ампулу раздуло и в вертикальном направлении, это привело к некоторому уменьшению толщины ее стенки и увеличению внутреннего диаметра. Более того, поскольку молибден при температурах более 1500 K достаточно пластичен, произошла также некоторая деформация защитного цилиндра, несмотря на значительную толщину его стенок (~4 мм). Введение поправок на все указанные эффекты полностью не решило проблемы, так как было трудно определить, как деформация системы развивалась во времени. В связи с этим погрешность определения плотности расплава ZnTe оказалась несколько выше, чем в наших предыдущих исследованиях, а также по сравнению с точностью измерения плотности CdTe и оценивается нами примерно в ±1.5%. Измерения плотности кристаллического

Таблица 1. Экспериментальные значения плотности (ρ, кг/м^3) теллуридов кадмия и цинка, полученные методом проникающего γ-излучения в одном из опытов

T, K	ρ	T, K	ρ	T, K	ρ	T, K	ρ	T, K	ρ	T, K	ρ	T, K	ρ
CdTe (тв.)		CdTe (тв.)		CdTe (тв.)		CdTe (ж.), охлаждение		CdTe (ж.), нагревание		ZnTe (тв.)		ZnTe (ж.), охлаждение	
1364.8	5728	947.7	5755	583.8	5825	1429.3	5645	1529.1	5472	1534.33	5460	1584.3	4945
1365.0	5728	911.6	5773	569.1	5813	1426.0	5640	1509.0	5478	1529.1	5472	1577.6	4949
1353.8	5728	878.6	5767	555.4	5821	1422.6	5645	1458.9	5471	1509.0	5478	1571.9	4957
1342.5	5733	847.7	5776	542.1	5829	1419.3	5648	1386.7	5480	1458.9	5471	1567.3	4955
1342.1	5729	817.9	5794	294.2	5816	1416	5641	1314.4	5493	1386.7	5480	ZnTe (ж.), нагревание	
1341.3	5739	790.4	5797	292.6	5850	1412.6	5649	1247.1	5518	1314.4	5493	1579.4	4939
1337.8	5721	764.6	5805	292.6	5850	1409.2	5643	1185.0	5519	1247.1	5518	1579.7	4947
1316.9	5738	739.6	5792	CdTe (ж.), охлаждение		1406.3	5653	1426.8	5638	1185.0	5519	1581.8	4947
1273.9	5731	715.9	5809	1451.0	5631	1403.4	5654	1429.7	5646	ZnTe (ж.), охлаждение		1586.5	4941
1221.9	5739	694.2	5809	1448.1	5629	1400	5647	1433.1	5640	1623.3	4927	1592.5	4936
1169.1	5744	673.8	5814	1445.2	5637	1396.6	5657	1436.8	5641	1617.9	4926	1599.3	4938
1118.6	5755	654.4	5803	1442.3	5630	1393.3	5647	1440.2	5641	1611.5	4932	1606.1	4931
1071.0	5748	635.9	5810	1439.4	5634	1390.3	5651	1443.1	5633	1604.7	4944	1612.9	4930
1027.0	5767	617.2	5811	1436.0	5641	1388.6	5643	1446.0	5634	1597.9	4943	1620.1	4926
986.2	5756	599.5	5827	1432.7	5636	1387.8	5657	1448.9	5637	1591.1	4942	1625.9	4930
												1627	4925

теллурида цинка в интервале 1150–1568 K были проведены относительным методом с привязкой к опорному значению рентгеновской плотности ZnTe при комнатной температуре (5.669 г/см^3). Эта цифра была получена усреднением данных, приведенных в справочных изданиях [11, 12]. Ниже температуры 1150 K вследствие большого различия коэффициентов термического расширения кварца и молибдена произошло разрушение кварцевой ампулы в верхней части, в связи с чем измерения были прекращены, и вся система быстро охлаждена до комнатной температуры. Погрешность измерения плотности ZnTe в твердой фазе оценивается нами в 0.6–0.8%. Результаты всех измерений плотности ZnTe, как в твердой, так и в жидкой фазе (см. табл. 1) были обработаны статистически и представлены в виде линейных аппроксимационных уравнений температурной зависимости плотности (г/см^3) конденсированных фаз теллурида цинка:

$$\rho_S = 5.701 \pm 0.009 - (0.1539 \pm 0.07) \times 10^{-3} T, \quad (3)$$

$$\rho_L = 5.692 \pm 0.075 - (0.4713 \pm 0.05) \times 10^{-3} T. \quad (4)$$

Общий характер температурной зависимости плотности теллурида цинка в окрестности фазового перехода кристалл ⟶ расплав показан на рис. 2. На том же графике пунктиром нанесена зависимость $\rho_S \sim f(T)$, полученная в работе [3]. Она проходит на ~0.1 г/см^3 ниже полученной в настоящей работе γ-методом.

После получения результатов при нагреве расплава теллурида цинка производились измерения при охлаждении его; было даже получено неко-

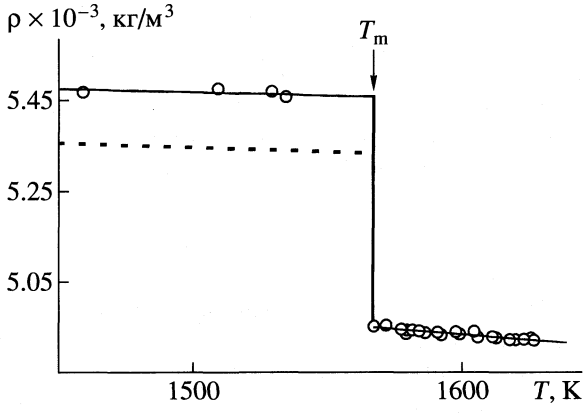


Рис. 2. Температурная зависимость плотности теллурида цинка в окрестности температуры плавления в твердой и жидкой фазах; точки – результаты измерения плотности γ-методом в настоящей работе; сплошная линия – результаты статистической обработки экспериментальных данных МНК (уравнения (3) и (4)), пунктир – данные дилатометрических измерений плотности теллурида цинка в твердой фазе [3].

Таблица 2. Значения плотности (г/см^3) и удельных объемов (см^3/г) теллуридов цинка и кадмия при температурах их плавления в твердом и жидком состояниях

Вещество	T_m, K	ρ_S	ρ_L	$\rho_L-\rho_S$	V_S	V_L	V_L-V_S, г
ZnTe	1568	5.460	4.953	−0.507	0.1831	0.2020	0.0189
CdTe	1365	5.727	5.665	−0.062	0.1746	0.1765	0.0019

торое переохлаждение. Однако в результате начавшейся вскоре кристаллизации произошел саморазогрев образца до 1568 K, и эта температура была принята нами за температуру плавления теллурида цинка.

Из рис. 1, 2 видно, что плотность конденсированных фаз теллуридов цинка и кадмия линейно уменьшается с ростом температуры как в кристаллическом, так и в жидком состояниях (см. также уравнения (1)–(4)); в точке плавления наблюдается скачкообразное уменьшение плотности обоих соединений при переходе из кристаллического состояния в жидкое (или соответствующее увеличение удельных объемов). Значения плотности и удельных объемов теллуридов цинка и кадмия при соответствующих температурах плавления и величина скачков этих величин при плавлении представлены в табл. 2.

Общий характер температурной зависимости плотности теллуридов цинка и кадмия (рис. 1, 2) и объемных изменений при плавлении (табл. 2) свидетельствует о сохранении характера межмолекулярного взаимодействия при переходе из кристаллического состояния в жидкую фазу. Полученные результаты указывают на то, что исследованные соединения (ZnTe и CdTe) плавятся, согласно классификации А.Р. Регеля, по типу полупроводник – полупроводник [13]. Это заключение согласуется с результатами исследования электропроводности данных соединений в окрестности фазового перехода кристалл ⟶ расплав [4, 5].

Полученные результаты по изменениям объема при плавлении теллуридов цинка и кадмия (табл. 2) целесообразно проанализировать на основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Оно может быть записано в следующем виде (см. [14]):

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{\Delta S_m}\left(\frac{1}{\rho_L} - \frac{1}{\rho_S}\right), \qquad (5)$$

где dT/dp – барический коэффициент температуры плавления рассматриваемого вещества, K/атм; ΔS_m – энтропия плавления кал/(моль K).

Значения энтропий плавления ZnTe и CdTe заимствованы нами из работ [13, 15]. Результаты расчетов барического коэффициента температуры плавления теллуридов цинка и кадмия, полученные при помощи уравнения (5), приводятся ниже:

Вещество	ZnTe	CdTe
$(dT/dp) \times 10^3$, K/атм	8.9	1.2

Видно, что барический коэффициент для ZnTe почти на порядок больше, чем для CdTe. Это связано с тем, что скачок плотности при плавлении ZnTe больше, чем в случае CdTe. Барический коэффициент температуры плавления для обоих исследованных соединений положительный ($dT/dp > 0$). Это означает, что при наложении внешнего давления температура плавления их должна повышаться.

Отметим, что в работах [16, 17] приводятся экспериментальные данные о влиянии внешнего давления на температуру плавления теллурида кадмия. Для теллурида цинка такие данные нам неизвестны. Полученные результаты позволили оценить соответствующую производную dT/dp и сравнить ее с приведенной выше величиной, полученной при помощи уравнения (5) при использовании экспериментально найденных объемных изменений при плавлении теллурида кадмия (табл. 2). Оказалось, что данные [14, 15] по теллуриду кадмия рассогласуются с нашими результатами (по знаку коэффициента dT/dp).Такое рассогласование, по-видимому, можно объяснить неполнотой данных [16] о температурах плавления CdTe в довольно широком (до 10 кбар) интервале давлений, где согласно гипотезе Таммана (см. [18]), можно предположить наличие максимума на зависимости $T_m = f(p)$.

Интенсивность теплового расширения характеризует прочность межатомных связей конденсированных тел [19, 20]. Кроме того, на основе данных по тепловому расширению можно определить другие характеристики прочности межатомных связей – характеристические температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов из положения равновесия в кристаллической решетке (либо в структуре ближнего порядка, если речь идет о жидкой фазе). Прежде чем перейти к оценке и рассмотрению указанных характеристик, конкретизируем понятие прочности межатомной связи. Очевидно, что под прочностью межатомных связей следует понимать способность связи сопротивляться ее разрыву. Следовательно, указанную способность химической связи можно охарактеризовать количеством энергии, которое необходимо затратить, чтобы разорвать данную связь. Из известных термодинамических характеристик наиболее правильно отражает эту величину теплота атомизации, непосредственно связанная с потенциалом межчастичного взаимодействия [21]. Поэтому характе-

Таблица 3. Характеристики прочности межатомной связи теллуридов цинка и кадмия в кристаллическом и жидком состояниях при температуре плавления

Вещество	T_m, K	$\alpha_S \times 10^5$, K^{-1}	$\alpha_L \times 10^5$, K^{-1}	Θ_S, K	Θ_L, K	$\bar{m}\Theta_S^2 \times 10^{20}$, кг K^2	$\bar{m}\Theta_L^2 \times 10^{20}$, кг K^2	$\overline{(U_S^2)}^{1/2}$, Å	$\overline{(U_L^2)}^{1/2}$, Å
ZnTe	1568	0.94	3.2	241	127	0.98	0.27	0.338	0.641
CdTe	1365	0.68	2.1	246	138	1.21	0.38	0.283	0.505

ристиками прочности межатомной связи могут служить величины, пропорциональные потенциалу межчастичного взаимодействия.

Указанные выше величины (характеристическая температура Дебая, среднеквадратичные динамические смещения атомов из положения равновесия в структуре конденсированного тела, а также коэффициенты термического расширения) в различной степени характеризуют прочность межатомной связи, так как пропорциональны различным производным потенциала межчастичного взаимодействия по координате. Однако учитывая, что зависимость этого потенциала от координаты, как правило, экспоненциальная [22], можно считать, что они пропорциональны самому потенциалу межчастичного взаимодействия, а учитывая, что для исследованных веществ, являющихся химическими аналогами, указанные потенциалы однотипны, эти характеристики можно сравнивать для ZnTe и CdTe [23]. Дифференцируя температурную зависимость удельного объема по температуре в точке плавления, мы получаем значения коэффициента термического расширения исследованных веществ в кристаллическом и в жидком состоянии.

Используя данные, представленные в виде уравнений (1)–(4) либо на рис. 1, 2, и известное уравнение для коэффициента линейного термического расширения:

$$\alpha = \frac{1}{3V}\frac{dV}{dT}, \qquad (6)$$

мы рассчитали значения α теллуридов цинка и кадмия в точке плавления в твердой и жидкой фазах. Результаты расчетов α представлены в табл. 3.

Располагая данными о термическом расширении, можно оценить характеристические температуры Дебая. Для расчета Θ мы воспользовались формулой Н.Н. Сироты [19, 20], который установил связь между температурой Дебая и коэффициентом термического расширения, совместив уравнения Линдеманна–Борелиуса и Грюнайзена:

$$\Theta = 19.37(\bar{m}V_m^{2/3}\alpha)^{-1/2}, \qquad (7)$$

где $\bar{m}$ – атомная масса (в случае химических соединений берется среднеквадратичное ее значение); V_m – атомный объем.

Отметим, что уравнение (7) очень хорошо зарекомендовало себя при определении температур Дебая для многих кристаллических веществ – металлов и полупроводников. Рассчитанные при помощи уравнения [7] температуры Дебая хорошо согласуются с полученными методами рентгенографии [19]. На основе исследований температурной зависимости теплоемкости [20] Н.Н. Сиротой было отмечено, что температура Дебая связана с энергией решетки (либо с энергией структуры ближнего порядка) соотношением:

$$\Theta = K_1\left(\frac{1}{\bar{m}}\frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2}\right)^{1/2}, \qquad (8)$$

где φ – энергия решетки, r – межатомное расстояние, K_1 – коэффициент пропорциональности.

Из соотношения (8) следует, что величина $\bar{m}\Theta^2$ пропорциональна второй производной энергии решетки по межатомному расстоянию, и, как было отмечено Н.Н. Сиротой [20], в первом приближении можно полагать, что величина $\bar{m}\Theta^2$ пропорциональна самой энергии решетки:

$$\Theta = K_2\varphi, \qquad (9)$$

где K_2 – коэффициент пропорциональности. Следовательно, величина $\bar{m}\Theta^2$ характеризует энергетику структуры конденсированной фазы, и поэтому наряду с коэффициентом термического расширения и характеристической температурой Дебая может быть отнесена к характеристикам прочности межатомной связи. Знание характеристической температуры Дебая дает возможность рассчитать еще одну характеристику прочности межатомной связи – величину среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия в структуре конденсированной фазы. Для расчета этой величины, согласно [24], можно воспользоваться точным соотношением Дебая–Веллера:

$$\overline{U^2} = 4.3 \times 10^{-14}\left[\frac{D(\Theta/T)}{\Theta/T} + \frac{1}{4}\right](\bar{m}\Theta)^{-1}, \qquad (10)$$

где $D(\Theta/T)$ – функция Дебая, значения которой для соответствующих температур табулированы и приводятся в различных руководствах (см. например, [14, 24]). Однако при строгом подходе формулу (10) можно использовать в интервале температур, определяемом неравенством $\Theta/8 < T < 1.6\Theta$. При более высоких температурах ($T > 1.6\Theta$) для расчета среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия в структуре конденсированных фаз, согласно [24], можно использовать следующее соотношение:

$$\overline{U^2} = 1.52 \times 10^{-20} T (V_m^{1/3} E)^{-1}, \qquad (11)$$

где V_m – мольный объем, E – нормальный модуль упругости. Определение модуля упругости конденсированной фазы (например, жидкой) достаточно проблематично. В то же время известно [24], что модуль упругости связан с характеристической температурой Дебая следующим соотношением:

$$\Theta = 1.68 \times 10^3 E^{1/2} / \bar{m}^{1/3} \rho^{1/6}, \qquad (12)$$

где ρ – плотность, значения которой для рассматриваемых в данной работе веществ приведены в табл. 2 либо даются уравнениями (1)–(4).

Определив значения модуля упругости по уравнению (12) и подставив его в выражение (11), получаем соотношение, пригодное для расчетов величины среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия в структуре конденсированных фаз при высоких ($T > 1.6\Theta$) температурах:

$$\overline{U_T^2} = 4.29 \times 10^{-14} T / \bar{m} \Theta^2. \qquad (13)$$

Рассчитанные при помощи соотношений (6), (7), (10), (13) характеристики прочности межатомной связи в конденсированных фазах при температуре плавления теллуридов цинка и кадмия (α, Θ, $\bar{m}\Theta^2$ и $(\overline{U_{T_m}^2})^{1/2}$) представлены в табл. 3.

Следует отметить, что расчеты среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия по уравнению (10) и (13) в ряде случаев [25–28] дают практически совпадающие результаты. Однако в данном случае расчеты по уравнению (13) дают значения $(\overline{U^2})^{1/2}$, хотя и такого же порядка, как по уравнению (10), но все же по абсолютной величине заметно их превышающие. Поэтому в табл. 3 приведены результаты расчетов величин $(\overline{U^2})^{1/2}$ по уравнению (13), которые в данном случае мы считаем более надежными.

Отметим также, что величины $(\overline{U^2})^{1/2}$ являются усредненными, поскольку в структуре конденсированных фаз рассматриваемых соединений для разноименных атомов цинка и теллура (либо кадмия и теллура) они, естественно, должны быть различными. Однако учитывая, что в наших расчетах использовались усредненные значения атомной массы $\bar{m}$ (точнее, среднеквадратичные ее значения), указанными различиями величин $(\overline{U_{Te}^2})^{1/2}$ и $(\overline{U_{Zn}^2})^{1/2}$ (либо $(\overline{U_{Te}^2})^{1/2}$ и $(\overline{U_{Cd}^2})^{1/2}$) мы пренебрегли. При сравнении полученных характеристик прочности межатомной связи в расплавах соединений ZnTe и CdTe с соответствующими величинами в кристаллической фазе, оказалось (см. табл. 3), что процесс плавления приводит к существенному увеличению коэффициентов термического расширения (α) и среднеквадратичных динамических смещений атомов из положения равновесия ($(\overline{U_{T_m}^2})^{1/2}$), а также к уменьшению характеристических температур Дебая (Θ) и величин $\bar{m}\Theta^2$, что указывает на заметное ослабление сил сцепления при переходе из кристаллического состояния в жидкое и на существенное изменение колебательного спектра при этом.

Если сравнить между собой характеристики межатомной связи в расплавах теллуридов цинка и кадмия, то оказывается, что величины α и $(\overline{U^2})^{1/2}$ при температуре плавления как в твердой, так и в жидкой фазах у теллурида цинка оказываются больше, чем у теллурида кадмия, а величины Θ и $\bar{m}\Theta^2$ соответственно меньше. Это может привести к ложному заключению о том, что прочность связи в теллуриде цинка слабее, чем в теллуриде кадмия. Однако следует иметь в виду, что коэффициенты термического расширения и среднеквадратичные динамические смещения атомов из положения равновесия в структуре вещества, а также величины температуры Дебая и $\bar{m}\Theta^2$ помимо самой прочности связей зависят также от массы атомов. Это может приводить к тому, что вещества, у которых прочность межатомных связей на самом деле больше (если судить по другим характеристикам, например, температуры плавления, ширина запрещенной зоны, теплоты атомизации и др. свойства [13] имеют в то же время соотношение величин α, Θ, $\bar{m}\Theta^2$ и $(\overline{U^2})^{1/2}$, которое приведено в табл. 3.

По нашему мнению, именно с этим связана данная ситуация в случае теллуридов цинка и кадмия, когда более тяжелые атомы кадмия по сравнению с цинком обеспечивают теллуриду кадмия меньшие значения α, $(\overline{U^2})^{1/2}$ и большие Θ и $\bar{m}\Theta^2$, тогда как прочность межатомной связи и у теллурида цинка все же больше, чем у теллурида кадмия. При этом необходимо отметить, что расчеты колебаний частицы в ангармоническом потенциале показывают независимость среднеквадратичных смещений атомов из положения равновесия в

структуре конденсированных фаз и коэффициентов термического расширения от массы частицы [29]. Однако, как показывают результаты настоящей работы, а также предшествующих исследований [25–28], такая зависимость явно прослеживается на больших группах веществ, и, следовательно, необходимо признать недостаточность указанных выше расчетов для того, чтобы считать эту зависимость несущественной.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты исследования теплового расширения и объемных изменений при плавлении теллуридов цинка и кадмия позволяют сделать определенные выводы о характере межчастичного взаимодействия в конденсированных фазах этих соединений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках федеральной программы "Интеграция".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / Пер. с англ. под ред. С.А.Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.
2. $A^{II}B^{VI}$ Compounds 1977. Proc. Intern. Conf. II–VI Compounds. Grenoble, France, 25–29 August / Ed. by R.T. Cox, J. Cibert, G. Dastifanis, H. Mariette. Amsterdam; Lousanne; N.Y.; Oxford; Shonnon; Tokio: Elsevier, 1998. 1366 p.
3. *Глазов В.М., Чижевская С.Н., Евгеньев С.Б.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 2. С. 372.
4. *Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н.* Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.
5. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.
6. *Лопаткина И.Л., Быстров В.П.* // Халькогениды цинка, кадмия и ртути / Под. ред. А.В. Ванюкова и Г.В. Инденбаум. Тр. МИСиС. № 73. М.: Металлургия, 1973. С. 90.
7. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А.* // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 3. С. 487.
8. *Глазов В.М., Вобст М., Тимошенко В.И.* Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
9. *Schwarz J.P., Tung T., Brebrick R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 2. P. 438.
10. *Nasch P.M., Steinemann S.G.* // Phys. Chem. Liq. 1995. V. 29. P. 43.
11. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочное издание / Под ред. А.В. Новоселовой и В.Б. Лазарева. М.: Наука, 1979. 340 с.
12. *Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В.* Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев: Наук. думка, 1975. 704 с.
13. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 306 с.
14. *Глазов В.М.* Основы физической химии. М.: Высш. школа, 1981. 456 с.
15. *Ju T.-C., Brebrick R.F.* // J. Phase Equilibria. 1992. V. 13. № 5. P. 476.
16. *Jayaraman A., Klement W., Kennedy I.C.* // Phys. Rev. 1963. Ser. 2. V. 130. № 6. P. 2277.
17. *Тонков Е.Ю.* Фазовые превращения соединений при высоком давлении. М.: Металлургия, Ч. I. 1988. 464 с.; Ч. II, 1988, 358 с.
18. *Kechin V.V.* // J. Phys. Condens. Matter. 1995. V. 7. № 3. P. 531.
19. *Сирота Н.Н., Чижевская С.Н.* // Физика и физико-химический анализ. М.: Госстройиздат, 1957. С. 157.
20. *Сирота Н.Н.* // Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР. 1952. Т. 21. С. 90.
21. *Ормонт Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. школа, 1982. 528 с.
22. *Смирнова Н. А.* Молекулярная теория растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
23. *Глазов В.М., Пашинкин А.С., Кощенко В.И., Демиденко А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 11. С. 2803.
24. *Францевич И.Н.* // Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов. Киев: Изд-во АН УССР, 1956. Вып. III. С. 3.
25. *Глазов В.М., Щеликов О.Д.* // Физ. и техн. полупроводников. 1998. Т. 32. Вып. 4. С. 429.
26. *Глазов В.М., Щеликов О.Д.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 74. № 4. С. 681.
27. *Глазов В.М., Щеликов О.Д.* // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 3. С. 350.
28. *Глазов В.М.* // Журн. Физ. химии. 1971. Т. 45. № 12. С. 2719.
29. *Лейбфрид Г., Людвиг В.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 232 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1742–1745

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.181

РАВНОВЕСИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКОЙ ЖИДКОСТИ ПОСТОЯННОЙ ПЛОТНОСТИ С ГАЗОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2001 г. Г. И. Березин, А. А. Прибылов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 23.10.2000 г.

Предположено, что свойства адсорбата в полостях цеолита во многом определяются практическим постоянством объема его полостей в широком диапазоне температур и давлений. Для качественной оценки равновесия жидкости постоянной плотности (изохорной жидкости) с паром и газом в докритической и сверхкритической областях использована модель Ван-дер-Ваальса. Отмечено, что изохорные условия для жидкости и равновесного газа создаются воображаемой системой, в которой на жидкость действует нерастворяющийся в ней газ под давлением поршня, поддерживающий изохорные условия для жидкости.

Экспериментальные исследования адсорбции газов цеолитами при высоких давлениях в сверхкритической области [1] показали, что адсорбированные газы сохраняют некоторые свойства жидкости даже в далекой от критической температуре области. В частности, остается достаточно высокой теплота перехода адсорбата из полостей цеолита в газовую фазу, сохраняются высокие значения его изотермической сжимаемости, близкие к изотермической сжимаемости жидкости в докритической области. Вместе с тем, существование двухфазной системы для свободного индивидуального вещества с естественной границей раздела фаз в сверхкритической области невозможно.

Существенное влияние на свойства адсорбата в цеолитах, на наш взгляд, оказывает постоянство объема его полостей в широком интервале температур и давлений. При постоянстве массы адсорбата это создает для него изохорные условия. Свойства конденсированной фазы (жидкости, кристаллы) в изохорных условиях мало изучены, исключая изохорную теплоемкость.

Цель настоящей работы – попытка качественно определить одно из свойств индивидуальной жидкости в изохорных условиях, ее равновесие (для краткости "изохорная жидкость") с газовой фазой в докритической и сверхкритической областях температуры, используя для этих целей модель Ван-дер-Ваальса. Как известно, эта модель является грубым приближением для описания свойств реальных газов и жидкостей, но она качественно описывает все принципиальные особенности равновесия жидкости с паром (наличие бинодали, спинодали, критическую температуру и др. характеристики), сохраняя при этом простоту математического аппарата и ясность физического смысла, входящих в нее параметров.

Уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид:

$$p = RT/(V-b) - a/V^2, \qquad (1)$$

где p – давление, V – мольный объем, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, a – постоянная притяжения, b – собственный объем молекул. По форме оно адекватно общему термодинамическому уравнению состояния вещества

$$p = T(\partial S/\partial V)_T - (\partial U/\partial V)_T, \qquad (2)$$

где S – энтропия, U – внутренняя энергия вещества. Первые члены правой части (1, 2) определяют кинетическое давление p_{kin}, а вторые – статическое p_{st} давление в фазе. В изохорном процессе основную роль играет кинетическое давление

$$p_{kin} = T(\partial p/\partial T)_V. \qquad (3)$$

Для модели Ван-дер-Ваальса после дифференцирования (1) по T при постоянном V, получим: $(dp/dT)_V = R/(V-b)$ и затем, умножив на T, имеем

$$p_{kin} = TR/(V-b). \qquad (4)$$

Рассмотрим второй член уравнений (1, 2):

$$p_{st} = (\partial U/\partial V)_T = a/V^2.$$

Он позволяет получить выражение для изменения энтальпии расширения (сжатия) газа ΔH, в частности, теплоту испарения ван-дер-ваальсовской жидкости. Запишем изменение внутренней энергии ΔU в виде выражения

$$\Delta U = U_1 - U_0 = \int_{V_0}^{V_1} (a/V^2)dV = a/V_0 - a/V_1, \qquad (5)$$

где индексами "0"и "1" отмечены начальное и конечное состояние газа. Изменение энтальпии ΔH связано с изменением внутренней энергии уравнением

$$\Delta H = H_1 - H_0 = U_1 + p_1V_1 - U_0 - p_0V_0. \quad (6)$$

Подставляя (1) и (5) в (6), после преобразований получим

$$\Delta H = 2a/V_0 - 2a/V_1 + \\ + RTV_1/(V_1 - b) - RTV_0/(V_0 - b). \quad (7)$$

Рассмотрим принципиальную возможность существования фазы, равновесной с изохорной жидкостью

$$f = y + 2 - k,$$

где f – число степеней свободы системы, y – число компонентов, k – число фаз, для изохорной жидкости возможно равновесное сосуществование второй фазы – газовой, так как в соответствии с (1) в изохорных условиях (V, b постоянные величины) существует только одна степень свободы – температура, и $k = 1 + 2 - 1 = 2$.

В настоящей работе рассчитано равновесие жидкость–пар индивидуального вещества в свободном состоянии для определения диапазона изменения плотности жидкой фазы.

Равновесие жидкость–пар в отсутствие внешнего давления

Как известно, устойчивое равновесие фаз индивидуального вещества в свободном состоянии определяется тремя условиями: равенством температур, равенством давлений на фазы (давление пара) и равенством химических потенциалов μ. В дифференциальной форме для μ можно записать

$$d\mu_L = d\mu_g = -S_L dT + V_L dp_L = \\ = -S_g dT + V_g dp_g, \quad (8)$$

где S_L и S_g – мольные энтропии вещества для разных фаз. Здесь и далее используются индексы "L" для жидкой и "g" для газовой фаз.

Определим линию равновесия жидкость–пар для конкретного вещества, например аргона, изменив параметры реального аргона так, чтобы они строго соответствовали модели Ван-дер-Ваальса. Примем, что такой "модельный аргон" (MAr) имеет следующие критические параметры: объем и давление такие же, как и для реального аргона [2]: $V_{кр}$ = 74.56 (мл/моль), $p_{кр}$ = 48.6 бар, а критическая температура, в соответствии с моделью, изменена. Она получена из выражения $T_{кр} = (8/3)(R/V_{кр}p_{кр})$ и равна 117.5 K. Эта температура ниже величины $T_{кр}$ для реального аргона (150.86 K). Константы a и b в модели Ван-дер-Ваальса определяются величинами: $a = 3V_{кр}^2 p_{кр}$ = 810530 бар мл^2, $b = V_{кр}/3$ = 24.85 мл/моль.

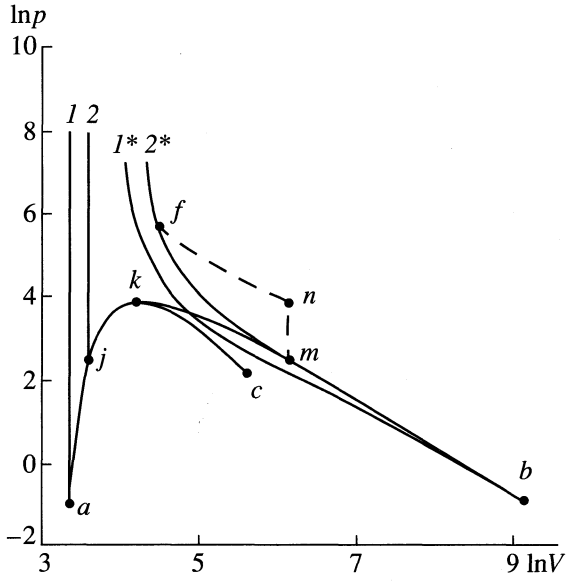
Равновесие жидкость–пар модельного аргона

T_0, K	P_0, бар	$V_{0,L}$, мл/моль	$V_{0,g}$, мл/моль	ΔH_0, Дж/моль
50	0.401	29.21	9793	3163
60	1.527	30.56	3074	3089
70	3.995	32.21	1309	2967
80	8.339	34.32	672.4	2770
90	15.02	37.16	385.1	2492
100	24.22	40.97	237.2	2098
110	36.85	48.91	141.8	1427
117.5	48.60	74.56	74.56	0

Уравнения для расчета $V_{L,0}$, $V_{g,0}$, и p_0 (индекс "0" определяет их отношение к линии равновесия жидкость–пар (бинодали) для каждой температуры T_0) получены из условия равенства давлений и химических потенциалов. Из (1) следует, что

$$RT/(V_{L,0} - b) - a/(V_{L,0})^2 = \\ = RT(V_{g,0} - b) - a/(V_{g,0})^2. \quad (9)$$

Для учета равенства химических потенциалов, подставим (1) в (8) при условии, что $dT = 0$, и после



Равновесие изохорной жидкости с газовой фазой в модели Ван-дер-Ваальса на pVT-диаграмме состояния; akb – бинодаль, k – критическая точка, kc – спинодаль для ветви пара, *1* и *2* – изохоры жидкой фазы, *1** и *2** – линии равновесия газовой фазы, соответствующие изохорам жидкости, пунктирная линия определяет установление равновесия газовой фазы с изохорой жидкостью, mn – изохора, nf – изотерма.

интегрирования получим уравнение

$$\ln(V_{L,0}-b)+2a/(RTV_{L,0})-b/(V_{L,0}-b) = \\ = \ln(V_{g,0}-b)+2a/(RTV_{g,0})-b(V_{g,0}-b). \quad (10)$$

Численными методами с использованием уравнений (9, 10) находятся величины $V_{L,0}$ и $V_{g,0}$ и затем по (1) рассчитывается p_0 для T_0. Энтальпия испарения ΔH рассчитана по (7) подстановкой полученных величин $V_{L,0}$, $V_{g,0}$ вместо V_0 и V_1 соответственно. Величины ΔH_0 приведены в таблице.

Спинодаль рассчитана по уравнению, полученному дифференцированием (1) по V при T = const

$$2a/V^3 - RT/(V-b)^2 = 0. \quad (11)$$

Уравнение имеет три корня, из которых выбираются два, близких по величине к $V_{L,0}$, $V_{g,0}$. Один относится к жидкости, второй – к пару. Изменяя величины температуры, получим данные для построения спинодали: мольные объемы жидкости и пара по (11) и давления по (1), соответствующие этим объемам. На рисунке показана спинодаль для ветви газа (кривая *кс*) другая ветвь для жидкости в этой работе не используется.

Равновесие изохорная жидкость–газовая фаза

Приведенные данные позволяют перейти к расчету равновесия изохорной жидкости с газовой фазой в до- и сверхкритической областях. Проведем мысленный эксперимент, используя схему, предложенную в работе [3]. При температуре ниже критической поместим жидкий MAr в сосуд с поршнем, частично заполняющий этот сосуд. Остальная часть его объема заполнена нерастворяющимся в жидком MAr газом, но пары MAr неограниченно смешиваются с этим газом.

Примем за начальную температуру T_0 и соответствующие ей величины $V_{L,0}$, $V_{g,0}$ и $p_{g,0}$ на бинодали.

Увеличим температуру сосуда от T_0 до величины T. При этом изменятся объем жидкого MAr и его давление пара. Приложим к поршню внешнее давление p, сжимающее жидкий MAr в изотермических условиях до первоначальной величины $V_{L,0}$, при этом изменится величина давления пара p_g. Таким образом, каждой температуре для изохорной жидкости будут соответствовать два давления : внешнее p и равновесное p_g.

Запишем для каждой из фаз изменение химического потенциала $d\mu$ в этом процессе. Заменим в (8) полный дифференциал давления dp частными производными при переменных V и T: $dp = (\partial p/\partial T)_V dT + (\partial p/\partial V)_T dV$. Для жидкости нагревание происходит при постоянном объеме ($dV = 0$) и с учетом (4)

$$d\mu_L = -S_L dT + V_{L,0}(dp/dT)_V dT = \\ = -S_L dT + V_{L,0}(R/(V_{L,0}-b))dT. \quad (12)$$

Для равновесного газа MAr нагревание сопровождается изменением объема и температуры

$$d\mu_g = -S_g dT + V_g dp_g = -S_g dT + \\ + V_g(\partial p_g/\partial T)_V dT + V_g(\partial p_g/\partial V_g)_T dV_g. \quad (13)$$

Разность энтропий связано с теплотой испарения жидкости выражением

$$S_g - S_L = \Delta H_0/T. \quad (14)$$

После подстановки полученных выражений частных производных в (8), и интегрирования в пределах $T_0 - T$, $V_0 - V$, принимая, что $(\partial\Delta H_0/\partial T)_V$ определяется разностью изохорных теплоемкостей $C_{g,V} - C_{L,V}$ и равно нулю для ван-дер-ваальсовского флюида, получим окончательное выражение для расчета кривой равновесия изохорного жидкого MAr с газовой фазой

$$(\Delta H_0/RT)(\ln T/T_0) + A(1 - T_0/T) = \\ = -\ln(V_g - b) + b/(V_g - b) + 2a/(RTV_g) + B, \quad (15)$$

где

$$A = V_{0,L}/(V_{0,L}-b) - V_{0,g}/(V_{0,g}-b),$$

$$B = \ln(V_{0,g}-b) - b/(V_{0,g}-b) - 2a/(RTV_{0,g}).$$

Уравнение (15) позволяет определить численными методами величину V_g и затем по (1) величину равновесного давления газа p_g при этом объеме.

На рисунке показаны кривые равновесия изохорного MAr для двух значений мольного объема, относящиеся к 50 и 90 K в pV-диаграмме. В целях удобства использованы координаты $\ln p$ и $\ln V$. Изохоры представлены линиями *1* и *2*, начинающимися на ветви жидкости бинодали (кривая *ajk* на рисунке): точка *a* – 50, *j* – 90 K. Линии равновесия газовой фазы для этих изохор начинаются на ветви пара бинодали, они обозначены теми же номерами и значком " *". Рассмотрим их подробнее.

Наиболее плотная изохорная жидкость начинается при T_0 = 50 K (точка *a*). Кривая равновесия (*1**) начинается в точке *b* ветви пара бинодали (кривая *kmb*) и вначале проходит область метастабильного состояния пара (ограничена линиями *ckmb*), затем пересекает бинодаль и приближается к соответствующей изохоре. Расчеты ограничены равновесным давлением $p_g \sim 2000$ бар при T = 1000 K. Давление нерастворяющегося газа в сосуде с поршнем при этом достигает 20000 бар. Близкий характер имеет кривая равновесия, начинающаяся, например, при 60 K (на рисунке не показана). Однако заход ее в метастабильную область пара существенно уменьшается. Он полностью исчезает для изохор при более высоких температурах ($T > 90$).

Выше критической температуры кривые равновесия близко расположены друг к другу, образуя полосу, медленно приближающуюся с ростом

температуры к соответствующим изохорам. Отметим еще одно характерное свойство рассматриваемого равновесия. Полоса равновесных кривых проходит близко к критической температуре, но не захватывает ее. Изохора, проходящая через критическую точку, не имеет равновесную кривую. Она превращается в точку. Это следует из (15): в критической точке $\Delta H_0 = 0$ и $A = 0$.

Таким образом, фазовая диаграмма изохорная жидкость–равновесный газ имеет качественно иной вид по сравнению с диаграммой равновесия свободная жидкость–газ в координатах $\ln p$ и $\ln V$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32210а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Прибылов А.А., Якубов Т.С.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 8. С. 1946.
2. *Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С.* Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, 1976. 411 с.
3. *Еремин Е.Н.* Основы химической термодинамики. М.: Изд-во Высшая школа, 1974. 168 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1746–1749

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРИДОВ ЖЕЛЕЗА

© 2001 г. А. И. Зайцев

Центральный научно-исследовательский институт им. И.П. Бардина, Москва

Поступила в редакцию 30.10.2000 г.

Сведения о термодинамических свойствах боридов железа представляют значительный практический и теоретический интерес. С одной стороны они необходимы для разработки технологий производства ферросплавов и стали, создания перспективных металлических материалов, в том числе в аморфном и нанокристаллическом состояниях, с другой – важны для понимания природы химической связи. Тем не менее термодинамическое описание соединений железа с бором до настоящего времени базируется на оценках [1–3], несмотря на то, что они находятся в противоречии с результатами прямых экспериментальных определений [4–9].

В настоящей работе методом кнудсеновской масс-спектрометрии исследованы состав пара и термодинамические свойства сплавов железа с бором в температурном интервале 1449–1752 K и диапазоне составов 34.7–73.0 ат. % B. Парциальные давления компонентов насыщенного пара измеряли с помощью сдвоенных ячеек Кнудсена, изготовленных из молибдена, тантала или ниобия. Для предотвращения взаимодействия исследуемых сплавов с материалом эффузионных ячеек на их внутреннюю поверхность плазменным способом напыляли оксид циркония, оксид алюминия или диборид титана. Влияние материала ячейки на состав пара и величины парциальных давлений компонентов не наблюдалось. В качестве вещества сравнения использовали никель или титан чистотой 99.9%. Во всех случаях для температурных зависимостей ионных токов (давлений пара) Ni или Ti получали воспроизводимые результаты, которые хорошо согласовывались с данными банка термодинамических величин ИВТАНТЕРМО [10]. В расчетах использовали сведения о величинах давления пара реперных веществ из указанного источника. Методика проведения экспериментов была аналогичной описанной в [11, 12].

Для синтеза сплавов использовали железо сверхвысокой чистоты (содержание примесей ~10^{-6}%), приготовленное в Институте металлофизики и функциональных материалов ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, и кристаллический бор чистотой 99.5%. Их выплавляли в аргонно-дуговой печи с охлаждаемым медным поддоном. При этом потери массы были незначительны (<0.08%) и необходимость в химическом анализе синтезированных продуктов не возникала. Составы сплавов рассчитывали по составу шихты. Для каждой из гетерогенных областей Fe_2B + FeB и FeB + B было синтезировано по три сплава с мольной долей бора 0.347, 0.395, 0.456 и 0.548, 0.649, 0.730 соответственно. Все образцы перед проведением экспериментов подвергали предварительному длительному отжигу непосредственно в эффузионной ячейке.

В масс-спектрах насыщенного пара над сплавами железа с бором зарегистрированы ионы Fe^+ и B^+, что свидетельствует о простом его составе. Ионы B^+ имели измеримую интенсивность только над сплавами, принадлежащими двухфазной области FeB + B при температурах выше 1653 K. Величины парциальных давлений насыщенного пара Fe и B рассчитывали по общепринятым [13] уравнениям метода кнудсеновской масс-спектрометрии с использованием атомных сечений ионизации из [14]. Оказалось, что давление пара бора над гетерогенными сплавами FeB + B в пределах экспериментальных погрешностей определения 2–3% совпадает с величинами p(B), найденными ранее [15] для чистого вещества. Последнее свидетельствует о возможности пренебрежения существованием области первичных твердых растворов железа в боре при проведении расчета термодинамических функций FeB.

Результаты выполненных вычислений энергии Гиббса образования моноборида железа из ромбоэдрического бора и γ-Fe представлены на рис. 1. Для пересчета термодинамических функций железа выше 1665 K на данное стандартное состояние использовали сведения из ИВТАНТЕРМО [10]. Наблюдается хорошее согласие между величинами $\Delta_f G$(FeB), найденными как при исследовании сплавов разного состава, так и при использовании в экспериментах ячеек, с разными покрытиями и с различной площадью эффузионного отверстия. Это доказывает существование в эффузионной камере при проведении экспериментов состояния, близкого к равновесному.

Для определения энтальпии и энтропии образования FeB установленные величины энергии Гиббса аппроксимировали линейным уравнением вида $\Delta_f G = \Delta_f H - T\Delta_f S$. Вычисления методом наи-

меньших квадратов привели к следующему выражению:

$$\Delta_f G(\text{FeB}),\ \text{Дж/моль},\ = \\ = -(68708 \pm 1288) + (8.12 \pm 0.80)T, \quad (1) \\ 1516 \le T \le 1752\ \text{K}.$$

В качестве погрешностей всех величин в настоящей работе приведены 95%-ные доверительные интервалы. По измеренным величинам p(Fe) над тремя сплавами, принадлежащим гетерогенной области Fe_2B + FeB, были рассчитаны парциальные мольные энергии Гиббса железа (рис. 2). Как видно из рис. 2, они находятся в хорошем согласии. Их совместная обработка методом наименьших квадратов привела к выражению

$$\overline{\Delta G}(\text{Fe}) = -(5023 \pm 1316) - \\ -(2.09 \pm 0.85)T,\ \text{Дж/моль}, \quad 1449 \le T \le 1657. \quad (2)$$

Уравнение (2) и полученные результаты для FeB позволили рассчитать термодинамические функции образования Fe_2B

$$\Delta_f G(\text{Fe}_2\text{B}) = -(73731 \pm 1842) + \\ +(6.03 \pm 1.17)T,\ \text{Дж/моль}, \quad 1449 \le T \le 1657. \quad (3)$$

Экспериментальные данные о термодинамических свойствах боридов железа на настоящее время немногочисленны [4–9, 16] и довольно противоречивы. В [5, 9] термодинамические свойства сплавов железа с бором определяли методом электродвижущих сил с жидким [5] и твердым [9] электролитом. Авторы [6] на основании данных [5] по активности бора в эвтектическом расплаве рассчитали энергию Гиббса образования Fe_2B при эвтектической температуре 1447 K (табл. 1). В настоящем исследовании термодинамические функции Fe_2B найдены для более высоких температур. Для сопоставления с результатами [5, 6] они были экстраполированы к 1447 K как непосредственно по уравнениям (1) и (2), так и с использованием теплоемкости Fe_2B [1] и термодинамических свойств компонентов [10]. В обоих случаях получены близкие величины $\Delta_f G(\text{Fe}_2\text{B})$, которые практически совпадают со значением, установленным в [5, 6] (табл. 1). В [9] методом электродвижущих сил с твердым кислородионным электролитом для температурных зависимостей энергии Гиббса образования боридов железа получены следующие выражения:

$$\Delta_f G(\text{Fe}_2\text{B}) = -(101300 + 20.04T) \pm 1250,\ \text{Дж/моль}, \\ 1000 < T < 1300\ \text{K}, \quad (4)$$

$$\Delta_f G(\text{FeB}) = -(93010 + 24.04T) \pm 1250,\ \text{Дж/моль}, \\ 1000 < T < 1350\ \text{K}. \quad (5)$$

Их экстраполяция к эвтектической температуре приводит к значениям $\Delta_f G$, представленным в

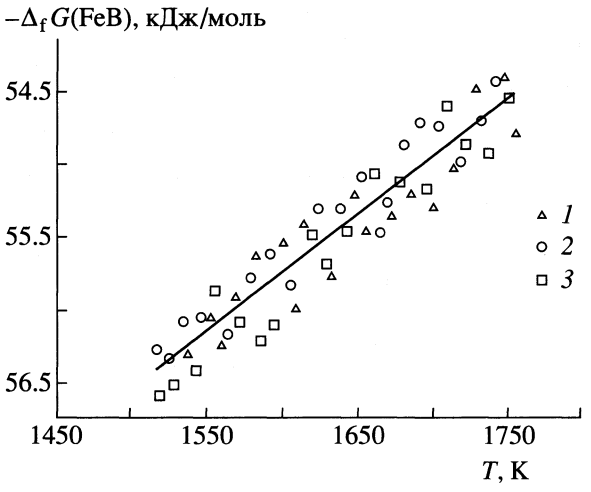


Рис. 1. Температурная зависимость энергии Гиббса образования моноборида железа из γ-Fe и ромбоэдрического бора, установленная при исследовании гетерогенных сплавов FeB + B разного химического состава в различных экспериментальных условиях: *1* – x(B) = 0.730, диаметр эффузионного отверстия d = $= 2.08 \times 10^{-3}$ м, ячейка – Ta с покрытием из ZrO_2 ; *2* – x(B) = 0.649, $d = 3.11 \times 10^{-3}$ м, ячейка – Nb с покрытием из ZrO_2; *3* – x(B) = 0.548, $d = 3.62 \times 10^{-3}$ м, ячейка – Nb с покрытием из Al_2O_3.

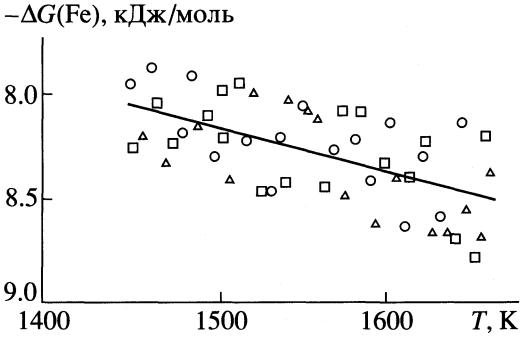


Рис. 2. Температурная зависимость парциальной мольной энергии Гиббса железа в двухфазной области FeB +Fe_2B, установленная при исследовании сплавов разного химического состава в различных экспериментальных условиях: *1* – x(B) = 0.456, $d = 3.54 \times 10^{-3}$ м, ячейка – Nb с покрытием из Al_2O_3; *2* – x(B) = 0.395, d = $= 2.03 \times 10^{-3}$ м, ячейка – Nb с покрытием из ZrO_2; *3* – x(B) = 0.347, $d = 2.89 \times 10^{-3}$ м, ячейка – Mo с покрытием из Al_2O_3. Состояние сравнения – γ-Fe. Обозначения см. рис. 1.

табл. 1. Энергия Гиббса образования моноборида железа, полученная в [9], практически совпадает в пределах экспериментальных погрешностей с настоящими данными, в то время как величина $\Delta_f G(\text{Fe}_2\text{B})$ [9] сильно отличается от результатов всех других экспериментальных определений. Такое расхождение, по всей видимости, может быть

Таблица 1. Энергии Гиббса образования боридов железа (кДж/мль) из γ-Fe и ромбоэдрического бора, T = 1447 K

Источник	$-\Delta_f G(FeB)$	$-\Delta_f G(Fe_2B)$
Настоящая работа	56.96* ± 0.30	65.01* ± 0.50
	56.88** ± 0.40	64.97** ± 0.60
[5, 6]		64.55
[9]	58.22 ± 1.25	72.34 ± 1.25
[1]	64.12	60.58
[3]		86.23

* Непосредственная экстраполяция уравнений (1) и (3).

** Экстраполяция с использованием теплоемкостей FeB, Fe_2B [1] и термодинамических свойств компонентов

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции боридов железа

$-\Delta_f H$, кДж/моль	$-\Delta_f S$	$S^o_{298.15}$
	Дж/(мольK)	
FeB		
59.5 ± 4.5*	2.4 ± 3.0*	30.8 ± 3.0*
63.4 ± 4.5**	4.3 ± 3.0**	28.9 ± 3.0**
71.12 [1], 64.6 [7], 86.3 [9]	5.4[1]	27.7[1]
71.12 [2], 57.0 ± 4.4 [4]	2.1[3]	27.7[2]
72.5 [3], 70.3 ± 13.4 [16]	5.5[9]	36.2[8]
Fe_2B		
54.7 ± 5.0*	–1.07 ± 3.5*	71.2 ± 3.5*
71.12 [1], 85.2 [9]	3.7[1]	56.7[1]
71.12 [2], 65.3 ± 20.1 [16]	8.8[3]	56.7[2]
102.5 [3], 50.3 ± 8.1 [4]	20.0[9]	

* Расчет с использованием теплоемкостей Fe_2B, FeB [1].

** Расчет с использованием теплоемкости FeB [8].

связано с неоднозначностью трактовки потенциалобразующих процессов в электрохимических ячейках, изученных в [9] при определении $\Delta_f G(Fe_2B)$. В частности, с тем фактом, что при проведении триангуляции системы Fe–B–O авторы [9] не учитывали существование двойных соединений в разрезе Fe_xO–B_2O_3. Рекомендованные в компиляциях [1, 3] на основании этих оценок энергии Гиббса образования боридов железа сильно отличаются от всех экспериментальных данных.

В работе [4] методом высокотемпературной калориметрии растворения с использованием в качестве растворителя жидкой меди определены энтальпии образования боридов железа при 1385 ± 2 K. Найденные величины $\Delta_f H(Fe_2B)$ = = –67870 ± 8050 Дж/моль, $\Delta_f H(Fe_2B)$ = –64630 ± ± 4340 Дж/моль, несмотря на различие температур исследования, совпадают в пределах экспериментальных погрешностей с настоящими данными (уравнения (1), (3)). Для более объективного сравнения результаты обоих исследований были пересчитаны к стандартным условиям с использованием теплоемкостей Fe_2B и FeB [1] и термодинамических свойств компонентов [10]. Выполненный расчет (табл. 2) подтвердил хорошее согласие данных рассматриваемых двух работ.

Необходимо отметить, что величины погрешностей определения термодинамических характеристик, приведенные в уравнениях (1)–(3), характеризуют лишь статистический разброс результатов экспериментов. Оценка погрешностей с учетом ошибок, связанных с неточностями определения сечений ионизации, площади эффузионного отверстия, давления пара реперного вещества, температуры, ионных токов, используемых в расчетах термодинамических функций, приводит к существенно большим величинам (табл. 1, 2). Близкое значение энтальпии образования моноборида железа установлено в [7] (табл. 2) на основании калориметрического определения теплоты образования эквиатомного расплава Fe–B при 1950 K и последующего пересчета к стандартным условиям.

Авторы [16] для определения стандартной энтальпии образования боридов железа использовали методику, состоящую в получении соединений спеканием смесей порошков за счет тепла, выделяющегося при горении алюминотермической шихты с известным тепловыделением. Использовали термит (400 г оксида хрома, 177 г алюминия и 53 г фторида кальция), развивающий температуру до ~2023 K. Искомые энтальпии образования в такой методике представляют собой разность двух больших величин и, следовательно, определяются с большими погрешностями (табл. 2). В рамках этих погрешностей результаты [16] согласуются с данными настоящего исследования (табл. 2).

Установленные методом электродвижущих сил с твердым электролитом [9] стандартные энтальпии образования боридов железа резко отличаются от результатов калориметрических определений и настоящей работы. Расхождение может быть обусловлено как причинами, высказанными выше при обсуждении табл. 1, так и другими, присущими методу эдс, неточностями при определении энтальпии. Стандартные энтальпии образования боридов железа, рекомендованные в компиляциях [1–3], также значимо отличаются от результатов всех экспериментальных измерений, кроме данных авторов [16], характеризующихся большими погрешностями.

В работе [8] методом адиабатической калориметрии в интервале температур 60–300 K произведены измерения теплоемкости моноборида железа и с помощью адиабатического калориметра

смешения установлена температурная зависимость энтальпии от 400 до 2000 K. На основании полученных результатов авторы [8] оценили электронный и магнитный вклад в теплоемкость и абсолютную энтропию FeB (табл. 2). Найденная в настоящем исследовании абсолютная энтропия FeB имеет промежуточное значение между данными [1, 2 и 8]. Для $S^{\circ}_{298.15}(Fe_2B)$ наблюдается значительное различие между результатами настоящего исследования и рекомендациями [1, 2]. К сожалению другие экспериментальные сведения о $S^{\circ}_{298.15}(Fe_2B)$ отсутствуют. Необходимо отметить, что установленные в [8] величины энтальпии FeB значимо отличаются от данных [1]. Пересчет с их использованием настоящих термодинамических функций моноборида железа к стандартным условиям приводит к несколько другим значениям (табл. 2).

В настоящем исследовании термодинамические функции боридов железа получены при исследовании сплавов разного состава в различных экспериментальных условиях. Они хорошо согласуются с наиболее достоверными экспериментальными результатами и могут быть рекомендованы для термодинамических расчетов. Рекомендованные в справочных изданиях [1–3] величины расходятся с имеющимися экспериментальными данными.

Автор выражает благодарность Литвиной А.Д., Лингарт И.А. за помощь в проведении исследований и оформлении статьи.

Настоящая работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-02-16465).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K.* Thermochemical Properties of Inorganic Substances. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1991.
2. *Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.J.* Materials Thermochemistry. 6th ed. Oxford: Pergamon Press, 1993.
3. *Chart T.G.* Critical Assessment of Thermodynamic Data for the Iron–Boron System. National Physical Laboratory of U.K. Teddington. Middlese. England, 1982. P. 6–1–6–19.
4. *Sato S., Kleppa O.J.* // Metall. Trans. B. 1982. V. 13B. P. 251.
5. *Yukinobu M., Ogawa O., Goto S.* // Ibid. B. 1989. V. 20B. P. 705.
6. *Ushio R., Ogawa O.* // Ibid. B. 1991. V. 22B. P. 47.
7. *Есин Ю.О., Баев В.М., Петрушевский М.С., Гельд П.В.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 4. С. 82.
8. *Сидоренко Ф.А., Серебренников Н.Н., Будожапов В.Д. и др.* // Теплофизика высоких температур. 1977. Т. 15. № 1. С. 42.
9. *Omori S., Moriyama J.* // Trans. Jpn. Inst. Metals. 1980. V. 21. № 12. P. 790.
10. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. 3-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1981. Т. 3. Кн. 1. 472 с.
11. *Зайцев А.И., Королев Н.В., Могутнов Б.М.* // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27. № 3. С. 465.
12. *Zaitsev A.I., Korolyov N.V., Mogutnov B.M.* // High Temp. Sci. 1990. V. 28. P. 341.
13. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ. 1985. 208 с.
14. *Mann J.B.* // Proc Intern. Conf. Mass Spectroscopy / Ed. by T. Ogata, T. Hayakawa. Tokyo: Univ. Park Press, 1970. P. 814.
15. *Zaitsev A.I., Kodentsov A.A.* // J. Phas. Equilibria. 2001. V. 22. № 2. P. 126.
16. *Горелкин О.С., Дубровин А.С., Колесникова О.Д. и др.* // Производство ферросплавов. Челябинск, 1972. Вып. 1. С. 123.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1750–1754

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 542.128

ИЗУЧЕНИЕ ЗАУГЛЕРОЖИВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭПР

© 2001 г. Р. М. Мансурова, Ю. А. Рябикин, Ж. Т. Ахметова, О. В. Зашквара, З. А. Мансуров

Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы

Поступила в редакцию 09.03.99 г. После доработки 03.07.2000 г.

Использован метод ЭПР для изучения процессов зауглероживания смеси тургайского шлама и чиликской глины в соотношении 1 : 1, а также более простой системы Fe_3O_4. Обнаружено, что для всех изученных материалов интенсивность сигнала магнитного резонанса при некоторых температурах зауглероживания достигает максимального значения, а затем при дальнейшем повышении температуры зауглероживания – резко падает. Отмечено, что рост интенсивности резонансного сигнала связан с образованием кластеров ионов Fe^{3+} и мелкодисперсных частиц восстановленного железа; спад интенсивности сигнала магнитного резонанса обусловлен началом процесса активного зауглероживания этих материалов.

Закоксовывание катализаторов [1, 2] (вызывая изменение их основных характеристик) часто приводит к уменьшению их активности, селективности и сокращению сроков их эксплуатации. С другой стороны, многие зауглероженные материалы, являясь дешевыми и эффективными сорбентами [3–7], могут найти широкое применение как при очистке сточных вод [4–7], так и для очистки промышленных газовых выбросов от вредных органических примесей и оксидов S, N, C [3].

В последние годы процесс закоксовывания катализаторов и образования углеродистых отложений различных морфологических видов интенсивно изучается [1, 2, 8–14] и в этом направлении достигнут определенный прогресс. Так, в этих работах предложен карбидный механизм появления углеродистых отложений. Однако несмотря на большие успехи в изучении процессов закоксовывания материалов, остается еще много неясного в понимании отдельных деталей механизма зауглероживания веществ. В этой связи представляет интерес привлечение различных физических методов для изучения решения этой задачи. В данной работе приводятся некоторые результаты изучения процессов зауглероживания методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) смеси тургайского шлама и чиликской глины в соотношении 1 : 1(ТГ-1 : 1), а также более простой системы Fe_3O_4, которую логично рассматривать в качестве модельной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тургайский шлам представляет собой отходы алюминиевой промышленности. В его состав входят: SiO_2 (40%), Al_2O_3 (10%), Fe_3O_4 (18%), TiO (0.3%), CaO (0.1%), Na_2O (0.1%), MgO (0.5%), MnO (0.5%) и другие оксиды металлов. Чиликская глина содержит: SiO_2 (60%), Al_2O_3 (12%), Fe_3O_4 (4.3%), TiO (0.3%), CaO (5.2%), Na_2O (1.0%), K_2O (2.9%), MnO (0.5%) и другие оксиды.

Для зауглероживания образцы ТГ готовились следующим образом. Смесь шлама и глины в соотношении 1 : 1 тщательно перемешивалась, затем распускалась при добавлении воды. Полученная густая масса продавливалась через сито с отверстиями 3 мм и высушивалась. Полученные таким образом образцы подвергались зауглероживанию. Процесс зауглероживания материалов осуществлялся в кварцевом реакторе с использованием пропан-бутановой горючей смеси. Зауглероживание ТГ-1 : 1 в течение 30 мин проводилось при 450, 550, 650, 750 и 900°C. Измерения спектров ЭПР выполнялись при температуре ~20°C на спектрометре ЭПР гомодинного типа, работающем в 3см-диапазоне длин волн.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В спектре ЭПР исходного образца ТГ, представленного на рис. 1, доминирует линия, обусловленная ионами Fe^{3+}, с шириной ΔH = 840 Э и g = 2.11. Кроме нее имеется еще одна линия, обусловленная также ионами Fe^{3+}, но с g = 4.3 и шириной ΔH = 70 Э.

Вопрос о природе линии ЭПР с g = 4.3 достаточно подробно рассмотрен в ряде работ [15–17]. Параметры полученного спектра позволяют полагать, что линия ЭПР с g = 4.3 связана с изолированными, слабо взаимодействующими между собой комплексами железа, находящимися в сильном поле низкой симметрии, обусловленном ромбичес-

кими искажениями координационного узла. Наличие линии с $g = 2$ объясняется присутствием взаимодействующих между собой комплексов железа со слабыми искажениями октаэдрической или тетраэдрической симметрии координационного узла. Параметры описанного здесь спектра очень близки к параметрам спектра, приведенного в работе [17]. Соотношение интенсивностей этих линий в исследуемом образце показывает, что в изолированном состоянии ($g = 4.3$) находится ~5% ионов трехвалентного железа.

На спектр ЭПР от ионов Fe^{3+} с $g = 2.11$ накладывается слабый шестикомпонентный спектр двухвалентных ионов марганца, параметры которого очень близки к спектру Mn^{2+} в решетке MnO. Между третьей и четвертой компонентами спектра ионов марганца прописывается слабая одиночная линия с g-фактором, характерным для свободнорадикальных состояний, и обусловленная, вероятно, органическими примесями растительного происхождения.

Помимо исходного образца, линия ЭПР с $g = 4.3$ и с прежней шириной 70 Э наблюдалась также на образце, зауглероженном при температуре 450°C. Однако, ее регистрируемая интенсивность упала в результате влияния заметно возросшей интенсивности широкой основной линии, эффективный g-фактор которой увеличился ($g = 2.2$). При более высоких температурах зауглероживания линия ЭПР с $g = 4.3$ не наблюдается. Это связано с тем, что интенсивность широкой линии с $g = 2.2$ увеличилась настолько существенно, что ее крылья просто подавляют линию с $g = 4.3$. Полученные данные свидетельствуют о том, что зауглероживание данной системы мало сказывается на параметрах линии с $g = 4.3$. Это позволяет утверждать, что невзаимодействующие изолированные комплексы железа не играют заметной роли в процессах зауглероживания. Возможно, что при более высоких температурах ионы Fe^{3+} также образуют кластеры, которые, восстанавливаясь до мелкодисперсных частиц металлического железа, тоже принимают участие в процессах зауглероживания.

При первой температуре зауглероживания (450°C) слабый спектр от ионов двухвалентного марганца не регистрируется. Это может быть связано как с возросшей интенсивностью сигнала от железа, так и с переходом марганца в другое валентное состояние. Некоторые параметры полученных спектров магнитного резонанса для образцов смеси тургайского шлама и глины приведены в табл. 1.

На рис. 2 представлена зависимость интегральной интенсивности линии ЭПР для ТГ-1 : 1 от температуры зауглероживания. Зауглероживание образца при 450°C приводит к увеличению ширины линии на 33%, а интенсивности – более

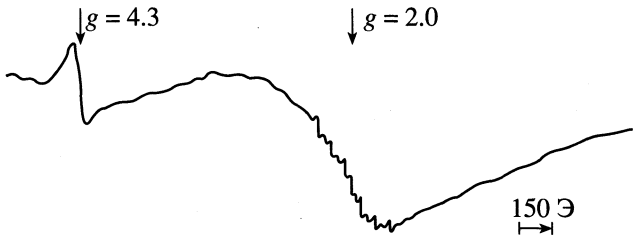


Рис. 1. Спектр ЭПР исходного образца смеси тургайского шлама и чиликской глины.

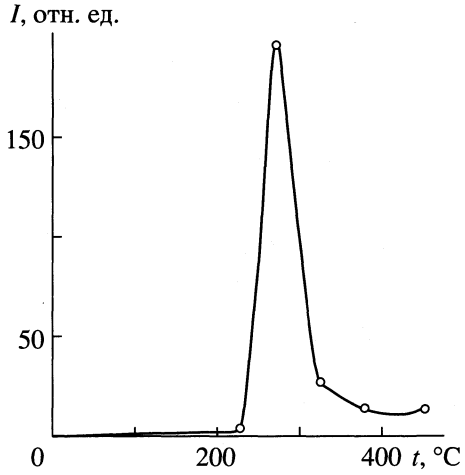


Рис. 2. Зависимость интенсивного сигнала магнитного резонанса от температуры зауглероживания ТГ-1 : 1.

чем в четыре раза. При температуре зауглероживания 550°C ширина линии увеличивается незначительно, тогда как интенсивность линии (I) магнитного резонанса относительно исходной возросла более чем в 300 раз. При дальнейшем увеличении температуры зауглероживания происходит не менее стремительное уменьшение интенсивности резонансного сигнала. При 750°C интенсивность сигнала падает в 15.3 раза по сравнению с максимальной при $t_0 = 550$°C.

К сожалению, интенсивный сигнал от кластеров Fe^{3+} и мелкодисперсного железа лишает воз-

Таблица 1. Параметры спектров магнитного резонанса ТГ-1 : 1 при различных температурах зауглероживания

t, °C	ΔH ($g \approx 2$), Э	I ($g = 2.2$), отн. ед.
20	840 (70)	0.6
450	1120 (70)	2.7
550	1190	196
650	1480	28
750	1280	12.8
900	970	14

Примечание. В скобках дана ширина линии с $g = 4.3$, Э.

можности зарегистрировать сигнал ЭПР от графитоподобных структур, образующихся при зауглероживании этих материалов. Можно было ожидать, что при повышении температуры зауглероживания ТГ-1 : 1 выше 750°С будет происходить дальнейшее понижение интенсивности сигнала магнитного резонанса, что, возможно, позволило бы зарегистрировать более узкий и менее интенсивный сигнал ЭПР от углеродистых отложений. Однако измерения показали, что при повышении температуры зауглероживания ТГ-1 : 1 до 900°С резонансный сигнал не только не уменьшается, а более того, появляется тенденция к его небольшому росту. Подобные эксперименты были проведены и на системах ТГ-1 : 1 и ТГ-2 : 1 при времени зауглероживания равном 15 мин. Для обеих этих систем также обнаружено небольшое увеличение интенсивности сигнала при 900°С относительно ее величины при 720–750°С. Дальнейшее повышение температуры зауглероживания системы ТГ-2 : 1 до 1000–1100°С снова привело к некоторому уменьшению сигнала, но, все же, не до такой степени, чтобы можно было обнаружить сигнал ЭПР от углеродистых отложений.

Тем не менее, представляет интерес найти корреляцию полученной зависимости интенсивности сигнала магнитного резонанса от температуры зауглероживания с карбидным механизмом зауглероживания материалов, обсуждаемым рядом авторов [8–12]. Сущность карбидного механизма образования углеродистых отложений на дисперсных частицах металлов можно описать следующей общей схемой:

$$\alpha\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{C_nH_m} Fe \xrightarrow{C_nH_m} Fe_2C \longrightarrow [Fe] + C.$$

Согласно этому механизму при взаимодействии углеводородов с окислами происходит восстановление металлов, которые, опять же взаимодействуя с углеводородами, образуют карбиды. Распад карбидов снова ведет к образованию железа и появлению свободного углерода, на основе которого могут формироваться углеродистые отложения различной структуры.

Рост сигнала магнитного резонанса при зауглероживании ТГ-1 : 1 до $t_0 = 550$°С достаточно хорошо укладывается в эту схему. При повышении температуры увеличивается подвижность Fe^{3+}, что приводит к образованию обменно-связанных ферромагнитных кластеров ионов железа. С ростом температуры их размеры и количество увеличивается. В конечном счете, восстанавливаясь, они образуют мелкодисперсные частицы железа. Параллельно этому процессу может идти образование восстановленных атомов Fe^0 при взаимодействии оксидов железа с углеводородами. В дальнейшем при сближении и слиянии атомов образуются также достаточно крупные частицы железа. По-видимому, в образовании восстановленного железа участвуют и процессы диссоциации оксидов железа в условиях нашего эксперимента. Так, в работах [18–20] отмечается, что температуры начала диссоциации в кислороде, вакууме и в присутствии твердого углерода соответственно равны 1430, 840 и 300°С.

Таким образом, рост сигнала магнитного резонанса до $t_0 = 550$°С можно объяснить образованием обменно-связанных ферромагнитных кластеров, содержащих различное количество трехвалентных ионов железа, а также появлением восстановленных атомов железа, образующих при миграции и слиянии мелкодисперсные частицы металлического железа различных размеров. Конечно, и на первоначальном этапе зауглероживания возможно образование небольшого количества крупных кластеров железа, способных образовывать соответствующие количества карбидов, которые в дальнейшем распадаются с выделением свободного углерода. Но все же, при времени зауглероживания образца 30 мин до 550°С, создаются только предпосылки, как бы плацдарм в виде мелких кластеров ионов Fe^{3+} и восстановленных атомов Fe , для наступления широкого процесса зауглероживания выше 550°С. В области этой температуры и выше образуются уже достаточно большие частицы металлического железа, способного образовывать в больших количествах карбиды Fe_2C. Разложение этих карбидов с образованием железа и свободного углерода и обуславливает интенсивный процесс зауглероживания выше 550°С.

При температурах выше 550°С интенсивность сигнала магнитного резонанса начинает резко падать, так при 750°С она уже в 15 раз меньше, чем при 550°С. Такое уменьшение сигнала требует дополнительного пояснения. У нас нет сведений о магнитном резонансе в карбидах железа. Если считать, что на карбидах железа сигнал магнитного резонанса отсутствует, по крайней мере, в условиях данного эксперимента, то встает вопрос, почему не наблюдается резонанс от частиц железа, появляющихся при разложении карбидов. На наш взгляд, это может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, при этих температурах и условиях образующиеся частицы железа имеют произвольную форму, пористую поверхность и примесь углерода. В этом случае из-за коротких времен спин-спиновой релаксации магнитных моментов и распределения условий резонанса в зависимости от формы образца в широком диапазоне значений магнитного поля [20] линия магнитного резонанса может быть настолько уширена, что становится ненаблюдаемой.

Также известно [21], что для частиц железа размером ~10 Å и меньше, имеющих практически аморфную структуру, происходит значительное снижение магнитных характеристик. Но в экспе-

рименте образуются частицы железа существенно больших размеров (300–500 Å). Поэтому рассмотрим еще одну возможную причину резкого падения интенсивности сигнала магнитного резонанса. В [11–14] широко обсуждается вопрос о разогреве частиц металлов при зауглероживании. Фаза графита формируется на одной стороне металлической частицы (никеля) – "тыльной", а атомы углерода образуются на другой ее стороне – "лобовой", что предопределяет природу градиента концентрации атомов углерода вдоль пути их диффузии от "лобовой" к "тыльной" стороне. Отмечается, что теплота конденсации атомов углерода из системы C–Ni в графитовую структуру оказывается настолько большой величиной, что может привести к локальному разогреву и даже плавлению частиц никеля. Что касается частиц железа, то на электронно-микроскопических снимках [22] они имеют форму застывших капель, заключенных в капилляр. Это может объясняться тем, что в условиях эксперимента частицы железа плавились. При последующем же затвердевании исходная структура железной "головки" графитовой нити могла и не восстанавливаться из-за того, что скорость ее затвердевания была значительно больше скорости кристаллизации. Это вполне возможно для образующихся частиц железа даже с максимальными размерами.

Если эта ситуация действительно имеет место, то образовавшееся после плавления железо может иметь структуру металлического стекла и, соответственно, совсем другие магнитные характеристики. Так в работе [23] приводятся данные, согласно которым температура Кюри аморфного железа может быть значительно меньше комнатной, а магнитный момент имеет значение от 0 до $1\mu_B$. В этом случае интенсивность сигнала магнитного резонанса будет резко падать. Если указанные предположения действительно имеют место, то с помощью метода магнитного резонанса можно будет довольно точно определять температуру плавления частиц при различных условиях эксперимента. По-видимому, независимо от природы уменьшения сигнала резонанса, можно утверждать, что основные процессы образования углеродистых отложений в смеси тургайского шлама и глины начинаются именно выше температуры 550°C.

Исследованная смесь ТГ является достаточно сложной многокомпонентной системой, влияние отдельных составляющих которой может существенным образом сказаться на процессах ее зауглероживания. В связи с этим представляет интерес изучение процессов зауглероживания на более простой системе, например, оксид Fe_3O_4, чтобы выяснить, насколько обнаруженные ранее закономерности методом магнитного резонанса являются общими и для других железосодержащих материалов.

Таблица 2. Параметры спектров Fe_3O_4 при различных температурах зауглероживания ($t_з$)

$t_з$, °C	ΔH, Э	I отн. ед.
20	1820	1.1
400	2740	124
500	2835	168
600	2700	16.8

Оксид Fe_3O_4 является магнитно-концентрированным материалом и уже при комнатной температуре проявляет ферромагнитные свойства. Некоторые параметры спектров образцов Fe_3O_4 в зависимости от температуры зауглероживания представлены в табл. 2.

Характерной особенностью спектров как исходного образца Fe_3O_4, так и зауглероженных при различных температурах является большая ширина линий, которая меняется в пределах от 1820 до 2835 Э. При зауглероживании образца при 400°C интенсивность линий резко возрастает, а уже при t_0 = 500°C достигает максимального значения. Повышение температуры зауглероживания до 600°C вызывает падение интенсивности сигнала в десять раз. Зависимость интенсивности сигнала магнитного резонанса от температуры зауглероживания Fe_3O_4 представлена на рис. 3.

Видно, что эта зависимость имеет много общего с аналогичной зависимостью для смеси тургайского шлама и глины. Так же интенсивность сигнала стремительно возрастает с повышением температуры зауглероживания (ее максимум для Fe_3O_4 находится при 500°C), а потом с дальнейшим увеличением температуры резко падает. К сожалению и на этой системе не удалось зарегистриро-

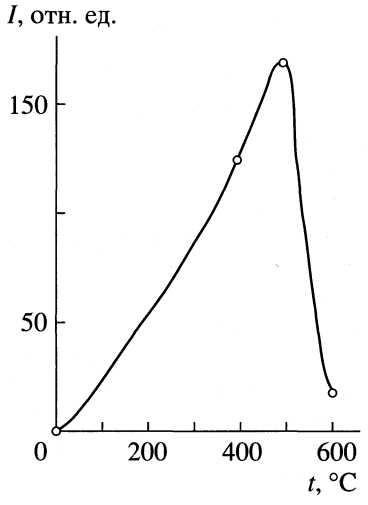


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала магнитного резонанса от температуры зауглероживания Fe_3O_4.

Таблица 3. Сравнение некоторых полученных результатов

Системы	t_0, °C	t_{max}, °C	I_{max}/I_{min}
ТГ-1:1	550	750	15.3
Fe_3O_4	500	600	10
Cr_2O_3	400	700	12.5

вать сигнал ЭПР от углеродистых отложений из-за интенсивного сигнала от железа. Можно было ожидать, что в этом плане окажется более перспективным исследование зауглероживания системы Cr_2O_3. Подробные результаты изучения зауглероживания хромсодержащих веществ будут представлены в другом сообщении. Здесь лишь отметим, что интенсивность сигнала магнитного резонанса на окиси хрома также проходит через максимум в зависимости от температуры зауглероживания, а при 700°C был обнаружен сигнал ЭПР от углеродистых образований.

Таким образом, интенсивности сигналов магнитного резонанса в изученных системах ТГ-1 : 1, Fe_3O_4 и Cr_2O_3 имеют некоторые общие закономерности в зависимости от температуры зауглероживания. Так они все проходят через максимальные значения, но при разных температурах, а затем резко уменьшаются по величине. В табл. 3 представлены значения отношения величины максимальной интенсивности I_{max}, достигаемой при температуре зауглероживания t_0 к величине I_{min} – минимальной интенсивности сигнала при максимальной температуре зауглероживания t_{max} в данном эксперименте.

При рассмотрении данных табл. 3 обращает на себя внимание тот факт, что значения отношения I_{max}/I_{min} являются довольно близкими величинами для всех изученных систем. А ведь в исходном состоянии они являются представителями различных магнитных фаз: ТГ-1 : 1 – парамагнитная, Fe_3O_4 – ферромагнитная, Cr_2O_3 – антиферромагнитная. По-видимому, независимо от состава и магнитного фазового состояния исходных зауглероживаемых систем отношение I_{max}/I_{min} является более или менее постоянной величиной.

Метод ЭПР позволяет уточнить некоторые детали карбидного механизма зауглероживания материалов, поскольку он позволяет следить за состоянием активного компонента процесса зауглероживания в изученных системах–железа. Следует отметить, что в ряде случаев интенсивные сигналы от железа мешают выделить сигнал от графитоподобных образований, что способствовало бы идентификации различных их форм. Тем не менее, полученные результаты показывают перспективность использования магнитного резонанса при исследовании процесса зауглероживания материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Салахов А.А., Зайдман Н.М., Чижек М.Д., Буянов Р.А.* Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации. Новосибирск: Наука, 1976. С. 108.
2. *Буянов Р.А.* Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983.
3. *Моисеев Ю.А., Балатукова Т.М., Попов В.Т. и др.* // ЖПХ. 1988. № 11.
4. *Букейханов Н.Р., Мансуров З.А., Моисеев Ю.А.* Некоторые проблемы конструирования и управления химическими процессами. Алматы: КазГУ, 1994. 133 с.
5. *Мансурова Р.М., Абишева Ш.Ш., Селицкая А.Г., Мансуров З.А.* Способ получения карбоминерального сорбента. Патент РК № 931759 от 22.07.93 // Б.И. 1994. № 3.
6. *Mansurova R.M., Abisheva Sh.Sh., Akhmetova J.T., Mansurov Z.A.* Catalytic carbon formation during the thermocatalytic decomposition of propane. Fouth combustion symposium. Turkey, Bursa. July 19–21. 1995. P. 159.
7. *Mansurova R.M., Ryabikin Yu.A., Zashkvara O.V., Mansurov Z.A.* ESR study of turgai sludge overcarbonization. 1-st Asia-Pacific EPR/ESR symposium, 20–24 January 1997, Hong Kong, Abstracts, p. 32.
8. *Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Калашников Б.Т. и др.* // Физика и химия обработки материалов. 1980. № 5. С. 59.
9. *Чесноков В.В., Буянов Р.А., Афанасьев А.Д.* // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 1251.
10. *Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д., Бабенко В.С.* // Там же. 1977. Т, 18. С. 1021.
11. *Чесноков В.В., Зайковский В.М., Буянов Р.А. и др.* Там же. 1994. Т. 35. № 1. С. 146.
12. *Буянов Р.А., Чесноков В.В.* Химия в интересах устойчивого развития. 1995. 3. С. 177.
13. *Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайковский В.М.* Химия в интересах устойчивого развития. 1995. 3. С. 619.
14. *Буянов Р.А., Чесноков В.В.* // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 6. С. 978.
15. *Castner N.T., Netwell G.S., Holton W.C., Seichte C.P.* // J. Chem. Phys. 1970. P. 3758.
16. *Wickman H.H., Klein M.P., Shirley D.A.* // J. Ibid. 1965. V. 42. P. 2113.
17. *Burzo E., Ardelean I.* // Phys. Status Solidi (в), 1978. V. 87. P. 137.
18. *Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Панин Г.Г.* Совершенствование производства ферросилиция на Кузнецком заводе ферросплавов. Кемерово, 1969. С. 14.
19. *Есин О.А., Топорищев Г.А., Вороненков В.Н.* Физическая химия окислов металлов. М.: Наука, 1981. С. 23.
20. Ферромагнитный резонанс / Под ред. С.В. Вонсовского. М.: Наука, 1961. 343 с.
21. *Петров Ю.Н.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1983. С. 259. 1986. С. 427.
22. *Zaikovskii V.I., Chesnokov V.V., Buyanov R.A.* // Appl. Catal. 1988. V. 38. P. 41.
23. *Дюран Ж.* Металлические стекла. Вып. II. М.: Мир, 1986. С. 427.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1755–1758

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КАТАЛИЗАТОРЫ СИСТЕМЫ Fe_2O_3–NiO ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

© 2001 г. Н. И. Захарченко, В. В. Середенко

Государственный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского, Харьков

Поступила в редакцию 07.05.99 г.

Исследованы каталитические свойства системы Fe_2O_3–NiO для окисления аммиака в высокотемпературной области. Показано влияние фазового состава системы на активность и селективность катализаторов по оксиду азота(II).

Каталитическое окисление аммиака до оксида азота(II) является основой промышленного способа получения азотной кислоты [1]. Высокая стоимость, дефицитность и безвозвратные потери в технологических процессах промышленных катализаторов (сплавов платины, родия и палладия) выдвигают актуальную задачу поиска эффективных неплатиновых катализаторов (НК). Оксид железа(III) является одной из перспективных основ НК и применяется в промышленности в качестве компонента второй ступени комбинированной системы для окисления аммиака [1, 2].

С целью сохранения высокой активности и селективности по оксиду азота(II), повышения термической и химической устойчивости оксида железа(III) применяют различные модифицирующие добавки, в частности, оксиды металлов [1–6]. Литературные данные по свойствам НК являются эмпирическими, так как современная теория катализа не позволяет однозначно предсказывать комплекс свойств катализаторов различных составов, способов приготовления, химической предыстории. Оксид никеля применяется в качестве модифицирующей добавки железооксидсодержащих катализаторов, но система Fe_2O_3–NiO в широком диапазоне составов исследована не была [1, 3, 6].

Катализаторы готовили термическим разложением на воздухе смесей гидратированных нитратов железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) и никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) квалификации "ч.д.а.", взятых в расчетном соотношении по методике [7], включающей сушку и прокаливание измельченной порошковой массы при 673 (6 ч), 873 (2 ч) и 1073 K (3 ч). Полученный порошок катализаторов увлажняли бидистиллированной водой и прессовали в таблетки под давлением 150 МПа. Таблетки катализаторов термообрабатывали при 673 K в течение 2 ч и дробили на гранулы. Отбиралась фракция с размерами гранул катализаторов 2 × 3 мм, которая дополнительно прокаливалась в течение 3 ч при 1073 K. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре УРС-50И с использованием FeK_α-излучения.

Измеренные по низкотемпературной адсорбции азота и рассчитанные по уравнению БЭТ удельные поверхности катализаторов приведены в таблице.

Селективность катализаторов определяли на установке проточного типа с кварцевым реакто-

Свойства каталитической системы Fe_2O_3–NiO

c	s	S	$H \times 10^{-4}$	P
0	5.9	94.7	6.50	0.30
2.0	5.6	92.7	6.12	0.35
5.0	5.3	88.7	5.62	0.42
10.0	4.4	79.8	4.90	0.57
15.0	3.9	71.2	4.14	0.70
20.0	3.0	60.2	3.36	0.85
25.0	2.5	49.5	2.60	0.97
28.0	2.1	39.2	2.20	1.06
30.0	1.7	33.2	1.88	1.11
31.8	1.5	31.0	1.67	1.20
35.0	1.6	33.5	1.87	1.16
40.0	1.9	36.5	2.08	1.12
45.0	2.0	39.5	2.30	1.07
50.0	2.3	42.3	2.52	1.01
60.0	2.7	48.5	2.95	0.90
70.0	3.1	53.7	3.40	0.81
80.0	3.5	58.3	3.82	0.70
90.0	3.9	62.1	4.27	0.60
95.0	4.0	63.9	4.50	0.55
100.0	4.2	65.2	4.71	0.50

Обозначения: c – концентрация NiO, мас. %; s – удельная поверхность, $м^2/г$; S – селективность катализаторов по NO, % ($\tau = 7.6 \times 10^{-2}$ с); H – предельная нагрузка катализаторов по АВС, $м^3/(ч\ м^2)$; P – проскок аммиака в критических условиях "затухания" катализаторов, отн. %.

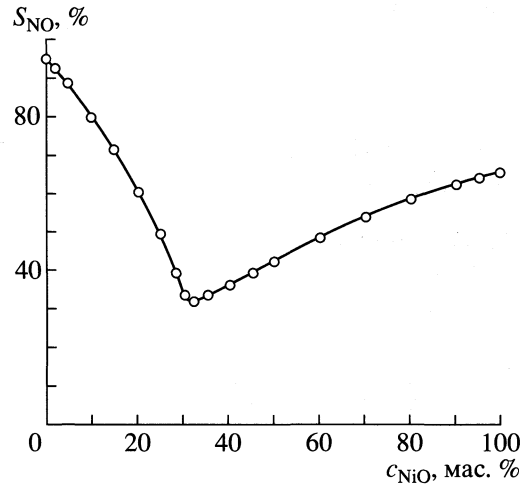


Рис. 1. Зависимость селективности катализатора (S_{NO}) от состава системы Fe_2O_3–NiO ($\tau = 7.6 \times 10^{-2}$ с).

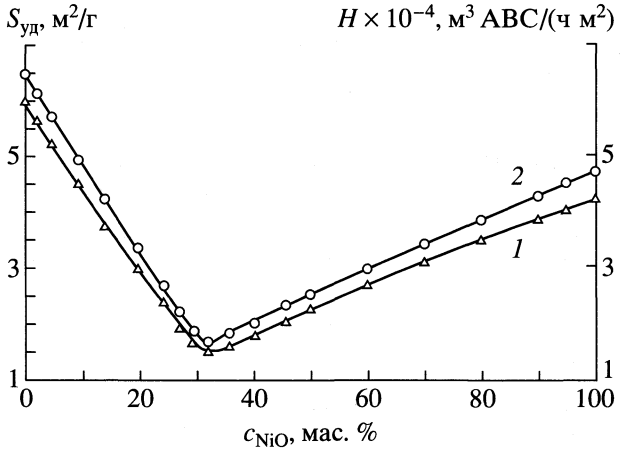


Рис. 2. Влияние состава системы Fe_2O_3–NiO на свойства катализаторов: *1* – удельная поверхность ($S_{уд}$); *2* – предельная напряженность (H).

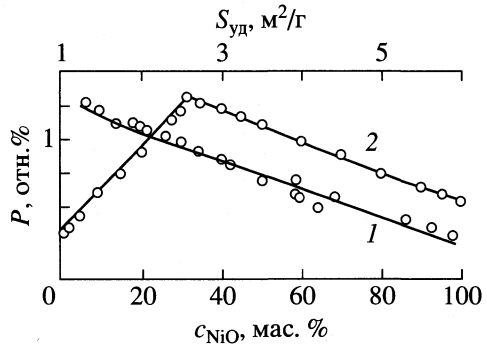


Рис. 3. Зависимости "проскока" аммиака (P, отн. %) в критических условиях протекания процесса от удельной поверхности (*1*) и состава системы Fe_2O_3–NiO (*2*).

ром диаметром 2 см по методике [1]. Анализ исходной аммиачно-воздушной смеси (АВС) на содержание аммиака и анализ продуктов реакции на содержание оксида азота(II) проводили методом эвакуированных колб Гайяра [8]. Метод Гайяра не позволял контролировать полный количественный состав АВС, а также газовой смеси после реакции. Состав продуктов реакций окисления аммиака и термического разложения оксида азота(II) на катализаторах определяли хроматографически по известной методике [9], анализируя газовую смесь на содержание в ней NH_3, O_2, N_2, NO, N_2O до и после катализаторов. Порог чувствительности используемого метода анализа составлял 3.0×10^{-3} (по NH_3), 3.5×10^{-3} (по NO), $5 \times \times 10^{-3}$ об. % (по O_2, N_2 и N_2O).

Хроматографический метод позволял проводить параллельное определение содержания аммиака в АВС и оксида азота(II) в нитрозных газах, т.е. контролировать селективность катализаторов по NO, определяемую по методу Гайяра, точность и надежность которого ниже [1]. Высота слоя гранул катализатора размером 2 × 3 мм составляла 4 см, содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси – ~10 об. %, время контактирования – 7.6×10^{-2}, давление – 0.101 МПа. Температура испытания соответствовала максимальной селективности однокомпонентного железооксидного катализатора – 1053 K [7].

Предельную нагрузку катализаторов по АВС определяли по методике Темкина [3], состоящей в увеличении нагрузки катализатора (при постоянной высоте слоя катализатора) до критического состояния "затухания", т.е. нарушения теплового баланса катализатора при переходе реакции из диффузионной в кинетическую область. На рис. 1–3 и в таблице представлены результаты исследования каталитических свойств системы Fe_2O_3–NiO.

В продуктах реакции окисления аммиака на исследованных катализаторах обнаружены только два соединения азота – N_2 и NO; "проскок" аммиака после катализаторов не обнаружен. Таким образом, общая конверсия исходного вещества составляет 100.0%, в каталитическом процессе изменяется только соотношение между количеством оксида азота(II) и молекулярного азота, т.е. изменяется селективность катализаторов по NO (или же по азоту). Термическая диссоциация NO может приводить к уменьшению наблюдаемой селективности катализаторов по оксиду азота(II)

$$2NO = N_2 + O_2. \qquad (1)$$

Степень термической диссоциации оксида азота(II) на катализаторах данной системы (T = = 1053 K) определялась для газовой смеси состава (об. %): NO – 9.5; N_2 – 71.3; O_2 – 4.6; H_2O (пар) – 14.6. Такой состав близок к составу продуктов каталитической реакции окисления аммиака на НК [1]. При данной температуре испытаний и оптимальном

времени контактирования (7.6×10^{-2} с) термически диссоциирует от 0.2 ($NiFe_2O_4$) до 1.0 (α-Fe_2O_3) мас. % оксида азота(II). Таким образом, термическая диссоциация NO приводит к снижению селективности по оксиду азота(II) для железооксидного катализатора на 0.9%; для оксида никеля(II) – на 0.5% и для феррита никеля – на 0.1%. При увеличении линейной скорости реагентов, т.е. уменьшении времени контактирования до 1.2×10^{-3} с (критические условия "затухания" катализатора) термическая диссоциация оксида азота(II) не обнаружена, что согласуется с данными исследований для других неплатиновых катализаторов [1, 10].

Введение в оксид железа(III) со структурой гематита (α-Fe_2O_3, тригональная кристаллическая решетка типа α-Al_2O_3) добавки оксида никеля приводит к образованию феррита никеля ($NiFe_2O_4$) со структурой обращенной шпинели $Fe^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4$ (кубическая решетка типа $MgAl_2O_4$). Гематит и феррит никеля, по данным рентгенофазового анализа, не образуют твердых растворов, а находятся в виде смеси двух соединений. Удельная поверхность оксида железа(III) (5.9 $м^2/г$) существенно превосходит удельную поверхность феррита никеля (1.5 $м^2/г$). Селективность феррита никеля по оксиду азота(II) составляет 31.0%. Увеличение концентрации феррита никеля с низкой удельной поверхностью приводит к снижению селективности катализаторов частной системы α-Fe_2O_3 – $NiFe_2O_4$.

В диапазоне концентраций оксида никеля свыше 31.8% ферритная фаза сосуществует с фазой оксида никеля (β-NiO, кубическая решетка по типу NaCl) в виде смеси двух соединений. Селективность оксида никеля (65.2%) и его удельная поверхность (4.2 $м^2/г$) существенно превосходят аналогичные характеристики для феррита никеля. Увеличение содержания оксида никеля в частной системе $NiFe_2O_4$–NiO приводит к росту селективности катализаторов по оксиду азоту(II). Таким образом, селективность системы зависит от состава, в частности, от количественного соотношения ферритной фазы и одной из оксидных фаз двухкомпонентного катализатора.

Высокотемпературное окисление аммиака на катализаторах протекает по двум параллельным схемам [1, 11]

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O, \quad (2)$$

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O. \quad (3)$$

Протекание реакций по редокс-механизму [11] определяет закономерную связь между селективностью и прочностью связи хемосорбированного кислорода с катализаторами [12]. Мерой прочности связи кислорода с катализатором могут служить теплоты хемосорбции [11, 12]. Для катализаторов определенной природы (металлы, оксиды металлов) существуют оптимальные значения энергии связи кислорода с поверхностью соединений для получения максимальной селективности по оксиду азота (II) [12–14]. Отклонения от оптимальных значений энергии связи кислорода приводит к снижению селективности катализаторов по NO и увеличению селективности по N_2. Энергии связи поверхностного кислорода с индивидуальными компонентами каталитической системы, по данным хемосорбционных исследований представлены в [11, 14].

Энергия связи кислорода с поверхностью феррита никеля намного превосходит аналогичную характеристику для α-Fe_2O_3 (301.8 [14] и 146.7 [11] кДж/моль O_2 соответственно); для β-NiO – 79.6 [11]. При образовании продукта более глубокого окисления аммиака, т.е. оксида азота(II), разрывается большее количество связей кислород–катализатор, чем при образовании молекулярного азота, т.е. с увеличением энергии связи адсорбированного кислорода селективность катализатора по NO уменьшается [11, 13], что и наблюдается для феррита никеля. Низкие значения энергии связи кислород–катализатор (как у оксида никеля), по мнению авторов [14, 15], приводят к снижению селективности по оксиду азота(II) за счет (3).

Исследованные характеристики системы Fe_2O_3–NiO зависят от состава, в частности принимают экстремальные значения для феррита никеля – единственного продукта взаимодействия между компонентами системы. Феррит никеля характеризуется самой низкой селективностью по оксиду азота(II) (рис. 1), удельной поверхностью и предельной нагрузкой (нормированной к единице поверхности контакта) (рис. 2). Предельная нагрузка катализаторов увеличивается с ростом их удельной поверхности, определяемой при заданном способе получения катализатора составом системы. В частных системах α-Fe_2O_3 – $NiFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$–NiO компоненты находятся в виде смеси двух соединений.

Свойства катализаторов таких систем изменяются непрерывно от характеристик одного компонента к характеристикам другого соединения. Самая высокая предельная нагрузка наблюдается у α-Fe_2O_3 (6.5×10^4 $м^3$ АВС/(ч $м^2$)), т.е. у компонента с наибольшей удельной поверхностью, а самая низкая – у феррита никеля (1.67×10^4 $м^3$ АВС/(ч $м^2$)). Оксид никеля характеризуется величиной предельной нагрузки в 4.71×10^4 $м^3$ АВС/(ч $м^2$). Величина предельной нагрузки зависит от скорости химической реакции на поверхности, которая, в свою очередь, определяется количеством активных центров, т.е. химическим составом катализатора [3, 11, 12], Фактически, при критических условиях протекания процесса используются все активные центры гетерогенного катализатора, а

их количество возрастает с увеличением удельной поверхности системы.

Величина предельной нагрузки характеризует активность катализаторов с точки зрения их максимальной производительности. При критических условиях проведения процесса ($\tau = 1.2 \times 10^{-3}$ с) последовательная реакция разложения оксида азота(II) по схеме (1) не наблюдается, но часть непрореагировавшего аммиака обнаружена после катализатора, т.е. имеет место "проскок" аммиака (таблица). С увеличением удельной поверхности катализаторов "проскок" аммиака уменьшается (рис. 3), что согласуется с более высокой активностью таких катализаторов в критических условиях протекания реакции, изменяющейся в зависимости от состава системы Fe_2O_3–NiO. Максимальный "проскок" аммиака наблюдается у феррита никеля (1.2 отн. %), т.е. для компонента с наименьшей удельной поверхностью, а минимальный – у α-Fe_2O_3 (0.30 отн. %) – для катализатора с наибольшей удельной поверхностью. Оксид никеля(II) занимает промежуточное положение – 0.50 отн. %.

Данные о каталитических свойствах системы Fe_2O_3–NiO могут быть использованы при разработке модифицированных катализаторов для окисления аммиака, анализа физико-химических свойств оксидных катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф.* Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983. 232 с.
2. *Эпштейн Д.А., Ткаченко И.М., Добровольская Н.В. и др.* // ДАН СССР. 1958. Т. 122. № 5. С. 874.
3. *Морозов Н.М., Лукьянова Л.И., Темкин М.И.* // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. Вып. 1. С. 172.
4. *Захарченко Н.И., Засорин А.П., Клименко В.А., Ткаченко В.П.* Катализатор для окисления аммиака. А. с. 1182721 СССР // Б.И. 1984. № 14. С. 45.
5. *Захарченко Н.И., Середенко В.В.* // Вестник Харьк. гос. политехн. ун-та. 1998. Вып. 25. С. 94.
6. *Курин Н.М., Захаров М.С.* Катализ в высшей школе / Под ред. А.А. Баландина. М.: Изд-во МГУ, 1962. Т. 2. С. 234.
7. *Засорин А.П., Захарченко Н.И., Караваев М.М.* // Изв. ВУЗов. Серия хим. и хим. технология. 1980. Т. 23. № 10. С. 1274.
8. *Gaillard* // Ind. Eng. Chem. 1919. V. 11. P. 745.
9. *Алхазов Т.Г., Гасан-заде Г.З., Османов М.О., Султанов М.Ю.* // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 6. С. 1230.
10. *Жидков Б.А., Орлова С. С., Баченко Г.А., Плыгунов А.С.* // Хим. технология. 1979. № 1. С. 5.
11. *Голодец Г.И.* Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наукова думка, 1977. 359 с.
12. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 286 с.
13. *Ильченко Н.И., Пятницкий Ю.И., Павленко Н.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1998. Т. 34. № 5. С. 265.
14. *Боресков Г.К., Поповский В.В., Сазонов В.А.* // Тр. IV Международного конгресса по катализу. М.: Наука, 1970. Т. 1. С. 343.
15. *Kosaki Y., Miyamoto A., Muzakami Y.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1979. V. 52. № 2. P. 617.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1759–1765

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 669.547

МОРФОЛОГИЯ, СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

© 2001 г. В. Н. Самойленко*, Л. А. Петров**, А. И. Боронин***, К. Т. Мурзахметов***, С. В. Кощеев***, А. Н. Саланов***, В. Т. Якушко***, С. Л. Хохлов**, Л. Н. Курина****, О. В. Водянкина****, И. Г. Розанов*, Г. И. Мурыгин*, Ю. П. Зайков*

*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург

**Институт органического синтеза, Екатеринбург

***Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

****Томский государственный университет

Поступила в редакцию 24.07.2000 г.

Исследованы химический состав и морфология поверхности кристаллов серебра, служащих материалом для катализаторов окислительного дегидрирования этиленгликоля в глиоксаль, которые получены методами электролиза растворов и высокотемпературного электроосаждения из расплавов нитрата и хлорида серебра. По данным растровой электронной микроскопии сделан вывод, что структура поверхности кристаллов, получаемых из растворов, представляет собой конгломераты в виде глобул, из расплавов формируются кристаллы в виде разветвленных дендритов. Химический состав приповерхностных слоев серебра по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии охарактеризован наличием примесей углерода и кислорода. Предположено, что высокое содержание кислорода в приповерхностных областях образцов серебра, полученных из расплавов металлов, способствует увеличению скорости превращения этиленгликоля в глиоксаль.

Композиции на основе металлов широко используются в качестве катализаторов в промышленности основного органического синтеза. В частности, массивное серебро, как чистое, так и с различными комбинациями промотирующих добавок, применяется в парофазных процессах окислительного дегидрирования спиртов до соответствующих карбонильных соединений в крупнотоннажных производствах формальдегида, метилэтилкетона, глиоксаля и т.д. [1]. Эффективность массивного катализатора и продолжительность его работы во многом зависят от структуры металла, особенностей морфологии и химического состава его поверхности. Наиболее перспективным материалом для создания таких катализаторов являются мелкодисперсные серебряные кристаллы, полученные электроосаждением. Разработка специальных электролитических методов получения кристаллов серебра позволяет изучить закономерности направленного конструирования поверхности контакта, оптимального по составу и морфологическим параметрам. Для решения этой задачи представляется целесообразным сопоставление традиционных методов получения кристаллов серебра для приготовления катализаторов электролизом растворов с высокотемпературным электроосаждением из расплавов солей.

В данной работе представлены результаты исследований каталитической активности и поверхности серебряных кристаллов, полученных различными способами: электролизом расплавов хлорида и нитрата серебра [2], а также водных растворов азотнокислого серебра [3]. В качестве модельного процесса выбрано окислительное дегидрирование этиленгликоля до глиоксаля, получение которого представляет значительный практический интерес. Особенность этого процесса – повышенная чувствительность к изменениям состава и строения поверхности каталитической системы, условиям его проведения. Это может быть объяснено спецификой механизма высокотемпературного синтеза и структурой его целевого продукта – простейшего дикарбонильного соединения [4, 5]. Ранее уже была отмечена повышенная склонность Ag-катализатора к зауглероживанию поверхности, что снижает продолжительность его работы [6]. Для решения задачи оптимизации серебряной каталитической системы окислительного дегидрирования этиленгликоля проведено сопоставление различных методов электроосаждения, а также изучение закономерностей связи параметров, характеризующих состав и строение поверхности серебряного контакта, с основными показателями исследуемого каталитического процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы серебра, используемые для приготовления катализаторов, получены в электролизерах двух типов [2]. В первом варианте электролиза анодом служит серебряная пластина, катодом – серебряная проволока, которая поднимается по мере роста катодного осадка. Во втором случае электролизер представляет собой контейнер для расплава (или раствора), в который помещен серебряный анод в виде пластины и медный катод в виде барабана, плакированного серебром. В обоих случаях полученные мелкодисперсные кристаллы практически идентичны [2]. В данной работе использованы три образца серебряных кристаллов, условия приготовления которых приведены в табл. 1. Массивные катализаторы получены прессованием образцов серебра с органическим наполнителем с последующим спеканием при 700°C в течение 3 ч.

Структура поверхности образцов серебряных кристаллов исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе "BS-350" (TESLA). Для удаления эффекта подзарядки образцы кристаллов серебра покрывались пленкой золота толщиной 100 Å.

Химический состав поверхностных слоев образцов серебра исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе "VG ESCALAB". Пробы наносились на держатель образцов равномерным слоем с помощью вакуумного "скотча". Соотношение концентраций отдельных компонентов в пробе определяли по интегральным интенсивностям линий соответствующих атомных уровней с учетом табличных эмпирических факторов атомных чувствительностей [7]. Качественный анализ по определению примесей в образцах проводили по обзорным спектрам.

Исследование каталитической активности образцов Ag-катализаторов, полученных различными способами, проводили на проточной каталитической установке (диаметр реактора 16 мм, высота слоя 10 мм) с хроматографическим анализом продуктов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология поверхности образцов

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения исследуемых образцов серебра. Частицы, формирующиеся при электролизе водного раствора нитрата серебра, представляют собой плоские хорошо ограненные кристаллы пластинчатого типа (рис. 1а, 1б). Размеры этих частиц варьируются в широком диапазоне (от 50 до 250 мкм), что может быть связано со статическими условиями электролиза в растворе. Большие частицы при отмывке осадка от остатков электролита легко разрушаются на отдельные конгломераты типа представленных на рис. 1а.

При электролизе расплава хлорида серебра формируются разветвленные папоротникообразные вытянутые в длину кристаллы (рис. 1в, 1г). Хорошо видна центральная часть образца в виде стержня, от которого в противоположных направлениях под углом ~180° расходятся вытянутые ветки. Размеры частиц варьируются в диапазоне 70–100 мкм, ширина ветви составляет 10 мкм. Вытянутая форма частиц образуется в результате проведения электролиза в динамическом режиме при вращении катода в электролитической ванне с постоянной скоростью [2]. Поверхность частиц серебра слабо окристаллизована и покрыта трещинами. Возникновение трещин, вероятно, связано с высокотемпературным режимом процесса электролиза и последующим резким охлаждением электролитического осадка при вытягивании из расплава. Образец 2, полученный электролизом расплава нитрата серебра, представляет собой вытянутые частицы шириной 5–7 мкм и длиной 40–60 мкм. Поверхность частиц гладкая, хорошо округленная по краям. Характер структуры поверхности образца 1 значительно отличается от образца "хлоридного" серебра и, вероятно, обусловлен побочными топохимическими процессами, протекающими при электролизе расплава нитратов солей. В ионных расплавах KNO_3–$NaNO_3$ устойчивыми соединениями являются пероксиды Na_2O_2 и KO_2 под воздействием которых на поверхности серебра возможно образование оксида Ag_2O, трудно растворимого в расплаве солей [8]. Поскольку температура разложения Ag_2O лежит в диапазоне 250–300°C [9], данный процесс вполне осуществим в условиях электролиза. Слой Ag_2O предохраняет поверхность частиц серебра от повторного взаимодействия с расплавом, предотвращая вторичное растворение, а также коррозию под воздействием паров воды и кислорода, поскольку процесс электролиза реализуется в открытой ванне в атмосфере воздуха [2]. Таким об-

Таблица 1. Условия получения кристаллов серебра ($t_{эл}$ – температура электролиза)

№	Серебро	Расплав/раствор	$t_{эл}$, °C
1	Нитратное	расплав $AgNO_3$ (9–20 мас. % $AgNO_3$ + $(KNO_3 - NaNO_3)_{эвт}$)	240–300
2	Хлоридное	расплав AgCl (7–10 мас. % AgCl + $(KCl - LiCl)_{эвт}$)	400–450
3	Водное	водный раствор $AgNO_3$ (9 г/л)	60

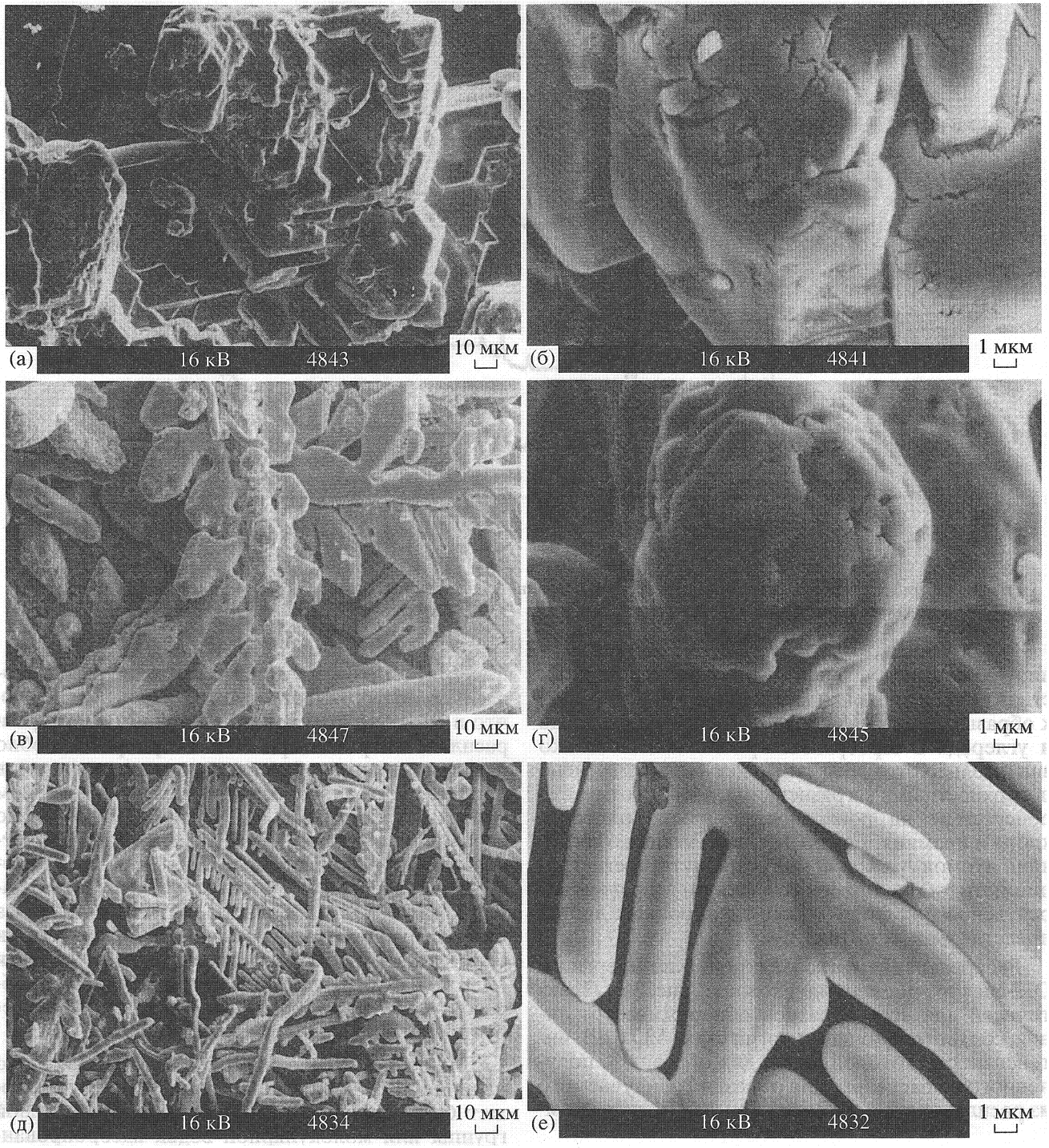


Рис. 1. РЭМ-изображения кристаллов, полученных электроосаждением серебра из раствора (а, б), из расплавов солей хлоридов (в, г) и нитратов (д, е).

разом образование Ag_2O приводит к формированию гладкой структуры поверхности частиц серебра, получаемых из расплава нитратов. Следует отметить, что структура трещин, обнаруженная на поверхности образца 1, практически не проявляется. Этот факт может служить подтверждением ранее сделанного предположения, что за формирование структуры трещин ответственна высокая температура электролиза расплава хлоридов солей.

Химический состав поверхности

На обзорных фотоэлектронных спектрах (рис. 2), хорошо видно, что в исследуемых образцах доми-

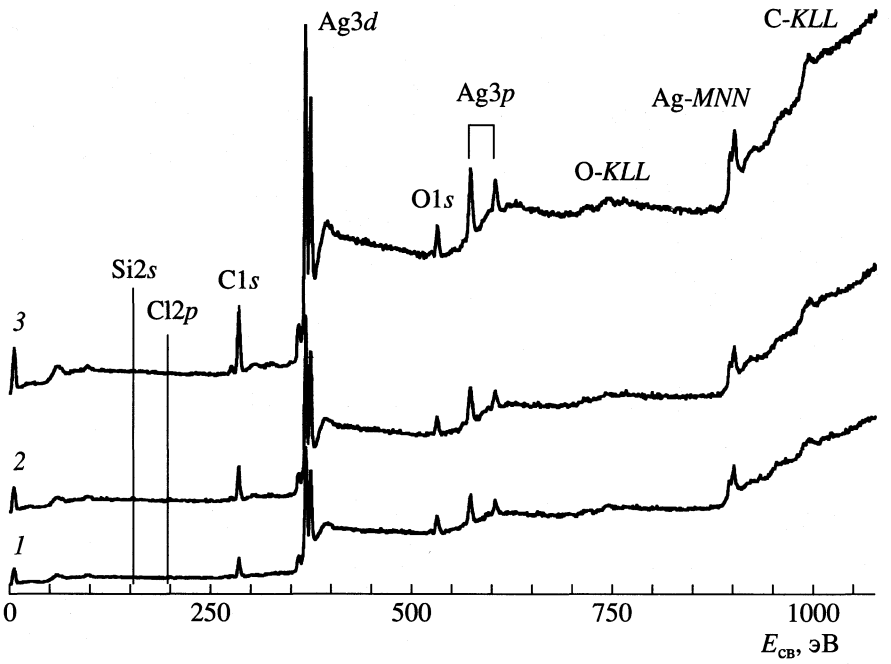


Рис. 2. Обзорные РФЭ-спектры образцов серебра, полученных электроосаждением серебра из расплавов солей хлоридов (*1*), нитратов (*2*) и из раствора (*3*).

нируют примеси углерода и кислорода, поверхностная концентрация которых меняется от образца к образцу (табл. 2). Количество атомов кислорода и углерода в серебряных кристаллах настолько значительно, что вряд ли может быть объяснено поверхностными загрязнениями. Можно отметить присутствие на поверхности малых количеств хлора и кремния. Детальная информация о состоянии атомов Ag, C и O получена путем регистрации методом накопления с высоким разрешением рентгеновских фото- и оже-электронных линий, представленных на рис. 3, 4.

Распределение фотоэлектронов по энергии в O1*s*-спектре достаточно сложное (рис. 3а). Практически для всех образцов обнаруживается линия, соответствующая энергии связи 530.6 эВ, интенсивность которой выше для образца 3, полученного из раствора. Для образца 2, получаемого из расплава хлоридов солей при 400°C, вклад компоненты с такой энергией связи минимален. Последнее обстоятельство может указывать на то, что в процессе электролиза в водном растворе и расплаве нитратов при 200°C серебро способно частично взаимодействовать с электролитом в процессе катодного осаждения с образованием оксида [8]. Состояние с $E_{св}$ = 530.6 эВ, согласно справочным данным [7, 10, 11], может соответствовать карбонату серебра. Против данной "карбонатной" версии свидетельствует отсутствие заметной плотности в области 367.5 эВ в Ag3$d_{5/2}$, а на эту версию может указывать полученный при более тщательном рассмотрении пик в области ~288 эВ в C1*s*-спектре [7, 10, 11] (рис. 4). Таким образом, наличие карбонатов не исключено и требует дальнейшего подтверждения.

Таблица 2. Химический состав поверхности по данным РФЭС

Э/Ag	Серебро		
	хлоридное	водное	нитратное
C/Ag	2.2	2.4	2.3
O/Ag	1.0	0.6	0.7
Si/Ag	0.2	0.2	0.2
Cl/Ag	0.07	<0.01	0.05

Для всех исследованных образцов характерно наличие пика с энергией связи 532.0 эВ, что может быть связано с кислородом гидроксильной группы или молекулярной воды, адсорбированной на поверхности или в приповерхностной области серебра. Это предположение подтверждается тем, что все порошки, независимо от способа получения, подвергались отмывке дистиллированной водой от остатков электролита. В литературе имеют место сообщения о присутствии сильносвязанных OH-групп, локализованных в приповерхностных слоях [12, 13].

Спектры C1*s*, представленные на рис. 3б, содержат линию с энергией связи ~284.4–284.5 эВ, которую можно отнести к элементарному негра-

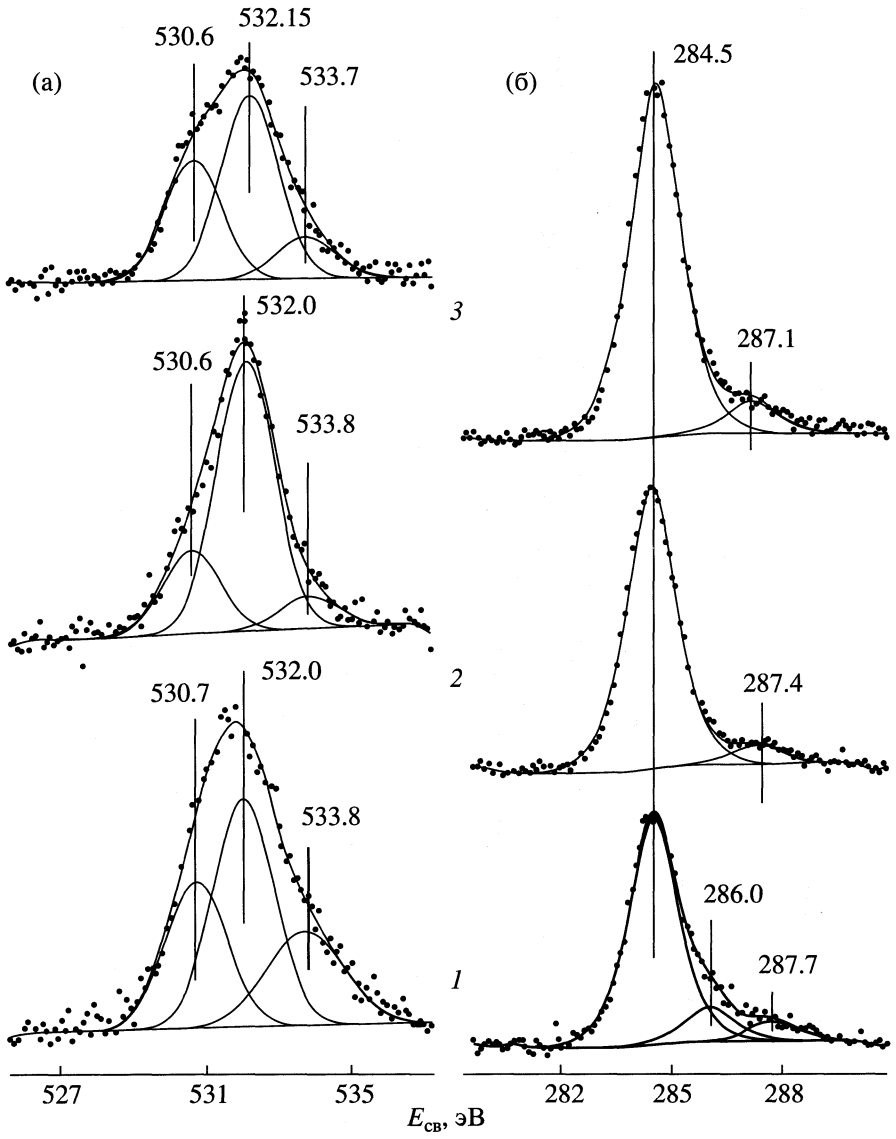


Рис. 3. Спектры O1*s* (а) и C1*s* (б) образцов серебра, полученных электроосаждением серебра из расплавов солей хлоридов (*1*), нитратов (*2*) и из водного раствора $AgNO_3$ (*3*).

фитизированному углероду, так как отсутствует линия shake up-сателлита, появляющаяся при наличии на поверхности графитоподобных структур [10]. Поскольку количество элементарного углерода весьма высоко (табл. 2), то можно предположить, что он локализуется внутри как объемных, так и поверхностных дефектов, стабилизируя их термическую устойчивость. Подобные явления наблюдались при исследовании влияния растворенного атомарного азота на устойчивость дефектной структуры железного катализатора синтеза аммиака. Линия C1*s* с энергией связи 286.0–287.3 эВ, присутствующая во всех спектрах исследуемых образцов, может быть связана с оксиуглеродными структурами, адсорбированными на поверхности серебра [11].

Сопоставление полученных РФЭ-спектров показывает, что наблюдается различная степень экранирования линии Ag3*d* (рис. 2). Для образца 3, полученного электролизом водного раствора, она максимальна и убывает при переходе к хлоридным и нитратным расплавам (кривые *1* и *2* соответственно). Подобные различия могут быть обусловлены как различным экранирующим действием поверхностного кислорода и углерода, так и морфологическими особенностями образцов. Действительно, размеры блоков, из которых состоят элементы структуры исследуемых образцов, как было показано выше методом РЭМ (рис. 1), существенно отличаются. Крупноблочная структура характерна для образца серебра, полученного из водного электролита. Размеры частиц, составляющих образец 2, приготовленный из хлоридно-

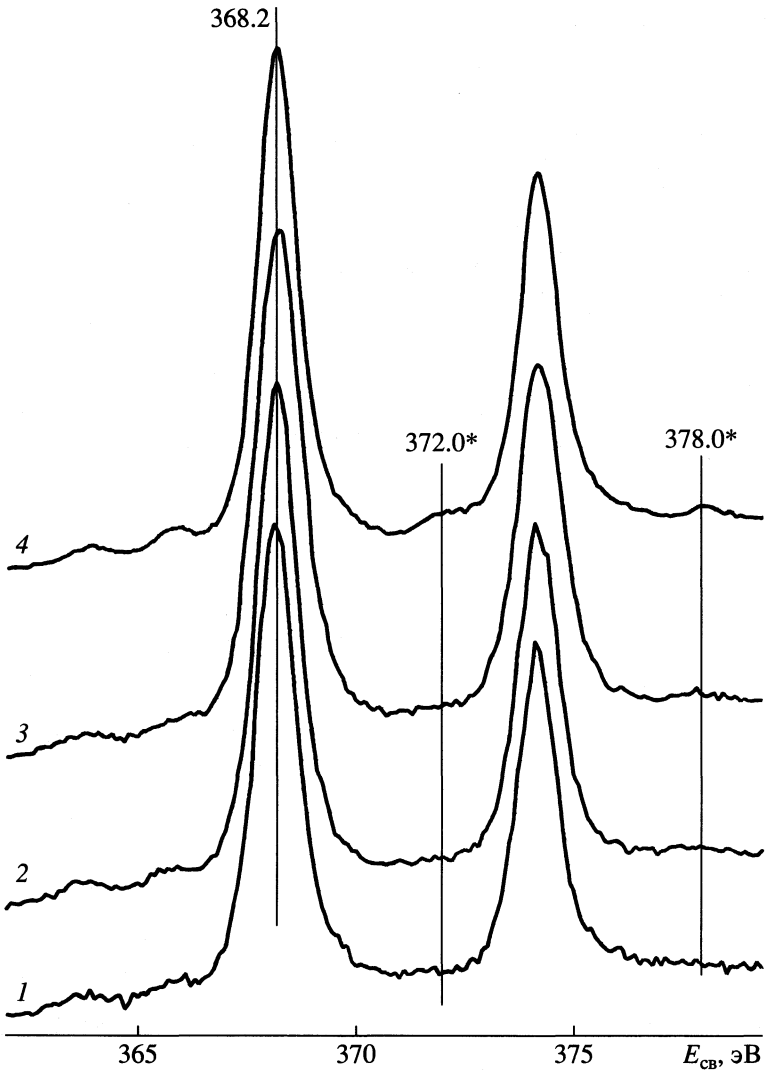


Рис. 4. Спектры Ag3*d* образцов серебра, полученных электроосаждением серебра из расплавов солей хлоридов (*1*), нитратов (*2*) и из водного раствора нитрата серебра (*3*); *4* – спектр Ag3*d*, полученный от чистой поверхности грани (110) монокристалла серебра; 372.0* и 378.0* – плазмонное возбуждение.

го расплава, существенно меньше. Кристаллы, полученные из расплава нитратов солей, имеют еще более мелкие элементы структуры.

На рис. 4 приведено сопоставление Ag3*d*-спектров исследуемых образцов с Ag3*d*-спектром монокристалла (110). Положение основной линии Ag3*d* ($E_{св}$ = 368.2 эВ) во всех случаях отвечает металлическому состоянию серебра. В случае исследуемых порошков спектры показывают высокую степень окисленности поверхности изучаемых систем, так как во всех спектрах (кривые *1–3*) отсутствует линия плазмонного возбуждения с ΔE = 4 эВ ($E_{св}$ ~ 372 и 378 эВ), характерная для металлического состояния поверхности массивного серебра (кривая *4*) [14].

Таблица 3. Каталитические свойства Ag-систем, приготовленных различными способами

Образец	α	*S*	η
1	88.5	63.5	56.2
2	82.1	65.0	53.3
3	87.2	41.5	36.2

Примечание. Условия эксперимента: 40% раствор этиленгликоля в воде, соотношение этиленгликоль/O_2 = 1.0, N_2/O_2 = 10.0; 550°C. Обозначения: α – конверсия этиленгликоля, *S* – селективность по глиоксалю, η – выход глиоксаля, мас. %.

Каталитическая активность

Каталитические свойства полученных осадков серебра изучены в парофазном окислительном дегидрировании этиленгликоля в глиоксаль в проточной установке с высотой каталитического слоя 10 мм [4]. Показатели процесса приведены в табл. 3.

Катализаторы, приготовленные на основе кристаллов серебра, полученных электролизом расплавов солей, характеризуются более высокими значениями активности и селективности в процессе синтеза глиоксаля по сравнению с образцом 3, полученным из раствора. Согласно данным исследования морфологии и химического состава поверхности исходных кристаллов серебра, можно сделать следующие предположения.

1. Высокое содержание кислорода в приповерхностных областях Ag образцов 1, 2 способствует увеличению скорости превращения этиленгликоля в глиоксаль. Ранее при изучении взаимодействия этиленгликоля и кислорода с поверхностью серебра было показано, что превращение этиленгликоля в глиоксаль протекает по двум параллельным маршрутам: дегидрирование и окисление только на кислородсодержащих центрах поверхности серебра [15].

2. Однородное распределение кристаллов серебра, приготовленных электролизом расплавов солей, по размерам улучшает газодинамические свойства полученных катализаторов, интенсифицируя процесс окисления этиленгликоля.

3. Стабильность катализаторов, полученных из расплавов солей, может быть существенно выше вследствие пониженной спекаемости частиц серебра.

Таким образом, с помощью физико-химических методов исследования поверхности (РФЭС и РЭМ) в совокупности с каталитическими измерениями проведено комплексное изучение волокнистого серебра, получаемого электрохимическими методами. Исследование показало, что из расплавов могут быть получены кристаллы серебра, обладающие повышенными каталитическими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брайловский С.М., Темкин О.Н., Трофимова И.М.* // Проблемы кинетики и катализа. 1985. Т. 19. С. 146.
2. *Ивановский Л.Е., Розанов И.Г., Зотин И.В., Храмов А.П.* // Расплавы. 1997. № 2. С. 51.
3. *Баймаков Ю.В., Журин А.И.* Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1977. С. 337.
4. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А. и др.* // Хим. пром-сть. 1997. № 12. С. 21.
5. *Кондратьев Д.В., Брайловский С.М., Темкин О.Н.* Закономерности окисления этиленгликоля в газовой фазе на серебряных катализаторах. М., 1990. 18 с. – Деп. ВИНИТИ № 278ХР91.
6. *Курина Л.Н., Петров Л.А., Галанов С.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 378.
7. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E. et al.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer, 1992.
8. *Ткаленко Д.А.* Электрохимия нитратных расплавов. Киев: Наук. думка, 1983. С. 201.
9. *Van Santen R.A., Kuipers H.P.S.* // Adv. Catal. 1987. V. 35. P. 265.
10. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. Сиха. М.: Мир, 1987. 600 с.
11. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database. Version 2.0. Gaithersburg, MD 20899, 1997.
12. *Bao X., Muhler M., Pettinger B. et al.* // Catal. Lett. 1995. V. 32. P. 171.
13. *Millar G.J., Metson J.B., Bowmaker G.A. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. P. 4149.
14. *Bates C.W. (Jr), Wertheim G.K., Buchanan D.N.E.* // Phys. Letters 72A. 1979. № 2. P. 178.
15. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 521.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1766–1770

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128:541.183:543.422.4

ХАРАКТЕР АДСОРБЦИИ CO_2 И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛОВОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

© 2001 г. С. И. Галанов*, Л. Н. Курина*, А. А. Давыдов, С. С. Новиков***

** Томский государственный университет*

*** Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

Поступила в редакцию 10.08.2000 г.

Исследовано влияние добавок Li, Na, K, Ca на поверхностные и каталитические свойства оловосодержащих систем в реакции окислительной димеризации метана. Методами ИК-спектроскопии диффузного отражения и термопрограммируемой десорбции CO_2 изучены основные свойства поверхности. Предположено, что центрами активации метана являются донорно-акцепторные пары $Me^{n+}O^{2-}$, характеризуемые энергией активации десорбции CO_2, равной 90–130 кДж/моль.

Реакция окислительной димеризации метана (ОДМ) относится к специфической группе процессов окислительного дегидросочетания, протекающих с участием кислорода. В ряде работ предполагается [1, 2], что основный (нуклеофильный) кислород поверхности оксидных катализаторов участвует в первичной активации парафинов по связи C–H. В связи с этим для подбора эффективного катализатора ОДМ важно изучить влияние промоторов на состояние кислорода поверхности оксидных систем.

Предложено несколько молекул-зондов для установления наличия основных центров на поверхности гетерогенных катализаторов, среди них наиболее распространенными являются хлороформ, CO_2, уксусная кислота [3, 4]. Наиболее широко применяется метод титрования основных центров молекулами CO_2 [4–7]. Совместное использование данных ИК-спектроскопии диффузного отражения, полученных при различных температурах, с термодесорбционными по адсорбции CO_2, позволяет рассчитать силу основных центров (по энергии активации десорбции – $E_{дес}$), а по количеству десорбированного CO_2 – концентрацию карбонатных структур, образуемых адсорбатом с основным кислородом поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали катализаторы на основе диоксида олова, промотированные щелочными или щелочно-земельным металлами. Промоторы вводили в виде гидроксидов в водную суспензию α-$Sn(OH)_4$, в дальнейшем образцы просушивали при 150°C в течение 6 ч, фракционировали (для экспериментов использовали образцы зернением 0.25–0.5 мм) и прокаливали при 850°C в течение 10 ч.

Адсорбцию CO_2 изучали методом ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете на спектрометре IR-75 (Karl Zeiss) по методике [8] в кювете, позволяющей проводить компенсацию газовой фазы, нагрев, ваккумирование, адсорбцию газов и съемку спектров без контакта с воздухом. ИК-спектры снимали после вакуумирования кюветы при разных температурах (25, 150, 200, 300°C), что позволяло определять температурную устойчивость образующихся карбонатных комплексов. Соотнесение полос поглощения (п.п.) проводили согласно [4, 9].

Для изучения катализа и термопрограммированной десорбции (ТПД) CO_2 использовали комбинированную установку, позволяющую проводить оба процесса в одном реакторе без контакта образцов с атмосферой. Регистрацию спектров ТПД проводили при скорости нагрева 12.5 K/мин в токе гелия. Поверхность образца тренировали в токе гелия при 800°C в течение 2 ч, адсорбцию CO_2 проводили введением дозированных количеств газа в поток гелия, проходящий через слой катализатора, температура адсорбции 25°C. Расчет энергии активации десорбции проводили по методу [10]. Каталитические свойства контактов исследовали в проточном режиме с неподвижным слоем катализатора. Анализ продуктов – хроматографический, активность катализаторов определяли при степени превращения метана $\alpha < 0.1$. Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре "Дрон-3М" с CuK_α-излучением, величину удельной поверхности измеряли хроматографически по низкотемпературной адсорбции аргона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение в α-$Sn(OH)_4$ гидроксидов щелочных металлов приводит к образованию *мета-* и

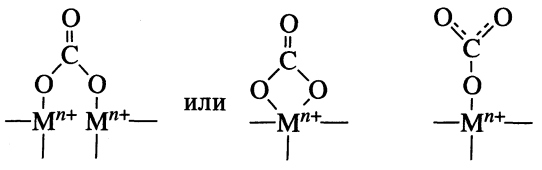
Характеристика карбонатных комплексов I–IV, образующихся при адсорбции CO_2, и концентрация карбонатных структур на поверхности (c, молек./м^2); скорости общего превращения метана и образования C_2-углеводородов (W_{CH_4} и W_{C_2}, молек./(м^2 с)), 720°C, $\tau = 0.1$ с

Катализатор	Фазовый состав	$s_{уд}$, м^2/г	ν, см$^{-1}$	Комплекс	t_{max}, °C	$E_{дес}$, кДж/моль	$c \times 10^{-16}$	$W_{CH_4} \times 10^{-17}$	$W_{C_2} \times 10^{-17}$
SnO_2	SnO_2	31.0	1500 $\nu_{as}(COO^-)$	II	290	88.9 ± 9	0.22 ± 0.05	0.03 ± 0.01	0.003 ± 0.001
			1610 ν(C=O)	I					
			1720 ν(C=O)	IV	120	44 ± 3	9.3 ± 0.09		
Li_2O/SnO_2	Li_4SnO_4	3.5	1450 $\nu_{as}(CO_3^{2-})$	III	145	94 ± 9	137 ± 14	3.9 ± 0.4	2.4 ± 0.3
	Li_2SnO_3		1500 $\nu_{as}(COO^-)$	II	300	145 ± 12	11.4 ± 0.9		
	SnO_2		1600 ν(C=O)	I	215	129 ± 10	52 ± 5		
			1645 ν(C=O)	I	375	224 ± 15	5.4 ± 0.5		
			1690 ν(C=O)	IV	105	59 ± 4	3.6 ± 0.4		
Na_2O/SnO_2	Na_2SnO_3	4.7	1500 $\nu_{as}(COO^-)$	II	315	155 ± 12	5.6 ± 0.5	2.1 ± 0.3	0.8 ± 0.2
	SnO_2		1600 ν(C=O)	I	205	108 ± 9	89 ± 8		
K_2O/SnO_2	K_2SnO_3	9.6	1500 $\nu_{as}(COO^-)$	II	320	203 ± 14	5.2 ± 0.5	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1
	SnO_2		1610 ν(C=O)	I	210	150 ± 11	20 ± 2		
			1650 ν(C=O)	I	175	110 ± 9	13 ± 1		
CaO/SnO_2	Ca_2SnO_4	5.1	1480 $\nu_{as}(COO^-)$	II	315	156 ± 12	6.1 ± 0.6	3.0 ± 0.3	1.7 ± 0.2
	$CaSnO_3$		1615 ν(C=O)	I	150	93 ± 9	86 ± 8		
	SnO_2		1650 ν(C=O)	I	205	120 ± 10	67 ± 7		

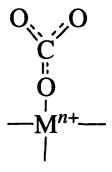
орто-станнатов металлов, распределенных в матрице диоксида олова. При внесении гидроксидов K и Na в гидроксид олова наблюдается образование *мета*-станнатов щелочных металлов, добавление гидроксидов Li и Ca ведет к образованию наряду с *мета*-станнатами и *орто*-станнатов (таблица), очевидно, благодаря совокупности свойств элементов: малого ионного радиуса (Li), большего координационного числа (Ca) и меньшей растворимости гидроксидов кальция и лития. Это может приводить к локальному (по отношению ко всему объему α-$Sn(OH)_4$) накоплению избытка кальция или лития с последующим формированием фаз Li_4SnO_4 или Ca_2SnO_4. Как видно из таблицы, промотирование малоактивного в реакции окислительной димеризации диоксида олова катионами металлов основной природы приводит к образованию многофазных систем, усилению основных свойств поверхности и росту каталитической активности. Фазовый состав образцов оказывает влияние на свойства поверхности и каталитическую активность. Так, системы, состоящие из SnO_2 и *мета*-станната имеют меньшую концентрацию основных центров поверхности, определенных по десорбции CO_2, и проявляют меньшую каталитическую активность по сравнению с системами Li_2O/SnO_2 и CaO/SnO_2, содержащими *мета*- и *орто*-станнаты (таблица).

Согласно ИК- и ТПД-спектрам CO_2, поверхность диоксида олова содержит преимущественно слабоосновные группы –OH, образующие при адсорбции CO_2 бикарбонатные структуры (п.п. 1730 см$^{-1}$), и нуклеофильный кислород, образующий бидентантные комплексы (п.п. 1610 см$^{-1}$), которые при последующем прогреве переходят в монодентантные карбонаты (п.п. 1500 см$^{-1}$), с энергией активации десорбции 88 кДж/моль (рис. 1, таблица). Промотирование SnO_2 основными оксидами приводит к химическому взаимодействию с образованием многофазных систем и уменьшению удельной поверхности образцов (таблица). Одновременно наблюдается снижение концентрации слабоосновных групп –OH, дающих при адсорбции CO_2 бикарбонатные структуры, и увеличение концентрации основного кислорода, образующего би- и монодентатные поверхностные карбонаты (рис. 1). Образующиеся карбонатные комплексы (тип и структура) приведены ниже:

Бидентатные (I) Монодентатный (II)



Симметричный (III) Бикарбонат (IV)



$M^{n+}(HCO_3)_n$

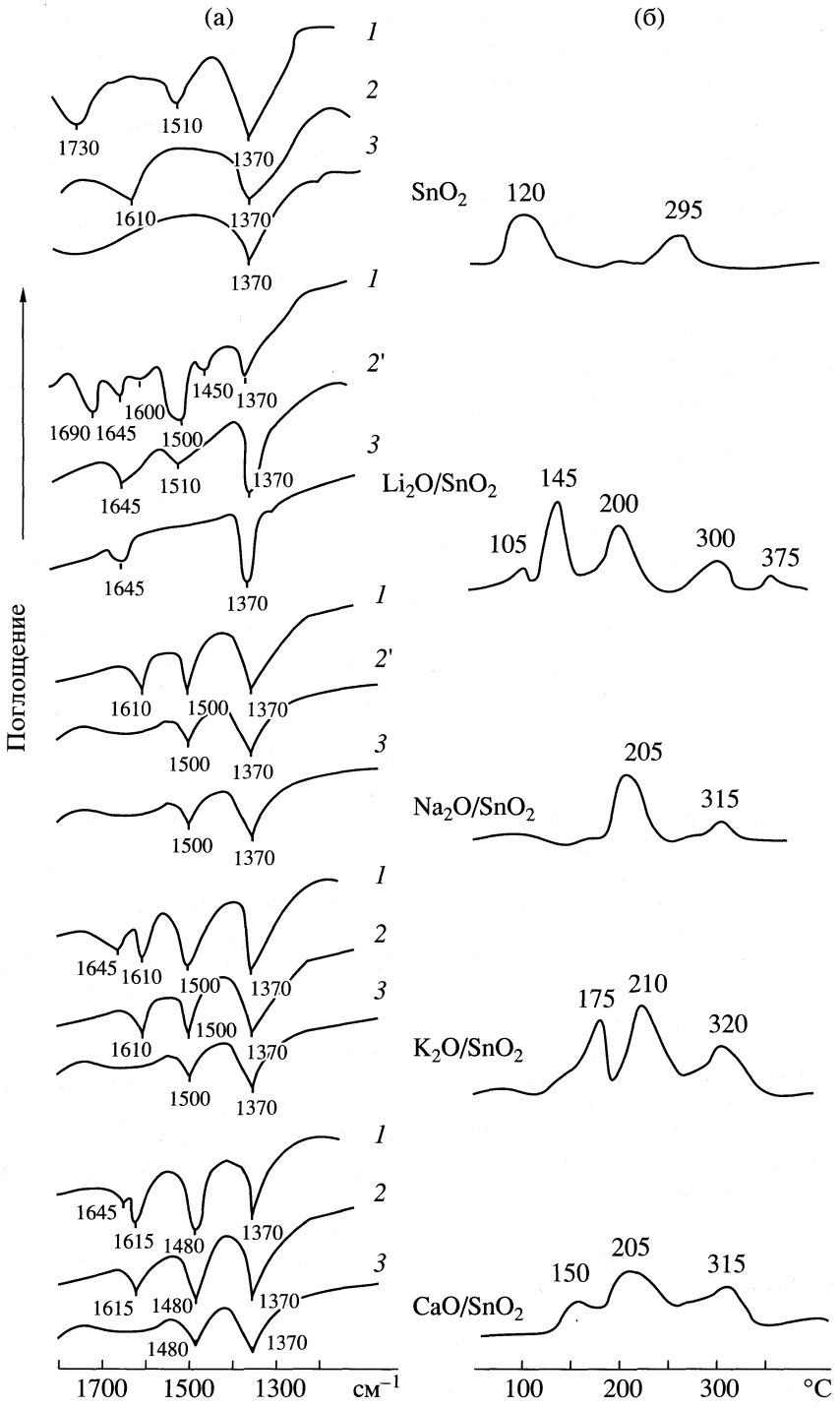


Рис. 1. ИК- (а) и ТПД- (б) спектры CO_2, адсорбированного при 25°C на поверхности катализаторов на основе SnO_2; температура вакуумирования кюветы: *1* – 25, *2* – 150, *2'* – 200, *3* – 300°C.

На поверхности Li_2O/SnO_2 при адсорбции–десорбциии CO_2 обнаружены основные центры пяти типов, с участием которых образуются различные карбонатные и бикабонатные структуры (рис. 1, таблица). ИК- и ТПД-спектры CO_2, адсорбированного на оксиде олова и допированного ионами K^+ или Ca^{2+}, имеют менее сложный контур (рис. 1), что свидетельствует о большей однородности основных центров поверхности. При этом происходит увеличение не столько концентрации, сколько силы основных центров с соответствующим ростом энергии активации десорбции CO_2 (таблица). На катализаторе, промотированном натрием, обнаружены при адсорбции CO_2 два

типа центров: бидентатные ($\nu = 1610$ см$^{-1}$) и монодентатные карбонаты ($\nu = 1500$ см$^{-1}$), энергии активации десорбции комплексов представлены в таблице.

Известны различные подходы к оценке силы основных центров при использовании CO_2 в качестве зонда: по спектральным характеристикам ($\Delta\nu$) расщепления п.п. образующихся монодентатных комплексов [2, 4], по теплотам адсорбции [5], по температурам адсорбции–десорбции [6]. Нами принята за критерий силы основных центров энергия активации десорбции CO_2. Во всех случаях взаимодействие CO_2 осуществляется с парным центром $M^{n+}O^{2-}$ (таблица), соответственно тип образующегося карбоната и энергия образования – разложения зависят от энергии взаимодействия CO_2 как с катионом M^{n+}, так и с анионом O^{2-}. При использовании CO_2 в качестве молекулы-зонда под основным центром правильнее было бы подразумевать донорно-акцепторную пару $M^{n+}O^{2-}$, а не основный кислород.

При изучении адсорбции CO_2 на поверхности оксидов щелочно-земельных и редкоземельных металлов в [4] принято, что в образовании монодентатных комплексов участвует наиболее основный кислород поверхности, и их сила характеризуется по уменьшению $\Delta\nu$ образовавшихся карбонатов. Из таблицы видно, что образующиеся монодентатные комплексы характеризуются наибольшими значениями температуры и энергии активации десорбции. Сила образующихся монодентатных структур, характеризуемая энергией активации десорбции CO_2, зависит от основности вводимого катиона. Так, по энергии активации десорбции монодентатных карбонатов исследованные катализаторы можно расположить в следующий ряд по возрастанию силы основных центров (энергии взаимодействия CO_2 – пара $Me^{n+}O^{2-}$):

$$SnO_2 < Li_2O/SnO_2 < Na_2O/SnO_2 <$$
$$< CaO/SnO_2 < K_2O/SnO_2.$$

По увеличению концентрации образующихся монодентатных карбонатов катализаторы располагаются в другой последовательности:

$$SnO_2 < K_2O/SnO_2 < Na_2O/SnO_2 <$$
$$< CaO/SnO_2 < Li_2O/SnO_2.$$

Сопоставляя каталитические свойства образцов с их основными характеристиками, можно отметить, что скорости общего превращения метана и образования C_2-углеводородов зависят от силы основных центров. Наблюдается определенная корреляция между концентрацией сильноосновного кислорода поверхности и скоростями превращения метана и образования C_2-углеводородов (таблица). В работе [5] отмечено, что активность катализаторов ОДМ не коррелирует с концентрацией сильноосновных центров, определенной из теплот адсорбции CO_2. В [2] сопоставлена активность катализаторов ОДМ с концентрацией и силой образующихся на поверхности оксидов монодентатных комплексов, установлена взаимосвязь между конверсией метана, выходом C_2-углеводородов и концентрацией образующихся карбонатов. Аналогичный факт находит отражение в исследованиях [6], где также сопоставлены каталитические свойства катализаторов ОДМ с концентрацией основных центров поверхности (сила центров определялась по интервалам температур десорбции).

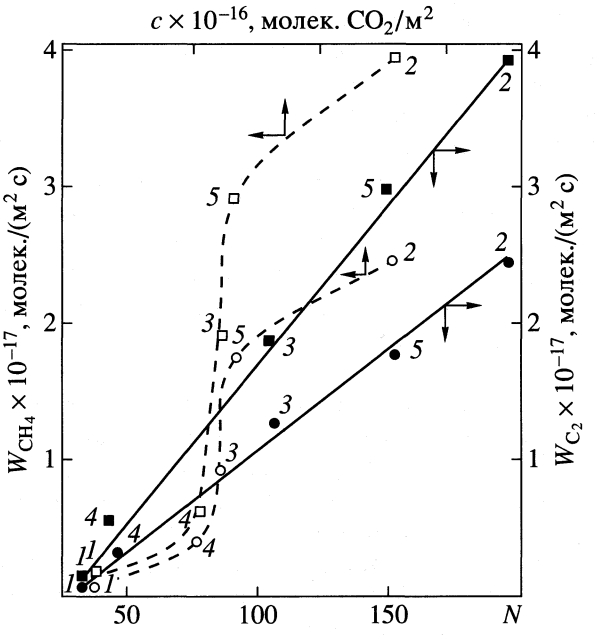


Рис. 2. Влияние концентрации основных центров различной силы на скорость окислительной димеризации метана на катализаторах: SnO_2 (*1*) и SnO_2, промотированном Li_2O (*2*), Na_2O (*3*), K_2O (*4*) и CaO (*5*); N – концентрации основных центров, охарактеризованных $E_{дес}$ (CO_2) = 90–130 кДж/моль; c – концентрация монодентатных карбонатов.

В рассматриваемом случае при сопоставлении каталитических характеристик с концентрацией монодентатных карбонатов (таблица, рис. 2) видно, что небольшое увеличение концентрации сильноосновных центров приводит к значительному росту скоростей общего превращения метана и образования C_2-углеводородов. Это может быть объяснено различной силой донорно-акцепторных пар $Me^{n+}O^{2-}$, образующих монодентатные карбонаты. Так, энергия активации десорбции монодентатных комплексов изменяется от 88 кДж/моль для SnO_2 до 203 кДж/моль для K_2O/SnO_2. Из рис. 2 видно, что между концентрацией среднеосновных центров на поверхности катализаторов и скоростями превращения метана, образования C_2-углеводородов, наблюдается линейная зависимость. В то же время в изменении этих величин от кон-

центрации монодентатных поверхностных карбонатов наблюдается скачкообразный рост. Аналогичное изменение степени превращения метана и выхода C_2-углеводородов от концентрации монодентатных комплексов наблюдалось в [2]. Как отмечено в [1], повышенная концентрация сильноосновных центров может приводить к замедлению скорости димеризации метана, что связано с затруднением дегидратации указанных центров. В связи с этим мы считаем, что для селективной активации метана необходима донорно-акцепторная пара металл–кислород, охарактеризованная энергией активации десорбции CO_2 в интервале 90–130 кДж/моль. В этот интервал энергий активации десорбции попадают как моно-, так и бидентатные комплексы, а также симметричный карбонат для литиевой системы (таблица). Аналогичное предположение об участии основных центров средней силы в селективном образовании C_2-углеводородов сделано в [7].

Таким образом, на основании данных, полученных при изучении адсорбции CO_2, показано, что введение в матрицу диоксида олова основного оксида приводит к увеличению числа донорно-акцепторных пар $Me^{n+}O^{2-}$, различающихся по координации и энергетике, по сравнению с непромотированным SnO_2. Участие центров $Me^{n+}O^{2-}$ в первичной активации метана соответствует как гомолитической, так и гетеролитической концепции. Авторы [11] предполагают образование поверхностных пероксидных структур O_2^{2-} при высокотемпературной адсорбции кислорода на оксидах основного типа по схеме:

$$2O^{2-}(\text{пов.}) + O_2(\text{адс.}) \longrightarrow 2O_2^{2-}(\text{пов.}), \qquad (1)$$

которые, как считают авторы [12], взаимодействуют с метаном с образованием поверхностных OH-групп и радикалов $^{\cdot}CH_3$ с их последующей димеризацией в C_2-углеводороды. Но реакция образования пероксидов – экзотермическая [11], следовательно, с ростом температуры концентрация O_2^{2-} (пов.) должна снижаться, тогда как для реакции ОДМ конверсия метана увеличивается с ростом температуры [1, 12].

Более вероятно участие донорно-акцепторных пар $Me^{n+}O^{2-}$ в первичной активации по схеме, предложенной в [1, 13]

$$\begin{matrix} H_3C{-}H \\ Me^{n+}O^{2-} \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} H_3C^{-} \\ Me^{n+} \end{matrix}\left[\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\right]^{-} \longrightarrow \begin{matrix} H_3C^{\cdot} \\ Me^{(n-1)+} \end{matrix}\left[\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\right]^{-} \qquad (2)$$

с гетеролитическим разрывом связи C–H и образованием метиланиона, стабилизированного на катионе металла. При переносе электрона с метиланиона к катализатору образуется метильный радикал, способный образовывать этан на поверхности или в газовой фазе. Если предположить гетеролитический механизм активации метана, то можно отметить, что существует определенный оптимум энергетического состояния пары $Me^{n+}O^{2-}$, наиболее эффективно участвующей в активации метана и, если принять за критерий энергию активации десорбции CO_2, то он характеризуется интервалом 90–130 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мамедов Э.А., Соколовский В.Д.* Окислительная дигидродимеризация углеводородов. Н.: Наука, 1992. С. 184.
2. *Davydov A.A., Shepotko M.L., Budneva A.A.* // Catal. Today. 1995. V. 24. № 3. P. 225.
3. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. С. 183.
4. *Давыдов А.А., Шепотько М.Л., Буднева А.А.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 2. С. 299.
5. *Синёв М.Ю., Филкова Д.Г., Бычков В.Ю. и др.* // Там же. 1991. Т. 32. № 1. С. 157.
6. *Choudhary V. R. et al.* // Proc. 4th Indo-Soviet Seminar on Cataysis. Madras, 1990. P. 441.
7. *Qiaofeng H., Xiaoming L., Chen Y.* // J. Mol. Catal.1993. V. 7. № 1. P. 67.
8. *Боровков В.Ю., Кустов Л.М., Казанский В.Б.* Оптические спектры в адсорбции и катализе / Под ред. Д.В. Сокольского. Алма-Ата: Наука, 1984. С. 99.
9. *Little L.H.* Infrared Speotra of Adsorbed Species. L.; N.Y.: Acad. Press, 1966. P. 623.
10. *Курзина И.А., Поддубный В.В., Галанов С.И., Галанов А.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 1. С. 126.
11. *Топчиева К.В., Логинов А.Ю.* // Катализ / Под ред. О.А. Петрия и В.В. Лунина. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 65.
12. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. С. 360.
13. *Висловский В.П., Байдикова И.В., Мамедов Э.А., Ризаев Р.Г.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 2. С. 276.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1771–1774

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ СОСТАВА Y–Ba–Cu–O И Bi–Sr–Ca–Cu–O В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ МЕТАНОЛА

© 2001 г. Л. Г. Ахалбедашвили, М. Г. Алапишвили, И. П. Давитулиани, Н. П. Кекелидзе, Д. Г. Петвиашвили, Ц. Г. Саришвили

Тбилисский государственный университет им. Джавахишвили

Поступила в редакцию 02.11.2000 г.

Микропроточным методом изучена каталитическая активность ВТСП на основе Y (Y123) и Bi (Bi2212) в конверсии метанола до CH_2O. Изменение состояния ВТСП-материалов в результате реакции прослежено методами РФА и ЭПР. Установлено, что Y123 значительно более активен в полном и парциальном окислении метанола, чем Bi2212, но ни на одном из них не протекает дегидратация спирта. Высказано предположение, что адсорбированные молекулы окисляемого спирта реагируют со сверхстехиометрическим кислородом решетки, в результате чего образуются продукты полного и парциального окисления (CH_2O, CO_2 и CO) и кислородная вакансия, которая затем заполняется кислородом из газовой фазы.

С момента открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) смешанные оксиды на основе лантана, иттрия, висмута, таллия и ртути привлекают внимание в качестве ВТСП-материалов, и интенсивно исследуются их кристаллическая структура, фазовые переходы, электрические и магнитные свойства, стойкость к деградации, механическая прочность и т.д. [1–4].

Согласно немногочисленным литературным данным, немалое значение для исследования стабильности этих материалов и механизма деградации имеет изучение взаимодействия их с "малыми" молекулами, такими, как CO, CO_2, NO и др. [5, 6]. Кроме вышеуказанных, ВТСП-системы исследованы также в реакциях *орто–пара*-конверсии водорода, полного окисления углеводородов и ароматических соединений [7–9]. Особенный интерес вызывает роль и состояние основного элемента ВТСП – меди, так как медьсодержащие материалы активно используются в качестве катализаторов целого ряда технологически важных гетерогенно-каталитических процессов, в особенности реакций окисления и окислительного дегидрирования. Более того, изучение ВТСП в окислительных каталитических реакциях связано с подвижностью кислорода в классических сверхпроводниках и может дать дополнительную информацию о природе, структурных особенностях и активных центрах сверхпроводящей керамики.

С этой целью нами была исследована каталитическая активность керамик состава Y–Ba–Cu–O (Y123) и Bi–Sr–Ca–Cu–O (Bi2212) в окислительном дегидрировании метилового спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы были синтезированы традиционным керамическим способом с использованием соответствующих оксидов. По данным рентгенофазового анализа (РФА) полученные образцы Y123 ($Y_1Ba_{1.8}Cu_{2.83}O_{6.6}$) многофазны и содержат кроме основной сверхпроводящей фазы (около 80%, решетка ромбическая) примесные фазы CuO (7), $BaCuO_2$ (5) и $Y_1Ba_2CuO_5$ (10%). В Bi2212 ($Bi_2Sr_{2.2}Ca_{2.1}Cu_{3.4}O_{9.55}$) наблюдалось содержание фаз 2201 (12), 2223 (8), некоторое количество купрата кальция (6) и CuO (11); 2212 (63%). Измерения критической температуры Y123 и Bi2212 (94.6 и 84 K соответственно) и ширины перехода (2.8, 3.2 соответственно) проводились четырехзондовым методом. Для получения более полной информации о состоянии керамик после каталитической реакции исследовались изменения в спектрах низкополевого сигнала ЭПР и ионов Cu^{2+} путем сравнения формы и интенсивности сигналов до и после реакции.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре "TSN-254" фирмы "Thomson", работающем на частоте 9.25 МГц с частотой модуляции 6 КГц при 298 K.

Каталитическая активность образцов в окислительном дегидрировании метанола исследовалась микропроточным методом в следующих условиях: температура варьировалась с 473 до 773 K, размер зерен катализатора 0.5–0.25 мм, концентрация метанола в спирто-воздушной смеси 4 об. % при скорости потока в пределах 20–150 мл $г^{-1}$ $мин^{-1}$.

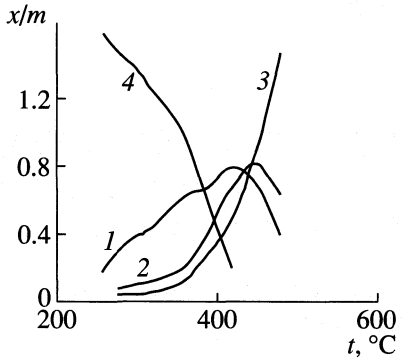


Рис. 1. Соотношение продуктов конверсии метанола на Y123: *1* – CH_2O; *2* – CO; *3* – CO_2; *4* – непрореагировавший CH_3OH; *x* – степень конверсии продукта; *m* – навеска катализатора.

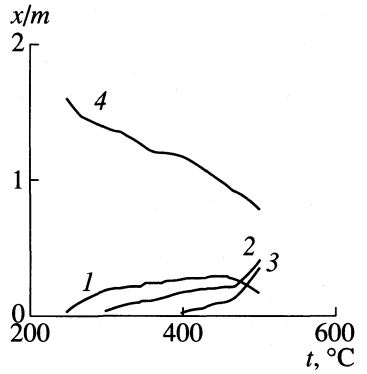


Рис. 2. Соотношение продуктов превращения CH_3OH на Bi2212 (обозначения см. рис. 1).

Состав исходной смеси и продуктов реакции анализировался хроматографически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными продуктами реакции были: формальдегид CH_2O, CO_2 и CO. Ни диметилового эфира (ДМЭ), ни водорода в условиях реакции обнаружено не было. Количество образовавшегося CH_2O на Y123 увеличивалось с 4 до 18% при 703 K с селективностью 62%. При 723 K соотношение продуктов менялось: конверсия до CH_2O и CO медленно уменьшалась, но резко росла кривая образования CO_2 (рис. 1), т.е. образующиеся CH_2O и CO выше 723 K окислялись до CO_2.

Так как общая степень конверсии метанола при 673–693 K достигала 100%, а количества образующихся CH_2O и CO оставались постоянными, мы предположили, что исходный CH_3OH с 673 K также подвергался глубокому окислению до CO_2. Селективность в отношении глубокого окисления метанола менялась в пределах от 10% при 623 K до 78% при 773 K. Следовательно, конверсия метанола на Y123 протекает по параллельно-последовательным реакциям:

$$CH_3OH \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow CH_2O \longrightarrow CO_2 \\ \longrightarrow CO \longrightarrow CO_2 \\ \longrightarrow CO_2. \end{cases}$$

Каталитическая активность Bi2212 в окислительном дегидрировании и полном окислении значительно ниже, чем активность Y123 (рис. 2). Во всем изученном интервале температур общая конверсия спирта на Bi2212 не превышает 40%, максимальная конверсия до CH_2O и CO в области 673–723 K достигает 8–9%, причем до 743 K наблюдается параллельный ход кривых CH_2O и CO. Первые следы CO_2 обнаруживаются лишь при 673 K, график образования которого также имеет параллельный им ход. Следовательно превращение спирта на Bi2212 до 773 K протекает по трем параллельным схемам:

$$CH_3OH \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow CH_2O \\ \longrightarrow CO \\ \longrightarrow CO_2. \end{cases}$$

Согласно [10] в кристаллической структуре $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ на элементарную ячейку приходится в два раза больше слоев CuO–CuO_2, чем в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$. Можно предположить, что такое различие в активности и механизме конверсии спирта может быть вызвано структурными особенностями Y123 и Bi2212 (различным числом медно-оксидных плоскостей на элементарную ячейку, т.е. различным числом активных центров). Сверхпроводимость в образцах исчезает в результате конверсии метанола также, как и при всех ранее изученных каталитических реакциях [5–8], но присутствие фаз $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ обнаружено РФ-анализом. Очевидно исчезновение сверхпроводимости связано с нарушением стехиометрии кислорода в процессе реакции.

Особо следует отметить, что в отличие от неоксидных медьсодержащих систем, на ВТСП не происходит дегидратация метанола в ДМЭ, протекающая, как правило, по кислотно-основному механизму. Подобные кислотные центры дегидратации имеются, к примеру, в цеолитах – это силанольные группы и трехкоординированные атомы алюминия [11], так называемые декатионированные участки. Введение катионов многозарядных переходных металлов (ПМ) в цеолитную матрицу способствует увеличению числа декатионированных участков, но сами катионы ПМ, находящиеся в изолированном состоянии или в виде связанных кислородными мостиками

катионных ассоциатов, промотируют процессы полного и парциального окисления [12, 13].

Полученные нами данные каталитических опытов конверсии метанола на ВТСП-материалах также свидетельствуют о том, что катионы ПМ, особенно Cu^{2+}, являются окислительными, но не дегидратирующими активными центрами, а решетка ВТСП играет роль матрицы для ассоциатов меди. Так как сверхстехиометрический лабильный кислород выступает в роли мостичного атомарного кислорода, меняющего координацию меди от тетраэдрической до октаэдрической, возможно, этот "слабосвязанный" кислород участвует в окислительном процессе, и по мере расходования происходит его пополнение из газовой фазы.

Для подтверждения участия сверхстехиометрического кислорода решетки в реакции конверсия метилового спирта была проведена в атмосфере аргона. В первые 5–10 мин фиксировался практически такой же выход CO и CO_2, как и при подаче спирто-воздушной смеси, который затем резко понижался. Через 30 мин опыта в продуктах реакции можно было обнаружить CH_2O (заниженное содержание, в случае Y123 конверсия в CH_2O не превышала 10%) и водород. Таким образом, при температуре выше 673 K "слабосвязанный" кислород керамики участвует в каталитической конверсии спирта до CH_2O, CO и CO_2, по мере расходования которого прекращаются процессы парциального и полного окисления, и происходит незначительное дегидрирование спирта до CH_2O и H_2.

С целью изучения фазовых изменений и состояния меди после реакции были сняты спектры ЭПР. Известно, что ВСТП-материалы имеют естественные зонды в виде низкополевого сигнала и иона Cu^{2+} [14], и в спектрах ЭПР синтезированных нами образцов Y123 во всем диапазоне наблюдался сигнал ионов меди Cu^{2+} вблизи 3300 Гс (рис. 3), приписываемый примесной несверхпроводящей фазе Y_2BaCuO_5 [15]. Интенсивность низкополевого сигнала ($I_{нпс}$) образцов Y123, отработанных в конверсии спирта в течение 3 ч в области 473–723 K, уменьшалась. С повышением температуры реакции до 773 K в течение того же времени начиналось уменьшение $I_{нпс}$ для Bi2212, но интенсивность сигнала от Cu^{2+} оставалась неизменной.

Падение интенсивности носит необратимый характер при повышении температуры отжига вплоть до 573 K, но обработка Y123 при 1023 K приводит к полному восстановлению $I_{нпс}$. Падение $I_{нпс}$ сопровождается возрастанием интенсивности сигнала Cu^{2+}, т.е. ростом концентрации парамагнитных ионов Cu^{2+}, который связан с фазовыми переходами, в частности, с возникновением необратимой фазы Y_2BaCuO_5. Термообработка при 773 K в среде кислорода вызывает падение $I_{Cu^{2+}}$

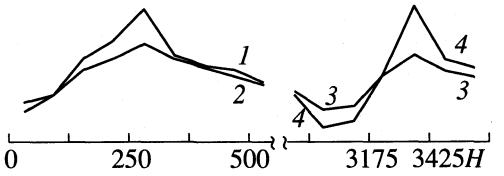


Рис. 3. Спектры ЭПР Y123 (*1*, *2* – $I_{нпс}$; *3*, *4* – $I_{Cu^{2+}}$) до (*1*, *3*) и после (*2*, *4*) реакции.

почти до исходного значения. Таким образом, в процессе каталитического превращения необратимого разрушения СП-фазы не происходит.

Согласно [16] исчезновение $I_{нпс}$ связано с удалением "слабосвязанного" кислорода, наличие которого обусловливает СП-свойства керамики. Возрастание $I_{Cu^{2+}}$ с повышением температуры реакции (выше 573 K), по всей видимости, связано с участием в реакции кислорода решетки. Удаление кислорода под влиянием как CH_3OH, так и образующихся CH_2O и CO вызывает переход орторомбической фазы СП в тетрагональную, не обладающую сверхпроводимостью.

Высокотемпературные сверхпроводники на основе иттрия и висмута подобно другим медноокисдным катализаторам активно ведут реакции парциального и полного окисления спиртов C_1–C_6 с образованием соответствующих альдегидов, CO и CO_2 [15], что вполне согласуется с данными [17]. Различная каталитическая активность образцов Y123 и Bi2212 обусловлена их структурными особенностями, в частности, различным числом окислительных центров, т.е. ионов Cu^{2+} на элементарную ячейку, их координационным окружением и доступностью для реагирующих молекул. При этом адсорбированные молекулы окисляемого спирта реагируют со "слабосвязанным" кислородом, достраивающим координацию меди до октаэдрической, с образованием продуктов полного и парциального окисления и кислородной вакансии, которая заполняется кислородом из газовой фазы при последующем окислении катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guillaumet M., Alenspach P. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 7963.
2. *Еремина Е.А., Олейников Н.Н., Нефедов В.И., Соколов А.И.* // Журн. Всесоюз. хим. об. им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 1. С. 528.
3. *Kaldis E.* Lattice instabilities, structural anomalies and phase transitions in $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ phases in High-Tc Superconductivity. 1996 // Nato Asi Series. 1997. V. 343. P. 411.
4. *Edwards P., Peacock G.B., Hodges J.B. et al.* // Ibid. In High-Tc. 1997. V. 343. P. 135.

5. *Боболев А.В., Выдрин С.Н.* // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1990. С. 96.
6. *Nizuna N., Yamato, Misono M.* // J. Chem. Soc. Chem. Com. 1988. P. 887.
7. *Hansen S., Otamari J., Bavin J.O., Andersson A.* // Nature. 1988. V. 334. P. 143.
8. *Klissurski D.* // J. Matter. Sci. Letters. 1989. V. 8. № 8. P. 147.
9. *Гарбузин В.С., Гульянц В.В., Базленкин Д.Е.* // СФХТ. 1998. Т. 2. № 12. С. 5.
10. *Антонов Е.А., Лыкова Л.И., Ковба Л.М.* // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 1. С. 458.
11. *Kiricsi J., Förster H., Tasi G., Nagy J.B.* // Chem. Rev. 1999. P. 2085.
12. *Грязнова З.В., Ахалбедашвили Л.Г.* // Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 1. С. 101.
13. *Грязнова З.В., Нефедова А.Р., Ахалбедашвили Л.Г.* // Катализ. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 247.
14. *Минин В.В., Нефедов В.И.* // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 2. С. 405.
15. *Yu I.T., Hwong J.G., Ysai C.C., Lii K.H.* // Solid State Commun. 1989. V. 77. № 2. P. 683.
16. *Мержанов А.Г., Баранов Ю.Н., Боровинская И.П. и др.* // СФХТ. 1990. Т. 3. № 6. С. 1111.
17. *Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я.* Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1775–1781

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.539.1:541

КОЛЕБАНИЯ БОЛЬШОЙ АМПЛИТУДЫ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ

© 2001 г. Л. А. Грибов

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

Поступила в редакцию 16.11.2000 г.

Изложенный ранее метод определения механизмов химических мономолекулярных и бимолекулярных реакций с помощью исследования форм нормальных колебаний и их анимационных изображений применен для анализа и объяснения особенностей некоторых изомер-изомерных и более сложных превращений.

В [1, 2] были изложены базисные положения новой теории химических превращений, построенной как дальнейшее развитие теории спектров сложных систем. На базе этой теории в [3, 4] были сформулированы некоторые общие правила, пользуясь которыми можно определять наиболее вероятный механизм хода изомер-изомерных мономолекулярных и бимолекулярных реакций с помощью, в частности, наблюдения анимационных изображений нормальных колебаний. Поскольку в этих изображениях резко завышается амплитуда смещения атомов из положений равновесия, то их следует относить к колебаниям, отвечающим высоковозбужденным обертонам. Чтобы реакция стала возможной нужно, чтобы основные тона имели низкие частоты, а при колебаниях деформации молекулы обеспечивали возможность перехода из "ямы" исходного состояния в "яму" конечного.

Плодотворность такого подхода была продемонстрирована в [3–6] на конкретных примерах, причем результаты вполне отвечают известным химическим закономерностям. Наши результаты получены на основании общих принципов без всякого использования эмпирического химического опыта. В настоящей работе мы приведем еще ряд примеров, показывающих целесообразность развиваемого подхода, который не требует громоздких вычислений и применим к системам с большим числом степеней свободы.

Обратим внимание на то, как изменение динамики колебаний влияет на изомеризацию молекулы. Рассмотрим молекулу C_6F_6, плоская изомерная структура которой по своей симметрии совершенно аналогична структуре бензола. Силовые постоянные бензольного кольца также в довольно хорошем приближении можно считать неизменными. Увеличиваются длины связей CF по сравнению с CH и, главное, совершенно меняется соотношение масс. Если в молекуле бензола C_6H_6 тяжелые атомы образуют кольцо, а легкие находятся на периферии, то в молекуле C_6F_6 все наоборот: тяжелые атомы (масса атома F равна 19) создают внешнее кольцо. В результате образование "призманной" структуры из плоской "бензольной" в случае C_6F_6 становится невозможным, т.к. атомы F, в отличие от атомов H в неплоских колебаниях молекулы бензола, уже не увлекаются вслед за атомами C при образовании "ванны" и не позволяют противолежащим атомам C сблизиться настолько, чтобы образовать связь C–C с переходом в "призманную" форму.

В бензолоподобной молекуле C_6F_6 существует достаточно низкочастотное (~380 $см^{-1}$) колебание (рис. 1) в плоскости молекулы, при котором в результате симметричного увеличения противолежащих углов CCC две противолежащие связи CF без изменения их длин двигаются навстречу друг к другу вдоль соединяющего их диаметра. Одновременно четыре другие связи CF отдаляются от этого диаметра, причем их длины также не

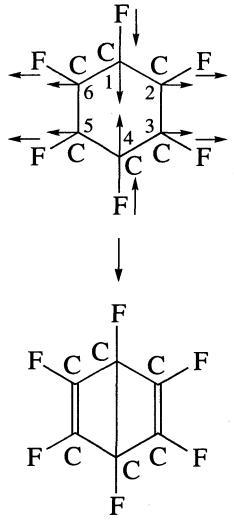


Рис. 1. Изомеризации в системе C_6F_6. Стрелками показаны смещения атомов в "плоском" колебании с частотой $\nu \sim 380$ $см^{-1}$.

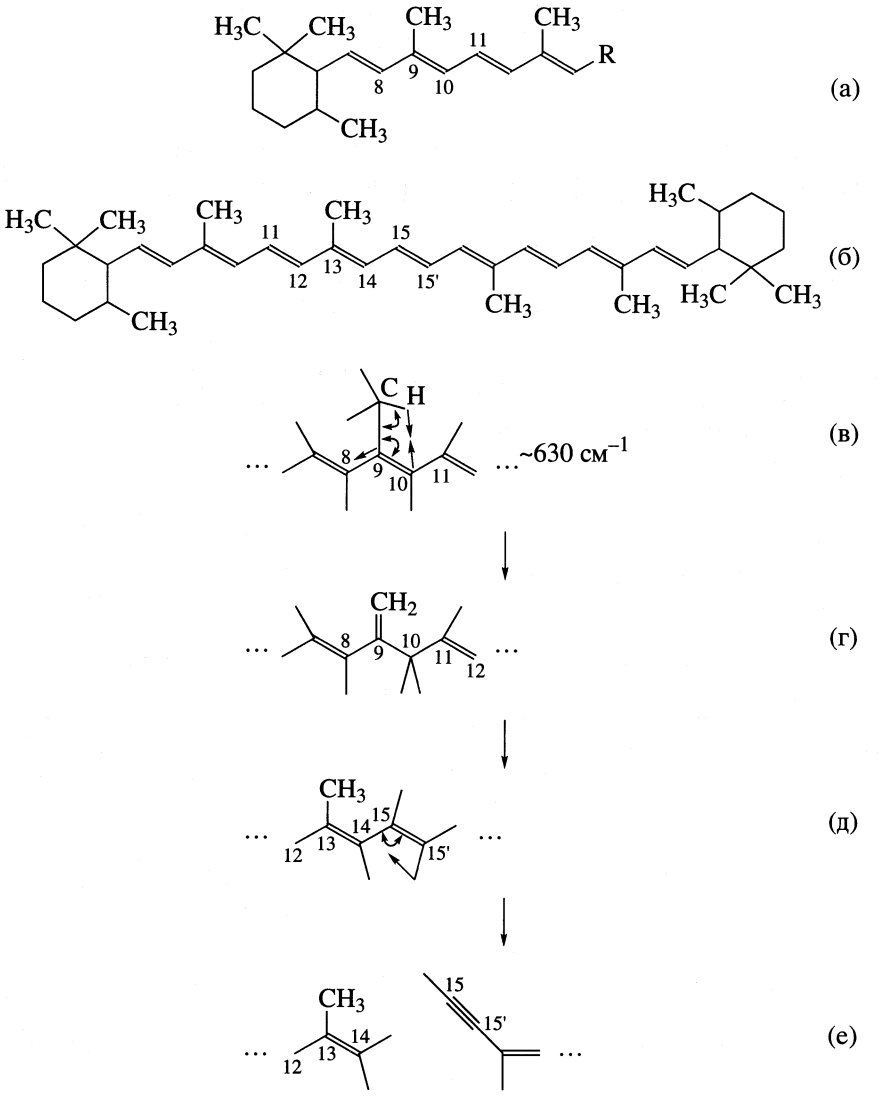
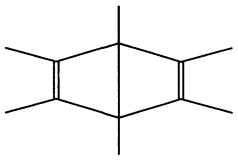


Рис. 2. Изомеризация в молекулах ретиналя и β-каротина. Общий вид молекул, движения атомов при колебаниях (указаны стрелками), участок изомерной структуры, образование продуктов при разрыве цепи β-каротина.

меняются. Это происходит за счет одновременного уменьшения остальных четырех углов CCC. Нормированные формы колебаний имеют соответственно, значения 0.152 и – 0.076. Не меняются и длины CC-связей.

В результате кольцо C_6 сильно сжимается вдоль одного из диаметров, что делает возможным образование CC-связи между противолежащими атомами углерода в кольце. Бензолоподобная структура C_6F_6 переходит в изомерную форму,



что и наблюдается в эксперименте.

Возможность подобной изомер-изомерной трансформации, как и ранее рассмотренных, легко обнаруживается в результате наблюдения анимационных изображений колебаний. Снова мы встречаемся с фактом, показывающим определяющую роль динамики колебаний молекул при их изомер-изомерных преобразованиях.

Изомер-изомерный переход совершается в возбужденное состояние, геометрическая структура которого должна быть близка к плоской. Затем при переходе в основное состояние за счет отталкивания ядер F образуется неплоская структура с отличным от нуля двугранным углом с ребром, проходящим через два противолежащих атома углерода.

Интересные процессы изомеризации и более сложных преобразований, возможность которых также можно обнаружить с помощью приведен-

ных выше правил и наблюдения анимационных изображений колебаний, могут существовать в молекулах ретиналя (рис. 2а) и β-каротина (рис. 2б).

Известно, что эти соединения играют важнейшую роль в ряде процессов в живых организмах. Помимо *цис-транс*-изомеризации, очевидное существование которой допускается за счет внутренних вращений вокруг "почти одиночных" связей, предсказывается еще изомеризация, связанная с переносом протонов при подходящих колебаниях углов ССС (рис. 2г). Перенос протона от группы CH_3 в цепь с образованием в ней участка, содержащего группу CH_2 возможен за счет сопровождающегося сильным перемещением протона деформационного колебания угла $(CH_3)CC$: частота колебания ~630 $см^{-1}$. Форма смещений атомов в этом колебании такова, что одновременно атом С вершины угла движется вдоль биссектрисы угла в сторону, обратную ее направлению. В результате протон CH_3-группировки попадает в область притяжения атома углерода цепи (перенос через один атом). Происходит миграция двойной связи от цепи к CH_3-группировке с образованием присоединенной к цепи группы CH_2. Смещения атомов в обсуждаемом колебании показаны стрелками на рис. 2в.

Частота колебания оказывается довольно большой. Поэтому "температурная" изомеризация невозможна, особенно в живом организме. Однако не следует забывать, что в реальных условиях молекулы ретиналя и β-каротина не являются свободными, а все время подвергаются действию молекул окружения, в частности, сильно полярных молекул воды. За счет действия сильных межмолекулярных электрических полей вполне могут произойти и переходы, требующие достаточно больших энергий возбуждения и не обладающие высокой вероятностью.

Возможна также изомеризация с образованием в цепи тройной связи за счет деформационных колебаний двух смежных углов ССС цепи (частоты в области 630–680 $см^{-1}$). Такое превращение должно быть значительно менее вероятным, так как, во-первых, требуется одновременный перенос двух протонов, что резко усложняет форму колебания и делает его существенно менее локальным, а во-вторых, заметное внутреннее вращение с изменением конформации.

Аналогичные изомерные преобразования допустимы и в молекуле β-каротина. В ней, кроме того, под действием внешних факторов возможен разрыв одиночной связи, также связанный с переносом протона (механизм такого разрыва, точнее "исчезновения" одиночной связи рассмотрен в [5]). Эксперименты показывают, что в результате действия фермента 15, 15'-оксигеназы на β-каротин действительно образуются две молекулы ретиналя. В результате на концах разорванной цепи образуются активные группировки с кратными связями, способные вступать в реакции присоединения.

В качестве примера выяснения механизма реакции присоединения рассмотрим реакцию дифенилдиацетилена с молекулой $H_2P(C_6H_5)$ с образованием фосфина. Молекула $H_2P(C_6H_5)$ имеет пирамидальную структуру, что существенно для объяснения реакции. Ее геометрические характеристики следующие: длины связей P–H и P–C равны соответственно 1.41 Å и 1.87 Å, $\angle HPH = 96°$; $\angle HPC = 98°$. Бензольное кольцо – плоское. Учитывая структуру фосфина, можно ожидать, что реакция произойдет только в том случае, когда возникнут условия, делающие возможным присоединение атома P сразу к двум атомам углерода, расположенным в вершинах углов $C{\equiv}C{-}(C_6H_5)$. Одновременно атомы H должны присоединиться к атомам углерода в местах соединений средней одиночной связи в молекуле $(H_5C_6){-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}(C_6H_5)$ с прилежащими тройными.

Анализ анимационных изображений колебаний показывает, что необходимые условия возникают при возбуждении высокого обертона нормального колебания с частотой $\nu \approx 350$ $см^{-1}$. При таком колебании имеет место характерный излом диацетиленовой цепи с образованием "клешни" (рис. 3), способной захватить атом фосфора за счет π-АО атомов углерода при движении системы $H_2P(C_6H_5)$ внутрь трапецевидного участка цепи. Поскольку атомы H в группе H_2P лежат над плоскостью элемента $P(C_6H_5)$, то они "покрывают" трапецевидную деформированную структуру колебательно-возбужденной молекулы дифенилдиацетилена так, что становится возможным "захват" соответствующими атомами углерода атомов H молекулы $H_2P(C_6H_5)$ с образованием CH-связей. Заметим, что наиболее выгодным направлением атаки является направление, при котором связь P–C лежит не в плоскости деформированной цепи $C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C$, а составляет с ней угол, приблизительно равный 45°.

Весь механизм представлен на рис. 3, где указаны также значения элементов матрицы-столбца форм колебаний, отвечающие деформациям углов, образованных атомами с соответствующими номерами. Средний по номеру атом отвечает вершине угла. Таким образом, можно сказать, что и в таком, достаточно сложном, случае анализ колебаний позволяет легко выявить механизм реакции.

Своеобразный процесс полимеризации, точнее олигомеризации, связанный с изомеризацией, может с точки зрения развиваемой здесь теории, существовать в плотном газе, состоящем из молекул пропилена. Инициирующем фактором может быть либо нагревание, либо, что является более выгодным, электростатическое поле катализатора.

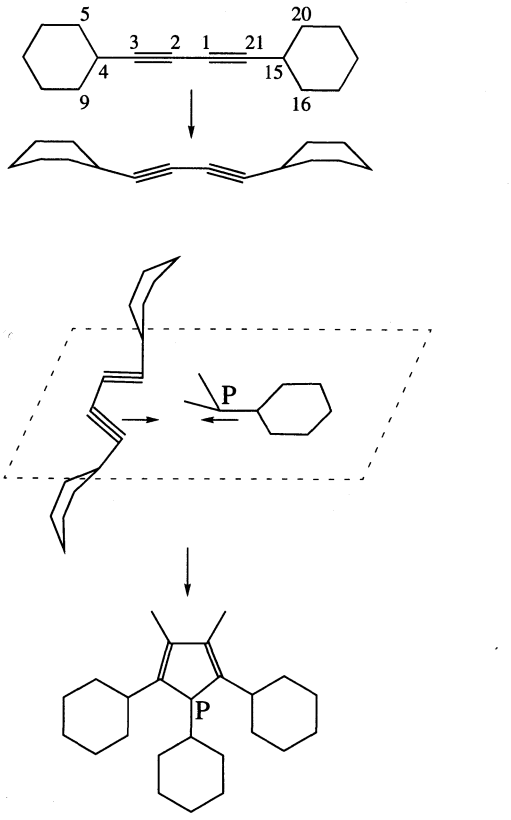


Рис. 3. Механизм реакции присоединения с образованием фосфина ($\nu \sim 350$ см$^{-1}$). Форма колебаний $\delta(4–3–2) = \delta(1–21–15) = 0.29$, $\delta(2–1–21) = \delta(3–2–1) = -0.21$, (неплоское) $\delta(5–4–9) = \delta(20–15–16) = 0.18$.

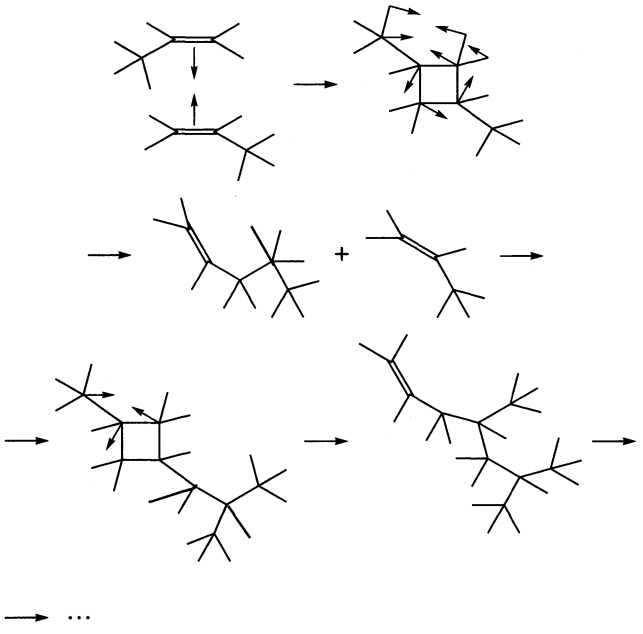


Рис. 4. Олигомеризация пропилена.

Процесс может развиваться следующим образом. На первой стадии идет реакция соединения двух молекул пропилена в одну кольцевую структуру с образованием 1,3-диметилциклобутана. Такая структура образуется за счет взаимодействия π-систем двойных связей в молекуле пропилена. На второй стадии за счет возбуждения низкочастотного (порядка ~500 см$^{-1}$) колебания (смещения атомов в нем – рис. 4) происходит перенос протона через атом С, сопровождающийся раскрытием цикла с образованием продукта снова с концевой двойной связью. Образование других изомеров невозможно из-за их геометрической формы.

Появление двойной связи на конце молекулы создает условия для присоединения снова молекулы пропилена и образования цикла. В этой структуре опять может происходить перенос протона с раскрытием цикла, причем образуется на конце активная двойная связь. Это обеспечивает возможность продолжения процесса образования полипропиленовой цепи. Конечно, получить при таких условиях достаточно длинные цепи вряд ли удастся из-за наличия многих конформационных форм (внутренние вращения). Поэтому мы и говорим здесь о возможности олигомеризации. Вся цепочка превращений показана на рис. 4.

Исходная кольцевая структура, как показывают расчеты, должна быть вполне устойчивой с длинами связей С–С в кольце, равными 1.56 Å и связей С–(CH_3), равными 1.54 Å. Кольцо незначительно отличается от плоской структуры. Частоты скелетных колебаний, найденные прямым ab initio-расчетом, имеют значения (см$^{-1}$): 78, 225, 230, 335, 397, 431, 470, 704, 942, 955, 1065, 1102, 1111, 1119, 1144, 1197, 1283, 1347, 1366, 1382, 1418, 1479, 1503, 1542, 1559, 1603, 1662, 1690, 1740, 1744, 1809, 1827, 1834, 1835, 1837, 1838. Они вполне отвечают понятию "жесткой" системы.

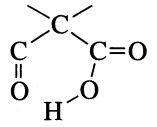
Исследуем теперь механизмы реакций декарбоксилирования соединений, представленных на рис. 5. Хорошо известно, что в первом случае (рис. 5а, 5б) реакция "с отрывом" группы CO_2 происходит сравнительно легко при относительно низких температурах (~100°С), причем перераспределение электронной плотности, приводящее к ослаблению связи групп CH_2 и COOH, связано с внутримолекулярным переносом протона на первой стадии реакции.

Остается неясным сам механизм переноса протона: происходит ли такой перенос в результате движения только протона при почти неподвижных "тяжелых" атомах окружения или, наоборот, за счет того, что такие атомы "увлекают" за собой протон.

Обратимся к анализу колебаний низкой частоты, так как только при возбуждении обертонов низкочастотных колебаний становятся возмож-

ными движения атомов с большими амплитудами при не очень больших затратах энергии.

Анализ нормальных колебаний показал, что в исходных молекулах имеются колебания в области ~130 $см^{-1}$ (R ⟶ CH_3), ~150 $см^{-1}$ и 90 $см^{-1}$ (R ⟶ ⟶ C_2H_5), при которых за счет уменьшения внутренних углов в цепи



происходит сильное сближение протона с противолежащим атомом кислорода при почти неизменной длине OH-связи.

В случае R = CH_3 преимущественно меняется



угол C C, а в случае R = C_6H_5 форма колебания оказывается более сложной. В колебании с частотой ν = 85.6 $см^{-1}$ нормированные изменения углов имеют следующие значения: δ(1 – 4 – 5) = –0.047, δ(1 – 3 – 1) = 0.038, δ(15 – 3 – 1) = –0.038, δ(2 – 1 – 4) = = 0.020, δ(2 – 1 – 3) = 0.018. (В скобках указаны номера атомов углерода, образующих соответствующий угол; средняя цифра относится к вершине угла.) В колебании с частотой ν = 150 $см^{-1}$ имеем, соответственно: δ(1 – 4 – 5) = –0.086 (амплитуда колебаний того же угла при R = CH_3 равна –0.102), δ(15 – 3 – 1) = –0.074, δ(1 – 3 – 11) = 0.062, δ(2 – 1 – 3) = = 0.030, δ(8 – 5 – 9) = 0.028. Номера атомов и направления смещений некоторых из них показаны на рис. 5б.

Таким образом, действительно имеется по крайней мере одно (~130–150 $см^{-1}$) нормальное колебание с частотой столь низкой, что становится возможным термическое возбуждение высокого обертона и такое сильное сближение протона (он увлекается вслед за движением "тяжелого" атома) с противолежащим атомом кислорода, который обеспечивает внутримолекулярный перенос протона в новое положение. Реакция, показанная на рис. 5в, также связана с внутримолекулярным переносом протона от атома O (18) к атому C (13). Эта реакция идет при более высокой температуре (~150°C) и становится возможной при возбуждении высокого обертона нормального колебания с частотой ~700 $см^{-1}$. В этом случае следующим образом меняются скелетные углы:

$$\delta(7 - 13 - 15) = 0.303, \quad \delta(13 - 7 - 1) =$$

$$= -0.251, \delta(7 - 1 - 2) = 0.151,$$

$$\delta(17 - 15 - 13) = 0.133, \quad \delta(17 - 15 - 18) = 0.113.$$

Атом H движется навстречу атому C(13). Атом C(15) выталкивается в сторону атома C(17), группировка O(17) – C(15) – O(18) начинает выпрямляться, причем атом C(15) увлекает за собой атом C(17). Атом C(13) сильно смещается внутрь не-

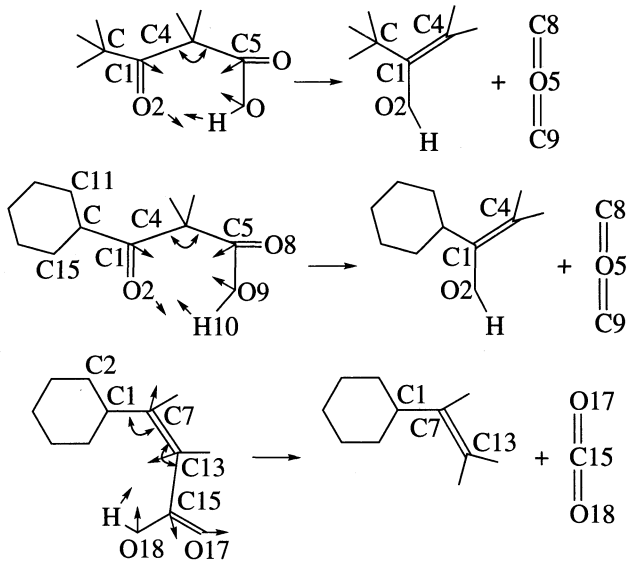


Рис. 5. Реакции декарбоксилирования. Стрелками показаны направления смещений атомов.

замкнутого кольца навстречу протону, что и создает условия для "прыжка" протона и присоединения его к этому атому углерода. Номера атомов указаны на рис. 5в и в скобках у символов атомов. Частота нормального колебания в последнем случае значительно выше, чем в первых. Поэтому такая реакция требует больших энергетических затрат, что и наблюдается в эксперименте. Снова, как и во многих других рассмотренных нами случаях, наблюдения анимационных изображений нормальных колебаний позволяет выяснить наиболее вероятный механизм хода реакции, не прибегая к громоздким вычислениям.

Рассмотрим механизм реакции разложения (выбрасывания) с появлением молекулы азота (рис. 6а). Показанная на рисунке реакция возможна только при *цис*-расположении заместителей около группы –N=N–, причем преимущественно при наличии симметрии относительно плоскости, проходящей через связь –N=N– перпендикулярно к ней. В исходной молекуле имеется симметричное колебание очень низкой частоты (ν ~ 100 $см^{-1}$ при R = H и ν ~ 65 $см^{-1}$ при R= (–C≡C–CH_3)), при котором в результате одновременного уменьшения углов, образованных скелетными атомами (нормированные элементы формы колебания для углов составляют: δ(2–1–4) = δ(1–2–3) = –0.08; δ(1–4–5) = = δ(2–3–6) = –0.03) возникают сильные смещения атомов 3 и 5 навстречу друг другу (рис. 6а).

Атомы 1 и 2 двигаются наружу, причем расстояние между ними почти не меняется. В результате создаются условия для образования "внутренней связи" C–C и такой перестройки электронной плотности в группе N=N, которая отвечает свободной молекуле N_2. Исходная молекула распада-

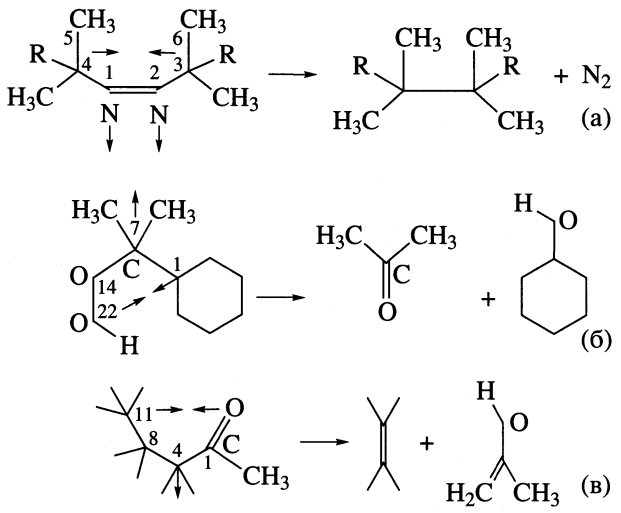


Рис. 6. Иллюстрация механизмов некоторых реакций разложения. Стрелками показаны смещения атомов при колебаниях.

ется с выделением молекулы азота. То, что частота нормального колебания оказывается малой создает возможность возбуждения очень высокого обертона при сравнительно слабом термическом воздействии. Интересно отметить, что присоединенные к связи –N=N– справа и слева атомные группировки при обсуждаемом колебании движутся как целое. Это и приводит к значительным эффективным массам колеблющихся объектов и снижению частоты. Отсюда следует, что замена, например, концевых группировок просто на одну CH_3-группу (что приведет к резкому возрастанию частоты соответствующего деформационного колебания) должно ухудшить условия прохождения реакции вплоть до ее запрещения.

Вытеснение атомной молекулярной группы за счет образования "внутренней связи" наблюдается и в так называемой реакции Сергеева (рис. 6б). В исходной структуре имеется колебание с частотой $\nu \sim 283$ см$^{-1}$, при котором кольцо C_6H_5 (и его атом № 1) движется с большой амплитудой как целое навстречу атому O (22), или связи OH. Она смещается также как целое и ее атом H следует за атомом кислорода. Атом O (14) остается почти неподвижным. Уменьшаются углы, образованные атомами 1, 7, 14 и 7, 14, 22 (δ(1–7–14) = –0.082, δ(7–14–22) = –0.065). Группа O–H оказывается близкой к области связи C(7)–C(1) и в результате способной "заместить" эту связь. Группировка $OC(CH_3)$ становится практически свободной, что и приводит к реакции разложения.

Еще одним примером является реакция разложения (фрагментации), связанная с перегруппировкой Мак-Лафферти (рис. 6в). При колебании с частотой ~130 см$^{-1}$ уменьшаются углы, образованные атомами с номерами 1, 4, 8 и 4, 8, 11 (δ = –0.093 и –0.074 соответственно), атом углерода 11 вместе с прилежащими атомами H сильно смещается в сторону атома кислорода, который, в свою очередь, движется навстречу ему. Это создает условия для "захвата" атомом кислорода одного из протонов группы CH_3 с образованием связи OH. Такая потеря протона приводит к перераспределению электронов на связи C(11)–C(8) с усилением ее, и к ослаблению связи C(4)–C(8). Появляется возможность формирования внутри исходной системы "этиленовой" структуры с последующим отделением молекулы этилена.

Рассмотренные в этой и предыдущих статьях примеры реакций разложения (фрагментации) наталкивают на мысль о том, что все бимолекулярные реакции разложения можно рассматривать на их первой стадии как своеобразные реакции изомеризации (назовем это предраспадной изомеризацией), но такой, при которой, в отличие от обычной, в результате колебаний и перемещений атомов возникают такие столь слабые связи, что совместное существование двух подсистем становится невозможным. Все виды внутренних движений атомов в исходной системе, некоторые из которых и приводят к предраспадной изомеризации, определяются формами нормальных колебаний. Именно поэтому наблюдения последних и дает в руки исследователя удобный инструмент, которым легко пользоваться даже в случае очень крупных систем.

По-видимому, можно предложить следующее общее правило возможности реакций фрагментации. Реакция фрагментации с образованием пары молекул наиболее вероятна, если в исходной молекулярной системе существует подходящее низкочастотное нормальное колебание, при возбуждении высокого обертона которого происходят такие перемещения и сближения "несвязанных" атомов, что становятся допустимыми образования новых связей, отвечающих правилам классической валентности, и исчезновение прежних. Выводы о направлениях фрагментации целесообразно делать на основании правил классической валентности и наблюдения анимационных изображений колебаний.

Заметим, что на первом этапе исследования наиболее вероятных путей бимолекулярных реакций разложения можно воспользоваться хорошо развитыми приемами генерации молекулярных структур по правилам валентности и дополнительным ограничениям. Блоки, обеспечивающие такую генерацию, входят в состав современных экспертных систем [7].

Вполне разрешимой и однозначной является и задача генерации всех возможных пар молекулярных структур, отвечающих полному атомному составу исходной системы. Не трудно формализовать и операцию поиска таких атомов в ис-

ходной структуре, перестановка которых может привести к образованию двух желаемых подструктур.

После этого следует обратиться к колебательному анализу с тем, чтобы выяснить возможно ли осуществить нужную перестановку атомов при возбуждении одного нормального колебания. Создаются предпосылки для полной формализации поиска возможных путей фрагментации сложных молекул и создания соответствующих программ для ЭВМ.

Все наши расчеты сделаны с помощью фрагментарного метода, предусмотренного в программном комплексе LEV [8], и тех библиотек молекулярных параметров, которые введены в этот комплекс. При "сшивке" новых соединений коррекция параметров не проводилась, поэтому значения частот колебаний могут иметь заметную погрешность. Эта погрешность не является существенной при анализе механизма реакций.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gribov L.A., Maslov I.V.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 521. P. 107.
2. *Грибов Л.А., Маслов И.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 441.
3. *Грибов Л.А.* // То же. 2001. Т. 75. № 1. С. 83.
4. *Грибов Л.А.* // То же. 2001. Т. 75. № 2. С. 290.
5. *Грибов Л.А.* // То же. Т. 75. № 3. С. 573.
6. *Грибов Л.А.* // То же. Т. 75. № 4. С. 679.
7. *Эляшберг М.Е.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 7. С. 579.
8. Light Elucidation of Vibrations / Под ред. Л.А. Грибова. М.: Инлан, 1995. 185 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1782–1786

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13

СОВМЕЩЕННЫЙ ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА И БУТЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ NH_3

© 2001 г. В. М. Жизневский, В. В. Гуменецкий, Л. В. Бажан, С. В. Майкова

Национальный университет "Львовская политехника", Украина

Поступила в редакцию 16.11.2000 г.

Исследованы каталитические свойства оксидного Fe–Te–Mo-катализатора, промотированного ионами бериллия, в реакции совместного окислительного аммонолиза изобутилена и окислительного дегидрирования бутена-1.

При пиролизе углеводородного сырья в этилен и в процессе каталитического крекинга в качестве побочного продукта образуется фракция углеводородов C_4, содержащая в основном олефины C_4 (изобутилен, бутены), из которых можно одновременно получить смесь мономеров – дивинил (Д), метакролеин (МА), метакрилонитрил (МАН) и разделить их, что значительно проще и экономичнее по сравнению с предварительным разделением вышеуказанных олефинов [1]. Для осуществления этого процесса с высокой избирательностью необходимо подобрать соответствующий катализатор, который был бы активным в реакциях взаимодействия олефинов с кислородом в присутствии значительного количества NH_3. Для реакций окислительного дегидрирования бутенов в Д [2] и окислительного аммонолиза изобутилена в МАН [3] при их раздельном осуществлении предложено значительное количество эффективных катализаторов. К их числу относится и Fe–Te–Mo–O-катализатор, который имеет хорошие каталитические свойства как в реакции окислительного аммонолиза изобутилена в МАН [4], так и в реакции окислительного дегидрирования бутена-1 в Д [5]. Целесообразно было изучить его каталитические свойства при совмещенном проведении этих реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в проточном реакторе с импульсной подачей реакционной смеси и хроматографическим анализом исходных и конечных продуктов реакции. Катализаторы готовили по следующей методике. В дистиллированной воде растворяли (при 353 K) теллуровую кислоту ($H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$), гексамолибдат аммония ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) и нитрат железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Полученный раствор солей упаривали при постоянном перемешивании на водяной бане, сушили при 423 K в сушильном шкафу в течение 4 ч и прокаливали 5 ч в муфеле при 723 K. Полученную массу помещали в шаровую мельницу и измельчали до тонкодисперсного состояния, затем увлажняли и формировали в "червяки", которые сушили в течение суток при температуре ~20°C, 4 ч при 323 K и прокаливали 5 ч при 723 K. Полученный катализатор измельчали до размера 1–3 мм, загружали в реактор проточного типа и активировали реакционной смесью, которая применялась в исследованиях, до постоянной активности. В случае приготовления промотированных катализаторов, раствор нитрата бериллия в воде добавляли в смесь солей после добавления нитрата железа. Состав приготовленных катализаторов и их удельная поверхность до активации и после работы приведены в табл. 1.

Удельную поверхность катализаторов определяли методом тепловой десорбции аргона в хроматографической установке [6]. Анализ исходных и конечных продуктов осуществляли хроматографическим методом на трех колонках и двух детекторах. Углеводороды и CO_2 анализировали на колонке (l = 4 м, d = 4 мм), заполненной хроматоном-N с нанесенной жидкой фазой (20 мас. %) – эфиром н-масляной кислоты и триэтиленгликоля. Для разделения O_2, N_2 и CO использовали колон-

Таблица 1. Состав и свойства исследованных катализаторов (исходного Fe : Te : Mo (1 : 0.85 : 1) и промотированных Be)

Образец	Be/Mo	s	s'	$E \pm 3$	$H' \times 10^6$
K_0	0.0	24	0.8	15	4.0
K_1	0.01	25	0.7	35	4.1
K_2	0.02	27	0.3	33	3.5
K_3	0.05	29	0.4	10	2.0
K_4	0.1	26	0.8	18	1.7
K_5	0.5	24	2.2	15	1.5

Обозначения: удельная поверхность ($м^2/г$) до (s) и после (s') активации; E – энергия активации суммарной реакции окисления, кДж/моль; H' – кислотность, моль $NH_3/м_2$.

ку (l = 2 м, d = 4 мм), заполненную молекулярными ситами NaX. Обе колонки работали при температуре ~20°C, датчик – катарометр. Для разделения МА, МАН и других продуктов окисления использовали колонку (l = 3 м, d = 4 мм), заполненную хроматоном N-AW-DMCS с нанесенной жидкой фазой ПЭГ-4000. Колонка работала при 363 K, датчик – ПИД.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства катализаторов определяли при температурах: 643, 673 и 703 K и времени контакта: 1.2, 1.8, 2.4, 3.6 с. Во всех опытах применяли реакционную смесь состава: изобутилен – 2, бутен-1 – 2, NH_3 – 3, O_2 – 6 мол. % в гелии. Каталитические свойства исходного (Fe : Te : Mo = 1 : 0.85 : 1) катализатора (K_0) приведены в табл. 2 (импульсная установка, объем импульса 6.2 см^2; скорость потока 0.56 см^3 с$^{-1}$, τ = 1.2 с).

В присутствии этого катализатора заметных количеств МАН не обнаружено, образуются только Д, МА и CO + CO_2. Селективность суммарного образования Д + МА довольно высокая – максимальная селективность (91%) получена при 643 K и времени контакта (τ) 1.2 с, конверсия олефинов (н-бутен + i-бутен) в этих условиях составила 55%. Подача в реакционную смесь NH_3 значительно тормозит скорость процесса окисления. Так, при 673 K и τ = 1.2 с суммарная конверсия олефинов без NH_3 составила 64%, суммарная селективность – 88.7%, а в присутствии NH_3 – 35.0 и 82.0% соответственно (табл. 2). Селективность по Д как в присутствии NH_3, так и без него, увеличивается с повышением температуры, а по МА, наоборот, снижается. Суммарная селективность по Д + МА также снижается с повышением температуры реакции.

Таким образом, на K_0 в исследованных условиях МАН не образуется, а суммарный выход Д + МА недостаточно высок. Ранее было показано, что каталитические свойства K_0 в реакциях окислительного аммонолиза изобутилена [4] и окислительного дегидрирования бутенов [5] значительно улучшаются при его промотировании, например, щелочными или щелочноземельными элементами. Настоящая работа посвящена исследованию влияния ионов бериллия (Be) на совместное осуществление этих реакций.

Все исследованные катализаторы до активации имеют сравнительно высокую удельную поверхность (табл. 1). Максимальную удельную поверхность имеет катализатор K_3 (29 м^2/г) с соотношением Be/Mo = 0.05. После активации и работы удельная поверхность катализаторов значительно снижается, что как показано в [7], можно объяснить изменением фазового состава под воздействием восстановительных свойств реакционной смеси. Небольшие добавки промотора мало влияют на величину удельной поверхности приработанного катализатора и только при переходе к концентрациям Be/Mo = 0.5 она несколько возрастает – до 2.2 м^2/г. Снижение величины поверхности катализатора под воздействием восстановительной смеси связано с изменением его фазового состава [7], что приводит к падению скорости превращения изобутилена и повышению селективности по продуктам парциального окисления олефинов; катализатор с высокой удельной поверхностью характеризуется значительным количеством микропор, из которых затруднена десорбция продуктов реакции.

Таблица 2. Каталитические свойства катализатора K_0 в реакции совместного окисления изобутилена и бутена-1

T, K	C	S (Д)	S (МА)
Без подачи NH_3			
643	55.0	20.0	71.0
673	64.0	23.7	65.0
703	68.5	25.0	60.0
Подача NH_3			
643	18.0	19.0	61.0
673	35.0	20.0	62.0
703	42.0	23.0	52.0

Обозначения: C – конверсия, %, S(Д) и S(МА) – селективность по Д и МА соответственно.

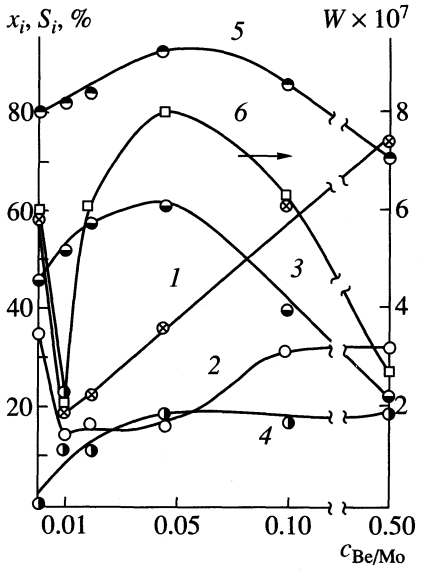


Рис. 1. Зависимости конверсии (*1*) и скорости (W, моль/м^2 с) превращения олефинов (*6*), селективности (S_i) по дивинилу (*2*), метакролеину (*3*), метакрилонитрилу (*4*) и по сумме продуктов парциального окисления (*5*) от концентрации ионов Be в катализаторе при 673 K и τ = 2.6 с.

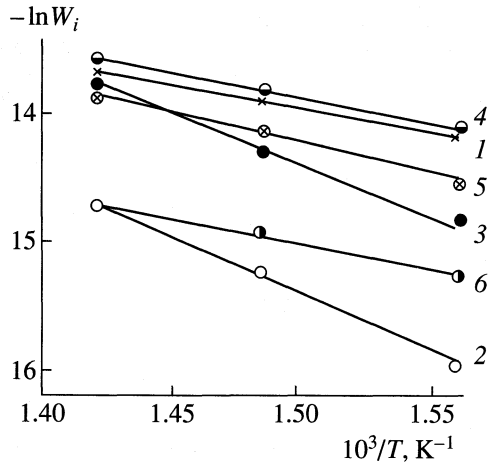


Рис. 2. Температурные зависимости общей скорости превращения олефинов K_0–K_5 соответственно *1–6* при τ = 1.8 с.

Влияние концентрации промотора на каталитические свойства исходного катализатора приведено на рис. 1. Установлено, что на всех катализаторах, кроме K_0, во всех опытах образуется МАН. Введенный в состав катализатора Be значительно снижает активность исходного катализатора, однако заметно повышает селективность по сумме продуктов Д + МА + МАН. Так, в приведенных на рис. 1 условиях конверсия уменьшается с 58 (K_0) до 19% (K_1). При дальнейшем увеличении концентрации Be активность катализаторов (по степени превращения олефинов) возрастает, а суммарная селективность (92.8%) и селективность по МА (61%) имеют максимальные значения при соотношении Be/Mo = 0.05 (рис. 1). Максимальная конверсия олефинов (74.3%) в приведенных условиях получена на K_5 с соотношением Be/Mo = 0.5, однако, катализатор такого состава имеет минимальную селективность по сумме продуктов и по МА.

Максимальная суммарная удельная скорость превращения олефинов наблюдается на катализаторе с отношением Be/Mo = 0.05. При дальнейшем увеличении концентрации бериллия, несмотря на возрастание конверсии, удельная скорость превращения существенно снижается, что объясняется значительным повышением удельной поверхности катализаторов K_4, K_5 (табл. 1), имеющих более высокую концентрацию Be. Селективность по Д повышается с увеличением соотношения Be/Mo от 0.05 до 0.5 и приближается к той, которая получена на исходном катализаторе K_0. Селективность по МАН минимальна на катализаторе с соотношением Be/Mo = 0.01, а на катализаторах другого состава находится в пределах 19–22%.

Известно, что поверхностная кислотность и основность гетерогенных катализаторов играет важную роль в процессах окисления [8], впервые влияние кислотности поверхности на процесс окисления метанола установлено в [9] и изучалось во многих работах, например [10–12]. В [12–13] развивается концепция о том, что каталитическая активность в реакциях окисления электронодонорных молекул (олефины, альдегиды) связана с кислотной, а в реакциях окисления электроноакцепторных молекул, наоборот, с основной природой поверхности. Высказывается мнение, что чем выше кислотность, тем выше активность катализатора. При этом селективность определяется силой кислотных центров, характером и прочностью хемосорбции органического реагента на активных центрах.

Хемосорбция может быть прочной, необратимой (из которой образуются продукты деструктивного и полного окисления) и обратимой, ответственной за парциальное окисление. Для подавления сильных кислотных центров необратимой хемосорбции в состав катализаторов вводят катионы основного характера. Активация кислорода, наоборот, идет на основных центрах поверхности катализатора, при этом могут образовываться его различные формы, отличающиеся по активности.

Сравнение кислотности исследованных катализаторов (табл. 1) с удельной скоростью брутто реакции превращения олефинов (рис. 1), показывает, что кислотность снижается с увеличением концентрации промотора, а скорость превращения сначала снижается при переходе от K_0 до K_1, а затем принимает вид параболической зависимости с максимумом на K_3. На этом же катализаторе наблюдается и максимальная селективность по сумме продуктов парциального окисления.

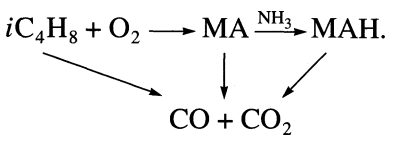
В связи с этим можно предположить, что при малых концентрациях ионов Be^{2+}, в первую очередь будут блокированы сильные кислотные центры, что приведет к снижению активности катализатора. При более высоких концентрациях образуются дополнительные поверхностные активные центры основного характера, на которых происходит активация кислорода. Как показано в [7], реакция окисления выше указанных олефинов на K_0 протекает по окислительно-восстановительному механизму и лимитирующей стадией процесса является стадия реокисления катализатора, поэтому увеличение количества основных центров активации кислорода приводит к повышению активности катализатора, а наличие очень активных форм кислорода – к снижению его селективности. Падение активности при переходе от K_3 до K_5 можно пояснить блокировкой активных кислотных центров парциального окисления.

На рис. 2 приведена температурная зависимость суммарной скорости превращения олефинов. Рассчитанные по этой зависимости эффективные энергии активации приведены в табл. 1. Видно, что энергия активации коррелирует с ак-

тивностью: чем меньше E, тем активнее катализатор; минимальную E имеет наиболее активный катализатор K_3. Низкие значения эффективных энергий активации можно объяснить тем, что они рассчитаны по скорости превращения олефинов, а не по константе скорости. Скорость превращения олефинов на Fe–Te–Mo–O-катализаторе зависит от концентрации как олефинов, так и кислорода [7]. Поэтому, при высоких степенях превращения зависимость изменения скорости от температуры будет существенно отличаться от такой зависимости для константы скорости. При этом полученное значение эффективной энергии активации будет значительно заниженным. Кроме того, при высоких температурах возможно и диффузионное торможение скорости, однако, характерного излома прямых не наблюдается. Несмотря на этот недостаток, мы полагаем, что полученные энергии активации можно использовать для сравнения эффективности изученных катализаторов.

На рис. 3 приведена зависимость суммарной селективности по продуктам парциального окисления и общей скорости превращения олефинов от степени превращения при температурах 643 и 703 K на катализаторе K_3. Селективность с увеличением конверсии заметно снижается, следовательно, можно сделать вывод, что образующиеся продукты доокисляются, т.е. реакция протекает по параллельно-последовательной схеме. Анализ изменения выхода каждого из продуктов парциального окисления от степени превращения показывает (рис. 4), что выход МА увеличивается, а МАН снижается с увеличением времени контакта. Исследования реакций окислительного аммонолиза изобутилена и МА на оптимальном катализаторе K_3 в сравнимых условиях показали, что МА в присутствии NH_3 и O_2 превращается в МАН с более высокой степенью превращения, чем изобутилен. Так, при 643 K и времени контакта 2.6 с степень превращения изобутилена (x) при концентрации олефина – 2, NH_3 – 3, O_2 – 6 мол. % составляет 45.6%, селективность по МАН – 50.5%, а конверсия метакролеина – 65.3 при селективности – 82%. На основании этого можно сделать вывод, что МА является промежуточным продуктом образования МАН и последний подвергается доокислению при высокой степени превращения или же большом времени контакта. При конверсии, большей 45%, МА тоже подвергается доокислению при 703 K (рис. 4).

На основании этого можно предложить следующую схему окислительного аммонолиза изобутилена:



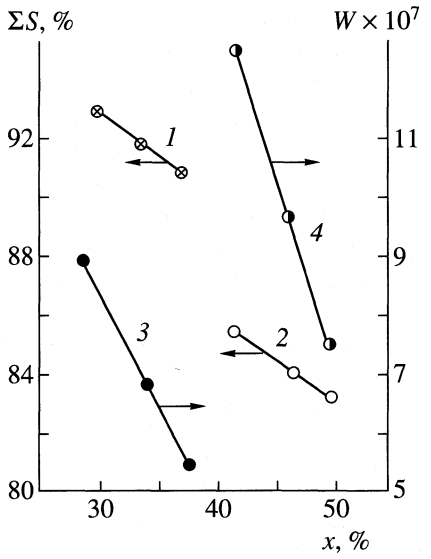


Рис. 3. Зависимости суммарной селективности (*1*, *2*) по продуктам неполного окисления (Д + МА + МАН) и общей скорости (W, моль/м^2 с) превращения олефинов (*3*, *4*) от степени превращения олефинов (x); *1*, *3* – 643, *2*, *4* – 703 K.

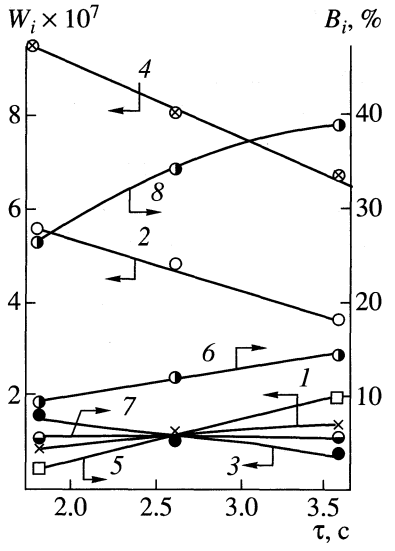


Рис. 4. Зависимости скорости (W, моль/м^2 с) превращения олефинов (*4*), образования продуктов (*1–3*) и их выхода (*5–8*) от времени контакта на K_3 при 673 K: *1–3* – скорость образования продуктов (W_i) Д, МА, МАН соответственно; *5–8* – выход (B) дивинила, метакролеина, метакрилонитрила и суммы этих продуктов соответственно.

Брутто-скорость превращения олефинов (рис. 3) имеет линейную зависимость от конверсии при различных температурах, что свидетельствует о первом порядке по олефинам [14].

На рис. 4 приведена зависимость скоростей образования продуктов парциального окисления и

их выхода от времени контакта при 673 K. Суммарная скорость и скорости образования МА и МАН заметно снижаются с увеличением времени контакта или же конверсии олефинов. Так как содержание изобутилена, из которого образуются МА и МАН, в зоне реакции снижается с увеличением конверсии, то можно предположить, что скорости образования этих продуктов зависят от его концентрации. Скорость образования дивинила, наоборот, несколько увеличивается с повышением времени контакта. Вероятно, при концентрации бутена-1 больше минимальной она не зависит от его содержания в реакционной смеси.

Выход всех продуктов парциального окисления повышается с увеличением времени контакта. Из сопоставления выхода и скоростей образования Д и МА + МАН с учетом малого образования продуктов глубокого окисления (<15%) можно сделать вывод, что бутен-1 имеет значительно меньшую реакционную способность по сравнению с изобутиленом, так как скорость образования только МА значительно выше, чем Д.

Таким образом, лучшим по выходу МАН и наиболее активным по скорости суммарного превращения олефинов является катализатор Be/Mo = = 0.05. На этом катализаторе брутто-реакция окисления имеет первый порядок по олефинам. В оптимальных по выходу МАН условиях (643 K, τ = 2.6 с) селективность по продуктам неполного окисления МА + МАН + Д составляет 91.8%, по МАН – 25.2%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 525 с.
2. *Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е.* Окислительное дегидрирование углеводородов. М.: Химия, 1980. 240 с.
3. *Seeboth H., Freiberg J., Lücke B.* // Chem. Techn. (DDR). 1978. B. 30. № 9. S. 465.
4. *Роксана М.И., Жизневский В.М., Кожарский В.А., Дзьобан О.А.* // Вестн. Львов. политехн. ин-та. Химия и технология веществ и их применение. 1990. № 241. С. 120.
5. *Бурагохайн Дебен.* Окислительное дегидрирование бутена-1 в бутадиен-1,3: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов, 1989. 16 с.
6. Проблемы теории и практики исследований в области катализа / Под ред. В.А. Ройтера. Киев: Наук. думка, 1973. 361 с.
7. *Жизневский В.М.* Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1982. 32 с.
8. *Боресков Г.К.* // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 1. С. 5.
9. *Перниконе Н., Либерти Дж., Эрсини Л.* Основы предвидения каталитического действия. М.: Наука, 1970. Т. 1. С. 244.
10. *Белокопытов Ю.В., Холявенко К.М., Рубаник М.Я.* // Катализ и катализаторы. Киев: Наук. думка, 1971. № 8. С. 13.
11. *Жизневский В.М., Федевич Е.В., Якубовская Л.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 10.
12. *Matori Ai* // J. Catalysis. 1978. V. 52. № 1. P. 16.
13. *Matori Ai* // Ibid. 1978. V. 54. № 2. P. 223.
14. *Важнова Т.Г., Корчак В.Н., Тимошенко В.И. и др.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 2. С. 329.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1787–1791

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.764:542.97

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, КАТАЛИЗИРУЕМОГО МОНО- И ДИМЕРНЫМИ МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ

© 2001 г. О. В. Черменская*, А. Б. Соловьева*, Г. В. Пономарев**, С. Ф. Тимашев***

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

**Российская академия медицинских наук, Институт биологической и медицинской химии, Москва

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

Поступила в редакцию 23.11.2000 г.

Показано, что мономерные и ковалентно связанные димерные порфиринаты Mn (ПMn) проявляют каталазную активность в реакции разложения пероксида водорода в присутствии азотистого основания (имидазола), проходящей в области границы раздела органической фазы (хлороформ)–вода. Выявлены факторы, определяющие каталитическую активность мономерных и ковалентно связанных димерных ПMn с этановой и этиленовой связью между металлопорфириновыми циклами в процессе разложения пероксида водорода. В частности, варьирование концентрации имидазола оказалось эффективным фактором, определяющим кинетику процесса. Показано, что степень превращения пероксида водорода в исследуемых процессах зависит от типа центрального иона металлопорфирина.

Каталитические свойства порфиринатов марганца в реакциях разложения пероксида водорода, окисления углеводородов и в ряде других процессов интенсивно изучаются в связи с тем, что Mn-содержащие макрокомплексы входят в простетические группировки ряда ферментов, в частности, Т-каталаз и псевдокаталаз [1–4], которые ответственны за разложение пероксида водорода на воду и кислород in vivo. В последнее время для моделирования каталазной активности использовались кофациальные (типа "лицом к лицу") димерные Mn-порфирины с жесткими связывающими мостиками между порфириновыми циклами, обеспечивающими определенное фиксированное расстояние между ионами Mn [2]. При этом в каталитическую систему в качестве со-катализатора необходимо было вводить азотистые основания, в частности, имидазол. Полагалось, что координация имидазола с молекулами пероксида водорода обусловливала, с одной стороны, создание определенной поляризации молекул субстрата, а с другой – координация имидазола в аксиальном положении около центрального иона металлопорфирина (МП) вызывала активирование электронной системы МП. Интерес к изучению каталитического разложения пероксида водорода определяется также возможностью применения модельных каталитических систем для разложения пероксида водорода в ряде химико-технологических процессов.

В данной работе показано, что не только димерные, но и мономерные порфиринаты марганца в присутствии имидазола могут обладать значительной активностью в реакции разложения пероксида водорода. Установлено также, что наличие жесткой связи между циклами в димерных порфиринатах марганца, как полагалось в [2], не является обязательным для проявления ими высокой каталазной активности. Впервые изучена каталазная активность ковалентно связанных димерных порфиринатов Mn с этановой и этиленовой связью между циклами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разложение пероксида водорода ($2H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H_2O$) проводили при температуре ~23°C в хлороформе в реакторе объемом 10 мл, снабженном магнитной мешалкой, в условиях интенсивного перемешивания. За кинетикой процесса следили по выделению кислорода с помощью лабораторной установки для измерения малых количеств (до 10 мл) газов. Растворы пероксида водорода в воде и металлопорфирина в хлороформе перемешивали в течение 3 мин, добавляли в полученную систему раствор имидазола в хлороформе и начинали отсчет времени реакции. В случае отсутствия порфиринового катализатора или имидазола в такой созданной двухфазной системе разложение перекиси водорода не происходило и выделение кислорода не наблюдалось.

Наблюдаемую константу скорости реакции k_{ob} определяли из общего кинетического уравнения:

Таблица 1. Кинетические параметры разложения пероксида водорода при использовании в качестве катализаторов различных моно- и димерных металлопорфиринов. $c_{H_2O_2} = 8 \times 10^{-2}$ M, $c_{МП} = 4 \times 10^{-4}$ M (стандартные условия [5]), $c_{Im} = 2 \times 10^{-3}$ M

МП	$k_{ef} \times 10^{-3}$, л/(мин моль)	Q, %	α
1	0.5	70.3	85
2	0.53	59.7	109
3	0.63	62.5	125
4	0.48	64.2	69
5	0.58	54.7	102
6	0.6	57.5	115
7	0.73	60.8	96
8	0.68	45.8	62
9	0.4	17.9	36
10	0.68	11.2	22
11	0.58	8.4	16
12	0.54	57.9	112
13	0.53	25.1	50

Примечание. Оборачиваемость металлопорфириновых катализаторов (α) оценивали как максимальное количество (моль) пероксида водорода, которое перерабатывалось одним молем катализатора в ходе реакции.

$V_t/V = 1 - \exp[-(k_{ob}t)^p]$, где V_t – объем кислорода (мл), выделившийся за время t (мин), V – объем кислорода (мл), выделившийся в течение всей реакции. В ходе процесса происходила частичная деградация катализатора, которая становилась заметной, достигая 30–50%, на конечных стадиях процесса через 60–90 мин после начала реакции. Поэтому для сопоставления активности различных металлопорфириновых катализаторов на начальных стадиях процесса было удобно вводить эффективную константу скорости k_{ef}, которую определяли как $k_{ef} = k_{ob}/c_{МП}$, где $c_{МП}$ – начальная концентрация растворов металлопорфиринов в реакционной смеси, моль/л.

Степень конверсии Q реакции разложения пероксида водорода рассчитывали как соотношение количества (моль) выделившегося до полного окончания реакции кислорода к количеству (моль) кислорода, которое бы выделилось при разложении всего пероксида водорода, находящейся в реакционной смеси. В качестве катализаторов разложения пероксида водорода использовали следующие моно- и димерные МП:

1) *этио*-порфиринат марганца (ЭПMn);

2) *бис*-(этиопорфиринат марганца)-этан ($(ЭПMnCH_2)_2$);

3) *бис*-(этиопорфиринат марганца)-этилен ($(ЭПMnCH)_2$);

4) копропорфиринат марганца (КПMn);

5) *бис*-(копропорфиринат марганца)-этан ($(КПMnCH_2)_2$);

6) *бис*-(копропорфиринат марганца)-этилен ($(КПMnCH)_2$);

7) тетрафенилметоксипорфиринат марганца (ТМФПMn);

8) гематопорфиринат марганца (ГПMn);

9) тетрафенилпорфиринат железа (ТФПFe);

10) гематопорфиринат кобальта (ГПCo);

11) октоэтилпорфиринат меди (ОЭПCu);

12) *бис*-Mn-Cu-этиопорфиринат-этилен ЭПMn-$(CH)_2$-ЭПCu;

13) гематопорфиринат марганца (ГПMn), иммобилизованный на сульфокатионитовом полимере Nafion.

Использовали имидазол (Im) фирмы "Fluka-Garatie" и 40%-ный пероксид водорода.

С целью выяснения особенностей механизма исследуемого процесса было проведено несколь-

Таблица 2. Кинетические параметры разложения пероксида водорода, катализируемого ТМФПMn и ГПCo при различных концентрациях Im и МП (моль/л) в системе

№	i	$c_{МП} \times \times 10^4$	$c_{H_2O_2} \times \times 10^2$	$c_{Im} \times \times 10^3$	$k_{ef} \times 10^{-3}$, л/(мин моль)	$-\Delta k_{ef,i}$	Q, %	ΔQ_i	$k_{ef} \times 10^{-3}$, л/(мин моль)	$-\Delta k_{ef,i}$	Q, %	ΔQ_i
					ТМФПMn				ГПCo			
1		4	8	2	0.73	0	60.8	0	0.68	0	11.2	0
2		4	8	4	0.73	0	60.8	0	0.68	0	11.2	0
3	1	8	8	2	0.53	0.20	74.6	13.8	0.43	0.25	15.6	3.4
4	2	12	8	2	0.40	0.13	81.2	6.6	0.28	0.15	18.3	2.7
5	3	16	8	2	0.33	0.07	85.9	4.7	0.18	0.10	20.8	2.5
6	4	20	8	2	0.30	0.03	89.8	3.9	0	0.18	20.8	0
7	5	24	8	2	0	0.3	89.8	0	0	0.18	20.8	0

ко серий экспериментов, результаты которых представлены на рис. 1–3, а также в табл. 1 и 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматриваемый процесс являет собой пример двухфазного катализа. Исходный реагент – пероксид водорода – локализован в водной фазе, где также растворен имидазол (Im). Имидазол частично находится и в содержащей МП органической фазе (хлороформе) в соответствии с равновесным коэффициентом распределения – константой Генри $\gamma = c_{\mathrm{Im},1}/c_{\mathrm{Im},2}$, где $c_{\mathrm{Im},i}$ – концентрация имидазола в i -ой фазе (индекс $i = 1, 2$ вводится для обозначения концентрации имидазола в органической и водной фазе соответственно; $c_{\mathrm{Im}} = c_{\mathrm{Im},1} + c_{\mathrm{Im},2}$ – общая концентрация имидазола в системе). При этом в водной фазе молекулы Im гидратируются и частично координируются с молекулами перекиси водорода H_2O_2, а в органической фазе молекулы Im могут координироваться около молекул МП, занимая пятое и шестое положения аксиальных лигандов.

Поскольку используемые в ряде экспериментов концентрации $c_{\mathrm{Im},i}$ сопоставимы с концентрациями $c_{\mathrm{МП}}$ металлопорфиринов, молекулы Im могут лишь частично занимать шестое положение, оставляя его вакантным для части молекул H_2O_2. По-видимому, именно в этом, шестом положении может происходить координация молекул H_2O_2, доставляемых в органическую фазу молекулами Im, играющими роль переносчиков фазы. Такое заключение мы делаем на основе данных работы [2], в которой исследуемая нами каталитическая реакция разложения перекиси водорода в присутствии МП и молекул Im проходила при значительном избытке (по сравнению с используемыми нами концентрациями) имидазола.

На рис. 1 показаны зависимость эффективной константы скорости (k_{ef}) реакции разложения пероксида водорода и величины конверсии Q реакции разложения пероксида водорода от концентрации имидазола (c_{Im}) в системе при использовании в качестве катализаторов мономерных ТМФПМn и ГПМn. Как видно из рис. 1, при увеличении концентрации имидазола в системе величина k_{ef} увеличивалась (кривые *1а* и *2а*), а конверсия пероксида водорода Q уменьшалась (кривые *1б* и *2б*). При использовании в качестве катализаторов ковалентно связанных димерных ПМn с этановой и этиленовой связью между циклами $(\mathrm{ЭПМnCH})_2$ и $(\mathrm{КПМnCH})_2$ мы также наблюдали увеличение k_{ef} и падение степени конверсии реакции разложения пероксида водорода с ростом концентрации имидазола в системе.

В ряде последующих экспериментов для обеспечения оптимального сочетания высокой скорости и конверсии реакции разложения пероксида

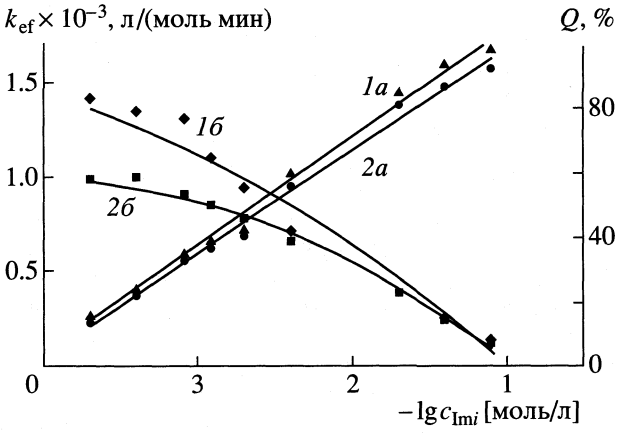


Рис. 1. Зависимости эффективной константы скорости (*а*) и конверсии (*б*) реакции разложения пероксида водорода от концентрации имидазола в системе при использовании в качестве катализаторов ТМФПМn (*1*) и ГПМn (*2*). $c_{\mathrm{H_2O_2}} = 8 \times 10^{-2}$ моль/л, $c_{\mathrm{МП}} = 4 \times 10^{-4}$ моль/л.

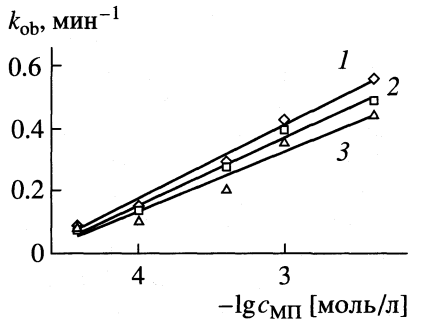


Рис. 2. Зависимости наблюдаемой константы скорости (k_{ob}) разложения пероксида водорода от концентрации: ТМФПМn (*1*), ГПМn (*2*), $(\mathrm{ОЭПМnCH})_2$ (*3*). $c_{\mathrm{H_2O_2}} = 8 \times 10^{-2}$ моль/л, $c_{\mathrm{Im}} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л.

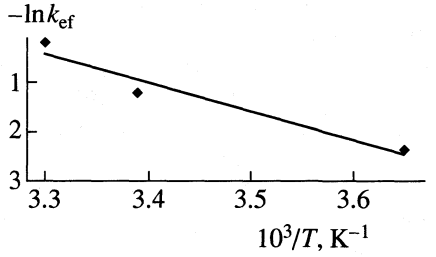


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости реакции разложения пероксида водорода при использовании в качестве катализатора ТМФПМn $c_{\mathrm{H_2O_2}} = 8 \times 10^{-2}$ моль/л, $c_{\mathrm{МП}} = 4 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_{\mathrm{Im}} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л.

водорода выбиралось соотношение концентраций $c_{\mathrm{МП}} : c_{\mathrm{Im}} = 1 : 5$.

В наших условиях именно варьирование концентрации Im с относительным понижением ее до

значений $c_{МП}$ оказалось эффективным фактором, регулирующим кинетику процесса, включая степень превращения пероксида водорода. При этом пока открытым остается вопрос, одна или две молекулы H_2O_2 переносятся молекулой Im в органическую фазу и координируются в шестом положении у МП. Если координируется одна молекула пероксида водорода, то в ходе элементарного акта рождается атомарный кислород, который образует радикал с молекулой имидазола или хлороформа, так что молекулярный кислород выделяется при последующей рекомбинации двух таких радикалов. При координации в шестом положении комплекса Im – две молекулы H_2O_2 дикислород формируется сразу же в ходе элементарного акта. По-видимому, экспериментальный поиск радикальных форм в данном процессе позволит установить, какая из двух указанных возможностей реализуется.

Были исследованы зависимости скорости разложения пероксида водорода от концентраций различных типов МП (рис. 2). Как видно из рис. 2, во всех случаях k_{ob} возрастает с увеличением концентрации катализатора. Зависимости имеют одинаковый характер как в случае использования МП без кислородных заместителей в порфириновом цикле (ТМФПMn) (кривая *1*), так и в случае МП с кислородсодержащими заместителями (ГПMn) (кривая *2*). Характер концентрационных зависимостей не меняется при использовании в качестве катализатора димера $(ОЭПMnCH)_2$ (кривая *3*). Линейная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от концентрации МП в процессе разложения пероксида водорода указывает на то, что в рассматриваемых условиях межфазного катализа с участием имидазола как активатора каталитической активности МП ассоциация мономерных и димерных металлопорфиринов не оказывала существенного влияния на кинетику реакции, в отличие от ранее исследованного процесса гидроксилирования холестерина [6].

Были исследованы температурные зависимости наблюдаемой константы скорости реакций разложения пероксида водорода, катализируемых МП. Одна из таких зависимостей для процесса с ТМФПMn в температурном интервале от 1 до 30°C приведена на рис. 3. Величина соответствующей энергии активации составила 9.3 ккал/моль.

В табл. 1 приведены значения эффективной константы скорости и конверсии реакции разложения пероксида водорода при использовании в качестве катализаторов различных моно- и димерных МП, а также иммобилизованного на сульфокатионитовом полимере гематопофирината Mn. Как видно из табл. 1, величины k_{ef} и степени конверсии реакции при использовании в качестве катализаторов димерных МП (2, 3, 5, 6) и при использовании соответствующих мономерных МП (1, 4) примерно одинаковы.

Наблюдаемая константа скорости реакции практически не зависела от типа центрального иона. Но при этом конверсия пероксида водорода в случае использования порфиринатов марганца (1–8) была выше, чем при использовании порфиринатов железа (9), кобальта (10) и меди (11). Интересно отметить, что величина константы скорости и конверсии при использовании разнометального Mn-Cu-этиодимера (12) была соизмерима с активностью Mn-Mn-этиодимера (3). Гематопорфининат марганца (13), иммобилизованный на сульфокатионитовой мембране, также проявлял каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода, хотя и меньшую по сравнению с неиммобилизованным аналогом.

Для последующего анализа кинетики процесса ограничивались рассмотрением двух характерных случаев, когда в качестве катализатора использовались молекулы ТМФПMn и ГПСо. В экспериментах с ТМФПMn степень конверсии Q составила ~61%, тогда как в экспериментах с ГПСо – чуть выше 11% (табл. 1). Поскольку исходные концентрации $c_{H_2O_2}$ на два порядка превосходили используемые величины $c_{МП}$, указанные значения Q означают, что переносчики Im многократно "пересекают" межфазную границу органической и водной фаз с инжекцией образующихся при каждом каталитическом акте молекул воды в водную фазу. Другими словами: в ходе процесса молекулы H_2O_2 в водной фазе "заменяются" молекулами H_2O. При этом важно знать, насколько молекулам Im энергетически выгоднее иметь в качестве сольватирующего агента молекулу H_2O_2, нежели молекулу H_2O.

Поскольку нам не известны соответствующие значения, для понимания всей совокупности имеющихся данных следует полагать, что координация с участием молекулы H_2O_2 для имидазола энергетически более выгодная. Действительно, принятие такой гипотезы позволяет сразу же понять возможную природу потери каталитической активности молекул МП по мере протекания процесса. В соответствии со сделанным предположением в ходе самого процесса, то есть по мере понижения концентрации пероксида водорода, локализованного в водной фазе, уменьшается и доля молекул Im в водной фазе, поскольку у части этих молекул в сольватной оболочке молекулы H_2O_2 заменяются молекулами H_2O. Это означает, что в ходе процесса возрастает исходная величина параметра γ, т.е. величина концентрации Im в органической фазе $c_{Im,1}$. Именно последнее обстоятельство, в связи со сказанным выше, и должно приводить к наблюдаемой при экспериментальном исследовании потере активности катализатора из-за уменьшения доли вакантных шестых состояний аксиальных лигандов МП.

Другой важный фактор, требующий анализа – значительное различие в степени конверсии Q процесса при использовании ТМФПМn и ГПСо. Мы полагаем, что определяющую роль в формировании величины x играет структура сольватированного комплекса МП–S (S – молекулы растворителя), определяющая возможность занятия молекулами Im не только пятой, но и шестой аксиальной координации. Можно думать, что комплекс ТМФПМn-S – более "объемный" по сравнению с комплексом ГПСо-S из-за перпендикулярной к плоскости порфиринового кольца ориентации боковых заместителей молекулы ТМФПМn и большей лабильности электронной плотности, связанной с центральным ионом Mn, нежели с ионом Co [7]. Сказанное означает, что активность "свободного" растворителя при одинаковых значениях $c_{МП}$ в органической фазе выше в случае "более компактных" комплексов ГПСо-S, что должно способствовать большей энергетической "выгоде" координации молекул Im в области шестого аксиального лиганда этих комплексов (с соответствующим ингибированием координации молекул H_2O_2 в этом положении) по сравнению с координацией Im у ТМФПМn-S.

Для проверки всех сделанных предположений о кинетике исследуемого процесса разложения H_2O_2 были выполнены дополнительные эксперименты с целью повышения указанных выше степеней конверсии при использовании катализаторов ТМФПМn и ГПСо (табл. 2). Сначала проводили реакцию в указанных при $c_{МП} = 4 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_{Im} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{H_2O_2} = 8 \times 10^{-2}$ моль/л до полного прекращения выделения кислорода (табл. 2, № 1). Последующие эксперименты (табл. 2, № 2–7) проводились при добавлении различных компонентов (МП и Im) в "выработанную" реакционную среду, которая получалась после завершения этого процесса. Факт окончания реакции фиксировался по прекращению выделения кислорода.

Было проведено несколько серий экспериментов. Прежде всего, было показано, что добавление в "выработанную" среду имидазола (при доведении его концентрации до 4×10^{-3} М) (табл. 2, № 2) не приводило к активации последующих превращений. В то же время последовательное повышение концентрации $c_{МП}$ от "исходной" величины 4×10^{-4} моль/л до значений 2×10^{-3} моль/л при "исходных" значениях $c_{Im} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л и $c_{Im} = 8 \times 10^{-2}$ моль/л приводило к дополнительной активации процесса разложения H_2O_2 с повышением величин степени конверсии Q до значений 89.8 и 20.8% соответственно для процессов с участием ТМФПМn и ГПСо (табл. 2, № 3–7).

Для удобства анализа в этой же таблице приведены значения абсолютных приращений ΔQ_i степени конверсии и эффективных констант скорости $\Delta k_{ef,i}$, реализующихся на разных стадиях ($i = 1$, 2, 3, 4, 5) после "ступенчатых" повышений концентрации $c_{МП}$. Представленные в табл. 2 закономерности могут быть поняты в рамках сделанных выше предположений о динамике процесса разложения H_2O_2. Действительно, вновь вводимые молекулы МП, локализующиеся в органической фазе, "забирают" на себя часть молекул Im, локализованных в шестой аксиальной позиции "исходных" молекул МП, тем самым активизируя последние. При этом темпы возрастания степени конверсии Q_i и величины $k_{ef,i}$ уменьшаются по мере возрастания абсолютных концентраций $c_{МП}$ и приближения их к предельным значениям равновесной растворимости в данных условиях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97431).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пратт Дж.* Методы и достижения бионеорганической химии / Под ред. Мак-Олифа. М.: Мир, 1978. С. 13.
2. *Нарута И., Сасаяма М., Ишихара К.* // Журн. орган. химии. 1996. Т. 32. В. 2. С. 233.
3. *Барынин В.В., Гребенко А.Н* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. С. 461.
4. *Хангулов С.В., Андреева Н.Е., Герасименко В.Б., Гребенко А.Н.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 17.
5. *Naruta Y., Maruyama K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 3995.
6. *Соловьева А.Б., Черменская О.В., Боровков В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1601.
7. *Каракозова Е.И., Соловьева А.Б., Кармилова Л.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 3. С. 533.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1792–1794

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:541.135

СОЛЬВАТАЦИЯ СОЛЕЙ ЛИТИЯ В ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДАХ

© 2001 г. Л. С. Габриелян, Ш. А. Маркарян

Ереванский государственный университет, Армения

Поступила в редакцию 13.11.2000 г.

С помощью методов ^{1}H ЯМР, УФ-спектроскопии, измерений электропроводности и вязкости изучена сольватация хлорида, нитрата и перхлората лития в растворах диметилсульфоксида (ДМСО) и диэтилсульфоксида (ДЭСО). На основании концентрационных зависимостей этих физико-химических параметров сделано заключение о различной способности аниона к сольватации молекулами ДМСО и ДЭСО.

Практическая важность исследования растворов солей лития обусловлена их применением в химических источниках тока с литиевым анодом. Для этой цели наиболее предпочтительны органические полярные растворители, так как в водных растворах литий имеет большую реакционную способность [1]. Требованиям, которые предъявляются к этим неводным электролитам, полностью удовлетворяет ДМСО, который в частности отличается нетоксичностью и, вместе с тем, электролиты имеют высокую ионную проводимость.

В [2–4] методом ИК-спектроскопии изучены ион-молекулярные и ион-ионные взаимодействия в растворах нитрата лития в ДМСО. Кроме того, на основании измерений спектров диэлектрической релаксации солей лития в ДМСО показано также сосуществование сольватно-разделенных ионных пар [5]. Рассматривается также самоассоциация молекул ДМСО. Следует отметить, что в процессах сольватации эти особенности проявляются и для ближайшего гомолога ДМСО – диэтилсульфоксида (ДЭСО) [6]. В данной работе приводятся новые данные, полученные с помощью ^{1}H ЯМР и электронных спектров поглощения (УФ-спектроскопии) для растворов LiCl, $LiNO_3$ и $LiClO_4$ в ДМСО и ДЭСО. Получены концентрационные зависимости химических сдвигов алкильных групп в ЯМР-спектрах и максимума поглощения для NO_3^- в УФ-спектрах. Таким образом, в сульфоксидных растворах солей лития в процессах сольватации ионов необходимо учитывать и взаимодействие аниона с молекулами ДМСО и ДЭСО. При этом, последнее значительным образом зависит от типа аниона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

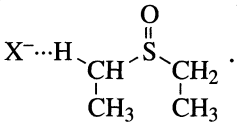
Спектры ^{1}H ЯМР регистрировали на спектрометрах Tesla BS-497 (100 МГц) и Mercury-Varian (300 МГц). В последнем случае стабилизацию проводили по внешнему стандарту, используя также дейтерозахват от растворителя. Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре Specord M-40 с термостатирующим устройством. Вязкость определяли при 20°C, используя вискозиметр Оствальда. Электропроводность растворов определяли при той же температуре, используя 4265B Universal Bridge (Hewlett-Packard). Сульфоксиды очищали перегонкой в вакууме. Соли лития (LiCl, $LiNO_3$ и $LiClO_4$) были предоставлены фирмой Fluka.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

^{1}H ЯМР-исследование растворов ДЭСО, в отличие от ДМСО, с методологической точки зрения является более информативным. В этом случае величина разности химических сдвигов α-метиленовой и метильной групп ДЭСО $\delta_{CH_2-CH_3}$ является более точной мерой для выявления специфических межмолекулярных взаимодействий и сольватационных эффектов без применения стандартов [7]. Из-за неэквивалентности протонов метиленовой группы ДЭСО характеризуется спиновой системой ABX_3. Из анализа спектров (300 МГц) следует, что величины констант спин-спинового взаимодействия в ДЭСО для растворов солей практически не отличаются от соответствующих величин, полученных для чистого ДЭСО: $J_{AX} = J_{BX} = 7.5$ Гц; $J_{AB} = 13.3$ Гц. На рисунке представлена зависимость $\delta_{CH_2-CH_3}$ от концентрации солей для хлорида, нитрата и перхлората лития в ДЭСО.

С увеличением концентрации соли до 3 моль/л (предел растворимости в ДЭСО) происходит монотонное увеличение величины $\delta_{CH_2-CH_3}$ (рисунок). Общий сдвиг в слабое поле можно объяснить одновременной сольватацией как катиона лития, так и аниона X^- (Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-). Координация лития с ДЭСО, которая происходит через атом

кислорода ($Li^+\cdots O{=}S<$) приводит к дезэкранированию в большей степени протонов метиленовых групп, и следовательно, к увеличению величины $\delta_{CH_2-CH_3}$. К такому же эффекту приводит и взаимодействие аниона (X^-) с сульфоксидом по типу

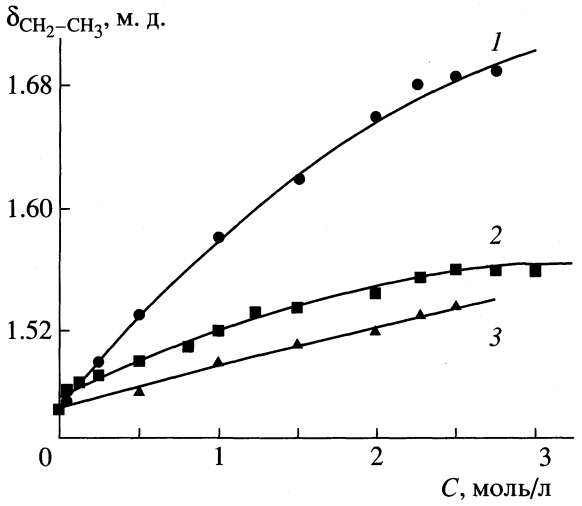

(1)

Фактически ^1H ЯМР-данные в свою очередь подтверждают большую сольватацию Cl^- по сравнению с NO_3^- и ClO_4^-.

Подобный механизм сольватации аниона также следует из УФ-спектроскопических измерений растворов $LiNO_3$ (см. ниже). С увеличением концентрации соли ион-ионные взаимодействия начинают конкурировать с ион-молекулярными взаимодействиями, и поэтому при концентрациях соли c >1 моль/л величина $\delta_{CH_2-CH_3}$ изменяется незначительно. Хлорид-ион по сравнению с другими анионами сольватируется более эффективно (рисунок). Этот вывод подтверждается также данными измерений электропроводности приведенных нами для растворов ДМСО в [5] и для растворов ДЭСО в данной работе (таблица).

Данная закономерность имеет место и для диметилсульфоксидных растворов хлоридов и нитратов других солей [8]. Таким образом, концентрация ионов NO_3^- (ClO_4^-), свободных от сольватной оболочки (точнее, минимально сольватированных) больше, чем Cl^-, что и обусловливает их большую электропроводность. Сравнение значений электропроводности в ДМСО и ДЭСО показало, что из-за большого радиуса молекул ДЭСО радиус сольватированных ионов в ДЭСО будет больше. В результате величины электропроводности для данного раствора с определенной концентрацией соли в растворах ДЭСО получаются меньше, чем в ДМСО.

Электронные спектры поглощения изучены только для растворов $LiNO_3$ в ДМСО и ДЭСО, так как для растворов LiCl и $LiClO_4$ максимумы поглощения, обусловленные анионами, расположены в недоступной для исследования области ($\lambda_{max(Cl^-,\,ClO_4^-)}$ < 200 нм). Электронные спектры поглощения NO_3^- в различных растворителях (в основном водных) изучены в [9–11]. Обнаружено, что при переходе от органических растворителей к воде происходит смещение максимума полосы поглощения перехода $n \longrightarrow \pi^*$ в сторону коротких волн. Этот гипсохромный сдвиг объясняется тем, что образование водородной связи $NO_3^-\cdots HOH$ приводит к стабилизации (понижению энергии) n-орбитали, и в результате увеличивается энергия перехода $n \longrightarrow \pi^*$ [9, 10].



Зависимость разности химических сдвигов метильной и метиленовой групп ДЭСО от концентрации растворов LiCl (*1*), $LiNO_3$ (*2*) и $LiClO_4$ (*3*) в ДЭСО.

В данной работе изучены концентрационные зависимости $\lambda_{max}(n \longrightarrow \pi^*)$ и ε_{max} для растворов $LiNO_3$ в ДМСО и ДЭСО. Концентрация соли варьировалась в пределах от 0.01 до 3 моль/л. При этом, как в растворах ДМСО, так и в растворах ДЭСО, с повышением концентрации $LiNO_3$ наблюдается гипсохромный сдвиг от 314 до 308 нм для растворов ДМСО и от 315 до 303 нм для растворов в ДЭСО. Таким образом максимальный сдвиг составляет $\Delta\lambda$ = 6 нм для ДМСО и $\Delta\lambda$ = 12 нм для растворов в ДЭСО. Очевидно это различие нельзя приписать к полярности растворителя, так как величины диэлектрической проницаемости для ДМСО и ДЭСО практически не отличаются. Более вероятным объяснением может быть образование водородной связи типа (1), как это следовало также из данных ЯМР (см. выше). Возможность участия водородов CH_2-группы ДЭСО в процессах комплексообразования рассматривалась и в [6].

Величины электропроводности (к × 10^3, См/см) растворов солей лития в ДЭСО, ДМСО при 20°C

c, моль/л	LiCl	$LiNO_3$	$LiClO_4$	LiCl	$LiNO_3$	$LiClO_4$
	ДЭСО			ДМСО		
0.02	0.44	0.46	0.44	0.50	0.56	0.55
0.05	0.75	0.99	0.94	0.98	1.23	1.20
0.1	1.20	1.75	1.70	1.90	2.31	2.30
0.5	2.78	2.82	4.17	4.90	6.95	7.60
1	2.45	4.17	5.26	5.60	8.39	9.30

Для различных концентраций $LiNO_3$ величины коэффициентов экстинкции ε_{max} растворов ДМСО и ДЭСО равны соответственно 4.4–4.7 и 4.5–5.0 л моль$^{-1}$ см$^{-1}$. Отсутствие корреляции между величинами экстинкции и концентрации указывает на возможность присутствия нескольких форм (свободных и ассоциированных) нитрат-иона, как это отмечено для водных растворов $LiNO_3$ [11]. С повышением температуры (до 50°C) происходит незначительное смещение (1–2 нм) максимума полосы поглощения в коротковолновую область. Согласно [3], в этом случае происходит увеличение числа контактных пар.

То, что при высоких концентрациях соли преобладает образование контактных ионных пар вытекает также из произведения Вальдена. Вязкость растворов в ДЭСО изменялась с увеличением концентрации солей в пределах от 2.2 до 6.5 мПа. Далее были рассчитаны значения вальденовского произведения для растворов ДЭСО умеренной концентрации ($\kappa\eta/c \approx 0.025$ См см^2 моль$^{-1}$ Па). Эти результаты сопоставимы с соответствующими значениями, полученными для растворов ДМСО (η = = 2.2–5.2 мПа, $\kappa\eta/c \approx 0.04$ См см^2 моль$^{-1}$ Па) [5]. Величины $\kappa\eta/c$ более чем на порядок ниже, чем ожидается при полной диссоциации солей. Эквивалентные электропроводности отдельных ионов при бесконечном разбавлении равны: 11.77 (Li^+), 23.41 (Cl^-), 24.39 (ClO_4^-) и 26.84 (NO_3^-) См см^2 моль$^{-1}$ [5].

Работа выполнена в рамках проекта А-199 Международного научно-технического центра (МНТЦ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Batteries, 2nd Edition / Ed. by D. Linden. N.Y. etc. McGraw-Hill, Inc., 1995. P. 14.7.
2. *Перелыгин И.С., Белобородова Н.Н.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 118.
3. *Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перелыгин И.С. и др.* Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 137.
4. *Kloss A.A., Fawcett W.R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. № 11. P. 1587.
5. *Markarian S.A., Stockhausen H.* // Z. Phys. Chem. 2000. B. 214. № 2. S. 139.
6. *Маркарян Ш.А.*// Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 5. С. 70.
7. *Markarian S.A., Grigorian K.R., Simonian L.K.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1987. V. 83. № 4. P. 1189.
8. *Маркарян Ш.А., Григорян К.Р., Арутюнян Р.С.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 990.
9. *Meyerstein D., Trinin A.* // Trans Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 2104.
10. *Addison C.C., Sutton D.* // J. Chem. Soc. (A). 1966. P. 1524.
11. *Tomisic V., Simeon V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 299.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1795–1801

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 621.359.7:532.135:541.64

ФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И КАТИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРООКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2001 г. Ю. А. Щипунов, И. В. Постнова

Институт химии Российской академии наук, Дальневосточное отделение, Владивосток

Поступила в редакцию 22.11.2000 г.

Изучено фазовое поведение и реологические свойства водных растворов смесей альгината натрия с гидрооксиэтилцеллюлозой (ГОЭЦ) и ее катионными производными (кат-ГОЭЦ), включая гидрофобное производное, у которого к катионной группе присоединен углеводородный радикал. Показано, что введение заряженных групп в молекулу ГОЭЦ приводит к существенному изменению фазового поведения и реологических свойств смесей. Установлено, что противоположно заряженные полисахариды в результате электростатических взаимодействий образуют полиэлектролитные комплексы, которые в зависимости от соотношения компонентов выпадают в осадок или остаются в растворенном состоянии. Формированием этих комплексов объяснен резкий рост статической вязкости при смешении растворов. Подробно рассмотрено, как фазовое поведение и реологические свойства смесей зависят от числа заряженных групп в молекуле ГОЭЦ, молекулярной массы ГОЭЦ и кат-ГОЭЦ, а также введения гидрофобного заместителя.

Смешение растворов противоположно заряженных полимеров (полиэлектролитов) широко используется для получения полиэлектролитных комплексов (ПЭК) [1–5]. ПЭК, как правило, обладают плохой растворимостью, выпадая в осадок из растворов [2, 6–9]. При некоторых условиях осаждение комплексов может отсутствовать, но их формирование сопровождается резким возрастанием вязкости растворов, а в некоторых случаях переходом смеси в гелеобразное состояние [1, 6, 8, 9]. Характер фазового поведения при смешении противоположно заряженных полиэлектролитов, области осаждения и образования растворимых ПЭК обычно устанавливаются эмпирическим путем. Общая теория, описывающая взаимодействия и обладающая достаточной предсказательной силой, в настоящее время отсутствует. В случае природных полимеров (биополимеров) ситуация, кроме того, усугубляется их нерегулярным строением и включением примесей.

Настоящая работа посвящена исследованию смесей альгината натрия с гидрооксиэтилцеллюлозой (ГОЭЦ) и ее различными катионными производными. Все они являются полисахаридами, имеющими широкое применение в косметике, фармакологии, биотехнологии и пищевой промышленности [10]. Большинство исследований, проводимых с альгинатом натрия, посвящено гелям, формируемым в растворах при добавлении солей кальция [11–16]. Катионы Ca^{2+} обеспечивают эффективную сшивку молекул полисахарида, что лежит в основе получения разнообразных материалов. Альгинат может также образовывать ПЭК, поскольку его молекула в нейтральных и щелочных водных растворах находится в виде полианиона (pK диссоциации карбоксильных групп ~3.5 [13, 16]). Добавление поликатионов обычно приводит к образованию нерастворимых ПЭК. Примером являются смеси альгината натрия с хитозаном, которые в последнее время интенсивно изучаются в качестве перспективного материала для микрокапсулирования [17–21].

Катионные производные ГОЭЦ синтезированы и предложены для практического использования относительно недавно [22–26]. Поэтому они еще не получили широкого распространения и изучены недостаточно подробно. Имеются только отдельные работы, посвященные их взаимодействиям с гиалуронатом натрия [22, 23], полиакриловой кислотой [27] и амилозой [28–30]. Систематически были исследованы взаимодействия с поверхностно-активными веществами [31–33]. Данные по смесям катионных производных ГОЭЦ с альгинатом натрия в литературе отсутствуют.

Настоящая работа посвящена изучению фазового поведения и реологических свойств смешанных растворов катионных производных ГОЭЦ и альгината натрия. Целью является установление закономерностей формирования ПЭК указанными биополимерами. Эксперименты проведены с нейтральной ГОЭЦ и ее различными катионными производными, включая гидрофобное производное, у которого к катионной группе присоединен углеводородный радикал. Показано, что полианионы альгината не вступают во взаимодействия с ГОЭЦ в смешанных растворах. Только введе-

Характеристики образцов ГОЭЦ и ее катионных производных

Образец	$M \times 10^{-4}$	α
ГОЭЦ-1	120	–
ГОЭЦ-2	2.2	–
кат-ГОЭЦ-1	3.3	0.27
кат-ГОЭЦ-А1	95	0.06
кат-ГОЭЦ-А2	95	0.1
кат-ГОЭЦ-А3	95	0.2
кат-ГФ ГОЭЦ	95	0.011

ние заряженных групп в молекулу ГОЭЦ приводит к существенному изменению фазового поведения и реологических свойств смесей. В работе подробно рассматривается как формирование ПЭК зависит от числа заряженных групп в молекуле ГОЭЦ, ее молекулярного веса и введения гидрофобных заместителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Альгинат натрия, выделенный из бурых водорослей (Laminaria japonica), предоставлен Подкорытовой А.В. (ТИНРО, г. Владивосток). Полисахарид имел молекулярную массу M = 35 кДа. Водорастворимые образцы ГОЭЦ и ее катионных производных получены от фирмы Hoecht (Германия). Они охарактеризованы в [31–33]. Нами были взяты два типа производных ГОЭЦ. Один из них в качестве катионного заместителя содержал глицидилтриметиламмоний хлорид: $-CH_2-CHOH-CH_2-N(CH_3)_3Cl$. В дальнейшем соответствующие производные обозначаются как кат-ГОЭЦ. Одно производное ГОЭЦ содержало катионный заместитель глицидил–N–додецил–N,N–диметиламмоний хлорид: $-CH_2-CHOH-CH_2-N(CH_3)_2(C_{12}H_{25})Cl$. Присутствие в молекуле полисахарида гидрофобной группы учитывается в сокращении кат-ГФ ГОЭЦ. Все исследованные биополимеры перечислены в таблице. Там же приведены их молекулярные массы (M) и степень замещения (α) катионным заместителем в пересчете на мономерное звено целлюлозы.

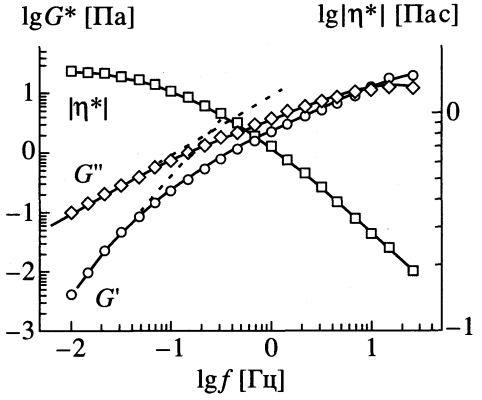


Рис. 1. Билогарифмические зависимости комплексной вязкости |η*|, модулей накопления G' и потерь G'' от частоты гармонических осцилляций f для 1 мас. %. водного раствора смеси, составленной из 3% альгината натрия и 97% кат-ГОЭЦ-А3. Пунктирными прямыми линиями показаны наклоны участков кривых, на которых $G' \sim f^2$ и $G'' \sim f$.

Растворы (pH 5.6–5.8) приготовлены на дистиллированной воде. Концентрация полисахаридов составляла 1 мас. %. Они готовились растворением навесок альгината натрия, ГОЭЦ или ее катионных производных в воде при перемешивании магнитной мешалкой. Для установления равновесия растворы оставляли на несколько дней. Смеси полисахаридов приготовлены смешением исходных растворов альгината натрия с ГОЭЦ или кат-ГОЭЦ. Суммарное содержание полисахаридов в смеси также составляло 1 мас. %. Растворы после смешения нагревали при перемешивании до 60°C, охлаждали и оставляли на сутки. Если они становились мутными или в них выпадали осадки, то смеси выдерживались от трех до семи дней для установления равновесия. Только после этого делался окончательный вывод о фазовом состоянии систем.

Реологические измерения проведены с помощью реометра Rotovisco RT-20 (фирма Haake) в режиме малоамплитудных осцилляций при контролируемом сдвиговом усилии. Частоту варьировали от 0.001 до 10 Гц. Измерительный модуль имел геометрию "конус–пластина". Параметры конуса: угол – 1°, диаметр – 60 мм. Зазор между пластиной и конусом (0.052 мм) устанавливался в автоматическом режиме. Для растворов с пониженной вязкостью применяли ячейку с двойным зазором, которая имела аналогичные геометрические размеры. Измерения проведены при 25.00 ± 0.05°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модуль комплексной вязкости (|η*|), модули потерь (G'') и накопления (G'), измеренные при разных частотах гармонических осцилляций (f), показаны на рис. 1 на примере смеси, составленной из 3% альгината натрия и 97% кат-ГОЭЦ-А3. Представленные зависимости характерны для вязкоупругих систем, удовлетворяющих модели Максвелла [34]. Такое поведение наблюдалось для большей части исследованных смесей. Комплексная вязкость не зависела от частоты в случае исходных растворов индивидуальных полисахаридов, смесей с ГОЭЦ и кат-ГОЭЦ, а также при небольших добавках альгината натрия к кат-ГОЭЦ или кат-ГОЭЦ к альгинату натрия, что присуще системам с ньютоновским поведением. В дальнейшем для сравнительной характеристики рас-

творов индивидуальных полисахаридов и их смесей используются значения статической вязкости η_0. В области низких частот, где кривая комплексной вязкости выходит на плато (рис. 1), $|\eta^*|$ приравнивался η_0 в соответствии с определением $\lim_{f \to 0} |\eta^*| \cong \eta_0$ [34].

Установлено, что 1%-ные растворы всех индивидуальных полисахаридов (табл. 1) имели невысокие значения статической вязкости, которые только в отдельных случаях достигали 200 мПа с. При смешении альгината натрия с ГОЭЦ или кат-ГОЭЦ происходило изменение реологических свойств растворов. Наблюдаемые эффекты определялись типом производного целлюлозы. В дальнейшем характерные особенности смесей альгината с ГОЭЦ, кат-ГОЭЦ и кат-ГФ ГОЭЦ рассматриваются в отдельности.

Смеси альгината натрия с ГОЭЦ. Альгинат натрия и ГОЭЦ в исследованном концентрационном диапазоне смешиваются в любых пропорциях, полностью совместимы и образуют прозрачные, гомогенные растворы. Характер смешения не зависит от молекулярной массы ГОЭЦ. Такое фазовое поведение является типичным для смесей, составленных из полиэлектролитов и нейтральных полимеров [3, 8].

На рис. 2 представлена зависимость логарифма статической вязкости растворов ГОЭЦ-1 (кривая *1*) и ГОЭЦ-2 (кривая *2*) от весовой доли добавленного альгината натрия. Суммарная концентрация биополимеров в растворах – 1%. Кривые имеют противоположный наклон, поскольку значение статической вязкости раствора альгината натрия (η_0 = 13 мПа) с находится между η_0 растворов высокомолекулярной ГОЭЦ-1 (η_0 = 184 мПа с) и низкомолекулярной ГОЭЦ-2 (η_0 = 6.3 мПа с).

Пунктиром на рис. 2 показаны прямые линии, удовлетворяющие правилу логарифмической аддитивности. Они характеризуют поведение систем в случае отсутствия взаимодействий между компонентами смеси [35]. Видно, что экспериментальные кривые отклоняются от соответствующих теоретических прямых, но отклонения в обоих случаях невелики по величине. На этом основании можно сделать вывод, что при смешении альгината натрия с нейтральной ГОЭЦ, их молекулы если взаимодействуют друг с другом, то взаимодействия следует отнести к числу слабых, не приводящих к ассоциации полисахаридов.

Смеси альгината натрия с кат-ГОЭЦ. Фазовое поведение, наблюдающееся при смешении растворов альгината натрия с катионными производными ГОЭЦ, иллюстрируется рис. 3. В крайних положениях, когда один из полисахаридов находится в существенном избытке по отношению к другому, смешение не приводит к заметным изменениям оптических свойств растворов. Они остаются прозрачными. Следует отметить, что концентрационные диапазоны прозрачных растворов практически не зависят от α и M кат-ГОЭЦ. Фазовое поведение смесей альгината натрия с разными кат-ГОЭЦ характеризуется не только схожим характером, но и практически одинаковой протяженностью областей. С левой стороны она ограничена значением с 3% альгината натрия. С противоположной стороны область оптически прозрачных растворов имеет существенно большую протяженность (до 40–45%).

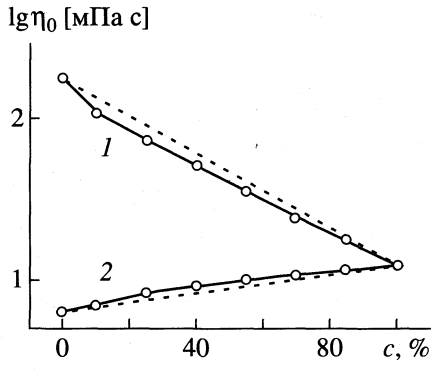


Рис. 2. Зависимости логарифма статической вязкости водных растворов ГОЭЦ-1 (*1*) и ГОЭЦ-2 (*2*) от содержания альгината натрия в смесях. Суммарная концентрация обоих полисахаридов равняется 1 мас. %. Прямые пунктирные линии показывают изменение η_0 в согласии с правилом логарифмической аддитивности.

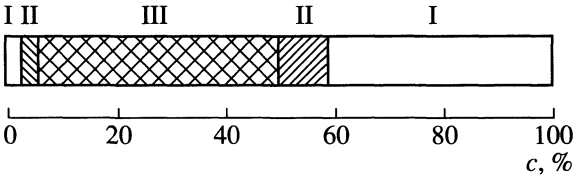


Рис. 3. Содержание альгината натрия в смеси. I – прозрачный, II – мутный раствор, III – область осадка.

Дальнейшее увеличение содержания второго полисахарида в смеси приводит к помутнению растворов. По мере роста его количества мутность возрастает. При этом сразу после смешения может появляться хлопьевидная взвесь, но со временем она исчезает. Только при достижении определенного соотношения концентраций полисахаридов в смеси начинается выпадение осадка. В случае добавок альгината натрия осаждение происходит, когда его количество в растворах кат-ГОЭЦ составляет 7% (рис. 3). Область осадков распространяется до 50% альгината натрия. Ее правая граница может несколько смещаться в ряду исследованных кат-ГОЭЦ, но какая-либо зависимость от α и M не была выявлена.

Таким образом, в смесях альгината натрия с катионными производными ГОЭЦ можно выде-

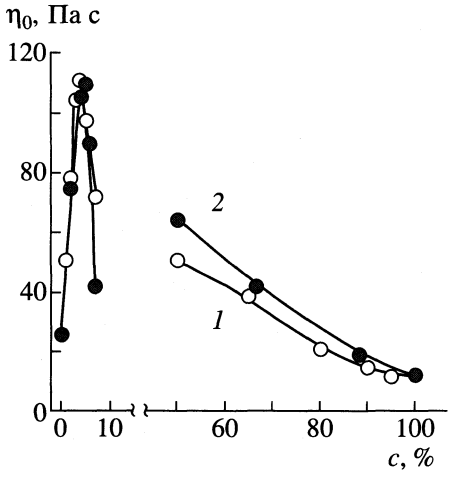


Рис. 4. Зависимости статической вязкости от содержания альгината натрия в 1 мас. % смешанных водных растворах с кат-ГОЭЦ-А1 (*1*) и кат-ГОЭЦ-1 (*2*).

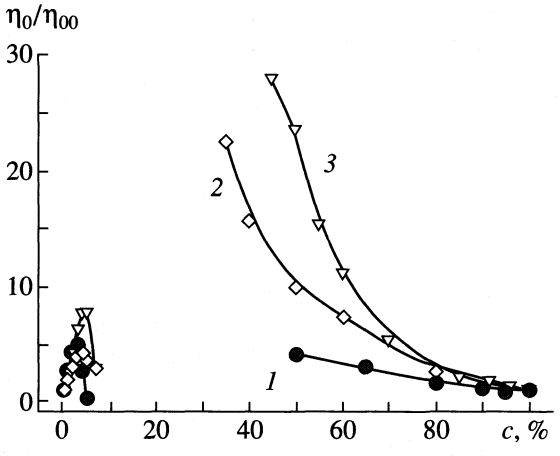


Рис. 5. Зависимости статической вязкости 1 мас. % водных растворов от содержания альгината натрия в смесях с кат-ГОЭЦ-А1 (*1*), кат-ГОЭЦ-А2 (*2*) и кат-ГОЭЦ-А3 (*3*). Значения η_0 нормированы с левой стороны по статической вязкости η_{00} соответствующих растворов кат-ГОЭЦ, а с правой стороны по η_{00} раствора альгината натрия.

лить пять фазовых областей. При этом двухфазная область находится между гомогенными смесями (рис. 3). Такое фазовое поведение является типичным для систем, составленным из противоположно заряженных полимеров (см. например, [6, 7]). В терминах фазовых диаграмм регулярных растворов, границы между прозрачными и мутными смесями отвечают прохождению бинодали, а переход к двухфазной системе с осадком – спинодали [35, 36].

Реологические свойства смешанных растворов альгината натрия и кат-ГОЭЦ определяются соотношением концентраций полисахаридов. На рис. 4 приведены зависимости статической вязкости от содержания альгината натрия в смесях с кат-ГОЭЦ-А1 (кривая *1*) и кат-ГОЭЦ-1 (кривая *2*). Суммарная концентрация обоих полисахаридов равняется, как и ранее, 1 мас. %. Видно, что с началом добавок альгината натрия происходит резкий рост статической вязкости, который сменяется падением η_0. Максимум на кривой находится при ~4% альгината натрия в смесях, т.е. вблизи границы областей прозрачных и мутных растворов (рис. 3). Примечательно, что его положение не зависит от типа кат-ГОЭЦ, хотя значения α и M кат-ГОЭЦ-А1 и кат-ГОЭЦ-1 отличаются существенным образом (таблица).

Увеличение статической вязкости происходит также с противоположной стороны представленной зависимости, т.е. когда кат-ГОЭЦ-А1 или кат-ГОЭЦ-1 добавляются в раствор альгината натрия (рис. 4). Их воздействие проявляется при существенно более высоких концентрациях, чем при добавках альгината натрия. В результате, кривые в правой части графика имеют более пологий вид. Кроме того, на кривой статической вязкости отсутствует максимум вблизи границы между прозрачными и мутными растворами. Резкий спад η_0 наблюдается только с началом выпадения осадков, но реологические измерения с гетерогенными смесями не проводились. Обращает на себя внимание, как уже отмечалось выше, отсутствие значительных отличий в реологическом поведении смесей альгината натрия с кат-ГОЭЦ-А1 и кат-ГОЭЦ-1.

Смеси альгината натрия с кат-ГОЭЦ, имеющие различные молекулярные массы и степени замещения. Фазовое поведение смесей альгината натрия с различными катионными производными ГОЭЦ (кат-ГОЭЦ-А1, кат-ГОЭЦ-А2 и кат-ГОЭЦ-А3) характеризуется особенностями, которые аналогичны описанным в предыдущем разделе (рис. 3). Варьирование α в молекуле кат-ГОЭЦ (таблица) не имеет существенного значения для фазового поведения смешанных систем.

Результаты реологических измерений представлены на рис. 5 в виде зависимости нормализованных значений статической вязкости водных растворов от содержания альгината натрия в смесях с кат-ГОЭЦ-А1, кат-ГОЭЦ-А2 и кат-ГОЭЦ-А3 (кривые *1*, *2* и *3* соответственно). Исследованные производные ГОЭЦ имеют одинаковую M, но в их ряду возрастает величина α (таблица). Чтобы сделать результаты более наглядными, нормализация с левой и правой сторон графика проведена независимым образом по отношению к статической вязкости исходных растворов соответствующего производного ГОЭЦ и альгината натрия, соответственно.

Изменение стационарной вязкости при варьировании состава растворов в трех рассматриваемых случаях (рис. 5) имеет схожие черты. Добав-

ление второго полисахарида приводит к возрастанию η_0. В левой части графика кривые имеют значительно больший наклон, чем в правой, а области прозрачных и мутных растворов – меньшую протяженность. Максимумы на кривых находятся приблизительно при одной и той же концентрации альгината натрия. Другими словами, их положение не зависит от α в молекуле кат-ГОЭЦ. Заметные отличия наблюдаются только в величинах статической вязкости смешанных водных растворов. При этом они наиболее выражены в правой части графика, т.е. когда производное ГОЭЦ добавляется в раствор альгината натрия. Рост η_0 коррелирует с изменением α. Наибольший эффект вызывают добавки кат-ГОЭЦ-А3, для которой $\alpha = 0.2$. При переходе к кат-ГОЭЦ-А2, а затем к кат-ГОЭЦ-А1, в ряду которых α уменьшается, соответственно, до 0.1 и 0.06 (таблица), происходит замедление роста статической вязкости.

Аналогичная картина наблюдается при добавлении альгината натрия в растворы кат-ГОЭЦ (левая часть рис. 5). Эффект также максимален в случае кат-ГОЭЦ-А3, но отличие в значениях статической вязкости водных растворов смесей не достигает столь больших величин, как в правой части графика. Более того, смеси с кат-ГОЭЦ-А1 и кат-ГОЭЦ-А2 практически не различаются по реологическим свойствам, хотя отличие значений α у них составляет более 50% (таблица). Отсюда следует, что взаимодействия между противоположно заряженными полисахаридами определяются в меньшей степени величиной α в молекулах кат-ГОЭЦ, когда в растворе они находятся в значительном избытке по отношению к альгинату натрия.

Влияние *M* кат-ГОЭЦ прослеживается на рис. 4. На нем представлены результаты с кат-ГОЭЦ-А1 (кривая *1*) и кат-ГОЭЦ-1 (кривая *2*). Первое производное имеет большую *M* (приблизительно в 30 раз, таблица), но меньшее количество катионных заместителей (в 4.5 раза). Поскольку смеси альгината натрия с рассматриваемыми полисахаридами различаются по реологическим характеристикам незначительно, можно говорить о взаимной компенсации двух факторов. Если же принять во внимание характер воздействия величины α на реологическое поведение смесей, установленный выше, то представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что увеличение *M* кат-ГОЭЦ способствует росту статической вязкости водных растворов. Это находится в полном согласии с основными положениями реологии растворов полимеров [34].

Смеси альгината натрия с кат-ГФ ГОЭЦ. Зависимость логарифма статической вязкости растворов от весовой доли альгината натрия в смеси с кат-ГФГОЭЦ приведена на рис. 6 (кривая *1*). Для сопоставления показаны также данные для

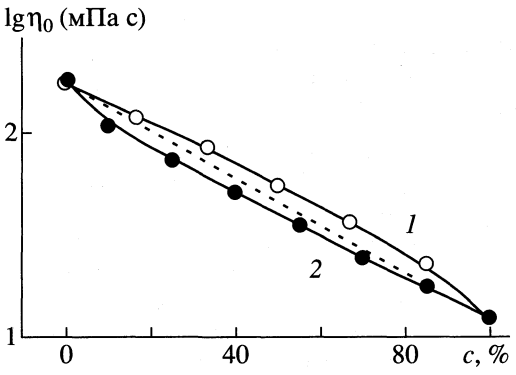


Рис. 6. Зависимости логарифма статической вязкости 1 мас. % водных растворов кат-ГФ ГОЭЦ (*1*) и ГОЭЦ-1 (*2*) от содержания альгината натрия в смесях.

смесей с ГОЭЦ-I (кривая *2*). В обоих случаях полисахариды смешиваются в любых пропорциях, образуя прозрачные, гомогенные растворы. Помутнения и выпадения осадков не наблюдается. Как видно из рис. 6, смешение кат-ГФ ГОЭЦ с альгинатом натрия не приводит к значительным отклонениям от пунктирной прямой, удовлетворяющей правилу логарифмической аддитивности. Это означает (см., например, [35]), что какие-либо заметные взаимодействия между молекулами полисахаридов в смешанных растворах отсутствуют. Аналогичная картина наблюдалась в смесях с ГОЭЦ (рис. 2; кривая *2*, рис. 5).

Все вышеотмеченные факты свидетельствуют о том, что по своему фазовому и реологическому поведению смеси кат-ГФ ГОЭЦ с альгинатом натрия не отличаются от смесей, приготовленных с нейтральной ГОЭЦ. Другими словами, введение объемного углеводородного радикала в молекулу кат-ГОЭЦ устраняет ранее отмеченные эффекты катионного заместителя, наблюдаемые при смешении противоположно заряженных полисахаридов.

Представленные результаты исследования растворов смесей альгината натрия с ГОЭЦ и ее катионными производными указывают на значительную роль заряженных групп во взаимодействиях между молекулами полисахаридов. Нейтральная ГОЭЦ смешивается с альгинатом натрия, который в водных растворах диссоциирует с образованием полианионов [11, 13–16, 37], в любых соотношениях. Значения статической вязкости отклоняются от теоретических величин, удовлетворяющих правилу логарифмической аддитивности, лишь в небольшой степени (рис. 2). Этот факт свидетельствует об отсутствии значительных взаимодействий между молекулами двух биополимеров в растворе [35], что находится в полном соответствии с теорией смешения полиэлектролитов [3, 8]. Совместимость заряженного и нейтрального полимеров в растворах объясняется достаточно высокой

энтропией смешения, величина которой определяется главным образом неорганическими противоионами, образующимися в системе при диссоциации полиэлектролита.

Фазовое поведение растворов смесей альгината натрия с кат-ГОЭЦ также не противоречит основным положениям теории ПЭК [3, 6–9]. Комплексы образуются в результате электростатических взаимодействий между противоположно заряженными группами в молекулах полисахаридов. При этом высвобождается неорганическая соль, составленная из противоионов. До смешения растворов альгината натрия и кат-ГОЭЦ они находились в промежутках и полостях между цепями полимерных молекул. Выход за их пределы ограничивался условием сохранения электронейтральности. Для ионов, выделившихся в результате ассоциации противоположно заряженных полисахаридов, данное ограничение уже не действует. Для них термодинамически выгодным является переход в раствор, в котором полимеры отсутствуют, поскольку при этом достигается существенный выигрыш в трансляционной энтропии [38]. В рассматриваемом случае это реализуется за счет фазового разделения системы, в результате которого осаждается смесь альгината с кат-ГОЭЦ и образуется внешний водный раствор с перешедшими неорганическими противоионами. Наблюдаемое явление представляет собой коллапс геля [38]. Гель сформирован вследствие сшивки полимерных молекул по функциональным группам, взаимодействующих друг с другом электростатически.

Различают два вида ПЭК: стехиометричные и нестехиометричные [1, 6]. Образование первых сопровождается выпадением реагирующих веществ в осадок [1, 6, 7]. Хотя при смешении альгината натрия с кат-ГОЭЦ происходит осаждение комплексов (рис. 3), они, но всей видимости, не могут быть отнесены к числу стехиометричных. На это указывает отсутствие четко выраженной зависимости ширины области осаждения от M и α (рис. 4, 5).

Характерной чертой нестехиометричных ПЭК является их растворимость [1, 6]. Поскольку в системах альгинат натрия–кат-ГОЭЦ на кривых зависимости статической вязкости от состава в областях гомогенных растворов имеются максимумы, их появление можно было бы связать с формированием нестехиометричных ПЭК. Однако отсутствие ряда характерных черт у исследованных систем не позволяет этого сделать. Нестехиометричные ПЭК формируются при добавлении низкомолекулярного полиэлектролита к более высокомолекулярному [1, 6]. Все производные ГОЭЦ с катионными заместителями, за исключением кат-ГОЭЦ-I, имеют значительно большую ММ (таблица), чем альгинат натрия (35 кДа). Между тем, наиболее протяженные области растворимых ПЭК располагаются со стороны низкомолекулярного компонента (рис. 3–5). Этот факт находится в существенном противоречии с условием получения нестехиометричных ПЭК. Кроме того, положение максимума на кривых рис. 4 и 5 не зависит от M и α. Это также противоречит основным положениям теории нестехиометричных ПЭК [1, 6]. И последнее. Их формирование обычно происходит в присутствии небольших количеств растворенной неорганической соли [6]. Добавки солей в смеси альгинат–кат-ГОЭЦ не делались. Формирование комплексов происходит в их отсутствие. Этот факт также указывает на отличие от условий получения нестехиометричных ПЭК.

Проведенное рассмотрение приводит к выводу, что комплексы, получающиеся при смешении водных растворов альгината натрия и кат-ГОЭЦ, нельзя с полным основанием отнести к числу как стехиометричных, так нестехиометричных ПЭК. Для установления их природы требуется провести более тщательное изучение смесей, что планируется сделать в следующих публикациях.

В заключение рассмотрим смеси альгината натрия с кат-ГОЭЦ, молекулы которой содержат гидрофобные заместители (рис. 6). Введение углеводородных цепей значительным образом влияет на фазовое поведение систем. Помутнение растворов и осаждение ПЭК отсутствует при любом соотношении полисахаридов. Подобного рода изменения отмечены также другими исследователями, которые изучали формирование ПЭК с кат-ГФ ГОЭЦ, но они наблюдали сокращение области осадков (рис. 3) (полностью она не исчезала [27, 30]). В смесях альгината натрия с кат-ГФ ГОЭЦ, комплексы, по всей видимости, не образуются, поскольку заметные взаимодействия между молекулами биополимеров отсутствуют. Такой вывод следует из того, что экспериментальная кривая лишь в незначительной степени отклоняется от теоретической прямой (пунктирная прямая, рис. 6), построенной в согласии с правилом логарифмической аддитивности. Оно выполняется, когда межмолекулярные взаимодействия в смешанных системах отсутствуют [35].

Полученные данные указывают на эффективное экранирование углеводородными радикалами заряженных групп в молекулах кат-ГФ ГОЭЦ. Эффект может быть вызван объединением цепей друг с другом, как это происходит при мицеллообразовании поверхностно-активных веществ [3, 39]. В таком случае заряженные группы кат-ГФ ГОЭЦ оказываются внутри мицеллоподобных образований, а открытыми остаются участки цепей ГОЭЦ. Последние с полианионами альгината, как было показано выше, не взаимодействуют.

Следует отметить, что гидрофобные взаимодействия могут способствовать формированию

ПЭК [1, 7, 40]. В рассматриваемом случае только кат-ГФ ГОЭЦ содержит углеводородные цепи. В молекуле альгината подобные группы отсутствуют. Поэтому гидрофобные эффекты не проявляются во взаимодействиях между ними. Они могут вызвать только внутри- и межмолекулярную ассоциацию кат-ГФ ГОЭЦ.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда US CRDF (код проекта № 8470 REC-003) и Министерства образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kabanov V.A.* // Macromolecular complexes in chemistry and biology / Ed. by P. Dubin, J. Bock, R. Davis et al. B.: Springer, 1994. P. 151.
2. *Smid J., Fish D.* // Encyclopedia of polymer science engineering / Ed. by H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges. N.Y.: Wiley Interscience, 1988. P. 720.
3. *Jonsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B.* Surfactants and polymers in aqueous solutions. Chichester.: John Wiley, 1998.
4. *Williams P.A., Phillips G.O.* // Food polysaccharides and their applications / Ed. by A.M. Stephen. N.Y.: Marcel Dekker, 1995. P. 463.
5. *Morris V.J., Wilde P.J.* // Curr. Opin. Colloid. Interface. Sci. 1997. V. 2. P. 567.
6. *Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1447.
7. *Tsuchida E., Abe K.* // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
8. *Piculell L., Lindman B.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1992. V. 41. P. 149.
9. *Kotz J., Beitz T.* // Trends Polym. Sci. 1997. V. 5. P. 86.
10. *Sandford P.A., Baird J.* // The polysaccharides / Ed. by G.O. Aspinall. N.Y.: Academic Press, 1983. P. 411.
11. *Cottrell I.W., Kovacs P.* // Handbook of water-soluble gums and resins / Ed. by R.L. Davidson. N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1980. P. 2.
12. *Vincent J.* Structural biomaterials. Princeton.: Princeton University Press, 1990.
13. *Clare K.* // Industrial gums: Polysaccharides and their derivatives / Ed. by R.L. Whistler., J.N. BeMiller. San Diego: Academic Press, 1993. P. 105.
14. *Синицин А.И., Райнина Б.И., Лозинский В.И., Спасов С.Д.* Иммобилизованные клетки микроорганизмов. М.: Изд-во МГУ, 1994.
15. *Moe S.T., Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O.* // Food polysaccharides and their applications / Ed. by A.M. Stephen. N.Y.: Marcel Dekker, 1995. P. 245–266.
16. *Day D.F.* // Biopolymers from renewable resources / Ed. by D.L. Kaplan. B.: Springer, 1998. P. 119.
17. *McKnight C.A., Ku A., Goosen M.F.A. et al.* // J. Bioactive Compatible Polym. 1988. V. 3. P. 334.
18. *Daly M.M., Knorr D.* // Biotechnol. Prog. 1988. V. 4. P. 76.
19. *Chandy T., Mooradian D.L., Rao G.H.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 70. P. 2143.
20. *Gaserod O., Smidsrod O., Skjak-Braek G.* // Biomaterials. 1998. V. 19. P. 1815.
21. *Gaserod O., Sannes A., Skjak-Braek G.* // Ibid. 1999. V. 20. P. 773.
22. *Band P.A., Brode G.L., Goddard E.D. et al.* // Cosmetic and pharmaceutical applications of polymers / Ed. by C.G. Gebelein, T.C. Cheng, V.C. Yang. N.Y.: Plenum Press, 1991. P. 129.
23. *Brode G.L., Goddard E.D., Harris W.C., Salensk G.A.* // Cosmetic and pharmaceutical applications of polymers / Ed. by C.G. Gebelein, T.C. Cheng, V.C. Yang. N.Y.: Plenum Press, 1991. P. 117.
24. *Doelker E.* // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 107. P. 199.
25. *Gilbert R.D., Kadla J.F.* // Biopolymers from renewable resources / Ed. D.L. Kaplan. Berlin: Springer, 1998. P. 47.
26. *Lochhead R.Y., Gruber J.V.* // Principle of polymer science and technology in cosmetics and personal care / Ed. by E.D. Goddard, J.V. Gruber. N.Y.: Marcel Dekker, 1999. P. 571.
27. *Thuresson K., Nilsson S., Lindman B.* // Langmuir. 1996. V. 12. P. 530.
28. *Konish P.N., Gruber J.V.* // J. Cosmet. Sci. 1998. V. 49. P. 335.
29. *Gruber J.V., Konish P.N.* // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 5361.
30. *Tsianou M., Kjoniksen A.L., Thuresson K., Nystrom B.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 2974.
31. *Kastner U., Hoffmann H., Donges R., Ehrler R.* // Colloid. Surf. A. 1994. V. 82. P. 279.
32. *Hoffmann H., Kastner U., Donges R., Ehrler R.* // Polym. Gels Networks. 1996. V. 4. P. 509.
33. *Kastner U., Hoffmann H., Donges R., Ehrler R.* // Colloid. Surf. A. 1996. V. 112. P. 209.
34. *Ferry J.D.* Viscoelastic properties of polymers. N.Y.: John Wiley, 1980.
35. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
36. *Frey M.W., Cuculo J.A., Ciferri A., Theil M.H.* // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. 1995. V. C35. P. 287.
37. *Sime W.J.* // Food gels / Ed. by P.L. Harris. L.: Elsevier Applied Science, 1990. P. 53.
38. *Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. С. 113.
39. *Gruber J.V.* // Principle of polymer science and technology in cosmetics and personal care / Ed. by E.D. Goddard, J.V. Gruber. N.Y.: Marcel Dekker, 1999. P. 325.
40. *Tsuchida E., Takeoka S.* // Macromolecular complexes in chemistry and biology / Ed. by P. Dublin, J. Bock, R. Davis et al. B.: Springer, 1994. P. 183.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1802–1807

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 542.61

СОЛЬВОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЖИДКОСТЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭКСТРАКЦИЮ И РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2001 г. С. М. Лещев, Н. П. Новик, В. И. Онищук, А. В. Синькевич

Белорусский государственный университет, Минск

Поступила в редакцию 18.12.2000 г.

Экспериментально измерены величины сольвофобного эффекта более чем для 160 растворителей различной природы и полярности (углеводороды, их производные, спирты, кетоны, эфиры, амины, нитрилы, карбоновые и минеральные кислоты, полифункциональные соединения, некоторые неорганические жидкости), представляющие собой энергии Гиббса переноса метиленовой группы из растворителя в *н*-октан. Обнаружено, что эти величины изменяются от 0.03 до –0.82 ккал/моль. Это объяснено различной склонностью растворителей к молекулярной самоассоциации с образованием структуры пространственного типа и неодинаковой эффективностью их дисперсионных взаимодействий с метиленовой группой. Оценено влияние сольвофобного эффекта на экстракцию и растворимость важного класса гидрофобных органических соединений – полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), интерпретированы некоторые труднообъяснимые закономерности их экстракции и растворимости в различных растворителях. Показано определяющее влияние сольвофобного эффекта на экстракцию ПАУ из водных растворов.

Важная роль сольвофобных эффектов в жидкостной экстракции и других межфазных процессах неоднократно подчеркивалась в ряде работ [1, 2]. Известно, что удобным критерием энергетической прочности пространственной структуры и определяемого ею сольвофобного эффекта растворителя является энергия Гиббса переноса неполярной метиленовой группы из растворителя в алифатические углеводороды [3], легко определяемая из данных по экстракции гомологов [3] в системах углеводород–полярный растворитель или из данных по растворимости жидких углеводородов в полярных растворителях [4]. С другой стороны, имеется множество растворителей, смешивающихся с алифатическими углеводородами и, вместе с тем, проявляющих заметные сольвофобные эффекты [5]. В работе [5] предложена методика экспериментального определения энергий Гиббса переноса метиленовой группы из таких растворителей в *н*-октан и определены величины сольвофобного эффекта ряда растворителей, смешивающихся с *н*-октаном. В этой же работе рассмотрены основные факторы, влияющие на величину сольвофобного эффекта растворителя.

Имеющиеся в литературе данные о величинах сольвофобного эффекта индивидуальных растворителей, особенно малополярных, сравнительно немногочисленны [3, 5]. Кроме того, проведена количественная оценка влияния сольвофобного эффекта лишь на экстракцию некоторых гидрофобных органических веществ в двухфазных расслаивающихся системах [2]. Вопросы количественной оценки влияния сольвофобного эффекта на растворимость гидрофобных органических веществ, в частности полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в малополярных растворителях также практически не рассмотрены в литературе.

В настоящей работе приведены результаты, полученные при систематическом исследовании сольвофобных эффектов более чем в 160 растворителях различной природы и проведена оценка их влияния на экстракцию и растворимость важного класса гидрофобных органических веществ – полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения энергий Гиббса переноса метиленовой группы из растворителей, расслаивающихся и смешивающихся с алифатическими углеводородами, применяли методики, описанные в работе [5]. Исследования вели при 20 ± 1°С. Погрешности в определении величин инкремента метиленовой группы в логарифм константы распределения в двухфазных системах не превышали ±0.01, а в энергию Гиббса переноса метиленовой группы из растворителя в *н*-октан ±13 кал/моль. Для растворителей, смешивающихся с *н*-октаном, величина погрешности колебалась в пределах ±1.3–3.0 кал/моль. Методики исследования экстракции ПАУ приведены в работах [6, 7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины инкрементов метиленовой группы в расслаивающихся системах алифатический углеводород–сильнополярные растворители и в гипотетических системах *н*-октан–смешивающиеся с ним растворители, а также соответствующие им энергии Гиббса переноса метиленовой группы из растворителя в углеводороды приведены в табл. 1, 2. Как видно, величина сольвофобного эффекта растворителя меняется в весьма широких пределах, что обусловлено их различной способностью к формированию структуры пространственного типа. Основные факторы, определяющие эту способность, рассмотрены в [3, 5] (полярность функциональной группы растворителя, размер его углеводородного радикала и, особенно, наличие в молекуле растворителя нескольких полярных структурообразующих групп). При этом сольвофобный эффект сильно растет с ростом полярности группы и числа полярных групп в молекуле растворителя и резко падает с увеличением углеводородного радикала молекулы растворителя. Однако при систематическом исследовании множества растворителей различных классов, проведенном в данной работе, выявились важные дополнительные условия, определяющие склонность растворителей к формированию пространственной структуры и наличию у них сольвофобного эффекта. Так, при рассмотрении пар хлористый метилен–1,2-дихлорэтан, хлорбензол–хлористый бензил, бромистый метилен–1,2-дибромэтан, ацетилацетон–2,5-гександион, ацетон–ацетилацетон, анилин–фенол, *м*-толуидин–*м*-крезол возникают труднообъяснимые закономерности изменения сольвофобного эффекта. Так, для пар хлорбензол–хлористый бензил и ацетилацетон–2,5-гександион и других пар растворителей имеет место резкий положительный скачок сольвофобного эффекта при введении в углеводородный радикал метиленовой группы, что противоречит, на первый взгляд, одному из главных условий образования пространственной структуры и существования значимо отличного от нуля сольвофобного эффекта. В данном случае введение метиленовой группы препятствует эффекту сопряжения полярных функциональных групп, т.е. делает их поведение более независимым, увеличивая их способность к взаимодействию с функциональными группами соседних молекул в структуре растворителя. Влияние эффекта введения метиленовой группы в первом приближении тем сильнее, чем полярнее функциональная группа (см. табл. 1, 2).

В случае ацетона и ацетилацетона должно наблюдаться усиление сольвофобного эффекта с ростом полифункциональности растворителя. На самом деле имеет место обратное явление, которое также может быть объяснено существенным взаимным влиянием карбонильных групп в молекуле

Таблица 1. Значения I_{CH_2} и $\Delta G^\circ_{CH_2}$ (кал/моль) для полярных растворителей, расслаивающихся с жидкими алифатическими углеводородами

Растворители	I_{CH_2}	$-\Delta G^\circ_{CH_2}$
Вода	0.61	817
Серная кислота	0.42	563
Азотная кислота	0.15	201
Глицерин	0.35	469
Этиленгликоль	0.27	362
1,3-Пропандиол	0.21	281
1,4-Бутандиол	0.19	255
2,5-Гександиол	0.14	188
Бензиловый спирт	0.090	121
Метанол	0.11	147
Фенол*	0.09	121
м-Крезол	0.055	74
Диэтиленгликоль	0.20	268
Тетраэтиленгликоль	0.16	214
Метилцеллозольв	0.12	121
Тетрагидрофурфуриловый спирт	0.080	107
Ацетилацетон	0.067	90
2,5-Гександион	0.11	147
Диацетоновый спирт	0.10	134
Ацетоуксусный эфир	0.11	147
Малоновый эфир	0.070	94
Монометиловый эфир диэтиленгликоля	0.15	201
Фурфурол	0.13	174
Муравьиная кислота	0.26	348
Уксусная кислота	0.081	109
Акриловая кислота	0.080	107
Уксусный ангидрид	0.12	161
Пропиленкарбонат	0.20	268
Диэтилфталат	0.07	94
Моноэтаноламин	0.26	348
Этилендиамин	0.18	241
Анилин	0.13	174
м-Толуидин	0.077	104
Диметилформамид	0.11	147
N-Метилпирролидон	0.10	134
Диметилимидазолидин-2-он	0.11	147
N-Этилацетамид	0.10	134
Диметилсульфоксид	0.22	295
Диэтилсульфоксид	0.10	134
Диметилсульфат	0.23	308
Сульфолан (30°C)	0.24	322
Нитрометан	0.17	228
Нитробензол	0.064	86
Ацетонитрил	0.13	174
Хлорацетонитрил	0.14	188
Ацетонциангидрин	0.20	268
Диметилфосфат	0.38	509
Триметилфосфат	0.21	281
Триэтилфосфат	0.11	147
Перфтордекалин	0.11	147
Трифторуксусная кислота	0.12	161
Ангидрид трифторуксусной кислоты	0.11	147

* Данные получены экстраполяцией.

Таблица 2. Значения I_{CH_2} и $\Delta G^{\circ}_{CH_2}$ (кал/моль) для растворителей, смешивающихся с жидкими алифатическими углеводородами

Растворители	I_{CH_2}	$-\Delta G^{\circ}_{CH_2}$	Растворители	I_{CH_2}	$-\Delta G^{\circ}_{CH_2}$
н-Октан	0.000	0	1,2-Дихлорэтан	0.044	59
н-Пентан	0.00	0	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	0.027	36
Изооктан	0.007	9	Пентахлорэтан	0.005	7
н-Гексадекан	0.012	8	Трихлорэтилен	−0.010	−13
Циклогексан	−0.012	−16	Аллилхлорид	0.029	39
Циклогексен	−0.006	−8	Бутилбромид	0.00	0
Октен-1	0.00	0	Дибромметан	0.022	29
Бензол	0.00	0	1,2-Дибромэтан	0.042	56
Толуол	0.00	0	1,1,2,2-Тетрабромэтан	0.074	99
α-Метилнафталин	0.018	25	Бромоформ	0.029	39
Дикумилметан	0.034	46	Метилиодид	0.003	4
Стирол	0.004	5	Этилиодид	−0.003	−4
Фенилацетилен	0.027	36	Бутилиодид	0.00	0
о-Ксилол	−0.005	−7	Бензилхлорид	0.049	66
м-Ксилол	−0.003	−4	Хлорбензол	0.000	0
п-Ксилол	0.00	0	1,2-Дихлорбензол	0.008	11
Смесь ксилолов	0.00	0	Бромбензол	0.018	25
Мезитилен	−0.009	−12	Иодбензол	0.021	28
Диз. топливо (летнее)	0.008	11	α-Бромнафталин	0.029	39
Диз. топливо (зимнее)	0.010	13	Хладон 113	0.015	20
Керосин	0.004	5	Этанол	0.078	104
Живичный скипидар	0.00	0	1-Пропанол	0.068	91
Вазелиновое масло	0.022	29	2-Пропанол	0.074	99
Смазочное масло	0.017	23	1-Бутанол	0.064	86
Метиленхлорид	0.015	20	1-Пентанол	0.058	78
Хлороформ	−0.005	−7	3-Метил-1-бутанол	0.057	76
Тетрахлорметан	−0.015	−20	1-Гексанол	0.055	74
Бутилхлорид	−0.003	−4	1-Октанол	0.048	64
2-Этил-1-гексанол	0.037	50	Фенилметилкетон	0.065	87
1-Деканол	0.039	52	Бензальдегид	0.059	79
1-Ундеканол	0.039	51	Масляная кислота	0.043	58
Изофитол	0.034	46	Валериановая кислота	0.036	48
Диэтиловый эфир	0.008	11	Энантовая кислота	0.034	46
Дигексиловый эфир	0.015	20	Каприловая кислота	0.034	46
Метилаль	0.034	46	Изобутиламин	0.025	33
Триэтил-*о*-2-формиат	0.052	70	Пиперидин	0.009	12
ДМЭГ	0.050	67	Триэтиламин	0.000	0
ДМДЭГ	0.065	87	Триоктиламин	0.021	28
Тетрагидрофуран	0.00	0	Пиридин	0.051	68
Диоксан	0.060	80	Хинолин	0.060	80
Фенетол	0.028	38	Диметиланилин	0.035	47
Метилацетат	0.068	91	Бензиламин	0.078	104
Этилацетат	0.058	78	Бутиронитрил	0.079	106

Таблица 2. Окончание

Растворители	I_{CH_2}	$-\Delta G^\circ_{CH_2}$	Растворители	I_{CH_2}	$-\Delta G^\circ_{CH_2}$
Пропилацетат	0.043	58	Капронитрил	0.060	80
Амилацетат	0.030	40	Бензонитрил	0.059	79
Бутилформиат	0.051	68	Бензоилхлорид	0.038	51
Бутилбензоат	0.038	51	Гексаметапол	0.075	100
Дибутилфталат	0.068	91	Диэтилсульфид	0.002	3
Диоктилфталат	0.046	62	Диоктилдисульфид	0.023	31
Трибутилфосфат	0.058	78	Морфолин	0.078	104
Тетраэтоксисилан	0.046	62	Хлорид фосфора(III)	−0.022	−29
Подсолнечное масло	0.034	46	Бромид фосфора(III)	0.023	31
Ацетон	0.083	111	$POCl_3$	0.029	39
Метилэтилкетон	0.056	75	Br_2	0.014	19
Диэтилкетон	0.038	51	$SnCl_4$	0.00	0
Метилбутилкетон	0.039	52	$SOCl_2$	0.007	9
Метилгексилкетон	0.034	46			
Циклопентанон	0.056	75			

Обозначения: ДМЭГ – диметиловый эфир этиленгликоля, ДМДЭГ – диметиловый эфир диэтиленгликоля.

ацетилацетона, разделенных всего лишь одной метиленовой группой. Введение метиленовой группы в молекулу ацетилацетона (см. пару ацетилацетон–2,5-гександион) "разрывает" цепь сопряжения и, как и следовало ожидать, приводит к скачкообразному росту сольвофобного эффекта. С другой стороны, ацетон смешивается со всеми жидкими углеводородами, а ацетилацетон расслаивается с гексадеканом. Отсюда следует важный вывод о том, что резистентность структуры бифункционального ацетилацетона по отношению к разрушающему действию молекул углеводорода значительно выше, чем структуры ацетона, несмотря на то, что в абсолютном выражении прочность структуры ацетона заметно выше.

Еще одним парадоксальным, на первый взгляд, фактом представляется более высокая прочность структуры, образуемой первичными ароматическими аминами по сравнению с фенолами, в то время как для алифатических аминов и спиртов имеет место прямо противоположное явление (см. табл. 1, 2). Данная закономерность обусловлена наличием двух атомов водорода в первичной аминогруппе, положительный заряд на которых и соответственно вклад в структурообразование по пространственному типу при сопряжении аминогруппы с бензольным кольцом растет значительно быстрее, чем вклад протонов фенольной оксигруппы. Немаловажны и различная подвижность электронных пар на атомах азота и кислорода и их различная степень сопряжения с бензольным кольцом, которая для анилина, по-видимому, заметно выше. Явление существования "отрицательных" сольвофобных эффектов, достигающих 30 кал/моль (табл. 2) было подробно объяснено в работе [5].

Остановимся на влиянии сольвофобного эффекта на экстракцию и растворимость ПАУ. В работе [2] было предложено приближенное уравнение для оценки вклада сольвофобной или полостной составляющей энергии Гиббса сольватации распределяемого вещества полярной фазой экстракционной системы:

$$\Delta G^\circ_{\text{ПОЛ}} \approx 1.7 S I_{CH_2}, \qquad (1)$$

где I_{CH_2} – инкремент метиленовой группы в логарифм константы распределения, S – параметр площади поверхности распределяемой молекулы в единицах площади поверхности метиленовой группы, рассчитываемый из данных [8] и имеющий к тому же аддитивный характер.

Ранее [6, 7] был продемонстрирован типично гидрофобный характер поведения ПАУ при их экстракции различными полярными растворителями. В частности, в работах [6, 7] было показано, что имеет место симбатный характер зависимости констант распределения ПАУ от величины инкремента метиленовой группы в ряду схожих по свойствам растворителей. Поэтому нами была предпринята попытка расчета констант распределения ПАУ в двухфазных системах и их растворимостей в отсутствие сольвофобного эффекта растворителей. В табл. 3 приводятся величины констант распределения ПАУ в реальных экстракционных системах, взятые из работ [6, 7], и в

Таблица 3. Логарифмы констант распределения ПАУ в реальных (1) и гипотетических (2) системах *н*-октан–полярные растворители

Растворитель	Дифенил		*п*-Терфенил		1,3,5-Трифенилбензол		Нафталин		Антрацен		Пирен		1,2-Бензантрацен	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
ДМФА	−0.55	−1.70	−0.82	−2.45	−1.10	−3.20	−0.54	−1.49	−0.74	−1.98	−0.96	−2.26	−1.11	−2.60
ДМСО	−0.23	−2.34	−0.33	−3.32	−0.46	−4.31	−0.30	−2.05	−0.40	−2.66	−0.60	−2.99	−0.72	−3.46
CH_3CN	−0.15	−1.40	−0.05	−1.82	−0.17	−2.45	−0.17	−1.21	0.04	−1.30	−0.30	−1.71	−0.28	−1.89
Нитрометан	−0.23	−1.86	−0.06	−2.37	−0.08	−3.06	−0.15	−1.50	−0.06	−1.71	−0.30	−2.15	−0.24	−2.36
Метанол	0.11	−0.75	0.30	−0.92	0.49	−1.09	0.08	−0.64	0.30	−0.63	0.04	−0.94	0.15	−0.97
Этиленгликоль	1.20	−1.39	1.32	−2.35	1.63	−3.10	0.97	−1.17	1.23	−1.55	1.08	−1.86	1.00	−2.36
Вода	4.52	−1.34	–	–	–	–	3.49	−1.35	4.66	−1.62	4.94	−1.69	5.51	−2.08

гипотетических системах с отсутствием сольвофобного эффекта полярной фазы, рассчитанные с использованием уравнения (1). Расчет вели по уравнению:

$$\lg P_г \sim \lg P_р - 1.27SI_{CH_2}, \qquad (2)$$

где $\lg P_г$ – константа распределения ПАУ в гипотетической системе, $1.27SI_{CH_2}$ – вклад полостной составляющей в логарифм реальной ($\lg P_р$) константы распределения ПАУ.

Как видно из табл. 3, в реальных системах наблюдается неоднозначный характер зависимости констант распределения от числа ароматических колец в молекуле ПАУ и от природы полярной фазы. Так, для ДМФА и ДМСО имеет место монотонное падение констант распределения с ростом числа колец в молекуле ПАУ, для ацетонитрила и нитрометана они мало зависят от числа колец, а для метанола, этиленгликоля и воды они растут с увеличением числа колец. Видно, что существуют три схожие по свойствам группы растворителей с различным характером зависимости константы распределения от числа ароматических колец. Сами же величины констант распределения могут быть как много больше, так и много меньше единицы. В целом изменение констант распределения изученных ПАУ при изменении природы полярной фазы достигает семи порядков (табл. 3).

Указанное явление на качественном уровне объяснено различным соотношением сольвофобного и сольватационного эффектов в полярной фазе [6, 7]. В гипотетических системах с отсутствием сольвофобного эффекта полярной фазы константа распределения представляет собой меру разности энергий Гиббса сольватации распределяемого вещества *н*-октаном и полярной фазой, "деструктурированной" до уровня *н*-октана [2]. Эта величина как раз и характеризует дополнительные, по сравнению с *н*-октаном, специфические донорно-акцепторные и другие возможные взаимодействия вещества с полярным растворителем, поскольку из всего спектра взаимодействий в полярной фазе вычленены затраты энергии на разрыв связей между молекулами полярных растворителей при размещении в полярной фазе молекул распределяемого вещества.

Как видно из табл. 3, в гипотетических системах все без исключения константы распределения много меньше единицы, что соответствует выводам, сделанным в работе [2]. При этом константы распределения во всех без исключения системах монотонно падают с ростом числа ароматических колец в молекулах ПАУ. Наименьшие величины констант распределения характерны для ДМСО, способного образовывать π-комплексы с молекулами ароматических углеводородов и одновременно сольватировать протоны ароматических колец. Из табл. 3 также видно, что с ростом числа ароматических колец в молекуле ПАУ растет число π-электронов, и соответственно увеличивается различие констант распределения в системах с участием ДМСО и других растворителей.

Интересно, что в отсутствие сольвофобного эффекта по сольватирующей способности (по отношению к ПАУ) ДМСО превосходит даже воду, являющуюся самым активным сольватирующим агентом по отношению к подавляющему большинству полярных органических неэлектролитов [9].

Рассмотрим данные по растворимости ПАУ в различных растворителях при наличии и в отсутствие сольвофобного эффекта растворителя (табл. 4). Из табл. 4 видно, что учет сольвофобного эффекта растворителя позволяет легко интерпретировать труднообъяснимые закономерности изменения растворимости ПАУ. В частности, увеличение растворимости ПАУ в рядах метанол–пропанол и этилацетат–амилацетат объясняется заметным падением сольвофобного эффекта с ростом углеводородного радикала растворителя, которое перекрывает ослабление сольватации при умень-

Таблица 4. Реальные (1) и гипотетические (2) растворимости ПАУ (моль/л)

Растворители	I_{CH_2}	1,3,5-Трифенилбензол		Антрацен	
		1	2	1	2
Октан	0.00	9.2×10^{-3}	9.2×10^{-3}	9.2×10^{-3}	9.2×10^{-3}
Дихлорметан	0.015	0.56	1.0	0.10	0.14
Хлороформ	–0.005	0.79	0.65	0.088	0.078
Тетрахлорметан	–0.015	0.17	0.093	0.035	0.025
Метанол	0.11	1.6×10^{-3}	0.14	5.1×10^{-3}	0.071
Пропанол	0.068	3.75×10^{-3}	0.060	8.1×10^{-3}	0.041
Этилацетат	0.058	0.15	1.6	0.040	0.16
Амилацетат	0.030	0.23	0.78	0.045	0.090
Диэтиловый эфир	0.008	0.064	0.090	0.029	0.035
Дибутиловый эфир	0.012	0.027	0.044	0.018	0.024
Ацетон	0.083	0.079	2.3	0.046	0.33
Вода	0.61	3.7×10^{-10}	19	2.0×10^{-7}	0.38

шении концентрации полярных групп в единице объема растворителя. При этом эффект увеличения растворимости наиболее выражен для ПАУ с более высокой гидрофобной поверхностью молекулы. В то же время в ряду диэтиловый–дибутиловый эфир имеет место прямо противоположное явление, которое обусловлено падением концентрации сольватирующих групп с ростом радикала эфира и практическим отсутствием сольвофобного эффекта в простых эфирах. Однако гипотетические растворимости в полярных растворителях в отсутствие сольвофобного эффекта однозначно растут с увеличением концентрации полярных групп в единице объема растворителя. Аномально высокие гипотетические растворимости ПАУ в воде обусловлены очень большой концентрацией полярных групп, принимающих участие в сольватации, в водных растворах.

Отметим, что в ряду хлорированных углеводородов, очень хорошо растворяющих ПАУ, наблюдается падение сродства растворителя в отсутствие сольвофобного эффекта от хлористого метилена к четыреххлористому углероду. Данное явление обусловлено, вероятно, возрастанием степени экранирования положительно заряженного атома углерода, взаимодействующего с π-электронами ПАУ, объемистыми атомами хлора. Вместе с тем, видна значительная роль отрицательно заряженных атомов хлора в сольватации молекул ПАУ, заключающаяся, по-видимому, как в сольватации протонов ароматических колец, так и в их дисперсионных взаимодействиях с молекулами ПАУ. Полученные данные находятся в согласии с данными табл. 3, из которой следует, что наибольшее сродство к молекулам ароматических углеводородов имеют растворители, содержащие в молекулах кратные поляризованные связи.

Таким образом, учет сольвофобного эффекта растворителя помогает во многом прояснить природу сольватационных взаимодействий гидрофобных органических неэлектролитов с различными растворителями, а также легко интерпретировать труднообъяснимые закономерности изменения экстрагируемости и растворимости гидрофобных органических веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др.* Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 264 с.
2. *Лещев С.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 58.
3. *Лещев С.М., Рахманько Е.М.* // Журн. структур. химии. 1990. Т. 30. № 6. С. 136.
4. *Егоров В.В., Старобинец Г.Л.* // Изв. АН БССР. 1981. № 2. С. 56.
5. *Лещев С.М., Новик Н.П.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 3. С. 514.
6. *Лещев С.М., Синицына А.В.* // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 1. С. 56.
7. *Лещев С.М., Синицына А.В.* // Там же. 1997. Т. 37. № 6. С. 552.
8. *Pearlman R.S., Yalkovsky S.H., Banerjee S.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. № 2. P. 555.
9. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1808–1812

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Eu^{3+} С СОПОЛИМЕРАМИ СТИРОЛА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2001 г. А. Г. Мирочник, Н. В. Петроченкова, В. Е. Карасев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

Поступила в редакцию 17.02.2000 г.

Изучены люминесцентные свойства комплексов Eu^{3+} с сополимерами стирола и метакриловой кислоты при 300 и 77 K. Показано, что люминесцентные свойства комплексов существенно зависят от состава сополимера: с увеличением содержания метакриловой кислоты увеличивается вероятность образования в структуре полихелата мультиплетов, образованных редкоземельными ионами и функциональными группами макромолекулярного лиганда. Отмечено, что образование мультиплетов может способствовать не только тушению люминесценции Eu^{3+}, но и интенсификации *f–f*-переходов через термическое заселение состояния переноса заряда: $^5D_j \longrightarrow$ СПЗ $\longrightarrow {}^5D_0 \longrightarrow {}^5F_j$.

В последние годы проводятся интенсивные исследования флуоресцентных свойств макромолекулярных комплексов (ММК), содержащих ионы лантаноидов [1–5]. Модифицирование полимеров ионами металлов значительно расширяет их функциональные возможности и позволяет использовать в качестве светотрансформирующих сред и светофильтров, защищающих от различного рода излучений. Исследование условий формирования ММК, а также влияния химического строения макромолекулярного лиганда (ММЛ), кооперативных взаимодействий ионов позволяет направленно варьировать фотофизические свойства ММК [6, 7].

В продолжение работ по исследованию взаимосвязи строения, спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств ММК лантаноидов [8–10] в настоящей работе приведены данные по изучению влияния состава ММЛ на люминесцентные свойства ММК Eu^{3+} с сополимерами стирола и метакриловой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию стирола с метакриловой кислотой (МАК) проводили согласно методике [11] в присутствии ДАК (0.5% от массы мономеров) при 60°C в течение 18 ч. Количество МАК в сополимере ($c_{МАК}$) рассчитывали по содержанию карбоксильных групп [11]. Состав сополимеров приведен в таблице. Полимерные комплексы с Eu^{3+} получали по методике [12]. Содержание европия в комплексах определяли весовым методом, прокаливая навеску вещества до постоянной массы окиси редкоземельного элемента.

ИК-спектры поглощения (400–4000 $см^{-1}$) снимали на спектрофотометре "Specord-75 IR". Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры люминесценции образцов регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Источником возбуждения служила ртутная лампа ДРШ-250. Измерения интегральных интенсивностей люминесценции проводили при 300 и 77 K; максимальная интегральная интенсивность люминесценции принималась за единицу (отдельно для сополимеров и ММК). Спектры возбуждения люминесценции регистрировали на установке, собранной на основе спектрометра СДЛ-1 и монохроматора МДР-23. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа "Tungsram" мощностью 2500 Вт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальным доказательством химического связывания Eu^{3+} функциональными группами макромолекулярного лиганда служит анализ ИК-спектров образцов. Отнесение полос в ИК-спектрах лигандов и их комплексов с европием сделано с учетом [13].

В ИК-спектрах сополимера стирол–МАК сохраняются полосы поглощения, принадлежащие обоим мономерам. Полосы в областях 1700–1720 и 1270–1300 $см^{-1}$ соответствуют валентным и деформационным колебаниям протонированной группы СООН метакриловой кислоты. Интенсивные полосы в ИК-спектрах указанного со-

Состав макромолекулярных лигандов

Полимер №	Стирол : МАК	$c_{МАК}$, мол. %
I	20 : 1	5.16
II	10 : 1	11.54
III	5 : 1	15.37
IV	2 : 1	34.66
V	1 : 1	44.04

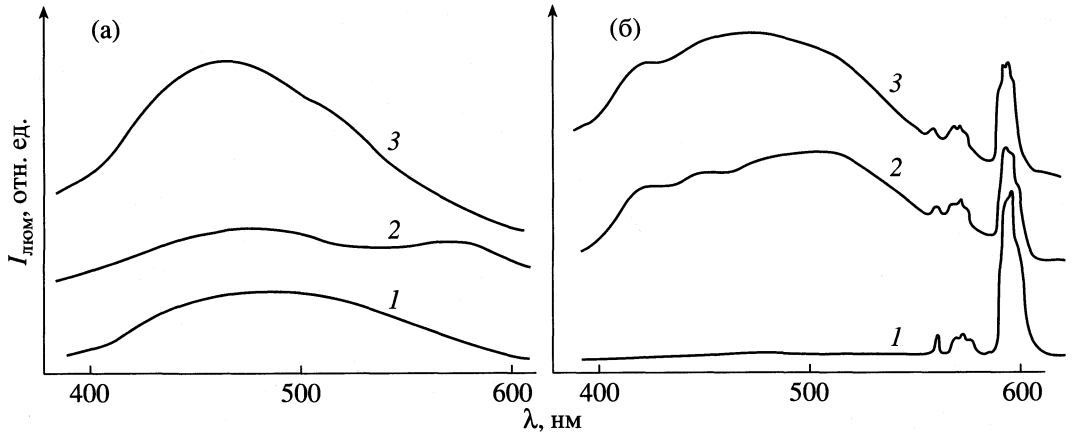


Рис. 1. Спектры люминесценции при 77 K: а – ММЛ I (*1*), III (*2*), V (*3*), б – ММК Eu^{3+} с сополимерами I (*1*), III (*2*), V (*3*), $[Eu^{3+}]$ = 2.7 мас. %; $\lambda_{возб}$ = 365 нм.

полимера в области 1480–1600 $см^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям связи C=C бензольного кольца стирола. В области более низких частот (1000–1100, 700–800 $см^{-1}$) наблюдаются полосы, обусловленные деформационными колебаниями бензольного кольца [13].

При взаимодействии Eu^{3+} с ММЛ появляются максимумы в области 1550 и 1350–1400 $см^{-1}$, соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям ионизированных карбоксильных групп кислоты. Интенсивность полос валентных и деформационных колебаний неионизированной и некоординированной карбоксильной группы при этом значительно уменьшается.

При облучении УФ-светом синтезированные сополимеры стирол-МАК люминесцируют голубым светом ($\lambda_{люм}$ = 470 нм) (рис. 1а). При введении в сополимер ионов Eu^{3+} голубая люминесценция ММК европия с ММЛ I исчезает полностью, однако спектры остальных ММК с ММЛ II–V состоят как из широкой диффузной полосы, соответствующей люминесценции ММЛ, так и из набора дискретных линий, соответствующих штарковским $^5D_0$–^7F_j переходам Eu^{3+}. Наиболее интенсивная полоса отвечает переходу $^5D_0$–$^7F_2$ ($\lambda_{люм}$ = = 613 нм) (рис. 1б).

На рис. 2 представлены зависимости интегральной интенсивности флуоресценции ($I_{фл}$) сополимеров стирол–МАК и комплексов Eu^{3+} на их основе от состава сополимера. Как видно из рис. 2 с увеличением содержания МАК интенсивность как голубой флуоресценции сополимеров, так и $I_{фл}$ исследуемых ММК Eu^{3+} изменяется немонотонно. Одной из возможных причин наблюдаемого заметного роста интенсивности голубой люминесценции сополимера стирол–МАК с увеличением содержания МАК могло бы являться тривиальное уменьшение самоэкранировки (реабсорбции) люминесценции стирола за счет его "разбавления" МАК.

Однако в начальной стадии "разбавления", при увеличении содержания МАК в сополимере от 5.1 до 15.37 мол. % наблюдается не разгорание люминесценции сополимера, а даже некоторое уменьшение, что не согласуется с простым механизмом реабсорбции люминесценции (рис. 2). Как известно, для полистирола и сополимеров стирола характерно образование эксимерных центров [14]. Если предположить эксимерный характер наблюдаемой голубой флуоресценции в исследуемых сополимерах стирол–МАК, то при увеличении в сополимере содержания МАК за счет кон-

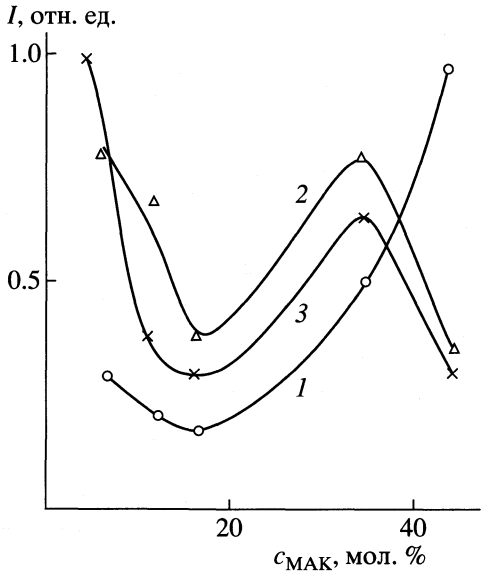


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции от состава макромолекулярного лиганда: сополимер стирол–МАК (*1*); ММК Eu^{3+} при $[Eu^{3+}]$ = 2.7 мас. % (*2*); $[Eu^{3+}]$ = 0.3 мас. % (*3*).

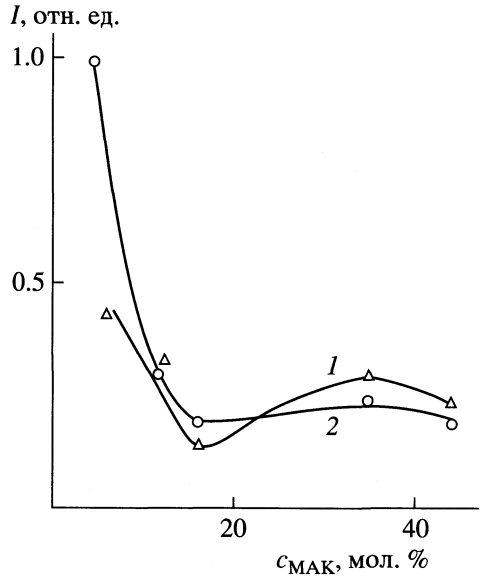


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции Eu^{3+} от состава ММЛ при 300 (*1*), 77 K (*2*); [Eu^{3+}] = = 2.7 мас. %.

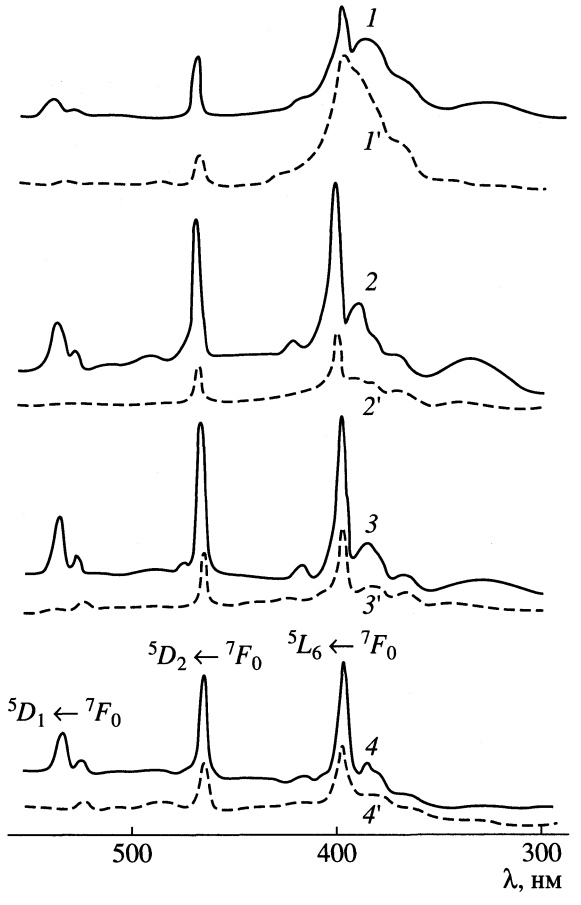


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции комплексов Eu^{3+} с сополимером I при 300 (*1*) и 77 K (*1'*), II (*2*, *2'*), IV (*3*, *3'*), V (*4*, *4'*); $\lambda_{люм}$ = 613 нм.

формационного эффекта длинной полимерной цепи растет вероятность для фенильных групп стирола образовывать конфигурацию благоприятную для эксимеров; соответственно интенсивность эксимерной флуоресценции будет расти.

Наблюдаемый немонотонный характер изменения $I_{фл}$ от содержания МАК при постоянной концентрации Eu^{3+} указывает на формирование в структуре полихелата ионных агрегатов (мультиплетов) в которых ионы Eu^{3+} и карбоксилатные группы МАК сближены по сравнению с их статистическим распределением в полимерном растворе низкомолекулярной соли Eu^{3+}. Образование мультиплетов в ММК более выгодно чем в растворе низкомолекулярной соли РЗЭ в полимере, так как сопровождается существенно меньшей потерей трансляционной энтропии ионов (в ММК ионы координируются к функциональным группам изначально иммобилизованным на полимерной цепи) [7].

Ранее подобная немонотонная зависимость $I_{фл}$ от содержания Eu^{3+}, связанная с образованием мультиплетов была обнаружена нами при исследовании люминесцентных свойств ММК Eu^{3+} с сополимерами акриловой кислоты с акриламидом [10]. Интересно отметить, что зависимость $I_{фл}$ от содержания МАК практически не зависит от концентрации Eu^{3+} (рис. 2), что указывает на превалирующую роль формирования в структуре полихелата мультиплетов, изначально образованных функциональными группами макромолекулярного лиганда. Причем с увеличением содержания в сополимере координирующих карбоксилатных групп МАК вероятность образования мультиплетов должна возрастать, однако как видно из рис. 2, процесс формирования мультиплетов немонотонный (стадийный).

Понижение температуры от 300 до 77 K существенно увеличивает $I_{фл}$ только в случае ММК I с высоким содержанием стирола; для остальных комплексов понижение температуры практически не влияет на $I_{фл}$ (рис. 3).

Дополнительная информация была получена из анализа спектров возбуждения люминесценции исследуемых ММК Eu^{3+} при 300 и 77 K (рис. 4). Спектры возбуждения люминесценции исследуемых ММК Eu^{3+} представляют собой набор узких дискретных линий (рис. 4), соответствующих внутриконфигурационным *f–f*-переходам. Интересной особенностью спектров возбуждения люминесценции исследуемых ММК является появление при 300 K новых диффузных полос, не связанных с внутриконфигурационными *f–f*-переходами. Максимальной $I_{фл}$ Eu^{3+} обладает комплекс I с низким содержанием МАК ([МАК] = = 5.16 мол. %).

В спектре возбуждения комплекса I при 300 и 77 K, помимо дискретных линий, отвечающих

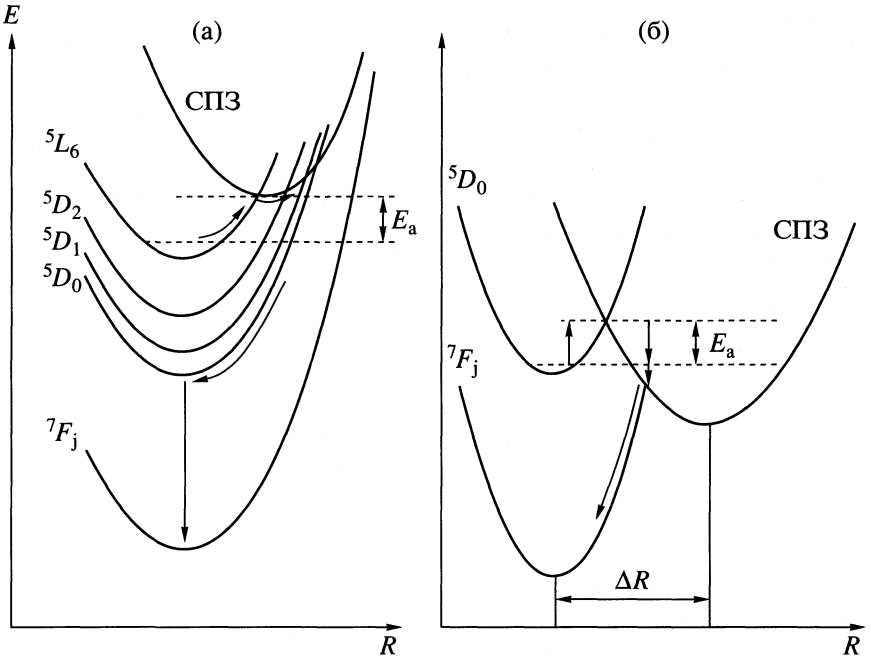


Рис. 5. Схема возбуждения люминесценции Eu^{3+} (а) и тушения люминесценции Eu^{3+} (б) через СПЗ в комплексах европия (E_a – энергия активации).

f–f-переходам Eu^{3+}, наблюдается широкая диффузная полоса в области 350–400 нм, свидетельствующая о наличии внутримолекулярного переноса энергии возбуждения с уровней стирола на резонансные уровни Eu^{3+} (антенный эффект). С уменьшением содержания стирола в сополимере данная полоса исчезает, однако в спектрах возбуждения люминесценции комплексов при 300 K при увеличении содержания в сополимере МАК увеличивается интенсивность диффузной полосы в области 300–350 нм (при 77 K эта полоса в спектрах возбуждения не проявляется).

Следует отметить, что максимальная интенсивность данной полосы наблюдается для комплексов II и IV, для которых характерна относительно высокая $I_{фл}$ Eu^{3+}, сравнимая с $I_{фл}$ комплекса I с максимальным содержанием стирола. Данная диффузная полоса в области 300–350 нм связывается нами с состоянием переноса заряда (СПЗ) [9].

Дезактивация люминесцентного состояния лантанидных ионов может происходить по механизму релаксации возбуждения в результате многофононных переходов или термического возбуждения вышележащих состояний иона или триплетного состояния лиганда [15,16]. Дезактивацию люминесцентного состояния Eu^{3+} может вызывать и увеличение эффективности кросс-релаксации энергии возбуждения с увеличением локальной концентрации Eu^{3+} в мультиплетах (концентрационное тушение люминесценции).

С другой стороны, релаксация возбужденного состояния Eu^{3+} (метастабильного $^5D_0$ и вышележащих ^5D_j, $^5L_6$ и других уровней) через подходящее с точки зрения сохранения энергии СПЗ может приводить как к тушению люминесценции [17], так и к её разгоранию [18] (рис. 5). Увеличение локальной концентрации функциональных групп лиганда и ионов металла при образовании мультиплетов с повышением содержания МАК в сополимере способствует, как свидетельствует анализ спектров возбуждения люминесценции, увеличению интенсивности полосы переноса заряда в области 300–350 нм (рис. 4).

При эффективном пересечении поверхностей потенциальной энергии низколежащего СПЗ и возбужденных состояний Eu^{3+} (рис. 5а) может происходить термическое возбуждение СПЗ из высоколежащих уровней Eu^{3+} с последующим дополнительным заселением люминесцентного $^5D_0$ уровня (непосредственно при ступенчатой безызлучательной релаксации энергии возбуждения с лежащих выше уровней $^5D_1$, $^5D_2$, $^5D_3$, $^5L_6$ на метастабильный уровень $^5D_0$ часть энергии, как правило, теряется). С другой стороны, эффективное пересечение поверхностей потенциальной энергии низколежащего СПЗ и ^7F_j состояний Eu^{3+} может приводить к эффективному тушению люминесценции (этому должна способствовать большая величина горизонтального сдвига ΔR минимумов поверхностей потенциальной энергии) (рис. 5б).

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что состав сополимера существенно влияет на формирование внутримолекулярной

структуры (образование мультиплетов), которые в свою очередь определяют особенности миграции энергии возбуждения в полимерном комплексе. При большом содержании в сополимере стирола превалирующую роль в интенсификации *f–f*-переходов Eu^{3+} играет внутримолекулярный перенос энергии с уровней стирола на резонансные уровни Eu^{3+} (антенный эффект). Увеличение в сополимере содержания МАК способствует образованию мультиплетов и усилению роли СПЗ лиганд–металл. При этом, влияние СПЗ в интенсификации *f–f*-переходов в исследуемых ММК наиболее существенно при 300 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-0332472а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lujan-Upton H., Okamoto Y., Walzer A.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 3. P. 393.
2. *Zhang Q.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 1. P. 101.
3. *Okamoto Y.* // J. Macromol. Sci. A Chem. 1987. V. 24. № 3/4. P. 455.
4. *Kido J., Okamoto Y., Yoshioka N. et al.* // Polymer. 1992. V. 30. P. 2273.
5. *Okamoto Y., Ueba Y., Nagata I., Banks E.* // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 807.
6. *Smirnov V.A., Philippova O.E., Sukhadolski G.A., Khokhlov A.R.* // Ibid. 1998. V. 31. № 4. P. 1162.
7. *Смирнов В.А., Сухадольский Г.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 710.
8. *Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Karasev V.E.* // Spectr. Lett. 1998. V. 31. № 6. P. 1167.
9. *Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1642.
10. *Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е.* // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 10. С. 779.
11. *Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. С. 416.
12. *Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В., Карасев В.Е.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1998. Т. 40. № 2. С. 369.
13. Инфракрасная спектроскопия полимеров // Под ред. И. Деханта. М.: Химия, 1976. С. 259.
14. *Гиллет Д.* Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. М.: Мир, 1988. 435 с.
15. *Blasse G.* Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. V. 4 / Ed. by K.A. Gschneidner, L.R. Eyring. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1979. P. 237.
16. *Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б.* // Успехи химии. 1994. Т. 64. № 11. С. 962.
17. *Berry M.T., May P.S., Xu H.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 22. P. 9216.
18. *Struck C.W., Fonger W.H.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 4. P. 1784.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1813–1820

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.19+539.2

ТЕОРИЯ ОБОБЩЕННЫХ ЗАРЯДОВ ДЛЯ ОПИСАНИЯ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

© 2001 г. А. М. Долгоносов

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

Поступила в редакцию 01.06.2000 г.

На основании предложенной ранее модели многокомпонентного электронного газа выведены уравнения теории поля обобщенных зарядов, описывающей ковалентную связь и ван-дер-ваальсовские взаимодействия для сложных многоэлектронных систем. Для описания межатомных полей использована эффективная величина – обобщенный заряд, для которой выведен закон сложения. Найдены новые закономерности, связывающие длину и энергию межатомных связей с природой атомов. На примерах расчетов продемонстрированы простота и удовлетворительная точность подхода.

Ранее была предложена модель многокомпонентного электронного газа [1, 2], которая использует положения квазиклассического приближения квантовой механики и метод самосогласованного поля Томаса–Ферми [3, 4] для построения математического аппарата, позволяющего произвести расчет ab initio важнейших характеристик атомов и ионов. Ниже на базе указанной модели выводятся уравнения теории поля обобщенных зарядов – эффективных характеристик взаимодействия атомов и молекул. С помощью теории поля обобщенных зарядов осуществлен вывод удобных выражений для расчета энергий ковалентных связей и ван-дер-ваальсовских взаимодействий. Развиваемый подход не противоречит теореме Теллера о невозможности объяснения устойчивых связей с позиций теории Томаса–Ферми, поскольку в отличие от последней использует понятие многокомпонентного электронного газа, где наряду со связывающими компонентами ("желе") присутствуют антисвязывающие компоненты ("частицы"). Исходные положения нашей теории совпадают с положениями квазиклассического и статистического подходов квантовой механики, используются уравнения электростатики, результаты вычислений согласуются со следствиями теории Томаса–Ферми, т.е. принцип соответствия соблюден.

Новизна развиваемого подхода заключается в том, что рассматриваются необычные электронные ансамбли (включающие понятие корреляции электронов), переходы между их состояниями (обмен), из описания которых следуют выражения для плотности каждого компонента. Подстановка плотности в уравнение Пуассона и дальнейшая суперпозиция решений приводят к выражению для потенциала поля неоднородного электронного газа. Приложения этой теории к описанию атома демонстрируют ее большие возможности, в том числе, и в описании новых закономерностей (например, в [2] дан вывод выражений для атомных радиусов элементов таблицы Менделеева). Большая перспектива открывается также перед приложениями теории к описанию межатомных полей, чему и посвящена настоящая работа. Достигнуто согласие с видом межатомных потенциалов, полученным с помощью традиционных подходов [5] (например, дисперсионной теории Лондона). Более важным мы считаем вывод выражений и законов сложения для зарядов полей, что позволит исключить эмпирику при описании сложных многоэлектронных систем (без которой, к сожалению, не обходятся современные методы). При оценке результатов наиболее эффективно сравнение с существующими экспериментальными данными и правилами.

МОДЕЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

Согласно [1, 2], электронный газ состоит из четырех компонентов, находящихся в динамическом равновесии. Компоненты различаются по степени заселенности ячеек фазового пространства (конденсат – двухэлектронная заселенность, флюид – одноэлектронная заселенность) и по степени коррелированности спинов (желе – коррелированное состояние, свободные частицы – некоррелированное состояние). Таким образом, компонентами газа являются конденсат-желе, флюид-желе, свободный конденсат и свободный флюид. Возможны следующие преобразования состояний электронов:

$$r_C^+ \rightleftharpoons r_C^-, \qquad \text{(a)}$$

$$e_F \rightleftharpoons r_F - \varepsilon_1, \qquad \text{(b)}$$

$$e_F + r_F \rightleftharpoons r_C^+ + r_C^-, \qquad \text{(c)}$$

$$r_C^+ + r_C^- \rightleftharpoons 2e_C + \varepsilon_2, \qquad \text{(d)}$$

Таблица 1. Характеристики компонентов электронного газа (см. (2))

Компонент	i	β_i	b_i
Конденсат-желе	0	0.78105	3/2
Флюид-желе	1	0.55228	4/3
Свободный конденсат	2	0.39052 = 1/3 + 0.05719	7/6
Свободный флюид	3	0.27614	1

где r – свободные (некоррелированные) электроны, e – электроны желе, ε – энергия (фотоны); нижние индексы обозначают флюид (F) и конденсат (C), верхние – знак спина. Для перехода в некоррелированное состояние r_F электрон флюида-желе e_F затрачивает энергию ε_1. Аналогичная ситуация характерна для электронов конденсата, что дважды использовано в преобразовании (d). Переход (c) указывает на безразличие системы к обмену пары электронов флюида с противоположными спинами на имеющую ту же природу пару свободных электронов конденсата с противоположными спинами, что в сочетании с (a) служит основанием для равенства $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_1$.

Из характера электронных переходов между компонентами газа следует, что для каждого компонента связь плотности n_i с потенциалом φ и химическим потенциалом μ = const имеет вид

$$n_i = a_i(\varphi + \mu/e)^{b_i}, \quad a_i, b_i = \text{const}, \tag{1}$$

где введены индексы компонентов i = 0, 1, 2, 3 – соответственно для конденсата-желе, флюида-желе, свободного конденсата и свободного флюида. Величина a_i связана с долями компонентов β_i следующим образом:

$$a_i = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2}\frac{R_B^{b_i-3}}{e^{b_i}}\beta_i, \tag{2}$$

где R_B – боровский радиус, показатель b_i определяется соотношением:

$$b_i = (9-i)/6, \tag{3}$$

а значения β_i –

$$\beta_i = \frac{\sqrt{2}-1}{3}\times 2^{(5-i)/2}. \tag{4}$$

Сумма долей компонентов равна

$$\sum_{i=0}^{3}\beta_i = 2, \tag{5}$$

ее избыток компенсируется путем включения в газ дырок с долей 1. Значения b_i и β_i приведены в табл. 1.

Подстановка зависимости (1) плотности электронов n от величины потенциала φ в уравнение Пуассона дает уравнение для самосогласованного поля:

$$\nabla^2\varphi = 4\pi e n_i^0 = 4\pi e a_i^0(\varphi + \mu/e)^{b_i}, \tag{6}$$

где верхний индекс "0" соответствует $\beta_i \equiv 1$, так как самосогласованное поле имеет смысл лишь в случае однокомпонентного газа ("чистого" состояния).

ВНУТРИАТОМНОЕ ПОЛЕ

В работах [1, 2] найдено приближенное центрально-симметричное решение уравнения (6) для чистого состояния газа электронов. Для новых переменных, введенных согласно [3, 4]:

$$\varphi(r) + \frac{\mu}{e} = \frac{A}{r}\kappa(Br) = \frac{AB}{x}\kappa(x), \quad x = Br, \tag{7}$$

получим уравнение

$$x^{b-1}d^2\kappa/dx^2 = [\kappa(x)]^b, \tag{8}$$

которое рассмотрим с граничными условиями

$$\kappa(0) = 1, \quad \kappa(x_0) = 0, \tag{9}$$

где r – расстояние от центра; x_0 – точка, в которой плотность газа становится равной нулю (граница иона); для нейтрального атома $x_0 = \infty$, $\mu = 0$; A, B – положительные постоянные:

$$A = eZ \tag{10}$$

ввиду кулоновской асимптотики при $x \longrightarrow 0$ (Ze – заряд ядра),

$$B_i = R_B^{-1}(2^{7/2}/3\pi)^{1/(3-b_i)}Z^{(b_i-1)/(3-b_i)}. \tag{11}$$

Хорошей аппроксимацией решения уравнения (8) с граничными условиями (9) для нейтрального атома служит функция

$$\kappa(x) = \exp[-2x^{(3-b)/2}/b(3-b)], \tag{12}$$

которая при $b = 1$ является точным решением. Нижняя граница для области применимости выражения (12) определяется как $x \gg D(b) = ((b-1)/2)^{2/(3-b)}$. Потенциал чистого состояния электронного газа в нейтральном атоме равен

$$\varphi_i^0(r) = \frac{eZ}{r}\exp\left[-\frac{2^{7/4}Z^{1-g_i}}{b_i g_i(3\pi)^{1/2}}\left(\frac{r}{R_B}\right)^{g_i}\right], \tag{13}$$

где $g_i = (3 - b_i)/2$.

Поле электронного газа является линейной комбинацией самосогласованных полей чистых

состояний, где коэффициентами служат найденные выше доли компонентов

$$\psi = \sum_i \beta_i \psi_i - \psi', \qquad (14)$$

где ψ и ψ_i – характеристики газа и компонентов соответственно, ψ' – характеристика дырок. Распределение дырок с точностью до постоянного множителя совпадает с распределением свободных электронов конденсата [1, 2]. Доля всех дырок равна единице, и поэтому весовой множитель общего члена для свободного конденсата и дырок равен $\beta_2 - 1$. Обозначим

$$\gamma_i = \beta_i - \delta_{i2}, \qquad (15)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера, равный 1 при $i = j$ и 0 при $i \neq j$. Перепишем соотношение (14) с учетом (15)

$$\psi = \sum_i \gamma_i \psi_i. \qquad (16)$$

Выразим с помощью (16) и (13) потенциал φ электронного газа внутри нейтрального атома:

$$\varphi(r) = \frac{eZ}{r} \sum_{i=0}^{3} \gamma_i \exp\left[-\frac{2^{7/4} Z^{1-g_i}}{b_i g_i (3\pi)^{1/2}} \left(\frac{r}{R_B} \right)^{g_i} \right]. \qquad (17)$$

ТЕОРИЯ ПОЛЯ ОБОБЩЕННЫХ ЗАРЯДОВ

Принципы. Описанное выше внутриатомное (ВА) поле в начале координат имеет кулоновскую асимптотику. Из экспоненциального вида полученной для ВА-поля аппроксимации (12) можно сделать вывод, что вдали от ядра это граничное условие не чувствуется. В отсутствие граничного условия в начале координат точное решение уравнения (8) для нейтрального атома для $b > 1$ имеет вид

$$\kappa(x) \xrightarrow{x \gg 1} [2c(2c-1)]^c x^{1-2c} \equiv \varsigma(x), \qquad (18)$$

где $c_{(i)} = 1/(b-1) = 6/(3-i)$. Для свободного флюида ($b = 1$) точным решением уравнения (8) является экспонента (12):

$$\kappa_3(x) = \exp(-x). \qquad (18')$$

Функция (18) определяет потенциал удаленной от ядра области поля с точностью до кулоновского множителя (аналогично выражениям (7) и (10)):

$$u(r) = \frac{q\varsigma(B_q r)}{r} = \frac{A_q q}{r^{2c}}, \quad B_q = \text{const}, \qquad (19)$$

где $A_q = B_q^{1-2c} [2c(2c-1)]^c$, q – обобщенный заряд – заряд межатомного (МА) поля; $B_q = x/r$ – постоянная, обратная масштабу длины. Отдельно выпишем потенциал МА-поля, создаваемого свободным флюидом

$$u_3(r) = q\exp(-B_{q3} r)/r, \quad B_{q3} = \text{const}. \qquad (19')$$

Подчеркнем, что единственным существенным отличием описания МА-поля от ВА-поля является отсутствие граничного условия в начале координат (в связи с чем заряд ядра в теории поля обобщенных зарядов в явном виде не учитывается). Вместо него следует применить условие равенства потенциалов МА-поля и поля электронного газа на больших расстояниях от ядра. С другой стороны, источником поля как внутри, так и вне атома, служит электронная плотность, поэтому локальные соотношения для ВА- и МА-полей должны иметь одинаковую форму.

Уравнения поля. Аналогично (1) получим (для нейтральных объектов: $\mu = 0$):

$$n_q = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2 R_B^{3-b}} \left(\frac{u}{q} \right)^b = A_1 r^{-2bc}, \qquad (20)$$

где $A_1 = 2\sqrt{2} A_q^b / 3\pi^2 R_B^{3-b}$, n_q – плотность обобщенных зарядов, нормированная на единицу. При подстановке выражений (19) и (20) в уравнение Пуассона для МА-поля:

$$\nabla^2 u = 4\pi\alpha_0 q n_q, \quad \alpha_0 = \text{const} \qquad (21)$$

найдем B_q:

$$B_q R_B = \left(\frac{8\alpha_0\sqrt{2}}{3\pi} \frac{3-b}{1+b} \right)^{1/(3-b)} \qquad (22)$$

(что, как нетрудно проверить, верно и для $b = 1$) и константу A_q:

$$A_q = R_B^{2c-1} \left[\frac{3\pi}{4\alpha_0\sqrt{2}} c(2c+1) \right]^c. \qquad (23)$$

Теперь рассмотрим граничное условие, уравнивающее воздействие атомных электронов и МА-поля на отдаленный объект: поле φ электронного газа с плотностью n_e совпадает вдали от ядра атома с полем u обобщенных зарядов, концентрация которых n_q. Это условие в сочетании с (1) и (20) приводит к связи между зарядами:

$$q = e(n_e/n_q)^{1/b}. \qquad (24)$$

Рассмотренное граничное условие применим к интегралу уравнения (21) по пространству:

$$4\pi\alpha_0 \sum q = \int \nabla^2 u d\Omega = \oint (\nabla u \cdot \mathbf{n}) dS \xrightarrow{x \gg 1} \oint (\nabla\varphi \cdot \mathbf{n}) dS \longrightarrow 0 \qquad (25)$$

(последний переход обусловлен электронейтральностью системы), т.е. сумма (алгебраическая) обобщенных зарядов нейтральной системы равна нулю. Для удобства, символы зарядов будем ис-

пользовать для обозначения их абсолютных величин; $q \equiv |q|$, а явным образом знак проявится в выражениях для энергии.

Свойства обобщенных зарядов. В общем случае в объеме одного атома (или другого объекта МА-поля) j-го типа, равном n_q^{-1}, имеется V_j электронов, достигающих некоторой области МА-поля (очевидно, это число зависит от удаленности атомов от рассматриваемой области). Из аддитивности электронной плотности и из выражения (24) следует *закон сложения обобщенных зарядов*:

$$n_e = n_q \sum_j V_j = e^{-b} n_q \sum_j q_j^b = e^{-b} n_q q^b,$$
$$q \equiv e\left(\sum_{j=1}^{N} V_j\right)^{1/b} = \left(\sum_{j=1}^{N} q_j^b\right)^{1/b}, \qquad (26)$$

где q – обобщенный заряд группы из N объектов МА-поля с зарядами q_j.

Вывод закона (26) осуществлен при условии, что рассматриваемая область МА-поля доступна каждому из $\sum_{j=1}^{N} V_j$ электронов. Назовем структуру, объединяющую объекты МА-поля по принципу обобществления электронов, жесткой. К таким структурам, очевидно, относятся изолированные атомы. К ним также относятся молекулярные образования, которые будем называть жесткими молекулами или, в общем случае, жесткими фрагментами молекул. Жесткие фрагменты, таким образом, являются общим типом объектов МА-поля, а формула (26) выражает обобщенный заряд жесткого фрагмента через обобщенные заряды жестких фрагментов, его составляющих (например, атомов).

Рассмотрим причины, по которым электрон не попадает в область взаимодействия двух фрагментов. Во-первых, на пути электрона к этой области может быть расположен экран – потенциальный барьер, вероятность прохождения через который низка. Такой барьер может быть обусловлен отсутствием достаточно сильной ковалентной связи между источником данного электрона и одним из взаимодействующих фрагментов. В этом случае атом – источник электрона – не включается в состав указанного жесткого фрагмента. Во-вторых, участие во взаимодействии фрагментов части электронов может быть запрещено по соображениям симметрии. Так, в случае сферически-симметричных фрагментов на каждый связывающий электрон приходится симметричный ему удаленный от области взаимодействия электрон, т.е. в связях сферически-симметричных фрагментов участвует не более половины от полного числа электронов каждого из них.

Взаимодействие жестких фрагментов. Подставим выражение (26) в (19):

$$u_i^0(r) = A_q\left(\sum_j q_j^b\right)^{1/b} r^{-2/(b-1)}, \quad i \neq 3, \qquad (27)$$

$$u_3^0(r) = \sum_j (q_j/r_j)\exp(-B_{q3} r_j) \qquad (27')$$

(нижние и верхние индексы у потенциала соответствуют введенным в (1) и (6)), где j – индекс атома, r – расстояние от центра зарядов жесткого фрагмента, которое в силу суперпозиции потенциалов задается формулой

$$r = \left[\frac{\left(\sum q_j^b\right)^{1/b}}{\sum q_j r_j^{-2/(b-1)}}\right]^{(b-1)/2}. \qquad (28)$$

Этот важный вывод позволяет рассматривать произвольный жесткий фрагмент как *единый объект МА-поля с двумя характеристиками: положением "центра заряда" и величиной обобщенного заряда.* По-прежнему локальным остается лишь быстро затухающее поле свободного флюида. Функция (28) интересна тем, что результирующее расстояние r от некоторой точки до фрагмента практически не отличается от расстояния до ближайшего атома наибольшей валентности, ядро которого и представляет собой центр заряда всего фрагмента. К примеру, центрами обобщенного заряда таких жестких фрагментов как метил, гидроксил и амин практически всегда являются ядра углерода, кислорода и азота соответственно.

Взаимодействие жестких фрагментов j и j' осуществляется с энергией:

$$U(r_{jj'}) = -A_q\left(\sum_{k' \in j'} q_{k'}^b \sum_{k \in j} q_k^b\right)^{1/b} r_{jj'}^{-2/(b-1)}, \qquad (29)$$

$$U_3(r_{jj'}) = -\sum_{\substack{k \in j \\ k' \in j'}} q_k q_{k'} r_{kk'}^{-1} \exp(-B_{q3} r_{kk'}) \approx$$
$$\approx -q_m q_{m'} r_{mm'}^{-1} \exp(-B_{q3} r_{mm'}), \qquad (29')$$

где $r_{jj'}$ – расстояние между центрами зарядов жестких фрагментов, индексы m и m' соответствуют ближайшим атомам разных фрагментов. Применив связь (26) обобщенных зарядов с числами обобществленных электронов V_j и $V_{j'}$, получим

$$U(r_{jj'}) = -A_q e^2\left(\sum_{k' \in j'} V_{k'} \sum_{k \in j} V_k\right)^{1/b} r_{jj'}^{-2/(b-1)} =$$
$$= -A_q e^2 (V_j V_{j'})^{1/b} r_{jj'}^{-2/(b-1)}, \qquad (30)$$

а также выражение (29'), в котором q заменены на V.

Расслоение межатомного поля. Как следует из работ [1, 2], конденсат-желе и флюид-желе участвуют в полной энергии атома с отрицательным знаком, а свободный конденсат и свободный флюид – с положительным знаком (т.е. являются разрыхляющими компонентами). Ввиду крайне низкой плотности межатомного электронного газа маловероятно сосуществование сразу всех его компонентов. Рассмотрим разновидности двухкомпонентного равновесного МА-поля – поля, образованного одним связывающим и одним разрыхляющим компонентом. Из вида электронных переходов (a)–(d), приведенных в начале работы, следует единственный вариант попарного равновесия компонентов

$$2e_F + r_C^+ + r_C^- \rightleftharpoons 2e_C + 2r_F. \qquad (31)$$

С учетом долей компонентов (см. (4)) константа равновесия (31), согласно (20), (23) и (27'), равна

$$K(r) = \left(\frac{\beta_0\beta_3 n_{q0} n_{q3}}{\beta_1 n_{q1} n_{q2}}\right)^2 \frac{1}{\beta_{2+}\beta_{2-}} =$$

$$= 8\left[\frac{2^{14}\times 10^3 \alpha_0^8 (r/R_B)^{15}\exp(-B_{q3}r)}{3^{19}7^4 13^7 \pi^8}\right]^2 = \qquad (32)$$

$$= 7.779\times 10^{-34}\alpha_0^{16}(r/R_B)^{30}\exp(-2.1912\alpha_0^{1/2} r/R_B),$$

где $\beta_{2+}\beta_{2-} = 1/3(\beta_2 - 1/3)$ (см. табл. 1).

Для ВА-поля значение K равно 8, для МА-поля – гораздо меньше; на расстояниях $\sim 10R_B\alpha_0^{-1/2}$ функция $K(r)$ проходит через максимум ($K_{max}/\alpha_0 = 0.902\times 10^{-12}$ для $r = 13.691R_B\alpha_0^{-1/2}$), а затем убывает до нуля. В точке максимума минимальной плотностью обладает свободный флюид. Учет этой величины приводит к выводу о доминирующем присутствии конденсата-желе (плотность которого многократно превышает плотности флюида-желе и свободного конденсата). По мере удаления от центра и уменьшения величины $K(r)$ равновесие (31) смещается влево. Таким образом, вне атома электронный газ расслаивается на пары компонентов: ближе к атому доминирует пара "конденсат-желе и свободный флюид", дальше – "флюид-желе и свободный конденсат".

Ковалентная связь относится к случаю смещения вправо равновесия (31): процесс спаривания валентных электронов при образовании ковалентной связи означает превращение одноэлектронных ячеек флюида-желе и свободного конденсата в двухэлектронные ячейки конденсата-желе и в пустые ячейки свободного флюида. При увеличении расстояния r между атомами равновесие (31) смещается влево. Этому случаю соответствует ван-дер-ваальсовское поле, которое, следовательно, создают компоненты флюида-желе и свободного конденсата.

Константу МА-поля α_0 найдем из условия стыковки ВА- и МА-полей для атома водорода, ВА-поле которого вплоть до орбиты электрона имеет кулоновский потенциал e/r. С другой стороны, атом водорода является жестким фрагментом с единичным обобщенным зарядом, создающим МА-поле (27) вне сферы указанной орбиты. Равенство ВА- и МА-полей на орбите электрона, записанное в естественных для этого случая атомных единицах, имеет вид: $A_q(i = 0) = 1$, откуда найдем

$$\alpha_0^2/2 = 900\pi^2/64 = 138.79. \qquad (33)$$

Итак, с учетом (33) и долей компонентов выражение (30) может быть уточнено:

$$U_i(r_{jj'}) = -\gamma_i e^2 R_B^{2c_i-1}\left[\frac{c_i(2c_i+1)}{10r_{jj'}^2}\right]^{c_i}(V_jV_{j'})^{1/b_i}, \qquad (34)$$

где $i = 0, 1, 2$; γ_i определяется из (15); для $i = 3$, согласно (29'), имеем

$$U_3(r_{jj'}) = (1-\beta_3)e^2\frac{V_jV_{j'}}{r_{jj'}}\exp\left(-\frac{2\sqrt{5}r_{jj'}}{R_B}\right). \qquad (34')$$

Ковалентная связь. Для энергии ковалентной связи фрагментов j и j', т.е. для МА-поля, создаваемого конденсатом-желе и свободным флюидом, получим выражение

$$E_{cov} = U_0(r_{jj'}) + U_3(r_{mm'}) =$$

$$= 0.7239(V_mV_{m'})\frac{e^2}{r_{mm'}}\exp\left(-\frac{2\sqrt{5}r_{mm'}}{R_B}\right) - \qquad (35)$$

$$- 0.7810(V_jV_{j'})^{2/3}\frac{e^2R_B^3}{r_{jj'}^4}.$$

В рассмотренных ниже случаях отличие индексов m от j несущественно.

Рассмотрим, какие соотношения между числом валентных электронов и длиной связи характерны для системы двух атомов с минимальной энергией. Минимум энергии связи – функции (35) – найдем при условии постоянства полного числа электронов, участвующих во взаимодействии. Это условие приводит к промежуточной задаче определения максимума произведения $V_jV_{j'}$ при постоянной сумме $V_j + V_{j'}$, решением которой является равенство:

$$V_j = V_{j'} \equiv V. \qquad (36)$$

Приравняв производную выражения (35) к нулю, с учетом (36) получим

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y/x - ax^2(y^3+x)\exp(-x)}{1 - 6ax^3y^2\exp(-x)}, \qquad (37)$$

где использованы обозначения: $y = V^{1/3}$, $x = B_{q3}r_{jj'}$, $a = 2.5822 \times 10^{-3}$. Заметим, что ввиду малости членов с экспонентой, решение уравнения (37) можно аппроксимировать функцией $y = kx$ (k = const), приводящей после подстановок к выражению:

$$V = 40\sqrt{5}k^3(r_{jj'}/R_B)^3. \qquad (37')$$

Используем определение ковалентного радиуса r_j из связи гомоядерного соединения (когда $V_{j'} = V_j = V$, $r_{j'} = r_j = r_{jj'}/2$):

$$V_j = 320\sqrt{5}k^3(r_j/R_B)^3, \quad k = \text{const}. \qquad (38)$$

Константу k найдем из квазиклассического выражения для числа ячеек фазового пространства, доступных для атомных электронов [4, с. 210]:

$$N_{cel} = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}\int(-U)^{3/2}d\Omega, \qquad (39)$$

где интегрирование производится по области геометрического пространства, в которой потенциальная энергия электрона ($U = -eu = -e\sum\gamma_i u_i^0$) отрицательна. Подставим в эту формулу выражение (27) для u_i^0 и проинтегрируем по радиусу от r_j до ∞, т.е. определим число ячеек вне ковалентной границы атома:

$$N_{cel} = \frac{4\sqrt{2}}{3\pi}\left[\sum_{i=0}^{2}\gamma_i V^{3/2b_i}\int_{r_{cov}}^{\infty} r^{2-3c_i}dr + \right.$$
$$\left. + \gamma_3 V^{3/2}\int_{r_{cov}}^{\infty} e^{-3\sqrt{5}r}\sqrt{r}dr\right], \qquad (40)$$

где $r_{cov} = r_j/R_B$. Последний член (d_3) выражения в скобках быстро убывает с ростом r_j, т.е. справедлива оценка: $d_3 \ll 0.081V^{3/2}$ (правая часть этого неравенства соответствует d_3 при $r_{cov} = 0$), которая позволяет пренебрегать этим членом в числе ячеек (~1) для фрагмента с $V \sim 5$–10. Найдем число ячеек вне фрагмента j по сумме вкладов первых трех компонентов электронного газа:

$$N_{cel,j} = 0.1563R_B^3V_j/r_j^3 +$$
$$+ 0.05525R_B^6V_j^{9/8}/r_j^6 - 0.02439R_B^{15}V_j^{9/7}/r_j^{15}.$$

Подставим сюда (38):

$$N_{cel,j} = 111.84k^3 + 28288k^6V_j^{-7/8} -$$
$$- 4.5750 \times 10^{12}k^{15}V_j^{-26/7}.$$

Минимальное число ячеек, приходящихся на ковалентную связь, равно 1. Суммируя числа ячеек у двух фрагментов, получим уравнение для их связи:

$$223.68k^3 + 28288k^6(V_j^{-7/8} + V_{j'}^{-7/8}) -$$
$$- 4.5750 \times 10^{12}k^{15}(V_j^{-26/7} + V_j^{-26/7}) = 1, \qquad (41)$$
$$223.68k^3 + 56576k^6V^{-7/8} - 9.15 \times 10^{12}k^{15}V^{-26/7} = 1.$$

Нижнее уравнение следует из верхнего при равенстве $V_{j'} = V_j = V$, а при $V_{j'} \gg V_j$ приводит к ощутимой ошибке (в 2–3%). Тем не менее, здесь применим нижнее уравнение ввиду его большей наглядности. Для характеристики системы в основном состоянии берем минимальный положительный корень (k). Согласно (41), эта величина хоть и слабо, но все же зависит от V (от 0.154 для $V = 3$ до 0.164 для $V = 100$) и, чтобы исключить противоречие с (38), зафиксируем ее значение при $V = 10$ (чему способствует и учет отброшенного в (40) члена; здесь погрешность ~1%): k = = 0.158. Подстановка этого значения в (38) дает

$$V_j = 2.83(r_j/R_B)^3. \qquad (42)$$

Вернемся к соотношению (37') для ковалентной связи, подставив значение k:

$$V_j + V_{j'} \equiv 2V = 0.707(r_{jj'}/R_B)^3. \qquad (43)$$

Так как учетверенная сумма объемов двух тел, не сильно различных по размерам, приблизительно равна объему тела суммарных размеров (точнее, имеет место неравенство:

$$(x + y)^3 \le 4x^3 + 4y^3, \quad x, y > 0),$$

то следствием формул (42), (43) при постоянстве величин V_j в разных соединениях является известное *правило аддитивности ковалентных радиусов*.

Если в правую часть уравнения (41) вместо 1 подставить 2, то получим условие для связи, образованной двумя ячейками ($k = 0.194$):

$$V_j + V_{j'} = 1.307(r_{jj'}/R_B)^3. \qquad (43')$$

Зависимость (43) позволяет найти равновесное межатомное расстояние по числу электронов, участвующих в связи. Например, для молекулы водорода $V_j + V_{j'} = 2$, что соответствует длине связи $r_{jj'} = 1.414R_B = 0.748$ Å, мало отличающейся от экспериментальной величины (0.7416 Å). По формуле (43') найдем длину связи, образованной двумя ячейками, в молекуле азота. Имея в виду, что каждый атом азота участвует в образовании связи пятью электронами, найдем $r_{jj'} = 1.97R_B = 1.042$ Å (экспериментальное значение 1.097 Å). Зная длину связи и числа V_j и $V_{j'}$ взаимодействующих фрагментов, можно по формуле (35) определить энергию связи. Для связи в молекуле водорода в качестве жестких фрагментов естественно выбрать

Таблица 2. Экспериментальные ($E_э$) и рассчитанные ($E_р$) по формуле (35) энергии ковалентных связей (кДж/моль)

Соединение	l, нм	V_1	V_2	$E_р$	$E_э$	δ, %
H–H	0.0742	0.5	1.5	436.0	432.1	0.9
C–C	0.1312	4	4	344.4	347.4	0.9
N–N	0.1097	5	5	947.2	941.3	0.6
O–O	0.1207	2	8	480.6	490.2	2.0
F–F	0.1418	1	9	172.0	~157.3	~9.0
P–P	0.1894	15	15	462.3	485.4	4.8
S–S	0.1889	12	16	420.3	~424.6	~1.0
Cl–Cl	0.1998	7	17	244.1	238.3	2.4
H–C	0.120	1.5	5.5	316.3	334.8	5.5
H–N	0.1038	1	4	348.4	366.7	5.0
H–O	0.0971	1.5	2.5	435.6	419.7	3.8
H–F	0.0917	1.5	2.5	547.1	559.6	2.2
H–Cl	0.1275	1	17	402.0	427.4	5.9
P–N	0.1491	15	5	578.5	607.9	4.8
S–O	0.1493	15.5	2.5	370.5	386.0	4.0
C–O	0.121	4	8	755.1	741	1.9
Si–O	0.151	14	8	718.5	694.7	3.4

Обозначения: l – длина связи, V_1 и V_2 – значения V для первого и второго фрагментов, δ – отклонение значений $E_э$ от $E_р$.

атомы водорода в такой конфигурации, когда один электрон находится между ядрами, а другой – вблизи одного из ядер. В таком случае фрагменты характеризуются эффективными числами электронов: $V_j = 1/2$, $V_{j'} = 3/2$. Подставив эти значения и найденную выше длину связи в (35), найдем энергию связи ($E_{cov} = -422.2$ кДж/моль), хорошо соответствующую экспериментальному значению (–432 кДж/моль). Такие же расчеты для молекулы азота дают ($V_j = V_{j'} = 5$): $E_{cov} = -1163$ кДж/моль вместо –941.3 кДж/моль (результаты расчетов в обоих случаях получаются гораздо точнее при подстановке экспериментальной длины связи, см. табл. 2).

По известным значениям длин связей и по числам электронов, характеризующим атомы как жесткие фрагменты, для ряда примеров по формуле (35) рассчитаны энергии ковалентных связей, приведенные в табл. 2 в сравнении с экспериментальными значениями [6]. Видно, что в ряде случаев $V = Z$. В общем случае выбор параметров V_j и $V_{j'}$ подчиняется следующим правилам:

1) их сумма – целое число, которое не превышает суммы соответствующих атомных номеров (это условие вытекает из определения величин V_j)

$$V_j + V_{j'} \le Z_j + Z_{j'};$$

для неионных соединений требуется ограничение и для каждого атома:

$$(2V - 1)/Z \le 2;$$

2) хотя бы для одного из фрагментов, участвующих в связи: $(2V - 1)/Z \ge 1$.

Действие правил наглядно продемонстрировано на рис. 1, где построены точки согласно табл. 2. Все точки расположены внутри треугольника: $x_1 = 1 - x_2$; $x_1 = x_2$; $x_2 = 1$. Положение большинства точек отражает тот факт, что максимальное значение $(2V_j - 1)/2Z_j$ стремится к 1.

Правило 2 довольно сильное. Так, оно запрещает ковалентную связь между сферически-симметричными фрагментами, к которым, как известно,

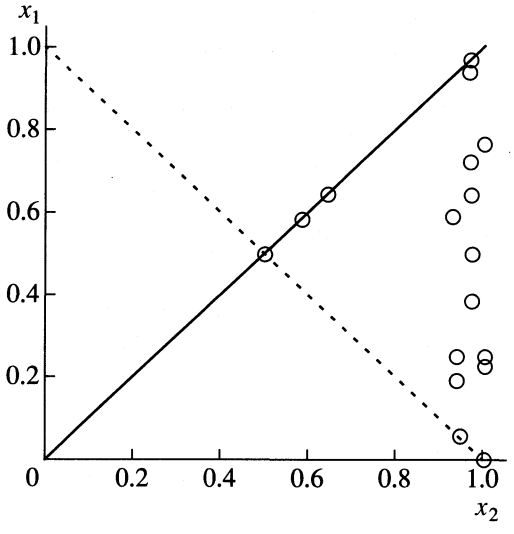


Рис. 1. Область изменения параметров V_j. На диаграмме с осями $x_1 = (2V_1 - 1)/2Z_1$ и $x_2 = (2V_2 - 1)/2Z_2$ проведены прямые $x_1 = 1 - x_2$; $x_1 = x_2$ и построены точки, соответствующие табл. 2, так, чтобы $x_2 \ge x_1$.

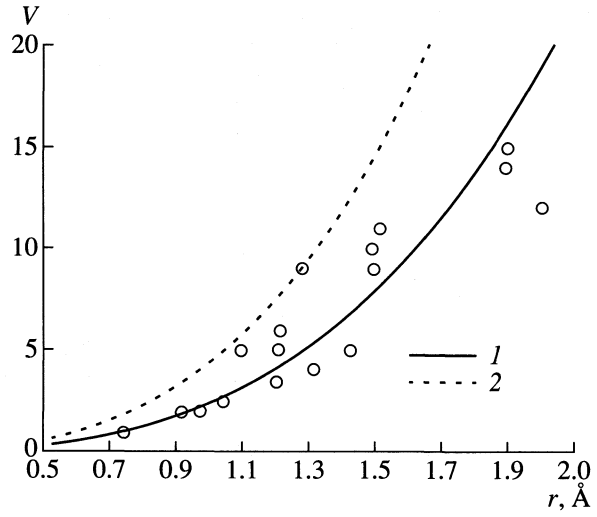


Рис. 2. Зависимости параметра V от длины ковалентной связи; *1* – расчет по формуле (43), *2* – по формуле (43'), точки соответствуют данным табл. 2: $V = (V_j + V_{j'})/2$, $r = r_{jj'}$.

относятся атомы благородных газов. Действительно, выше было показано, что число связывающих электронов в таких фрагментах не больше половины полного числа электронов. Это условие в сочетании с правилом 2 для ковалентной связи между сферически-симметричными атомами дает систему

$$\begin{cases} 2V \le Z, \\ 2V \ge Z + 1, \end{cases}$$

не имеющую решения.

Оба правила сильно сужают число вариантов выбора пар дискретных параметров V_j для расчета длин (рис. 2) и энергий ковалентных связей по формулам (43) и (35) соответственно. На рис. 2 построены теоретические зависимости, соответствующие формулам (43) и (43'), и нанесены точки по данным табл. 2. Большинство точек группируется вокруг линии одноячеечной связи. Точка для молекулы N_2 лежит вблизи пунктирной линии для двухъячеечной связи, точки для некоторых молекул (CO, SiO, PN) занимают промежуточное положение; а выпадают из общей логики описания F_2, Cl_2 и HCl, вероятно, вследствие существенной диспропорции электронов между фрагментами, нарушающей условия вывода уравнения (37).

Ван-дер-ваальсовская связь. Согласно (34), для энергии поля, создаваемого флюидом-желе и свободным конденсатом, имеем

$$E_{\mathrm{VdW}} = U_1 + U_2 = -5.115(V_jV_{j'})^{3/4}e^2R_{\mathrm{B}}^5/r_{jj'}^6 + \\ + 1.373\times10^5(V_jV_{j'})^{6/7}e^2R_{\mathrm{B}}^{11}/r_{jj'}^{12}. \quad (44)$$

Полученное выражение является потенциалом типа Леннард-Джонса (6, 12). Приравняв нулю производную энергии по длине связи, найдем зависимости для координаты и энергии потенциальной ямы:

$$r_{\min} = R_S(V_jV_{j'})^{1/56}, \quad R_S = 6.142R_{\mathrm{B}},$$

$$E_{\min} = -4.765\times10^{-5}\frac{e^2}{R_{\mathrm{B}}}\left(\frac{r_{\min}}{R_S}\right)^{36} = \quad (45)$$

$$= -4.765\times10^{-5}\frac{e^2}{R_{\mathrm{B}}}(V_jV_{j'})^{9/14}.$$

Так, для молекул водорода, подставив $V_j = V_{j'} = 2$, найдем –0.305 кДж/моль (совпадает с экспериментальным значением [7]). Атом гелия – пример сферически-симметричного фрагмента с двумя электронами. Связь двух таких атомов, как указывалось выше, осуществляют не более половины всех электронов – не более двух, т.е. 1 или 2. Для первого варианта: $V_j = V_{j'} = 1/2$, а для второго: $V_j = V_{j'} = 1$. Возьмем среднее от значений, полученных по (45):

$$E(\mathrm{He_2}) = -(0.0513 + 0.1251)/2 = -0.0882 \text{ кДж/моль},$$

что соответствует экспериментальному значению. Ту же процедуру применим для атомов неона: максимальное число электронов, участвующих в связи – 8 (внутренние оболочки не возбуждены), фрагменты – одинаковые, т.е. $V_j = V_{j'} = 1/2$, 1, ..., 4. Взяв среднее от результатов расчета по (45), получим $E(\mathrm{Ne_2}) = -0.373$ кДж/моль, что близко к эксперименту (0.35 кДж/моль).

Большое число примеров применения потенциала Леннард-Джонса (6, 12) и закона сложения обобщенных зарядов (26) с показателем 4/3, по сути подтверждающих формулу (44) при описании адсорбции сложных молекул, можно найти в работах [8–10].

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32771).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Долгоносов А.М.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 6. С. 994.
2. *Dolgonosov A.M.* // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 2. P. S.324.
3. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С.С. Лундквиста, Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. М.: Наука, 1974. 752 с.
5. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
6. Справочник химика. Т. 1 / Под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1966. 1014 с.
7. *Бацанов С.С.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1008.
8. *Dolgonosov A.M.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102B. № 24. P. 4715.
9. *Долгоносов А.М.* // Докл. АН. 1998. Т. 358. № 3. С. 355.
10. *Долгоносов А.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 391.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1821–1824

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123

РЕНТГЕНОВСКОЕ МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{70} В *о*-КСИЛОЛЕ

© 2001 г. В. В. Голубков*, Б. А. Шахматкин*, Н. А. Чарыков, Б. М. Аксельрод****

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

*** Технологический институт, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 31.10.2000 г.

Методом рентгеновского малоуглового рассеяния при 25°C изучены растворы фуллерена C_{70} в *о*-ксилоле. Отмечено аномальное поведение концентрационной зависимости интенсивности рентгеновского малоуглового рассеяния в области концентраций $C_{70} \approx 5$–7 г/л. Установлено образование областей неоднородности во всем интервале изученных концентраций – до 15.7 г/л. Размеры этих областей практически слабо зависят от брутто-концентрации фуллеренов и составляют 0.6–0.7 нм. Предложено возможное объяснение указанного явления, основанное на предположении о наличии ассоциатов молекул C_{70} в растворах, причем вероятное количество молекул C_{70} в ассоциатах мы полагаем равным четырем (либо меньше). Отмечено, что в рамках предлагаемого подхода, с термодинамической точки зрения, даже крайне разбавленные растворы в *о*-ксилоле неидеальны по отношению к парциальным функциям фуллеренового компонента – C_{70}.

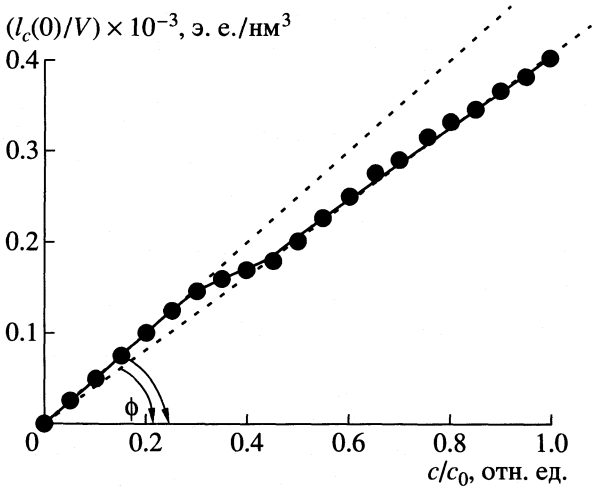
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента. В работе использован фуллерен – C_{70} чистотой ≈98.3 мас. % (производство фирмы "Астрин", Санкт-Петербург) с основной примесью – фуллерен C_{60} (>1.5 мас. %) и растворитель – *о*-ксилол (*о*-$C_6H_4(CH_3)_2$) марки "х. ч.".

Изначально прямым растворением C_{70} в *о*-ксилоле в термостатирующем шейкере при 25 ± ± 0.1°C был приготовлен базовый раствор максимальной объемной концентрации фуллеренов $c_0 \approx$ ≈ 15.73 ± 0.5 г/л (рисунок). Затем методом последовательных разбавлений была получена серия из 20 растворов с концентрацией $c/c_0 = 0.05, 0.10, \ldots$ …, 0.95, 1.00. Абсолютная ошибка разбавления растворов составляла $\delta(c/c_0) = 0.001$.

Концентрация фуллеренов в растворе определялась спектрофотометрически (по оптической плотности растворов на двух длинах волн: $\lambda_1 =$ = 334.7, λ_2 = 472.0 нм [1]) на спектрофотометре СФ-4 в кварцевых кюветах шириной l = 1.0–5.0 см при измеряемых оптических плотностях $0.15 \le D \le$ ≤ 0.40 (при l = 1.0 см).

Растворы фуллерена в *о*-ксилоле исследовались методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ). Исследования выполнялись на малоугловой установке с вертикальным направлением первичного пучка. Использовалось CuK_α-излучение. Монохроматизация первичного пучка осуществлялась при полном внешнем отражении от изогнутой полированной пластины стекла, что обеспечивало фокусировку первичного пучка и практически полное подавление "белого" спектра. Поглощение CuK_β-излучения производилось с помощью никелевых фильтров. Достигаемая монохроматизация обеспечивала возможность прямого измерения интенсивности первичного пучка при использовании фильтров с известным коэффициентом поглощения. Растворы исследовались в кювете высотой 3 мм, дном кюветы служила пленка тефлона толщиной 10 мкм. Заметное рассеяние тефлоном наблюдается при углах рассеяния до 20–25', что несколько затрудняет получение точных величин интенсивности рассеяния в этом интервале углов. Интенсивность РМУ (в каждой точке измерялась с точностью 1–2 отн. %) исследуемыми растворами измерена при углах рассеяния от 20 до 420' с шагом 10'.



Зависимость интенсивности рассеяния при нулевом угле от концентрации раствора фуллерена C_{70} в *о*-ксилоле при 25°C (c_0 = 15.73 г/л раствора).

Информативность эксперимента. Неоднородность однокомпонентных жидкостей, приводящая к появлению рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, обусловлена тепловыми флуктуациями плотности [2, 3]. Интенсивность РМУ тепловыми флуктуациями плотности при углах близких к нулю – $I_\rho(0)$, может быть представлена в виде

$$I_\rho(0) = \rho^2 kT\chi_T V, \quad (1)$$

где ρ – средняя электронная плотность, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура (K), χ_T – изотермическая сжимаемость, V – объем рассеивающего образца. Эта интенсивность не зависит от угла рассеяния при достаточно малых углах рассеяния. Однако обычно наблюдается увеличение интенсивности при увеличении угла рассеяния из-за влияния рассеяния рентгеновских лучей под большими углами.

При наличии областей неоднородностей, т.е. областей, электронная плотность которых отличается от средней плотности, окружающей их матрицы, наблюдается рассеяние, интенсивность которого уменьшается при увеличении угла рассеяния (I_c). В случае идентичных областей неоднородности с постоянной электронной плотностью в объеме области, I_c может быть представлена в виде

$$I_c/V = Nn^2\exp(-h^2R_g^2/3) = \\ = Nv^2(\rho_1-\rho_2)^2\exp(-h^2R_g^2/3), \text{ при } hR_g \ll 1, \quad (2)$$

$$I_c/V = 2\pi(\rho_1-\rho_2)^2 s/h, \text{ при } hR_g \gg 1, \quad (3)$$

$$h = 4\pi\sin(\varphi/2)/\lambda, \quad (4)$$

где N – количество областей неоднородности в единице объема, n – число рассеивающих электронов в одной области, ρ_1 и ρ_2 – электронные плотности областей неоднородности и окружающей их матрицы, соответственно, R_g – радиус инерции областей неоднородности (радиус Гинье), s – площадь поверхности раздела, φ – угол рассеяния, $\lambda = 0.121$ нм – длина волны рентгеновского излучения, V – объем одной области неоднородности.

В (1–3) интенсивность РМУ выражена в "электронных единицах" (1 э.е. равна интенсивности рассеяния 1 электроном). Из (2) следует, что на зависимости $\ln(I_c/V)$ от h^2 в области достаточно малых углов рассеяния должен быть линейный участок, по наклону которого определяется радиус инерции рассеивающих областей

$$d\ln(I_c/V)/d(h^2) \approx -R_g^2/3, \quad (5)$$

где радиус инерции сферических частиц связан с их радиусом R по соотношению

$$R^2 = 3/5R_g^2. \quad (6)$$

При больших углах рассеяния линейный участок должен быть на зависимости $\ln(I_c/V)$ от $\ln(h)$. По интенсивности РМУ при этих углах оценивается величина площади поверхности раздела.

Экстраполяцией угловой зависимости интенсивности РМУ к нулевому углу рассеяния получены значения $I_c(0)/V$ для изучаемых растворов. Размеры рассеивающих областей неоднородности в этом случае определены по величинам $I_c(0)/V$. Из (2) получаем

$$I_c(0)/V = (\rho_1-\rho_2)^2 \nu W, \quad (7)$$

где W – относительный объем неоднородностей (молекул фуллеренов) в общем объеме раствора.

В общем случае, следует ожидать наличия распределения областей неоднородности по размерам, форме, плотности и другим параметрам, например, распределению электронной плотности в объеме рассеивающих областей. Определяемые по соответствующим участкам кривых РМУ параметры, характеризующие размеры или поверхность раздела следует рассматривать как некоторые эффективные величины, которые приобретают строгий смысл только при задании конкретной модели рассеивающих областей неоднородности.

Интенсивность РМУ пропорциональна интенсивности первичного пучка после образца и толщине образца. Интенсивность первичного пучка измерялась перед и после измерения интенсивности малоуглового рассеяния. Толщина образца (слоя жидкости) определялась по коэффициенту ослабления K

$$K = \exp(\mu d) = \exp((\mu/\rho)\rho d), \quad (8)$$

где μ – линейный коэффициент ослабления, μ/ρ – массовый коэффициент ослабления, ρ – плотность образца, d – его толщина. Коэффициент ослабления обычно измеряется с точностью ±0.5 отн. %. Практически с такой же точностью можно определять и толщину образца. Величины μ и ρ зависят от состава образца. Однако для исследуемых растворов влиянием изменения концентрации фуллерена можно пренебречь и величина μ принималась постоянной для всех растворов.

В случае исследованных растворов объем растворенных частиц незначителен и рассеяние *о*-ксилолом может быть использовано как внутренний стандарт, это позволяет выражать интенсивность рассеяния растворенными частицами в абсолютных единицах. При этом плотность *о*-$C_6H_4(CH_3)_2$ принята нами равной 0.88 г/см^3, а электронная плотность – 0.29×10^3 э.е./нм^3.

Таким образом, размеры рассеивающих областей неоднородности рассчитывались двумя способами: по угловым зависимостям интенсивности РМУ в переменных $\ln(I_c/V) - h^2$ по (5); по величинам интенсивности РМУ при $\varphi = 0 - I_c(0)/V$ по (7).

Экспериментальные результаты. На рисунке приведены значения интенсивности $I_c(0)/V$ в зависимости от концентрации фуллеренов. Эти величины получены вычитанием из интенсивности РМУ фуллереновыми растворами интенсивности РМУ *о*-ксилола. При увеличении концентрации фуллеренов до 35–40% (здесь и далее, от максимальной) величина $I_c(0)/V$ линейно зависит от концентрации. В области концентраций от 55–60 до 100% также наблюдается линейная зависимость $I_c(0)/V$ от концентрации, но наклон этого линейного участка несколько ниже, чем в области низких концентраций фуллеренов. Относительный тангенс угла наклона прямых $I_c(0)/V = f(C/C_0) - \mathrm{tg}\varphi$ (10^3 э.е./нм^3) изменяется в интервале значений 0.4–0.5.

Радиусы рассеивающих центров по данным РМУ – 0.6 ± 0.1 нм (5). Эти значения получены в приближении рассеяния сферическими областями с постоянной плотностью в объеме. Размеры практически не зависят от концентрации фуллеренов в растворе. Однако следует отметить, что точность определения размеров уменьшается с понижением концентрации. Если в случае максимальных концентраций интенсивность РМУ растворов в области минимальных углов рассеяния почти в два раза превышает интенсивность рассеяния растворителем (*о*-ксилолом), то при низких концентрациях фуллерена эта интенсивность составляет только 15–20 отн. % от измеряемой.

Радиусы рассеивающих центров были рассчитаны также по (7). При этом плотность фуллерена C_{70} принималась равной 1.70 г/см^3, а электронная плотность – 0.51×10^3 э.е./нм^3. В результате для растворов разных концентраций получаются следующие радиусы рассеивающих центров – $r =$ $= 0.65 \pm 0.1$ нм, что достаточно хорошо согласуется с данными расчета по (5).

Приведем пример расчета для раствора фуллеренов со значением $c/c_0 = 0.20$ отн. ед. Таким образом, получаем: $W = 0.00185$ отн. ед., $I_c(0)/V =$ $= 100$ э.е./нм^3, $r = 0.69$ нм.

Следует отметить, что рассеивающих центров с радиусом ≈0.35 нм, отвечающих размерам неассоциированных фуллеренов C_{70} (представляющим собой эллипсоиды вращения) [4] нами в растворах не обнаружено, во всяком случае в заметных объемных концентрациях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интерпретировать полученные данные РМУ с абсолютной достоверностью не представляется возможным. Причин для этого несколько, укажем лишь на две основные:

1. Неизвестна истинная плотность и электронная плотность рассеивающих центров (агломератов) в растворах фуллеренов, т.к. эти рассеивающие центры могут иметь (и имеют, наверное) сольватные оболочки; молекулы растворителя могут размещаться внутри этих центров; последние могут быть неплотно упакованы (содержать пустоты); могут иметь форму внешней ограничивающей поверхности, весьма неблизкую к сферической и т.п.

2. Погрешность определения размера рассеивающих центров слишком велика – до 15 отн. % (см. выше), и, таким образом, например, четко фиксируемое изменение тангенса угла наклона касательных в координатах $I_c(0) = f(c/c_0)$ на рисунке практически соответствует ошибке эксперимента единичного экспериментального измерения. Если задаться какой-либо конкретной моделью строения неоднородностей, например сферической, с одинаковым радиусом всех рассеивающих частиц, с плотнейшей упаковкой частицами определенного сорта (например, C_{70} без включения молекул растворителя), то можно было бы рассчитать функции процесса ассоциации в изучаемой системе: число частиц в превалирующем ассоциате, зависимость объемной концентрации ассоциатов от брутто-концентрации фуллеренов, константу ассоциации и т.д. Однако мы полагаем, что для подобных расчетов экспериментальных исследований недостаточно, и, главное, последние недостаточно точны.

Тем не менее, мы предлагаем возможное объяснение указанного явления, основанное на предположении именно о наличии ассоциации молекул C_{70} в растворе (интерпретационную модель), и ниже попробуем обосновать указанное предположение, не претендуя на исключительность подобного объяснения.

1. Указанные неоднородности имеют линейные размеры, практически в два раза превосходящие размеры индивидуальных молекул C_{70}. Такое увеличение размеров (по сравнению с индивидуальной молекулой C_{70}) сложно объяснить исключительно за счет ассоциации одной молекулы C_{70} с молекулами растворителя (сольватацией). Для этого имеются определенные основания. Исходя из самых общих соображений, "свободные" молекулы *о*-ксилола по сравнению с сольватированными молекулами *о*-ксилола будут обладать в этом случае контрастностью электронной плотности ($\rho_1 - \rho_2$) заметно меньшей, чем для случая контрастности между C_{70} и "свободными" молекулами *о*-ксилола. Это, в свою очередь, приведет к резкому увеличению линейных размеров неоднородности по сравнению с приведенными выше (до нескольких нм). В то же время, собст-

венные линейные размеры молекул *о*-ксилола таковы, что число подобных молекул, необходимых для даже очень "ажурного" заполнения свободного объема внутри такого сольвата должно быть в этом случае слишком большим (несколько десятков). Таким образом, мы предполагаем наличие ассоциатов C_{70} в *о*-ксилоле при температурах ~20°C во всем интервале изученных концентраций 0.8–15.7 г/л (причем, эти ассоциаты, конечно же, могут содержать молекулы растворителя).

2. Размеры неоднородностей (ассоциаты C_{70} в рамках предлагаемого подхода) практически слабо зависят от брутто-концентрации фуллеренов и составляют 0.55–0.75 нм.

3. Исходя из линейных размеров C_{70} (представляющим собой эллипсоиды вращения) [4], мы оцениваем наиболее вероятное значение числа молекул C_{70} в одном ассоциате – $(C_{70})_n$, равное четырем или меньше. Действительно, образование гексамера и пентамера возможно только, если принять максимальный радиус неоднородности – 0.75 нм и только при плотнейшей упаковке, если же, наоборот, принять минимальный радиус – 0.55 нм, то становится геометрически невозможным образование даже простейшего димера – $(C_{70})_2$. При средних значениях $r \approx 0.65$–0.70 нм возможно представить себе образование тетра-, три- или димеров.

4. В области концентрации C_{70} от 5 до 7 г/л в растворе наблюдаются аномальное поведение концентрационной зависимости интенсивности РМУ, что может быть связано с изменением характера ассоциации (в частном случае сольватации) в растворе.

5. Если принять рассматриваемую модель ассоциации, то с термодинамической точки зрения, даже крайне разбавленные растворы в *о*-ксилоле ($<10^{-3}$ моль/л) неидеальны по отношению к парциальным молярным функциям фуллеренового компонента – C_{70}. Под парциальным молярным функциям понимаются, прежде всего, химический потенциал C_{70} в растворе – $\mu(C_{70})$ (но не $\mu(o\text{-}C_6H_4(CH_3)_2)$ или его избыточная часть $RT\ln\gamma(C_{70}) \neq 0$ ($\gamma(C_{70})$ – коэффициент активности C_{70} в шкале мольной доли), а также, вероятно, его парциальная молярная энтропия и объем – $s(C_{70})$ и $\nu(C_{70})$, соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32220 и 00-15-99334).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ponomarev A.N., Barchenko V.T., Belousov V.P. et al.* // Opt. Spectrosc. (russ.). 2000. V. 88/2. P. 195.
2. *Голубков В.В., Титов А.П., Порай-Кошиц Е.А.* // Физ. и хим. стекла. 1992. Т. 18. № 2. С. 46.
3. *Golubkov V.V.* // J. Non-Crystalline Solids. 1995. V. 192–193. P. 463.
4. *Белоусов В.П., Белоусова И.М., Данилов О.Б. и др.* // Оптический журнал. 1997. Т. 64. С. 37.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1825–1831

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:536.7:539.3

ЗАВИСИМОСТИ НАПРЯЖЕНИЯ ТЕЧЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ

© 2001 г. В. А. Жорин

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

Поступила в редакцию 15.11.2000 г.

Получены зависимости напряжения течения от давления для низкомолекулярных органических соединений различных классов. Показано, что для многих исследований веществ на зависимостях происходит резкое изменение величины напряжения течения в узком диапазоне давления.

Одной из основных характеристик твердого тела является предел текучести – напряжение, при котором твердое тело испытывает пластические деформации. В обычных условиях предел текучести зависит от количества структурных дефектов, температуры, наличия примесей и т.д. Воздействие высокого давления на твердые тела любой химической природы приводит к возрастанию предела текучести.

П.В. Бриджмен исследовал динамику изменения напряжения течения в диапазоне давления 1–5 ГПа на примере большого числа элементов и неорганических соединений [1, 2]. Было установлено, что для многих объектов на зависимостях напряжения течения от давления в узком диапазоне давления 0.05–0.1 ГПа напряжение течения изменяется немонотонно – либо возрастает, либо уменьшается. Этот эффект проявляется в виде излома на монотонной зависимости, описывающей возрастание напряжения течения с увеличением давления.

В некоторых случаях, при тех же давлениях, при которых наблюдались изломы на зависимостях напряжения течения от давления, регистрировали скачкообразное уменьшение сжимаемости и экстремальные зависимости электросопротивления от давления. В случае некоторых неорганических веществ вблизи давлений, при которых проявлялись изломы на зависимостях напряжения течения от давления, регистрировали протекание химических превращений, в частности, реакции разложения или синтеза, изменение валентности одного из компонентов соединения.

В случае элементов изломы на зависимостях напряжения течения от давления рассматривали как свидетельства протекания полиморфных превращений – изменений кристаллической структуры твердых тел под воздействием высокого давления. Однако в дальнейшем было установлено, что у ряда элементов обнаруженные переходы являются изоморфными и сопровождаются резким изменением объема и электросопротивления – это позволило заключить, что зарегистрированные аномалии свойств связаны с электронными переходами [3, 4].

Анализ результатов для индивидуальных элементов, проведенный в [5], показал, что напряжения течения элементов периодически меняются с увеличением порядкового номера в периодической таблице элементов; напряжение течения в диапазоне 1–5 ГПа не зависит от типа кристаллической решетки, а определяется числом внешних электронов в атоме. Следует отметить, что периодически с увеличением порядкового номера элемента в периодической таблице изменяются температуры плавления, потенциалы ионизации, сжимаемость, теплоты сублимации, энергии активации самодиффузии и т.д.

В дальнейшем поведение неорганических веществ под давлением было исследовано в ряде работ. Так в [6, 7], было установлено, что в случае технического железа и жаропрочных сталей напряжение течения монотонно возрастало до давления 300 ГПа. В [8, 10] химическим превращением при пластическом деформировании под высоким давлением сопутствовали изломы на зависимостях напряжения течения от давления; в то же время излом на зависимости напряжения течения от давления был обнаружен при 1.8 ГПа в таком устойчивом соединении как NaCl [11].

Таким образом, имеющиеся данные для элементов и неорганических соединений свидетельствуют о процессах перестройки в электронной подсистеме твердых тел, подвергаемых пластическому деформированию под высоким давлением. Отражением этих процессов являются изломы на зависимостях напряжения течения от давления.

В [12] для парафина была получена монотонно возрастающая зависимость напряжения течения от давления в диапазоне до 4 ГПа, в [13] диапазон

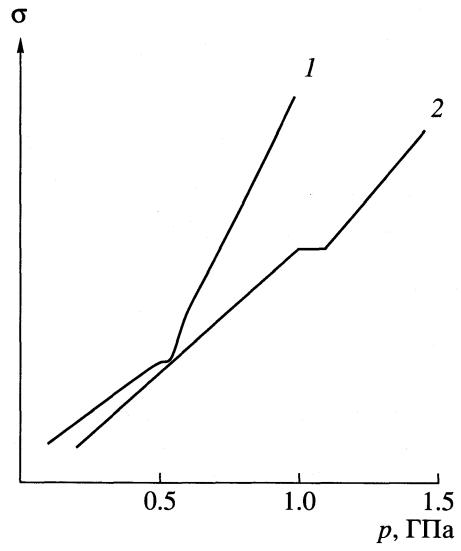


Рис. 1. Зависимости напряжения течения σ от давления *p*: *1* – пентаэритрит, *2* – ферроцен.

давлений был расширен до 10 ГПа, при этом характер зависимости сохранился. В той же работе были получены монотонные зависимости напряжения течения от давления для пропионамида, триоксана, β-фенилаланина – насыщенных органических соединений.

Монотонное, близкое к линейному возрастание напряжения течения в диапазоне давлений до 8 ГПа было присуще различным полиолефинам [14–18], а также некоторым другим полимерам в диапазоне давлений до 3 ГПа (ПВХ, полиметилметакрилат, полистирол) [19].

В [20–22] было установлено, что в случае нафталина на зависимости напряжения течения от давления при 2.5–3.0 ГПа, а позже по уточненным данным при 4–4.5 ГПа присутствует излом. Аналогичное поведение демонстрировали антрацен и терфенил [22], фенолфталеин и тимолфталеин [23]. В результате пластического деформирования под высоким давлением происходило разрушение кристаллической решетки органических соединений, а при давлениях обработки выше давлений, при которых регистрировали изломы, в образцах фиксировали появление сигналов ЭПР и изменение окраски – явные признаки химического превращения. Наличие изломов на зависимостях напряжения течения от давления связывали с полиморфными переходами.

Известные в настоящее время данные о зависимостях напряжения течения от давления для органических соединений немногочисленны и не позволяют высказать однозначные представления о механизме процессов, протекающих в органических веществах при пластическом деформировании под высоким давлением, приводящих к появлению изломов на зависимостях напряжения течения от давления. Для однозначной интерпретации результатов исследований зависимостей напряжения течения от давления необходимо иметь данные рентгеноструктурного анализа, полученные непосредственно при воздействии на вещества высокого давления, и данные по изменению электрофизических свойств исследуемых объектов при воздействии высокого давления.

В данной работе предпринято исследование электрофизических свойств некоторых органических соединений, у которых на зависимостях напряжения течения от давления имеются изломы, получены зависимости напряжения течения от давления для ряда замещенных фенолов и нафталинов, а также для некоторых соединений, составляющих ряд конденсированной ароматики.

Зависимости напряжения течения для выбранных веществ были получены на установке описанной в [24]; электрофизические параметры измеряли аналогично тому как это проводили в [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В [26] было проведено рентгеноструктурное исследование пентаэритрита при воздействии высокого давления. Было установлено, что при давлении ~0.56 ГПа в веществе скачкообразно изменяется один из параметров решетки, при этом тип кристаллической структуры ниже установленного давления и выше был один и тот же. Последнее обстоятельство позволило предположить, что в данном случае имеет место электронный переход.

По данным [25] для пентаэритрита зависимость проводимости от давления имеет экстремальный характер и максимальное значение проводимости достигается при 0.5–0.6 ГПа. Для веществ, в которых под действием высокого давления не происходит никаких изменений, зависимости проводимости от давления имеют монотонный вид. Если же проводимость меняется немонотонно, то это свидетельствует о процессах перестройки в электронной подсистеме твердого тела.

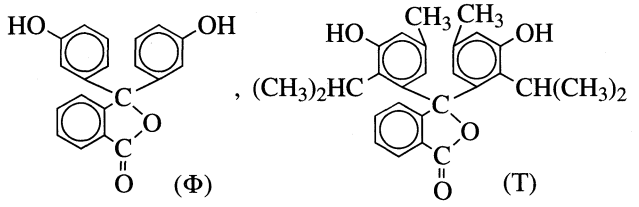
На рис. 1 приведена зависимость напряжения течения от давления для пентаэритрита, на которой четко зафиксирован излом в диапазоне давлений 0.5–0.6 ГПа. Таким образом, изменения в электронной подсистеме пентаэритрита, которые при воздействии одного только высокого давления можно зафиксировать методом РСА и по изменению электропроводности, в динамических условиях – при пластическом деформировании – проявляются в виде изломов на зависимостях напряжения течения от давления.

Экстремальная зависимость электропроводности от давления в [25] была получена и для ферроцена. Как видно из рис. 1 для этого вещества на зависимости напряжения течения от давления также проявляется излом при том же самом давлении,

при котором был обнаружен экстремум на зависимостях электропроводности от давления.

В [23] было установлено, что для фенолфталеина и тимолфталеина на зависимостях напряжения течения от давления присутствуют изломы при 1.2–1.5 ГПа и 1.4–1.6 ГПа, соответственно. Было высказано предположение о том, что это полиморфные переходы. Отмечалось, что деформирование под давлением приводило к значительному разупорядочению кристаллических решеток, которые в исходных веществах различались. Наряду с этим авторы отмечали, что при давлениях выше давлений, при которых были зафиксированы изломы на зависимостях напряжения течения от давления, оба исследованных вещества приобретали интенсивную красную окраску.

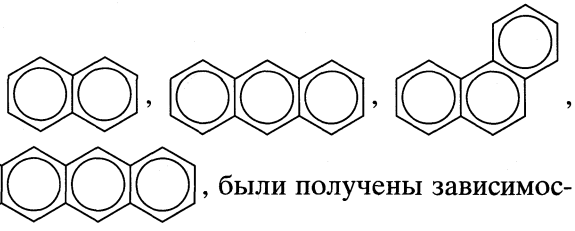
Фенолфталеин (Ф) и тимолфталеин (Т) имеют близкое химическое строение



соответственно и являются индикаторами с одинаковым механизмом изменения окраски, который заключается в разрыве С–О-связи с образованием комплексов с переносом заряда.

На рис. 2 приведены зависимости проводимости этих соединений от давления из которых видно, что в обоих случаях в диапазоне давлений близком к тому, в котором зарегистрированы изломы на зависимостях напряжения течения от давления, можно наблюдать немонотонное изменение проводимости. Изменения окраски, которые возникают в обоих веществах при деформировании под давлением, являются полностью обратимыми – при растворении образцов в воде раствор приобретает такой же цвет как и при растворении исходных индикаторов.

Таким образом, небольшие различия давлений при которых на зависимостях напряжения течения под давлением регистрируются изломы, скорее всего являются следствием небольшого различия в химическом строении фенолфталеина и тимолфталеина. В [27] при исследовании поведения конденсированной ароматики при пластическом деформировании под давлением установили, что давления, при которых в веществах начинаются химические превращения тем ниже, чем больше ароматических ядер входит в состав вещества; была также установлена корреляция между давлением начала химического процесса и энергией возбуждения синглетных уровней в ряду выбранных веществ.

На рис. 3 приведены типичные зависимости напряжения течения от давления для разных соединений, содержащих в своем строении ароматические кольца, на которых четко регистрируются изломы в узком диапазоне давлений. Для некоторых соединений, составляющих ряд конденсированной ароматики  , были получены зависимости напряжения течения от давления и определены давления, при которых на зависимостях проявляются изломы (4.5, 3, 2.7, 1.5 ГПа соответственно).

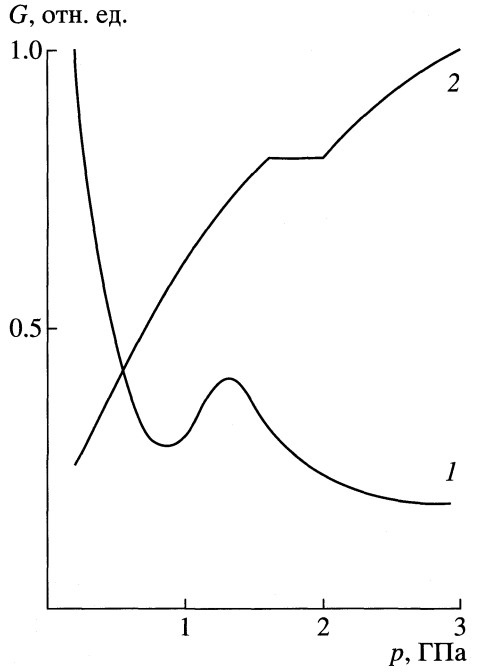


Рис. 2. Зависимости проводимости G от давления: *1* – фенолфталеин, *2* – тимолфталеин.

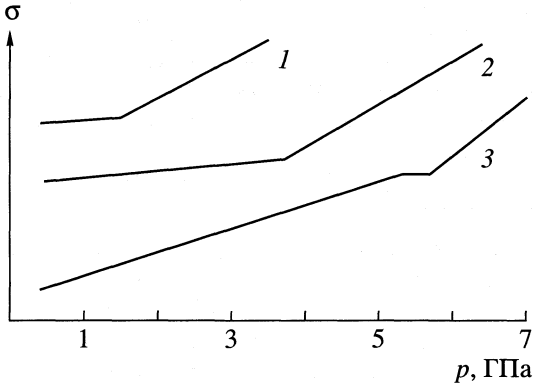


Рис. 3. Зависимости напряжения течения σ от давления p: *1* – тетрацен, *2* – метилнафталин, *3* – фенол.

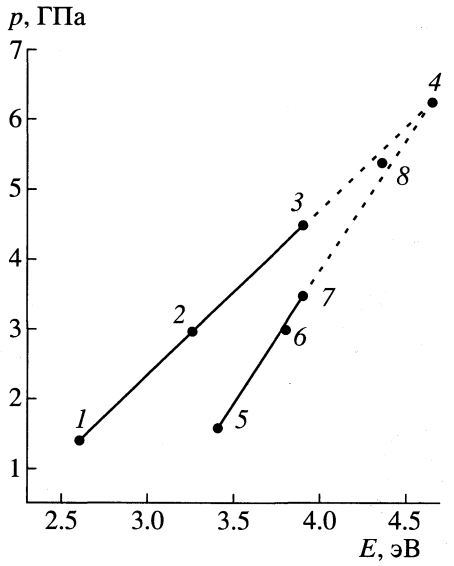


Рис. 4. Зависимости давления излома от энергии возбуждения $S_0 \longrightarrow S_1$ для различных ароматических соединений: *1* – нафтацен, *2* – антрацен, *3* – нафталин, *4* – бензол, *5* – α-нафтиламин, *6* – β-нафтол, *7* – β-метилнафталин, *8* – ди-*трет*-бутилфенол.

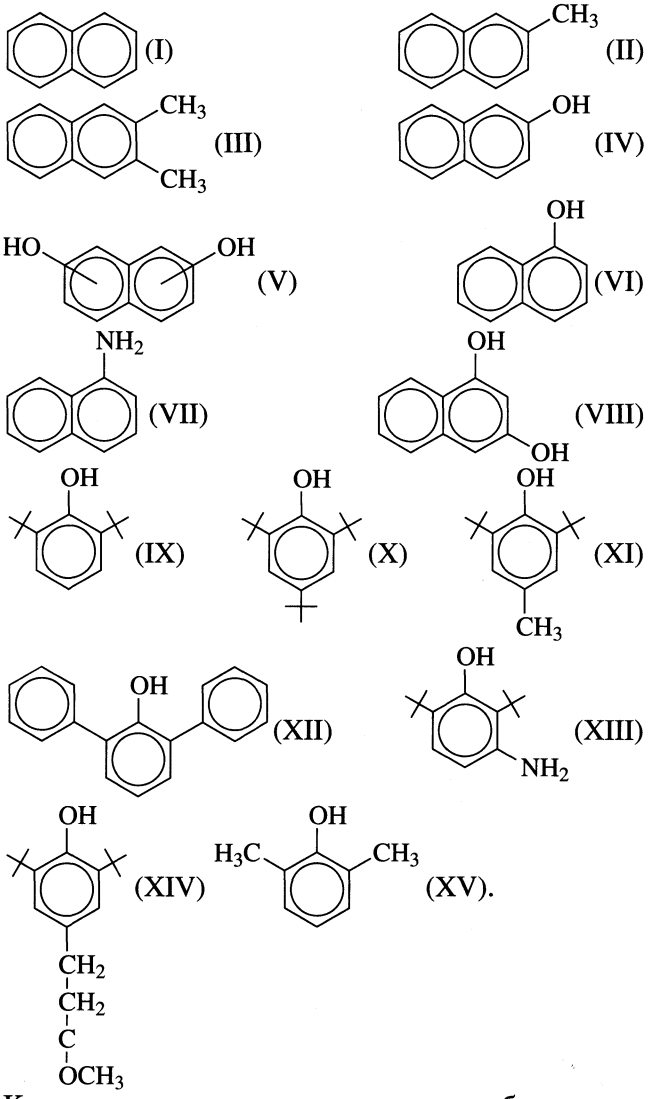
Сравнение полученных значений давлений с давлениями начала химических превращений в этих веществах по результатам [27] свидетельствуют о том, что химические процессы начинаются при давлениях выше давлений, при которых проявляются изломы на зависимостях напряжения течения от давления, аналогично тому как это имело место в случае фенолфталеина и тимолфталеина.

На рис. 4 построена зависимость давления излома для исследованных веществ от энергии возбуждения синглетного уровня $S_0 \longrightarrow S_1$ по данным [28]: давление излома линейно понижается с уменьшением энергии возбуждения электрона на S_1-уровень. На рисунке проведена экстраполяция и определено давление излома для бензола, которое составило 6.5 ГПа, а по данным [29] полимеризацию бензола в твердой фазе при пластическом деформировании наблюдали при 8 ГПа.

Давление изломов (p, ГПа) на зависимостях напряжения течения от давления для различных веществ

Вещество	p	Вещество	p
I	4.5	IX	5.4
II	3.3–3.5	X	5.0
III	2.9–3.2	XI	5.0
IV	3.0	XII	4.7
V	2.7	XIII	4.5
VI	2.5	XIV	4.3
VII	1.8	XV	4.2
VIII	1.8		

В таблице приведены давления изломов на зависимостях напряжения течения от давления, полученные для ряда замещенных нафталинов и фенолов:

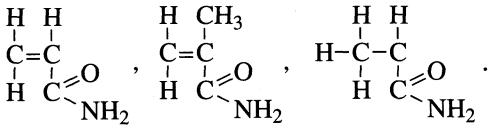


Как видно из полученных данных, любые заместители, вводимые в основную структуру – нафталин или фенол – приводят к снижению давления излома. На рис. 4 приведена также зависимость давления излома от энергии возбуждения синглетного уровня в ряду замещенных нафталинов. Как и в случае веществ из ряда конденсированной ароматики давление излома для замещенных нафталинов хорошо коррелирует с энергией возбуждения в S_1-состояние.

Как отмечалось выше, во всех исследованных веществах за исключением пентаэритрита и ферроцена при давлениях выше давления излома наблюдается протекание химических превращений. В настоящее время известно большое число органических соединений, которые при пласти-

ческом деформировании испытывают химические превращения. Представляло интерес получить для некоторых из этих соединений зависимости напряжения течения от давления для выяснения вопроса о том, не являются ли изломы на таких зависимостях в основном свойством только веществ с системой сопряженных двойных связей.

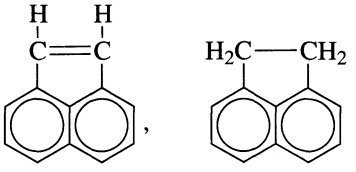
При исследовании амидов было установлено, что в случае акриламида излом на зависимости напряжения течения от давления присутствует при 0.3–0.5 ГПа. Появление в структуре CH_3-группы (метакриламид) приводит к тому, что давление излома возрастало до 0.7–0.8 ГПа. В случае насыщенного аналога акриламида – пропионамида зависимость напряжения течения от давления была монотонной вплоть до давлений 10 ГПа



Таким образом, в ряду выбранных соединений изломы присутствуют на зависимостях у тех соединений, у которых есть C=C-связь. Заместитель у двойной связи приводит к увеличению давления, при котором фиксируется излом, в отличие от ароматических соединений, в которых заместители снижали давления изломов.

Процесс полимеризации в обоих мономерах уверенно можно было зафиксировать при давлениях 0.6–0.7 и 0.8–0.9 ГПа, соответственно, то есть, при давлениях выше давления излома.

Зависимости напряжения течения от давления были получены для аценафтилена и аценафтена:

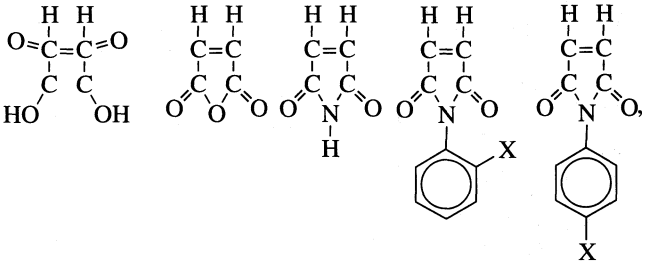


соответственно.

Было установлено, что в случае аценафтилена на зависимости присутствовал излом при 1–1.2 ГПа, при этом заметная полимеризация этого мономера протекала при давлениях 1.5 ГПа и выше. Для насыщенного аналога – аценафтена зависимость была монотонной до 2.5 ГПа.

Таким образом, и в этом случае излом на зависимости напряжения течения от давления связан с присутствием в молекуле аценафтилена двойной связи. Малеиновая и фумаровая кислоты имеют в своем строении C=C-связь и являются *цис-транс*-изомерами. В случае малеиновой кислоты излом на зависимости напряжения течения от давления был зарегистрирован при 2.8–3.0 ГПа, а в случае фумаровой – при 3.7–4 ГПа. В то же время для их насыщенного аналога – янтарной кислоты зависимость была монотонной до давлений 10 ГПа.

Заметное химическое превращение в малеиновой кислоте было зафиксировано при ~4 ГПа, а в фумаровой кислоте при ~5 ГПа. В следующем ряду органических соединений давление, при котором был зафиксирован излом, практически совпадало, не зависело от строения и составило 3 ГПа:



где X: $–OCH_3$–CH_3–NO_2, Cl.

Полученные данные свидетельствуют о том, что всякие изменения в структуре органических молекул, имеющие место далеко от двойной связи, практически не оказывают влияние на величину давления, при котором на зависимостях напряжения течения от давления наблюдаются изломы.

Большая часть имеющихся в настоящее время экспериментальных данных об изломах на зависимостях напряжения течения от давления относится к веществам, которые в своем строении содержат сопряженные C=C-связи как это имеет место в ароматических соединениях и ферроцене, или одиночные C=C-связи с различными заместителями в виниловых мономерах. В этом случае изменения, протекающие в исследуемых веществах, внешне никак не проявляются. Другое дело в случае фенолфталеина и тимолфталеина, когда внутренние изменения в веществе сопровождаются изменением окраски, которое легко идентифицируется визуально. В этой связи обработке под давлением в диапазоне до 2 ГПа были подвергнуты следующие индикаторы: бромкрезоловый пурпурный, бромтимоловый голубой, уранин, метиленовый голубой, малахитовый зеленый, метиловый оранжевый.

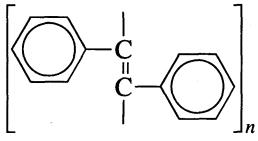
Во всех случаях вещества в результате пластического деформирования изменяли свою окраску; при этом давлении обработки, при котором происходило изменение окраски, варьировалось для исследованных соединений в широких пределах. Все установленные изменения окраски были обратимы – растворение образцов, обработанных под давлением, приводило к такой же окраске, какую давали при растворении исходные вещества.

В случае пентаэритрита наиболее вероятной причиной возникновения изломов на зависимостях являются изменения в системе водородных связей, которые существуют в этом веществе.

Сила водородных связей снижается в ряду пентаэритрит–циануровая кислота–меламин, при этом положение изломов на зависимостях напряжения течения от давления для этих веществ располагается следующим образом: 0.56 ГПа для пентаэритрита, 0.6–0.8 ГПа для циануровой кислоты и 1.1–1.2 ГПа для меламина. Таким образом, чем сильнее система водородных связей в веществе, тем ниже давление излома.

Зависимости напряжения течения от давления были получены для бензойной, терефталевой, изофталевой, пиромеллитовой, меллитовой кислот, фталевого ангидрида, *мета*-фенилендиамина, *пара*-фенилендиамина. Для всех этих веществ были зарегистрированы изломы на зависимостях напряжения течения от давления в диапазоне 0.4–0.5 ГПа. В случае двойных смесей этих веществ изломы проявлялись при более низких давлениях, чем в индивидуальных веществах.

Как отмечалось ранее, зависимости напряжения течения от давления для полиолефинов и некоторых других полимеров были монотонными в диапазоне давлений до 10 ГПа. Вполне аналогичные результаты были получены позже для полифенилацетилена [30]. В целлюлозе и поливиниловом спирте существует система водородных связей, однако это обстоятельство никак не отражается на зависимостях напряжения течения от давления. Отсутствие изломов в этих полимерах, а также в полистироле и полифенилацетилене возможно связано с тем, что в полимерах существует широкий конформационный набор в результате чего процессы перестройки протекают в широком диапазоне давлений.

В [19] приведены зависимости напряжения течения для политоланов  , на которых видны изломы при ~1.9 и 4.5 ГПа. Однако в отличие от низкомолекулярных соединений изменение угла наклона зависимостей к осям проявляется в широком диапазоне давлений.

Таким образом, изломы на зависимостях напряжения течения от давления являются отражением различных электронных процессов, протекающих в органических соединениях при пластическом деформировании в условиях воздействия внешнего давления. Наиболее четко электронные перестройки фиксируются в низкомолекулярных веществах; при этом обращает на себя внимание тот факт, что в некоторых веществах изменения имеют место уже при давлениях 0.5-0.6 ГПа.

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что одинаковое проявление внутренних процессов на зависимостях напряжения течения от давления отнюдь не означает схожесть механизмов протекания электронных перестроек. Более того, по-видимому, круг возможных процессов намного шире чем тот, который удалось установить к настоящему времени. Уже первые данные, полученные в этой работе, указывают на протекание процессов в смесях органических соединений. Можно предположить, что для органических соединений более свойственно протекание электронных процессов при пластическом деформировании под давлением, чем их отсутствие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-33099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bridgman P.W.* // Phys. Rev. 1935. V. 48. № 10. P. 825.
2. *Bridgman P.W.* // Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1937. V. 71. № 9. P. 387.
3. *Дрикамер Х.* Твердые тела под высоким давлением / Под ред. В. Пола, Д. Варшауэра. М.: Мир, 1966. С. 397.
4. *McMahan A.K.* // J. Less – common metals. 1989. V. 149. № 12. P. 142.
5. *Верещагин Л.Ф., Зубова Е.В.* // Физика металлов и металловедение. 1957. Т. 5. № 1(13). С. 171.
6. *Верещагин Л.Ф., Шапочкин В.А.* // Там же. 1959. Т. 7. № 3. С. 479.
7. *Верещагин Л.Ф., Шапочкин В.А.* // Там же. 1960. Т. 9. № 2. С. 258.
8. *Зубова Е.В., Коротаева Л.А.* // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 7. С. 1576.
9. *Верещагин Л.Ф., Зубова Е.В., Буренкова Л.И., Ревин Н.И.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 178. № 1. С. 72.
10. *Зубова Е.В., Бурдина К.П.* // Там же. 1971. Т. 197. № 5. С. 1055.
11. *Верещагин Л.Ф., Зубова Е.В., Савранский В.В.* // Там же. 1979. Т. 248. № 2. С. 344.
12. *Bridgman P.W.* // Phys. Rev. 1935. V. 48. № 7. P. 825.
13. *Жорин В.А., Жаров А.А., Казакевич А.Г., Ениколопян Н.С.* // ФТТ. 1975. Т. 17. № 12. С. 395.
14. *Towle L.C.* // J. App. Phys. 1971. V. 42. № 6. P. 2368.
15. *Towle L.C.* // Ibid. 1973. V. 44. № 12. P. 5389.
16. *Ogo Y., Okuri Y., Nakai Y.* // J. Soc. water. Sci Japan. 1981. V. 30. № 336. P. 893.
17. *Жорин В.А., Малкин А.Я., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 820.
18. *Жорин В.А., Усиченко В.М., Будницкий Ю.М. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1889.
19. *Петров А.А., Гоникберг М.Г., Анели Дж.Н.* // Там же. 1968. Т. 10. № 4. С. 875.
20. *Bridgman P.W.* // Proc. Amer. Acad Arts and Sci. 1938. V. 72. P. 227.

21. *Гоникберг М.Г., Шаховской Г.П., Петров А.А.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 10. С. 2510.

22. *Гоникберг М.Г., Петров А.А., Анели Дж.Н. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 3. С. 486.

23. *Гоникберг М.Г., Петров А.А., Анели Дж.Н.* // Там же. 1966. № 6. С. 1090.

24. *Жаров А.А., Чистотина Н.П.* // Приборы и техн. экспер. 1974. № 2. С. 229.

25. *Жорин В.А., Максимычев А.В., Пономаренко А.Т., Ениколопян Н.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 10. С. 2256.

26. *Фролов А.П., Верещагин Л.Ф., Родионов К.П.* // ФТТ. 1962. Т. 4. С. 1608.

27. *Жорин В.А., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 3. С. 643.

28. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. С. 615.

29. *Капустян В.М., Жаров А.А., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 3. С. 628.

30. *Анели Дж.Н.* // Пласт. массы. 1966. № 2. С. 32.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1832–1836

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7.621.794.66.081

АТОМНАЯ ДИНАМИКА НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ ЕВРОПИЯ И ЖЕЛЕЗА

© 2001 г. И. П. Суздалев, В. Н. Буравцев, В. К. Имшенник, Ю. В. Максимов, С. В. Новичихин, М. А. Шибанова

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

Поступила в редакцию 21.11.2000 г.

Проведено исследование атомной подвижности в нанокластерах оксидов европия и железа, включенных в матрицу активированного угля. Изучены температурные зависимости вероятности эффекта Мессбауэра ^{151}Eu и ^{57}Fe в наносистеме 1, включающей нанокластеры Eu_2O_3 в активированном угле и наносистемы 2, включающей нанокластеры Eu_2O_3 и Fe_2O_3 в активированном угле. Для наносистемы 2 наблюдали фазовый переход типа плавления в области $T \sim 200$ K. Результаты интерпретируются с помощью модели увеличения атомной подвижности (наносистема 1, Eu_2O_3, наносистема 2, Fe_2O_3) с понижением температуры Дебая до $\Theta_D = 290$–300 K за счет влияния поверхности и флуктуационного перехода типа плавления для нанокластеров Eu_2O_3 в наносистеме 2 с критическим радиусом $R_{cr} < 2$ нм.

Атомная динамика определяет такие важнейшие физико-химические характеристики твердых тел как температура плавления, теплоемкость, теплопроводность, механические характеристики, свойства межфазных границ, адсорбция, катализ и др. Переход от массивного твердого тела к нанокластерному состоянию вещества с размерами от единиц до десятков нанометров приводит к существенному изменению твердотельной атомной динамики [1–5]. Наиболее очевидной причиной таких перемен служит значительное возрастание вклада поверхности в динамические свойства твердого тела. Другими словами речь идет об увеличении вклада динамики атомов, находящихся на поверхности нанокластера, в суммарную динамику атомов вещества.

Действительно, для нанокластеров с размерами в несколько нанометров доля атомов в поверхностном слое достигает десятка процентов от общего числа атомов в нанокластере. Очевидно, что атом на поверхности нанокластера химически взаимодействует с меньшим числом соседей по сравнению с тем же атомом в объеме твердого тела и потому может обладать повышенной атомной подвижностью. Это должно приводить к возрастанию теплоемкости, теплопроводности и уменьшению температуры плавления. С другой стороны, с уменьшением размера кластера до нанометрового диапазона должен изменяться фононный спектр вещества. За счет исключения мод колебаний, длина волны которых больше размера кластера, фононный спектр наночастицы должен "ужесточиться" и это обстоятельство может привести к уменьшению атомной кластерной подвижности, т.е. к эффектам противоположного знака по отношению к тем, где речь шла о влиянии доли поверхности.

Экспериментальные данные, полученные до настоящего времени, свидетельствуют все же о превалирующем влиянии поверхности. Так, для нанокластеров золота [6], олова [7], CdS [8] и Fe_2O_3 [4] с размерами в несколько нанометров наблюдалось уменьшение температуры плавления вещества по сравнению с массивным материалом, а для нанокластеров Cu и Ni [9, 10] отмечено увеличение теплоемкости и теплопроводности. Эмпирические зависимости изменения температуры плавления нанокластера ($\Delta T_{пл}$) с размером (d) характеризуются формулами типа $\Delta T_{пл}/T_{пл} \sim 1/d$, и свидетельствуют об уменьшении температуры плавления кластера с размером [1, 4, 7, 8].

Вместе с тем существуют подходы, которые позволяют характеризовать динамические состояния нанокластера и без разделения его атомов на внутренние и поверхностные. К ним относятся термодинамические модели и модели молекулярной динамики и методов Монте-Карло. С помощью компьютерного моделирования было предсказано не только понижение точки плавления нанокластера, но и появление особого твердо-жидкостного состояния, когда точка плавления кластера не совпадает с точкой замерзания. Это особое динамическое состояние кластера было предсказано также с помощью термодинамического подхода [3, 4] с учетом поверхностной энергии кластера и изменения химического потенциала при образовании нанокластера. Был определен критический размер кластера, менее которого он подвержен тепловым флуктуациям и обладает не только пониженной температурой плавления, но и областью сосуществования твердого и жидкого состояния.

Важной особенностью термодинамической модели оказалась зависимость поверхностной энергии от межкластерного взаимодействия. Так, было

предсказано, что критический размер кластера максимален для изолированных или слабо взаимодействующих кластеров. Уменьшение температуры плавления кластеров наблюдалось с помощью рентгеновской спектроскопии, электронной дифракции, оптических методов. Одним из эффективных методов исследования атомной динамики и, в частности, обнаружения плавления вещества может служить Мессбауэровская спектроскопия, которая позволяет исследовать атомную динамику с помощью анализа величин среднеквадратичных смещений атомов ($\langle x^2 \rangle$), которые, в свою очередь, позволяют характеризовать температуру плавления, теплоемкость и т.д. нанокластера или нанокластерной системы. Ранее нами были исследованы нанокластеры оксидов железа в нанопорах полисорба [2, 3] и нанокластеры оксидов железа, полученные с помощью твердотельной химической реакции термического разложения солей железа [4, 5]. В [2, 3], при постоянной температуре, мы наблюдали значительное возрастание величин $\langle x^2 \rangle$ с уменьшением размера кластера оксида железа до нескольких нанометров, что было связано нами с резким возрастанием атомной подвижности и возникновением флуктуационного состояния предплавления.

В [4, 5] также при постоянной температуре было отмечено экстремальное возрастание величин $\langle x^2 \rangle$ (уменьшение спектральной площади) для кластеров γ-Fe_2O_3 при d = 2 нм. Эффект увеличения кластерной атомной подвижности был усилен за счет действия сурфактантов на наносистему гамма-оксида железа, что приводило к ослаблению межкластерного взаимодействия, увеличению критического размера кластера при флуктуационном переходе в жидкостное состояние и уменьшению точки плавления $T_{пл}$. Однако для исследования фазового перехода жидкость–твердое тело необходимо получить количественные данные об атомной подвижности системы, в частности о величинах $\langle x^2 \rangle$, в широком диапазоне температур.

В данной работе проведено исследование атомной динамики нанокластеров оксидов европия и железа. Путем анализа температурной зависимости площади Мессбауэровских спектров (вероятности эффекта Мессбауэра) в интервале температур 78–300 K изучено явление плавления нанокластеров оксида европия. С помощью термодинамической модели оценены значения критического радиуса нанокластеров при плавлении. Объектами исследования служили наносистемы оксидов европия и железа, нанесенные на поверхность активированного угля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы готовили пропиткой активного угля СКМ, полученного пиролизом полисорба (сополимера стирола и дивинилбензола) водным раствором солей европия и железа. Были синтезированы две наносистемы 1 и 2.

1) Активный уголь СКМ пропитывали водным раствором $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с концентрацией $c(Eu^{3+})$ = = 0.15 г/моль. Раствор высушивали на воздухе при 80°C и прокаливали при 600°C в атмосфере гелия в течение 0.5 ч.

2) Активный уголь СКМ пропитывали водным раствором $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с концентрацией $c(Eu^{3+})$ = = 0.15 г/моль, выдерживали в течение суток для проведения ионного обмена между ионно-обменными центрами СКМ и ионами европия. Затем в систему добавляли раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ с концентрацией $c(Fe^{3+})$ = 0.05 г/моль. Систему высушивали на воздухе при 80°C и прокаливали при 600°C в атмосфере гелия в течение 0.5 ч.

Мессбауэровские спектры получали на стандартном спектрометре типа Wissel (Германия) с источниками $^{57}Co(Pd)$ и $^{151}Sm_2O_3$. Изомерные сдвиги Мессбауэровских спектров отсчитывали от центра линий магнитной сверхтонкой структуры (СТС) α-Fe. Спектры обрабатывали с помощью стандартных программ в приближении лоренцовой формы линии. Температурные измерения проводили в криостате Oxford Instr. в диапазоне температур 78–300 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены типичные Мессбауэровские спектры (МС) при 300 и 78 K нанокластеров оксида европия наносистемы 2 в порах СКМ. Спектры характеризуются следующими параметрами: изомерный сдвиг δ(78 K) = –0.25 ± 0.05 мм/с и δ(300 K) = = –0.29 ± 0.05 мм/с, ширина линии Γ(78 K) = 3.13 ± ± 0.10 мм/с и Γ(300 K) = 2.62 ± 0.30 мм/с. Для ^{151}Eu в виду сложного ядерного перехода 7/2 ⟶ 5/2 и квадрупольного расщепления величина Γ включает естественную ширину линии, уширение за счет толщины образца и неразрешенную величину квадрупольного расщепления. Величины изомерного сдвига характеризуют Eu_2O_3 [11]. Что касается Γ, то здесь следует отметить, что ширины линий при 78 и 300 K значительно отличаются друг от друга. Однако наиболее существенно, что линии не уширяются при повышении температуры.

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe наносистемы 2 состоят из двух компонент (рис. 2). Первая компонента по параметрам соответствует массивному магнетиту Fe_3O_4 [11]: δ = 0.39 ± 0.05 мм/с, квадрупольный сдвиг δ_Q = –0.10 ± 0.05 мм/с, величина магнитной индукции на ядре $^{57}FeB_{in}$ = 51.4 ± 0.5 T (78 K) и δ(A) = 0.24 ± 0.05 мм/с, δ(B) = 0.67 ± 0.05 мм/с, δ_Q(A) = –0.06 ± 0.05 мм/с, δ_Q(B) = –0.04 ± 0.05 мм/с, B_{in}(A) = 48.9 ± 0.5 T, B_{in}(B) = 46.4 ± 0.5 T (300 K). Как видно, при комнатной температуре наблюдаются две системы магнитной СТС, характерные для A и B позиций атомов железа в магнетите.

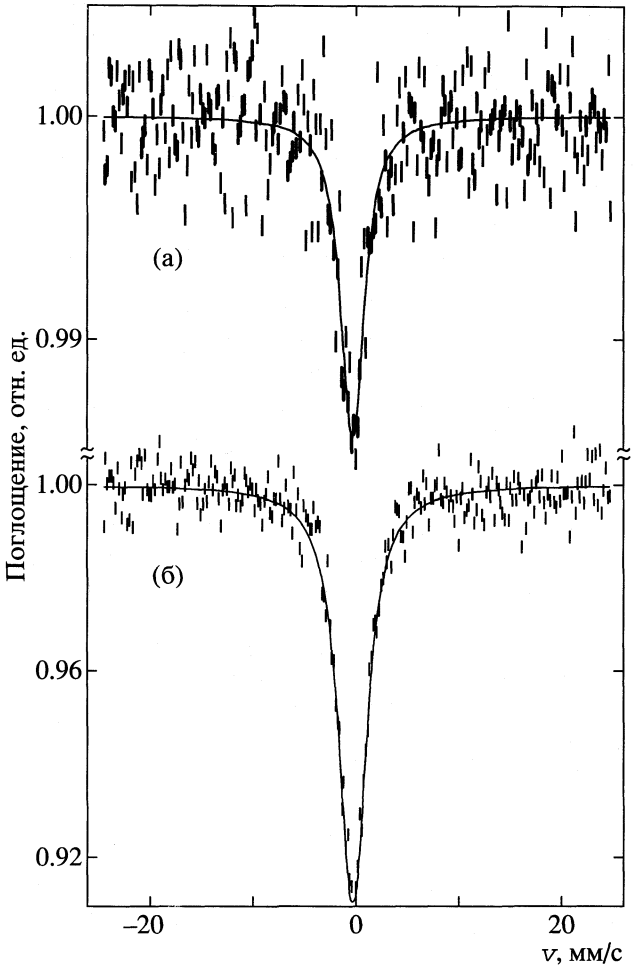


Рис. 1. Мессбауэровские спектры кластеров Eu_2O_3 на поверхности активированного угля СКМ в наносистеме 2 при 300 (а), 78 K (б).

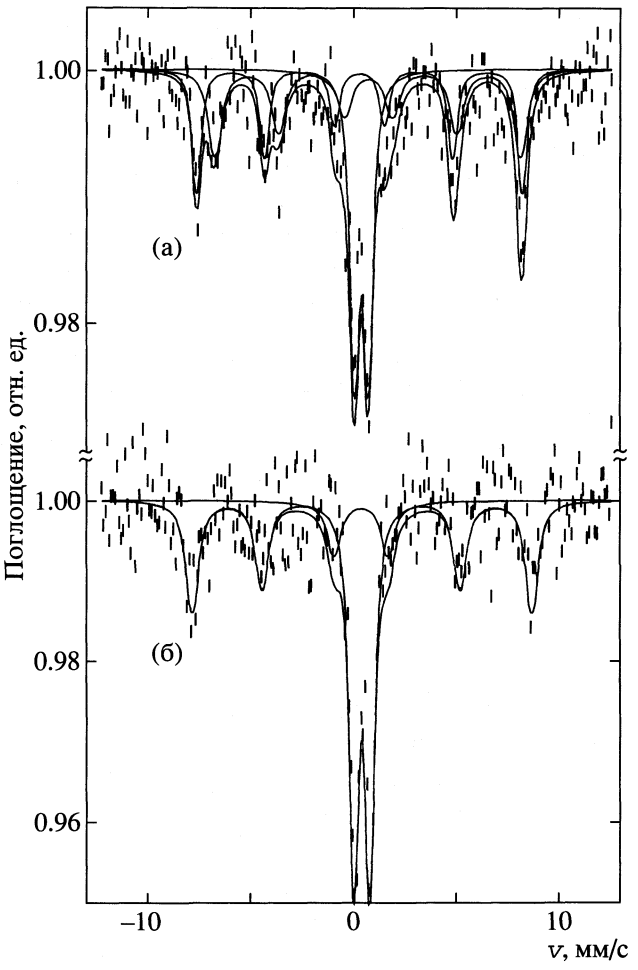


Рис. 2. Мессбауэровские спектры кластеров Fe_2O_3 (центральный дублет) и Fe_3O_4 (магнитная СТС) на поверхности активированного угля СКМ в наносистеме 2 при 300 (а), 88 K (б).

Вторая компонента – "парамагнитный" дублет с параметрами: $\delta = 0.45 \pm 0.05$ мм/с, квадрупольное расщепление $\Delta E_Q = 0.76 \pm 0.05$ мм/с (78 K) и $\delta = 0.35 \pm 0.05$ мм/с, $\Delta E_Q = 0.74 \pm 0.05$ мм/с (300 K), характерна для высокоспинового состояния Fe^{3+} в октаэдрическом окружении ионов кислорода в оксидных соединениях железа. Из анализа спектров следует характерная температурная зависимость величин магнитной индукции для магнитной СТС. В то же время площадь спектров под магнитной компонентой слабо зависит от температуры, а интенсивность квадрупольного дублета возрастает вдвое при переходе от 300 к 78 K.

На рис. 3 приведены температурные зависимости нормированной спектральной площади S для наносистемы 1, включающей Eu_2O_3 при 78, 300 K и наносистемы 2, включающей Eu_2O_3 и Fe_2O_3 при 78–300 (Eu_2O_3) и при 78, 300 K (Fe_2O_3, квадрупольный дублет). Зависимость $S = f(T)$ для Eu_2O_3 в наносистеме 2 имеет отчетливый характер фазово-

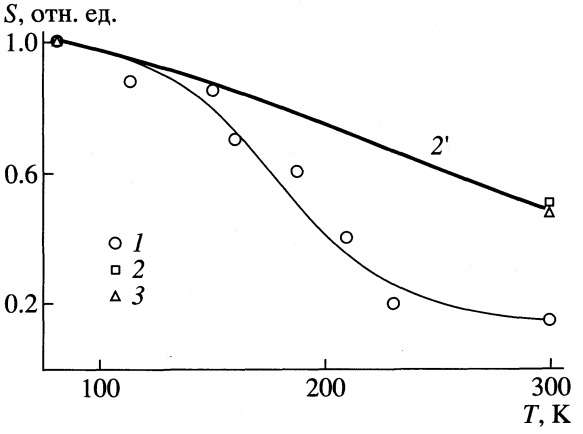


Рис. 3. Температурные зависимости спектральных площадей наносистем 1 (Eu_2O_3) и 2 (Eu_2O_3, Fe_2O_3): экспериментальные данные для Eu_2O_3 (*1* и *2*) – в наносистемах 2 и 1 соответственно, для Fe_2O_3 в наносистеме 2 (*3*); сплошная линия *2'* – расчет для кластеров Eu_2O_3 в наносистеме 1 при $\Theta_D = 290$ K.

го перехода в области 200 K. Величина S уменьшается при этом более, чем в 8 раз при переходе от 78 к 300 K. В то же время, значение S для Eu_2O_3 в наносистеме 1 и для Fe_2O_3 (дублета) в наносистеме 2 уменьшаются вдвое при уменьшении температуры до 300 K.

Эти результаты свидетельствуют о возрастании внутрикластерной атомной подвижности с увеличением температуры наносистемы. Движение кластера как целого, т.е. межкластерная подвижность, не оказывают влияния на атомную динамику, поскольку в спектрах ^{151}Eu и ^{57}Fe отсутствует уширение линии с повышением температуры вплоть до комнатной, а также отсутствует широкая компонента, связанная с диффузионным движением кластеров [12].

Действительно, нормированная величина $S = af_a$ [13] и вероятность эффекта Мессбауэра в поглотителе

$$f_a = \exp(-\langle x^2\rangle/\lambda\!\!\!^{-2}), \qquad (1)$$

где $\langle x^2\rangle$ – среднеквадратичное смещение атомов Eu или Fe, $\lambda\!\!\!^{-}$ – длина волны γ-излучения, деленная на 2π (энергия γ-излучения $E(\mathrm{Eu}) = 21.6$ и $E(\mathrm{Fe}) = 14.4$ кэВ), характеризуют общую внутрикластерную динамику. Результаты для Eu_2O_3 в наносистеме 1 и Fe_2O_3 (квадрупольного дублета) в наносистеме 2 могут быть аппроксимированы с помощью дебаевской модели атомных движений твердого тела [13], в которой

$$f_a = \exp(-2w), \qquad (2)$$

где $2w = \dfrac{2E_R}{k\Theta_D}\left[\dfrac{1}{4} + \left(\dfrac{T}{\Theta_D}\right)^2 \int \dfrac{x\,dx}{\exp x - 1}\right]$, E_R – энергия отдачи ядра ($E_R(^{151}\mathrm{Eu}) = 1.65 \times 10^{-3}$ эВ, $E_R(^{57}\mathrm{Fe}) = 1.9 \times 10^{-3}$ эВ).

Результаты расчета приведены на рис. 3 сплошной линией. Аппроксимация дает следующие величины: $\Theta_D = 290$ K (Eu_2O_3), $\Theta_D = 300$ K (Fe_2O_3). Сравнение этих данных с величинами Θ_D для массивных тел приводит к выводу о значительном снижении Θ_D. Так, для Fe_2O_3 по разным данным $\Theta_D = 450$–600, а для Ln_2O_3, аналога Eu_2O_3, величина $\Theta_D = 500$ K [14]. Уменьшение величины Θ_D для Eu_2O_3 в наносистеме 1 и для Fe_2O_3 в наносистеме 2 связывается с нанокластерным состоянием этих оксидов. В то же время фракция магнетита (Fe_3O_4) (рис. 2, магнитная СТС) соответствует крупным агрегатам, где атомная динамика и магнитная структура не отличаются от массивного материала.

Возрастание атомной подвижности и уменьшение величины Θ_D для Eu_2O_3 в наносистеме 1 и для Fe_2O_3 в наносистеме 2 можно связать со значительным вкладом атомов на поверхности и кластерным состоянием с размерами кластеров до 10 нм из-за большего вклада поверхностного слоя атомов.

Совершенно другой эффект наблюдался для Eu_2O_3 в наносистеме 2. Резкое падение S при температуре 200 K может быть результатом плавления. Такое уменьшение температуры фазового перехода кластера (T_{cr}), по сравнению с температурой плавления массивного образца (T_0), может быть объяснено в рамках термодинамической модели кластера, связывающей изменение температуры перехода $\Delta T = T_0 - T_{cr}$ с радиусом кластера R [3, 4]

$$R = (3\Delta\sigma/\rho q)(T_0/\Delta T), \qquad (3)$$

где $\Delta\sigma$ – изменение поверхностного натяжения границы кластера при изменении его агрегатного состояния, q – теплота плавления, ρ – плотность кластера. Если известны значения этих величин, то формула (3) позволяет оценить размер кластера по экспериментально определенному сдвигу температуры. Однако необходимые данные о Eu_2O_3 отсутствуют, поэтому для оценки размера кластера, при котором могло произойти уменьшение T_{cr} до 200 K были использованы известные значения соответствующих величин для Ln_2O_3: $T_0 = 2490$ K, $q = 75.4$ кДж/моль, $\rho = 6.5 \times 10^6$ кг/м^3 [14]. При этом расчетное значение $R = 2$ нм. Эта величина максимальна для изолированного кластера и уменьшается с уменьшением $\Delta\sigma$ для взаимодействующих кластеров.

Таким образом, эффект, наблюдавшийся для Eu_2O_3 в наносистеме 2, может быть следствием того, что кластер Eu_2O_3 чрезвычайно мал, менее 4 нм, и включает всего нескольких десятков атомов Eu. Для такого кластера равновесие между твердым и жидким состояниями достигается уже в области 200 K. При температуре фазового перехода кластер равное время проводит во флуктуационно чередующихся твердом и жидком состояниях. Поэтому полученный результат можно отнести к особому, характерному для малых кластеров твердо-жидкому состоянию.

Наблюдение подобного эффекта стало возможным при использовании активного угля в качестве матрицы, что позволило организовать необходимую наноструктуру. Согласно [15] окисленный активный уголь СКН обладает микро- ($R < 1.7$ нм), мезо- (1.7 нм $< R < 100$ нм) и макро-порами ($R > 100$ нм). Объемная доля микропор составляет 0.04, мезопор – 0.15, макропор – 0.17. Кроме того, СКМ имеет обменную емкость 1 мг-экв/г по Na.

Объем микропор заметно меньше и не определяет динамические свойства наносистемы. Для наносистемы 1 согласно [3] нуклеация кластеров Eu_2O_3 происходит главным образом в мезопорах. Прокаливание наносистемы приводит к спеканию и укрупнению первичных нанокластеров. Для наносистемы 2 нуклеация Eu_2O_3 также начинается с обменных центров в мезопорах, однако

последующая нуклеация кластеров Fe_2O_3 приводит к укрупнению только кластеров Fe_2O_3 при нагревании наносистемы и спекании и препятствует росту кластеров Eu_2O_3. Кроме того, часть крупных кристаллитов Fe_3O_4 образуются в макропорах.

Несмотря на плавление кластеров Eu_2O_3 в мезопорах активных углей, все же наблюдается остаточная величина $S \neq 0$ при $T = 300$ K. Это может быть связано с образованием нанокластеров Eu_2O_3 в микропорах угля.

Действительно, согласно термодинамической модели при заданной температуре критический размер кластера R_{cr} зависит от поверхностного натяжения кластера σ, которое в сильной степени определяется взаимодействием кластера с матрицей и с соседними кластерами. В случае, когда размер кластера и размер поры совпадают, можно ожидать сильное уменьшение σ за счет взаимодействия со стенкой поры и соответствующее уменьшение $\Delta\sigma$. Согласно (3) при фиксированной температуре уменьшение $\Delta\sigma$ должно привести к пропорциональному уменьшению критического размера кластера, то есть сдвигу в пользу твердого состояния.

Таким образом, наноструктуры 1, 2 могут характеризоваться следующими особенностями. Нуклеация Eu^{3+} в мезопорах с последующим спеканием в наносистеме 1 приводит к образованию кластеров, размером не более 10 нм из-за сильного влияния поверхности на атомную динамику (Θ_D). Подобные кластеры образуются и для Fe_2O_3 наносистемы 2. Однако их вероятный размер более определен и составляет 4–6 нм из-за отсутствия магнитной СТС в спектре при $T = 78$ K [16]. В результате нанокластеры Eu_2O_3 в наносистеме 1 и нанокластеры Fe_2O_3 в системе 2 характеризуются атомной динамикой как у твердого тела, но с повышенной атомной подвижностью.

В наносистеме 2, включающей как Eu_2O_3, так и Fe_2O_3, нанокластеры Eu_2O_3 с размером порядка 2 нм обладают особыми свойствами. Они плавятся при значительно более низкой температуре, чем массивный образец. При этом, характерной особенностью наносистемы является слабое взаимодействие нанокластера Eu_2O_3 с поверхностью угля, поскольку $\Delta\sigma$ убывает незначительно по сравнению с моделью невзаимодействующих кластеров.

Кластеры Fe_2O_3 образовывались также в макропорах после заполнения мезопор Eu_2O_3 и Fe_2O_3 в наносистеме 2. Очевидно, что в этом случае нагрев наносистемы приводил к росту и спеканию кластеров с последующим образованием крупных агрегатов, кристаллитов Fe_2O_4, свойства которых уже не отличаются от свойств массивного магнетита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32267).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clusters of Atoms and Molecules. Ed. Haberland H. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
2. *Суздалев И.П., Буравцев В.Н., Имшенник В.К., Новичихин С.В.* // Хим. физика. 1993. Т. 12. С. 555.
3. *Суздалев И.П., Буравцев В.Н., Волынская А.В. и др.* // Там же. 1995. Т. 14. С. 114.
4. *Suzdalev I.P., Buravtsev V.N., Imshennik V.K. et al.* // Z. Phys. 1996. V. D36. P. 163.
5. *Suzdalev I.P., Shklovskaya N.I.* // Colloids and Surfaces. 1996. V. A108. P. 315.
6. *Buffat Ph., Borel J.P.* // Phys. Rev. 1976. V. A13. P. 22.
7. *Osima Y., Takaynagi K.* // Z. Phys. 1993. V. D27. P. 287.
8. *Goldstein A.N., Echer C.M., Alivsatos A.P.* // Science. 1992. V. 256. P. 1425.
9. *Goll G., Lohneyen H.* // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 559.
10. *Валиев Р.З., Корзников А.В., Мулюков Р.Р.* // Физика металлов и металловедение. 1992. Т. 73. С. 70.
11. *Grinwood N.N., Gibb T.C.* // Mossbauer Spectroscopy. London: Chapman and Hall Ltd., 1971.
12. *Plachinda A.S., Sedov V.E., Khromov V.I. et al.* // Phys. Rev. 1992. V. B45. P. 7716.
13. *Суздалев И.П.* Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Наука, 1979.
14. Физические величины. Справочник / Под ред. Н.С. Григорьева, Е.С. Мейлихова. М.: Наука, Энергоатомиздат, 1991.
15. *Ставинская О.М., Имшенник В.К., Новичихин С.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1282.
16. *Суздалев И.П., Максимов Ю.В., Буравцев В.Н. и др.* // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. С. 257.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1837–1842

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.681.19:541.67

ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ ZnSe–CdSe

© 2001 г. И. А. Кировская, Е. М. Буданова

Омский государственный технический университет

Поступила в редакцию 31.05.2000 г.

Представлены результаты исследования примесного и фазового составов реальной поверхности ZnSe, CdSe, твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Se$, а также их изменения в процессе химического и ионного травления, термовакуумирования, адсорбции кислорода. Изучен химический состав реальной поверхности образцов системы ZnSe–CdSe. Отмечено, что поверхность всех образцов, экспонированных на воздухе, содержит адсорбированные молекулы воды, оксидов углерода и углеводородов; после обработки в окисляющем травителе (CrO_3 + HCl) поверхность ZnSe и твердых растворов содержит только адсорбированные газы. Показано, что поверхность CdSe ведет себя иначе: удаляется кадмий и появляются продукты окисления (Se^0, SeO_2, CdO); термическая вакуумная обработка практически удаляет все адсорбированные примеси; на поверхности остается небольшое количество CdO; полная очистка поверхности достигается при бомбардировке ионами аргона Ar^+.

Одним из направлений поиска новых материалов, адсорбентов и катализаторов является исследование тройных, четверных и более сложных систем в пределах группы алмазоподобных веществ. Переход к таким системам труден, какая-либо теория здесь пока отсутствует из-за недостатка экспериментальных данных. Вместе с тем, открытие у новых систем самых неожиданных свойств указывает на их практическую перспективность и потому необходимость систематического изучения.

Интерес к выбранным объектам изучения в данной работе – твердым растворам системы ZnSe–CdSe, как и к другим полупроводниковым твердым растворам халькогенидов цинка и кадмия, основывается на уникальных свойствах исходных бинарных соединений (прежде всего, оптических, фото- и пьезо-электрических), уже используемых в технике и полупроводниковом катализе.

В каждой из названных областей существенную роль играет поверхность. Следовательно, необходимо всестороннее изучение ее структуры, химического состояния, степени и природы взаимодействия с различными средами. Информация же о характере изменения поверхностных свойств с составом должна оказаться полезной с точки зрения обнаружения экстремальных эффектов, служащих ориентиром к поиску новых материалов, адсорбентов и катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования представляли собой порошки различной степени дисперсности ($S_{уд}$ = = 0.91–1.40 м^2/г), выращенные из газовой фазы [1, 2] высокоомные монокристаллы ZnSe, $Zn_xCd_{1-x}Se$, разрезанные по граням (111), и низкоомные монокристаллы CdSe, разрезанные по граням (0001). Концентрация примесей не превышала 10^{17} см$^{-3}$. Монокристаллические образцы в виде пластин (7×7 и 15×8 мм^2) шлифовали, механически и химически полировали, обрабатывали в течение 1 мин стандартным для полупроводников $A^{II}B^{VI}$ травителем (1) (10 г CrO_3 + 15 мл HCl) и промывали в деионизованной воде.

Выполняли также дополнительные операции по выявлению полярных граней с использованием селективного травителя из концентрированных кислот ($HNO_3 : H_2SO_4 : HAc : HCl = 30 : 20 : 10 : 0.1$) с последующей промывкой в концентрированной серной кислоте (для удаления образовавшегося слоя селена) и деионизованной воде. Затем образцы подвергали другим обработкам: термовакуумированию (473, 573, 673 K), бомбардировке ионами аргона (E_{Ar^+} = 3 кэВ, $I_{ср}$ = 20 мкА), экспонированию в кислороде ($p_{O_2} = 1.3 \times 10^4$ Па, T = 293 и 473 K).

Химический состав поверхности исследовали методами термодесорбционной [3–5], рентгенофотоэлектронной спектроскопии (ТДС, РФЭС), ИК-спектроскопии с фурье-преобразователем (ИКС ФП) [3, 4]. В настоящей работе использовали два варианта регистрации продуктов десорбции: манометрический на специально смонтированной термодесорбционной установке и масс-спектрометрический на усовершенствованном масс-спектрометре МИ-1201, позволяющем исследовать монокристаллы. Термодесорбцию проводили в режиме программированного нагрева, близкого к линейному, в интервалах температур 293–523 K для поликристаллов и 293–650 K – для монокристаллов.

Таблица 1. Относительные количества десорбированной фазы с поверхности образцов $Zn_xCd_{1-x}Se$ системы ZnSe–CdSe при 300–330 K (I), 430–470 K (II), 500–530 K (III), 590–620 K (IV)

x	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
	m/e = 18				m/e = 28				m/e = 44			
1	0.18	9.25	11.79	26.51	0.00	0.10	1/50	3.08	0.02	0.22	3.54	3.67
0.9	1.24	8.90	60.61	39.96	0.01	1.30	5.59	4.92	0.72	8.30	6.90	–
0.7	1.31	8.86	20.52	8.90	0.00	1.03	2.42	0.98	0.22	1.33	1.52	0.70
0.6	1.54	42.46	15.20	–	0.02	0.52	3.93	7.59	0.05	1.60	5.23	3.66
0.5	1.15	18.86	39.10	19.35	0.00	1.50	5.19	19.31	3.06	7.52	18.80	8.58
0.4	0.10	5.41	23.85	36.30	0.00	0.05	0.39	0.95	0.25	0.80	2.7	4.45
0.3	1.19	10.70	46.28	9.52	0.00	0.71	9.70	1.8	0.42	8.62	3.8	–
0.2	1.04	8.32	14.5	8.5	0.02	0.80	2.50	1.25	0.16	0.32	1.85	1.96
CdSe 0	0.00	20.77	24.60	24.30	0.02	0.25	–	–	0.55	4.22	15.12	1.82

РФЭ-спектры регистрировали на приборе VGTESCA-3 с использованием AlK_α-излучения ($h\nu$ = 1486.6 эВ) при 300 K. Давление остаточных газов в камере не превышало 6.67×10^{-7} Па. Энергию связи ($E_{св}$) определяли по внешнему (линия углерода C*ls*) и внутреннему (линии атомов металла или халькогена) стандарту. Относительные атомные концентрации рассчитывали на основе эмпирических факторов элементной чувствительности [7]. Спектры ИК-фурье снимали на ИК-фурье-спектрометре JFS-113V фирмы Bruker с МСТ-детектором в области 800–4000 $см^{-1}$. Возможности прибора позволяли получать не только спектры пропускания, но и разностные спектры в шкале оптической плотности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Качественный состав продуктов термодесорбции с поверхности всех образцов системы ZnSe–CdSe, экспонированной на воздухе, одинаков. Масс-спектры содержат массовые линии 16 (O^+, CH_4^+), 17 (OH^+), 18 (H_2O^+), 28 ($CO^+ + N_2^+$), а также 14, 15, 29, 41, 42, 43, принадлежащие группам $–CH_2$, $–CH_3$, $–C_2H_5$, $–C_3H_7$ и, возможно, –HCO. Относительное содержание продуктов термодесорбции зависит от состава образцов и температуры (табл. 1). Основную часть десорбированной фазы составляет вода, диоксид углерода и их осколочные ионы. Кислород в молекулярной форме (масса 32) десорбируется незначительно.

На рис. 1, 2 приведены термодесорбционные спектры и их парциальные составляющие, рассчитанные с привлечением методов компьютерной оптимизации, в табл. 2, 3 – их кинетические параметры. Кинетический анализ спектров термодесорбции проводили на основе модели с дискретной неоднородностью поверхностных адсорбционных центров, особенностью которой является использование адсорбционного предсостояния для описания затянутой кинетики спада десорбции в отдельных фазах. Согласно этой модели, каждый из адсорбционных центров образует совместно с адсорбированной молекулой десорбционный комплекс, которому соответствует отдельная фаза десорбции в форме единичного пика.

Скорость всего десорбционного процесса $v(t)$ представляется суммой скоростей десорбции из

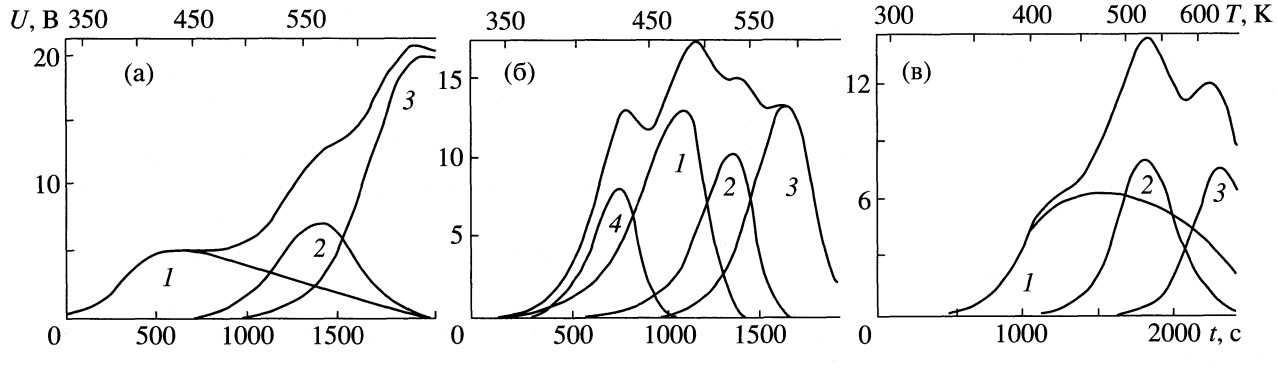


Рис. 1. Расчетные спектры и парциальные десорбционные комплексы H_2O на поверхности поликристаллов, экспонированных на воздухе: а – ZnSe; б – CdSe; в – $Zn_{0.4}Cd_{0.6}Se$.

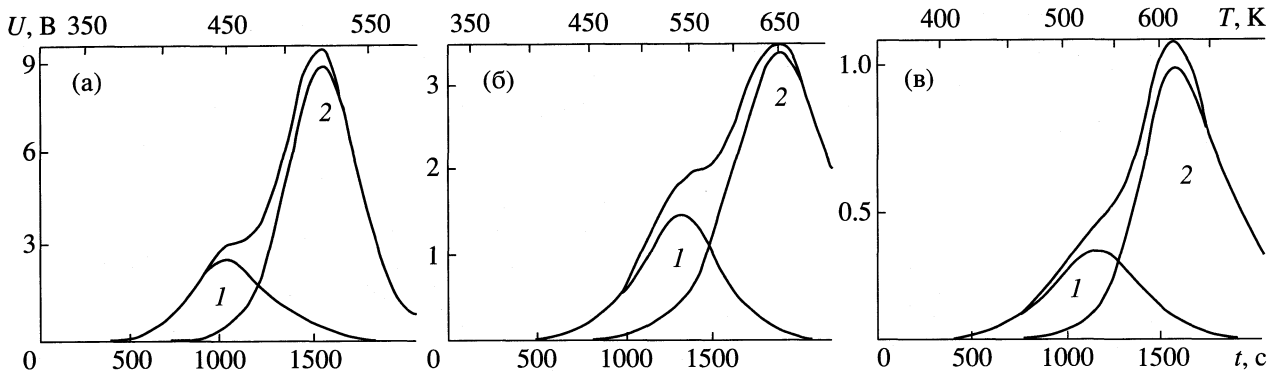


Рис. 2. Расчетные спектры и парциальные десорбционные комплексы CO_2 (а, б) и (CO + N_2) (в) на поверхности поликристаллов, экспонированных на воздухе: а – CdSe, б – $Zn_{0.4}Cd_{0.6}Se$, в – $Zn_{0.4}Cd_{0.6}Se$.

i–x десорбционных комплексов

$$\sum v(t) = N_m \sum_i d\theta_i/dt,$$

где t – время, с; N_m – концентрация молекул в монослое, $\theta_i = N_i/N_m$ – заполнение i-го комплекса, N_i – поверхностная концентрация адсорбента в i-м комплексе.

Кинетика десорбции отдельных комплексов определяется скоростями взаимных переходов молекул между предсостоянием (отличающимся слабыми адсорбционными связями), хемосорбированным состоянием и газовой фазой. В случае,

Таблица 2. Кинетические параметры десорбции воды с поверхности поликристаллов ZnSe, CdSe, $Zn_{0.4}Cd_{0.6}Se$, экспонированной на воздухе (n = 1; m/e = 18)

Комплекс	ν, c^{-1}	E_d, кДж/моль	ν_p, c^{-1}	E_p, кДж/моль	$\theta_0 \times 10^3$
		ZnSe			
1	1.0×10^6	68.0	1.0×10^6	40.6	200
2	1.0×10^6	89.3	1.0×10^6	67	150
3	1.0×10^6	106.0	1.0×10^6	68	780
		CdSe			
1	1.0×10^5	66.8	–	–	230
2	1.0×10^6	83.9	–	–	150
3	1.0×10^6	93.7	–	–	206
4	1.0×10^{13}	123.0	1.0×10^{13}	110.0	80
		$Zn_{0.4}Cd_{0.6}Se$			
1	1.0×10^6	69.3	1.0×10^6	39.5	310
2	1.0×10^6	90.5	1.0×10^6	66.0	153
3	1.0×10^8	124.7	1.0×10^8	95.0	140

Таблица 3. Кинетические параметры десорбции CO_2 и (CO + N_2) с поверхности поликристаллов ZnSe и $Zn_{0.4}Cd_{0.6}Se$, экспонированной на воздухе (n = 1)

m/e	Комплекс	ν, c^{-1}	E_d, кДж/моль	ν_p, c^{-1}	E_p, кДж/моль	$\theta_0 \times 10^3$
			ZnSe			
44	1	1.0×10^8	88.0	1.0×10^8	66.0	50
	2	1.0×10^8	104.0	1.0×10^8	84.0	160
			$Zn_{0.4}Cd_{0.6}Se$			
44	1	1.15×10^5	76.0	2.1×10^6	67.0	28
	2	1.1×10^4	81.0	5.0×10^5	72.2	88
28	1	1.0×10^6	83.0	1.0×10^6	58.0	9.1
	2	1.0×10^7	110.0	1.0×10^7	90.0	31

когда скорость перехода из предсостояния в хемосорбированное состояние пренебрежимо мала, процесс десорбции для каждого i-го комплекса в приближении к квазистационарности можно описать уравнением Поляни–Вигнера

$$d\theta_i/dt = \nu_i\theta_i^{n_i}\exp(-E_{d_i}/RT),$$

где ν_i – частотный фактор, E_{d_i} – энергия активации десорбции, n_i – порядок процесса десорбции, R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль К)), T – температура, К.

Решение дифференциальных уравнений проводили численным методом Рунге–Кутта. Параметры десорбционных комплексов оптимизировали симплекс-методом – методом численной оптимизации, основанной на минимизации отклонения расчетного ТД-спектра от экспериментального, путем варьирования параметров этих комплексов. Основными кинетическими параметрами десорбции (десорбционных комплексов) в рамках использованной модели являются: n – порядок, E_d, кДж/моль, – энергия активации десорбции, E_p, кДж/моль, – энергия активации адсорбционного предсостояния, θ_0 – начальное заполнение поверхности, ν, c^{-1} – частотный фактор десорбции, ν_p, c^{-1} – частотный фактор адсорбционного предсостояния.

Компьютерное моделирование десорбционного процесса показало, что многофазные экспериментальные ТД-спектры H_2O, CO_2, (CO + N_2) удовлетворительно описываются моделью дискретных адсорбционных центров. Практическое совпадение значений энергии активации и частотных факторов для большинства десорбционных комплексов с параметрами поверхностных электронных состояний (ПЭС) исследуемых полупроводников [4] послужило основой предложенного механизма десорбции указанных молекул, лимитирующие стадии которой обусловлены замедленностью стадий электронного обмена между ПЭС и разрешенными зонами. Возможность лимитирования десорбции скоростью электронного обмена с поверхностью подтверждают низкие значения частотного фактора десорбции (табл. 2, 3).

Неодинаковые температуры начала десорбции газов (T_d) свидетельствуют о неодинаковой прочности их связи с поверхностью: 350 (H_2O), 420 (CO_2), 450 К (CO + N_2). При этом вода десорбируется в трех (на CdSe – в четырех) CO_2, (CO + N_2) – в двух формах, отличающихся температурным положением максимумов десорбции, зависящих, в свою очередь, от состава адсорбентов.

При малых экспозициях (~1 ч) образцов в атмосфере воздуха уменьшается как общее количество десорбированной фазы, так и относительный вклад низкотемпературных форм, свидетельствуя о первоочередной адсорбции соответствующих компонентов на наиболее активных центрах. Сопоставление кинетических параметров термодесорбции (n, E_d, E_p, θ_0) для различных образцов системы ZnSe–CdSe позволяет говорить о родственности их поверхностных активных центров и неодинаковой концентрации (табл. 2, 3). При суммарной оценке наибольшее количество газов десорбируется с поверхности твердых растворов вюртцитной модификации, наименьшее – с поверхности ZnSe.

По данным рентгенофотоэлектронноспектроскопического анализа [6] исходные поверхности монокристаллов ZnSe, CdSe, $Zn_xCd_{1-x}Se$ близки по своему химическому составу. Они содержат остовные элементы, кислород, углерод, а также в незначительных количествах хром (на CdSe, $Zn_xCd_{1-x}Se$) и цинк (на CdSe (0001)). При дальнейших обработках наблюдается сходное поведение поверхностей кристаллов ZnSe, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$ и отличное поведение поверхностей кристаллов CdSe и ряда твердых растворов.

Поверхность монокристаллов ZnSe, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$ после обработки окисляющим травителем (*2*) приближается к стехиометрической и практически освобождается от оксидной фазы. Остаточные кислород и углерод в виде адсорбированных CO_2, H_2O, O_2, органических соединений существенно удаляются уже после 40-минутной термической вакуумной обработки.

При действии окисляющего травителя на монокристаллический селенид кадмия происходит растворение катионов кадмия и сильное обогащение поверхностных слоев продуктами окисления селенид-иона (элементарным селеном и диоксидом селена, [6]), удаляющимися после непродолжительного термовакуумирования (t = 20 мин, T = = 673 К). Отмечается соответственно обеднение поверхностных слоев металлическими атомами, увеличение концентрации катионных вакансий и пониженная, по сравнению с ZnSe, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$, термостабильность CdSe, особенно поликристаллического. Последняя присуща также для твердых растворов неэквимолярного состава: происходит частичная термическая диссоциация CdSe при T > 573 К, твердых растворов при >573 К, сопровождающаяся появлением возгона на холодных участках вакуумной системы. Им, как показал рентгенографический анализ, является кадмий. Селен сублимируется в виде Se, Se_2, Se_4 [8].

Нарушение стехиометрии поверхности монокристаллического CdSe обнаружено и при действии кислотного травителя (1). В этом случае поверхность покрывается толстым (~100 Å) гидратированным слоем элементарного селена. О пониженной термостабильности CdSe и ряда его твердых растворов свидетельствуют также результаты тер-

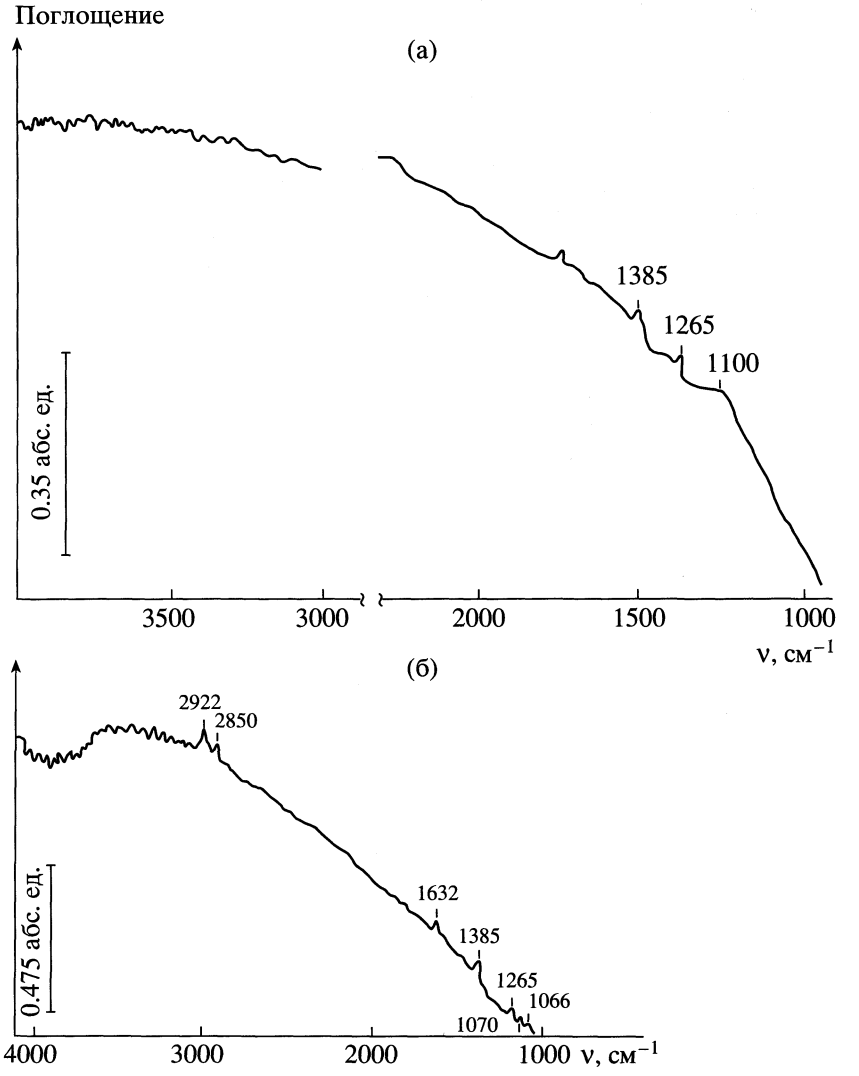


Рис. 3. ИК-спектры ФП поверхности поликристаллов $Zn_{0.4}Cd_{0.6}Se$, экспонированных на воздухе (а) и в вакууме (б); T = = 653 K, t = 2 ч.

мограви метрических исследований в токе аргона. По сравнению с вакуумом, температуры начала потери массы значительно выше (CdSe – 703 K, твердые растворы – 733 K, ZnSe – 763 K), что объясняется ослаблением термической диссоциации образцов при высоком давлении аргона ($p = 1.33 \times \times 10^5$ Па). Для сохранения стехиометрии таких образцов необходимо понижение температуры вакуумной обработки с одновременным увеличением ее продолжительности.

Термический отжиг в вакууме сопровождается сублимацией элементарного селена и удалением SeO_2. В спектре уровня O1*s* появляется новая линия с $E_{св}$ = 526.6 эВ, соответствующая кислороду в CdO [6].

Полная очистка поверхности CdSe достигается только при ионной бомбардировке, хотя концентрация адсорбированных на ней соединений кислорода и углерода значительно меньше, чем на поверхности ZnSe (так, O/Se на CdSe составляет 0.35, на ZnSe – 0.86).

Изложенные факты дополняются и подтверждаются результатами оптических исследований (ИКС ФП) поверхности твердых растворов (рис. 3). На ней после термовакуумирования (t = 2 ч, T = = 650 K) появляются в небольших количествах поверхностные гидроксильные группы и координационно-связанная вода (полосы поглощения в области 3090–3310 $см^{-1}$ и 1632 $см^{-1}$), следы кислородсодержащей органики (полосы симметричных – 2850 $см^{-1}$ и антисимметричных – 2922 $см^{-1}$ валентных колебаний связи C–H, валентных колебаний CO при 1070 $см^{-1}$ в метоксильной группе CH_3–O–) и следы оксидной фазы (полосы валентных колебаний Se–O при 1066 $см^{-1}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акимова И.В., Дуденкова А.В., Козловский В.И. и др.* // Квант. электроника. 1982. Т. 9. № 10. С. 2099.
2. *Ахекян А.М., Козловский В.И., Коростелин П.В. и др.* // Там же. 1985. Т. 12. № 5. С. 1113.
3. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: ИГУ, 1988. 220 с.
4. *Кировская И.А.* Адсорбционные процессы. Иркутск: ИГУ, 1995. 300 с.
5. *Вудраф Д., Делчар Т.* Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 564 с.
6. *Кировская И.А., Буданова Е.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1299.
7. *Бриггс Д., Сих М.П.* Анализ поверхности методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 326 с.
8. *Лоренц М.Р.* // Физика и химия соединений A^2B^6. М.: Мир, 1970. С. 65.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1843–1845

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 665.61.614

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ И КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ ПО КРИВЫМ ДЕФОРМАЦИИ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ

© 2001 г. Г. А. Григорьев*, Н. К. Золкина*, Ю. Ю. Столяров, Г. Р. Аллахвердов****

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

***Институт фармацевтических реактивов "РЕФАРМ", Москва*

Поступила в редакцию 08.11.2000 г.

На основе модели образования пленки жидкости на поверхности твердого тела получены расчетные формулы для определения межфазного натяжения и краевого угла смачивания из данных по деформации межфазной границы жидкость–жидкость твердым телом (пластинкой). Отмечено, что межфазное натяжение определяется по любой точке начального участка кривой деформации или по площади под кривой деформации, а краевой угол смачивания – по предельному напряжению смачивания.

Обзор методов изменения поверхностного и межфазного натяжения жидкостей, анализ их возможностей и ограничений приведен в ряде монографий [1, 2]. Все методы обычно делят на три группы: статистические, полустатистические и динамические. При использовании статистических методов, таких как: капиллярного поднятия, веса капель, отрыва кольца, пластинки Вильгельми основные трудности при измерении связаны с неопределенностью краевого угла смачивания или его зависимости от концентрации растворенного компонента, например ПАВ. В связи с этим наиболее надежными считаются методы, где этой зависимости удается избежать: максимального давления в пузырьке или капле, "лежащей" капли, сидящей на струне капли. Последние методы позволяют исключить зависимость от краевого угла, однако требуют приближенных численных методов расчета [1] в силу отсутствия аналитического решения основного уравнения капиллярности.

Чаще предпочтение отдается методу пластинки Вильгельми, тем более, что в результате совершенствования метода стало возможным исключение краевого угла смачивания. Однако при расчете по формуле [1, с. 26]

$$\sigma = f_0^2/(\Delta\rho g y_0^2) + \Delta\rho g y_0^2/4, \qquad (1)$$

где σ – межфазное натяжение, $\Delta\rho$ – разность плотностей жидких фаз, g – ускорение силы тяжести, необходимо измерение f_0 – максимального удельного напряжения смачивания, y_0 – максимальной высоты капиллярного поднятия. Если f_0 можно измерить с высокой точностью, лимитируемой только чувствительностью весоизмерительного устройства (точность ~10^{-5}–10^{-7} г и даже выше), то определение y_0 вызывает большие трудности, особенно для неокрашенных или непрозрачных жидкостей. Кроме того расчет осуществляется по одной паре величин (f_0 и y_0), что снижает достоверность расчета этой величины.

Нами предложен метод, в котором используется кривая деформации межфазной границы от $y = 0$ (начало контакта с межфазной границей) до $y > y_0$, где устанавливается равновесный краевой угол θ на боковой поверхности пластинки (или $f_0 = \sigma\cos\theta_0$). Измерение силы, возникающей при деформации на определенную величину, осуществляется ступенчато, что позволяет контролировать установление равновесия на межфазной границе при каждой степени деформации. На каждой ступени на диаграммной ленте потенциометра можно наблюдать релаксацию напряжения. Обычно для не слишком вязких жидкостей время релаксации составляет несколько десятых долей секунды. Полученная диаграмма (рис. 1) используется для пост-

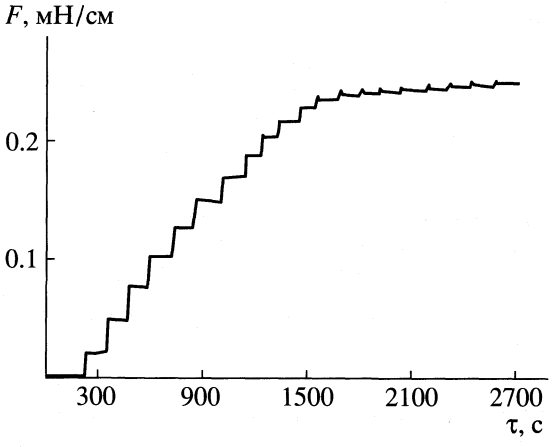


Рис. 1. Диаграмма деформации межфазной границы пластинкой. $F = f\Pi$, где Π – периметр смачивания.

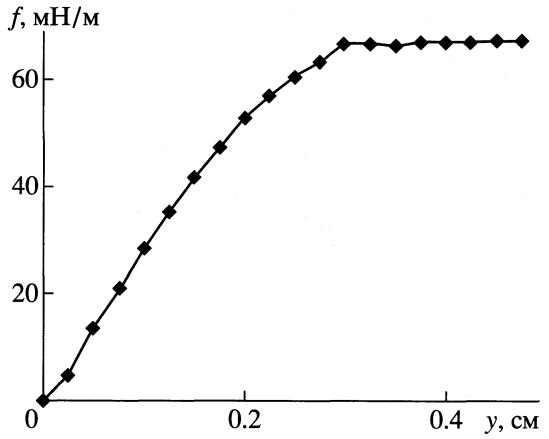


Рис. 2. Зависимость удельного напряжения смачивания f (мН/м) от степени деформации межфазной границы y (см).

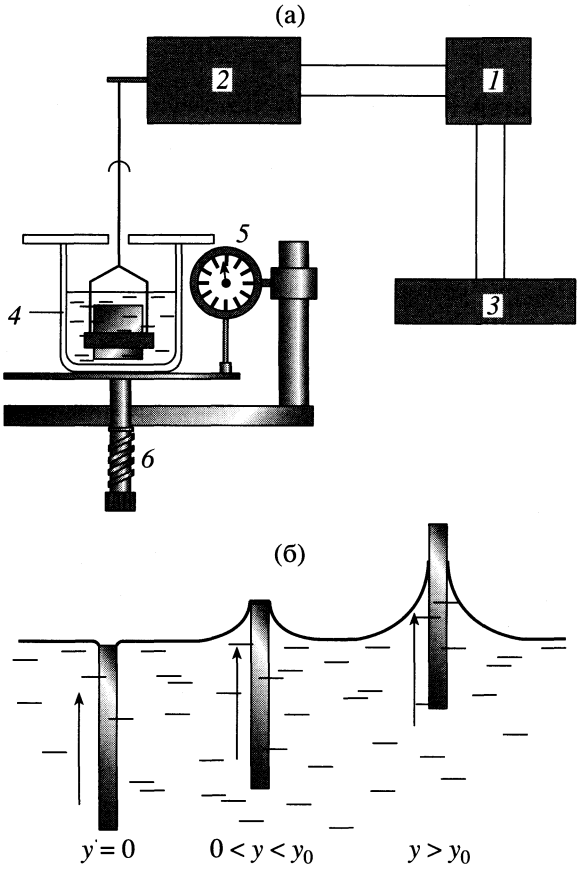


Рис. 3. Схема прибора для измерения межфазного натяжения (а): *1* – делитель напряжения, *2* – электронные весы, *3* – двухкоординатный потенциометр, *4* – рабочая ячейка, *5* – индикатор перемещения, *6* – микрометрический винт, и этапы деформации межфазной границы (б).

роения кривой деформации, т.е. зависимости $f = \varphi(y)$ (рис. 2).

При контакте пластинки с межфазной границей [3] на торцевой поверхности в момент контакта сразу устанавливается краевой угол смачивания материала пластинки $\cos\theta_0$ (или $f_0 = \sigma_{жг}\cos\theta_0$). Известно, что решение основного капиллярного уравнения для плоской вертикальной пластинки (один радиус кривизны) –

$$y_0 = [2\sigma(1 - \sin\theta_0)/(\Delta\rho g)]^{1/2}. \quad (2)$$

В случае, когда на торце в момент контакта с межфазной границей устанавливается f_0, (2) можно записать в виде

$$y = [2f_0(1 - \sin\theta(y))/(\Delta\rho g)]^{1/2}. \quad (3)$$

Краевой угол $\theta(y)$, образуемый межфазной границей – функция величины деформации в вертикальном направлении "y". Выражая $\sin\theta(y)$ через косинус, а последний через отношение напряжения смачивания к межфазному натяжению, как функцию величины деформации и проводя алгебраические преобразования, получим зависимость силы деформации от перемещения

$$f(y) = \sigma\left[\frac{\Delta\rho g}{f_0}\left(1 - \frac{\Delta\rho g y^2}{4f_0}\right)\right]^{1/2} y, \quad (4)$$

которое позволяет определить σ для любой величины деформации. Более целесообразно использовать всю зависимость $f = \varphi(y)$ вплоть до перехода пластинки в смежную фазу при $y = y_0$. При этом из диаграммы определяется f_0, которое необходимо для расчета σ.

При $y > y_0$ величина $f(y)$ остается неизменной и равный f_0. Дальнейшее движение пластинки изменяет измеряемую силу только за счет архимедовской составляющей. Это изменение для тонкой пластинки вносит небольшую поправку, которая при известной геометрии пластинки и плотностей жидкостей, легко может быть учтена. При использовании всей кривой деформации межфазной границы расчет проводится по площади s под кривой $f = \varphi(y)$. Для этого достаточно проинтегрировать (4) в пределах от $y = 0$ до любого значения y

$$s(y) = \int_0^y f(y)dy = \int_0^y \sigma\left[\frac{\Delta\rho g}{f_0}\left(1 - \frac{\Delta\rho g y^2}{4f_0}\right)\right]^{1/2} y dy. \quad (5)$$

В результате интегрирования получим

$$\sigma = 3s/4\left(\frac{f_0}{\Delta\rho g}\right)^{1/2}\left[1 - \left(1 - \frac{\Delta\rho g(y)^2}{4f_0}\right)^{3/2}\right]. \quad (6)$$

Определение кривой деформации межфазной границы осуществляется на установке, приведенной на рис. 3. Деформацию можно осуществлять непрерывно с определенной скоростью, обеспечивающей установление равновесия на межфаз-

ной границе или ступенчато (рис. 1) выдвигая рабочую пластинку на определенную величину y. В последнем случае можно наблюдать процесс релаксации межфазного натяжения при различной степени деформации y. Для расчета σ целесообразно использовать участок кривой от $y \approx 0.1y_0$ до y_0, чтобы исключить искажения, которые могут возникнуть в момент контакта с межфазной границей, из-за недостаточно точной установки рабочей пластинки.

Очевидно, что после определения σ используя f_0, из этих же экспериментальных данных можно определить косинус краевого угла смачивания

$$\cos\theta = \frac{f_0}{\sigma}. \qquad (7)$$

В качестве рабочего тела, используемого для деформации, можно выбрать тонкую стеклянную пластинку (например покровное стекло для микроскопа), либо кусочки фольги или пленки (платина, никель, полимерные пленки). Для определения σ более целесообразно использовать стеклянные пластинки и кусочки платиновой фольги, т.к. их поверхность легче всего очистить от загрязнений. Следует отметить, что при определении краевого угла, можно измерять как угол натекания, так и угол оттекания и тем самым изучать гистерезисные явления при смачивании.

При определении межфазного натяжения деформацию границы целесообразно проводить из жидкости, лучше смачивающей пластинку, в фазу с худшим смачиванием. При обратном направлении происходит самопроизвольное вытеснение менее смачивающей жидкости вплоть до установления равновесия $f \longrightarrow f_0$ и $y \longrightarrow y_0$. Этот релаксационный процесс самопроизвольного вытеснения может быть описан, например, с помощью критериального уравнения [4, с. 134].

При деформации мениска в рабочем сосуде и ограниченном его размере (диаметре) исходный уровень поверхности может незначительно изменяться. Поддержание уровня жидкости в рабочей ячейке можно осуществить также как и в методе пластинки Вильгельми [1, с. 26], либо вводить расчетную поправку. Для ячейки d = 3–5 см и тонкой пластинки, например в случае покровного стекла (δ = 100 мкм), эта поправка невелика и ею можно пренебречь. Следует отметить, что края пластинки также могут вносить некоторую погрешность. Однако как отмечено в [5] для тонких пластинок она составляет доли процента. Для проверки метода, были измерены поверхностные натяжения нескольких жидкостей, результаты приведены в таблице.

Величины поверхностных натяжений (мН/м) некоторых жидкостей

Образец	I	II	III
Ацетон	28.5	23.4	23.7
Нитробензол	44.7	42.7	43.9
Бутанол	26.4	24.0	24.6
Вода	68.1	72.4 ± 0.6	72.2

Обозначения: I, II – расчет по формулам (1), (6) соответственно, III – справочные данные.

Как следует из таблицы для всех жидкостей получены величины σ, которые хорошо совпадают со справочными данными. Для бидистиллята воды были проведены восемь параллельных измерений, которые показали, что ошибка воспроизводимости ≤0.6 мН/м.

Таким образом, на основе предложенной модели деформации межфазной границы пластинкой, получены расчетные формулы, позволяющие по кривым деформации межфазной границы рассчитать межфазное натяжение и краевой угол смачивания. В отличие от классического метода пластинки Вильгельми, предложенный метод позволяет проводить расчет по всей кривой деформации для любой точки этой кривой, что существенно повышает точность расчета определяемой величины. Он может быть использован для определения межфазного натяжения на границе непрозрачных жидкостей. Метод позволяет наблюдать гистерезис смачивания и релаксационные процессы на любом этапе деформации вплоть до максимальной высоты капиллярного поднятия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
2. *Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыкин И.А.* Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982. 198 с.
3. *Григорьев Г.А.* Физико-химические основы смачивания при удалении неметаллических включений в цветных металлах. Дис. ... докт. техн. наук. М.: МИСиС, 1977.
4. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 230 с.
5. *Kawanishi T., Seimiyaa T., Sasaki T.* // J. Coll and Juterf. Sci. 1970. V. 32. № 4. P. 622.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1846–1849

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АЗОТА В ПОРАХ ГРАФИТА ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ МИКРОПОР К МЕЗОПОРАМ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2001 г. Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 17.10.2000 г.

Методом Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля исследована адсорбция азота в щелевидных порах графита шириной от 18 до 25 Å. Изучены границы капиллярной конденсации для этих пор, так как наличие капиллярной конденсации служит критерием для отличия мезопор от микропор. Исследована структура азота в порах при различной температуре.

Настоящая работа является продолжением [1], в которой на основе метода молекулярного моделирования проводилось сопоставление адсорбционных характеристик двух моделей азота – сферической и гантелеобразной – при адсорбции в щелевидных порах графита шириной от 7.5 до 15 Å, т.е. вмещающих от одного до трех слоев азота.

Обоснование целесообразности исследования адсорбции азота и частично литературный обзор по молекулярному моделированию адсорбции азота в порах также представлены в [1]. Из последних работ по молекулярному моделированию азота можно отметить следующие статьи. В [2] изучалась капиллярная конденсация азота в порах различной ширины от 3.75 до 40 молекулярных диаметров при 77 K. Было показано, что для сравнительно узких пор от 3.75 до 4.0 молекулярных диаметров наблюдается переход к довольно резкому, но непрерывному заполнению пор. На примере азота также изучался гистерезис при капиллярной конденсации в плоских [3] и цилиндрических порах графита [4].

Появление капиллярной конденсации служит критерием для определения мезопор в отличие от микропор. Нахождение этой границы для пор графита при адсорбции азота является основной целью настоящей работы, в которой рассматриваются поры графита в интервале от 18 до 25 Å.

Для решения данной задачи в работе использовалась сферическая модель азота, поскольку ранее было показано, что она достаточно адекватно описывает суммарные адсорбционные характеристики. Кроме того, рассматриваемые в работе поры уже достаточно широкие, чтобы наблюдаемые в них эффекты могли быть чувствительны к форме молекулы. В сферической модели межмолекулярное взаимодействие молекул азота между собой описывается в виде обычного потенциала Леннард-Джонса

$$\Phi(r_{ij}) = 4\varepsilon([\sigma/r_{ij}]^{12} - [\sigma/r_{ij}]^{6}), \qquad (1)$$

где ε и σ – соответственно энергетический и геометрический параметры потенциала взаимодействия молекул азота между собой. В работе использовались следующие значения параметров:

$$\varepsilon/k = 95.2\ \text{K}, \quad \sigma = 3.75\ \text{Å}.$$

Взаимодействие азота с графитом описывалось [1] адсорбционным потенциалом (10-4-3), который получается путем интегрирования и последующего суммирования потенциала Леннард-Джонса (1) для взаимодействия молекулы адсорбата с молекулами адсорбента при условии, что адсорбент считается состоящим из слоев с постоянной поверхностной плотностью ρ

$$\Phi(z) = 2\pi\Delta\rho_s\varepsilon_{is}\sigma_{is}^2 \times \left(\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{is}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{is}}{z}\right)^{4} - \frac{\sigma_{is}^4}{3\Delta(z+0.61\Delta)^3}\right), \qquad (2)$$

где $\rho_s = 0.114$ атом/Å^3 – плотность графита, $\Delta = 3.35$ Å – межплоскостное расстояние в идеальном кристалле графита, z – расстояние между молекулой адсорбата и твердой стенкой. Смешанные параметры адсорбат–адсорбент, рассчитывались при помощи комбинационных правил Лорентца–Бертло, и для азота с графитом они равны $\varepsilon_{is}/k = 51.6$ K, $\sigma_{is} = 3.575$ Å.

Расчеты проводились методом Монте-Карло (МК) в большом каноническом ансамбле [1, 5]. Рассматриваемые в работе щелевидные поры образованы двумя полубесконечными пластинами графита, параллельными друг другу в плоскости x и y. Размеры основной ячейки МК в направлениях x и y составляли $l_x = l_y = 10\sigma$. Ширина поры ме-

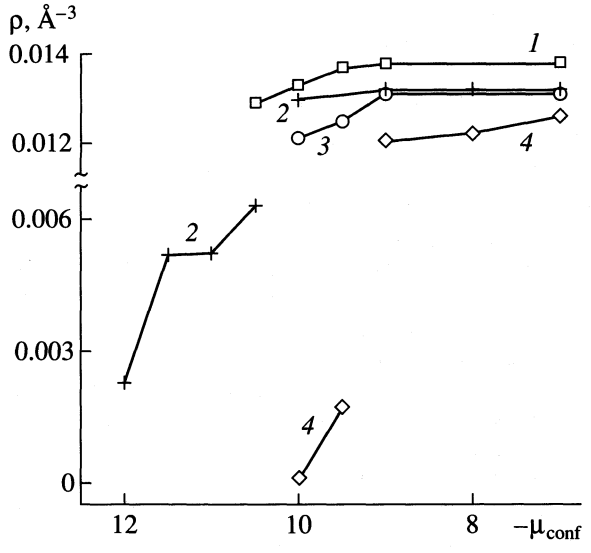


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота в порах графита различной ширины H при 77 K: *1* – 5.0σ, *2* – 5.5σ, *3* – 6.0σ, *4* – 7.0σ.

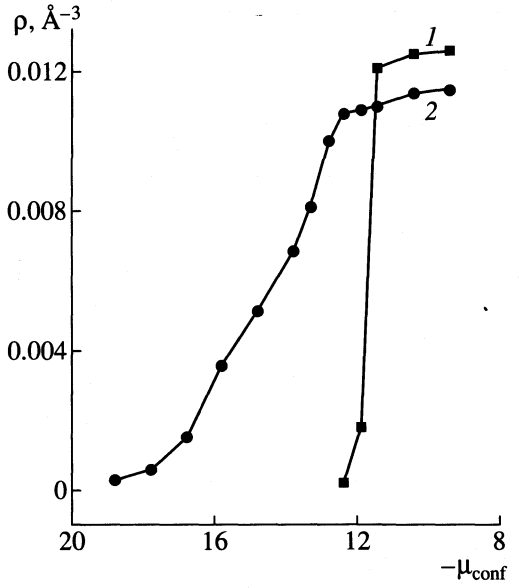


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота в порах графита H = 7.0σ при 77 (*1*) и 142.8 K (*2*).

нялась от 5σ до 7σ, были изучены поры шириной 5σ, 5.5σ, 6σ, 7σ. Расчет проводился при докритической температуре 77 K, в качестве закритической температуры выбрана T = 142.8 K (экспериментальная критическая температура для азота в объеме $T_{кр}$ = 126.2 K). Длина цепей МК, по которым проводилось усреднение, составляла 3×10^6 конфигураций. Для получения условий равновесия фаз, а именно, химического потенциала, отвечающего сосуществованию фаз жидкость–пар, был использован метод Петерсона и Габбинса [6], подробно описанный нами ранее при расчетах условий сосуществования фаз жидкость–пар для метана в порах графита [7].

В работе для всех пор были получены изотермы адсорбции ρ(μ) (рис. 1, 2) для нескольких значений температуры, включая закритическую, при различных значениях температуры и химического потенциала рассчитаны средние значения плотности и внутренней энергии флюидов (таблица), а также профили локальной плотности (рис. 3, 4).

Сравнение изотерм адсорбции азота при 77 K в порах графита различной ширины от 5σ до 7σ (18.5–26 Å) позволило сделать следующие выводы (рис. 1). Во всех порах, кроме самой узкой H = 5σ, с увеличением химического потенциала вначале происходит частичное заполнение поры, а затем пора скачкообразно заполняется адсорбатом с достаточно высокой плотностью. Механизм заполнения пор будет проиллюстрирован ниже при обсуждении профилей плотности. При одном и том же химическом потенциале и температуре средняя плотность азота в поре и абсолютное значение энергии на молекулу тем выше, чем уже пора (рис. 1, таблица). Так при увеличении ширины поры от 5σ до 7σ при 77 K и химическом потенциале μ_{conf} = –9.0ε средняя плотность азота уменьшается почти на 10%, а абсолютное значение внутренней энергии уменьшается примерно на 20%.

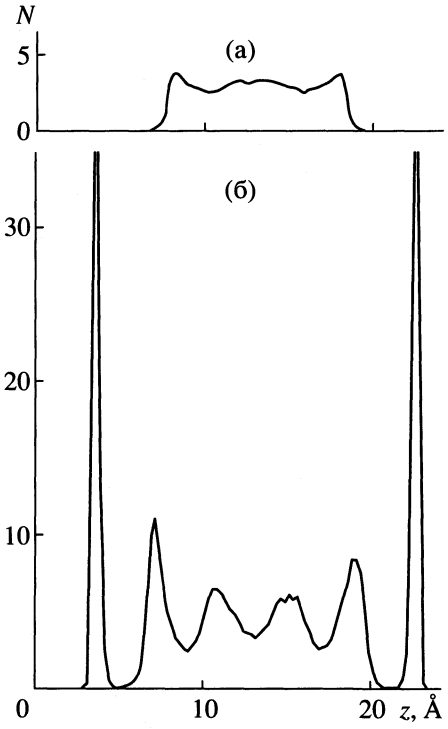


Рис. 3. Профили плотности азота в порах графита при 77 K и различных химических потенциалах: μ = = –12.4ε (а), μ = –11.4ε (б).

Средние значения плотности и внутренней энергии флюидов

H, σ	T, K	$\mu_{conf} = -9$		$\mu_{conf} = -11$	
		$\bar{\rho}$, Å^{-3}	$-\bar{U}$, ε/k	$\bar{\rho}$, Å^{-3}	$-\bar{U}$, ε/k
5.0	77	0.0138	11.73	0	–
	195.0	0.0108	–	0.0084	–
5.5	77	0.0132	10.43	0.0063	12.27
	142.8	0.0112	–	0.0091	–
6.0	77	0.0131	10.22	0.0050	12.96
	142.8	0.0110	–	0.0101	–
7.0	77	0.0120	9.10	–	–
	142.8	0.0051	3.62	0.00153	1.524

Одной из задач данной работы было определения границы отличия между микро- и мезопорами в случае адсорбции азота в порах графита. Для этого в рассматриваемых порах при различных температурах сравнивались изотермы адсорбции, т.е. зависимость средней плотности азота ρ от химического потенциала μ. Если на докритической изотерме наблюдался скачок, то далее в системе исследовалась возможность сосуществования фаз жидкость–пар методом Петерсона и Габбинса [6], подробно описанного нами ранее при расчетах условий сосуществования фаз жидкость–пар для метана в порах графита [7].

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции для поры шириной $H = 7\sigma$ при докритической 77 K и закритической 142.8 K температурах.

Расчеты показали, что для сферического азота в порах графита явление капиллярной конденсации наблюдается для пор шириной $H = 7\sigma$, таким образом, начиная с пор такого размера, их можно классифицировать как мезопоры. Ранее [7] аналогичные результаты были получены при исследовании адсорбции метана в порах графита. Для поры шириной $H = 7\sigma$ химический потенциал сосуществования фаз жидкость–пар для азота в поре графита оказался $\mu_{coex} = -10.77\varepsilon$. Это значение можно сравнить с полученным ранее химическим потенциалом сосуществования метана в порах графита различной ширины [7]. Так, в случае метана для поры шириной $H = 6\sigma_{CH_4}$ – $\mu_{coex} = -10.9\varepsilon_{CH_4}$, а для поры шириной $H = 8\sigma_{CH_4}$ – $\mu_{coex} = -10.65\varepsilon_{CH_4}$. Если для $H = 7\sigma_{CH_4}$ в качестве оценки взять среднее от двух приведенных значений химического потенциала, то значения химических потенциалов сосуществования двух фаз для метана и азота

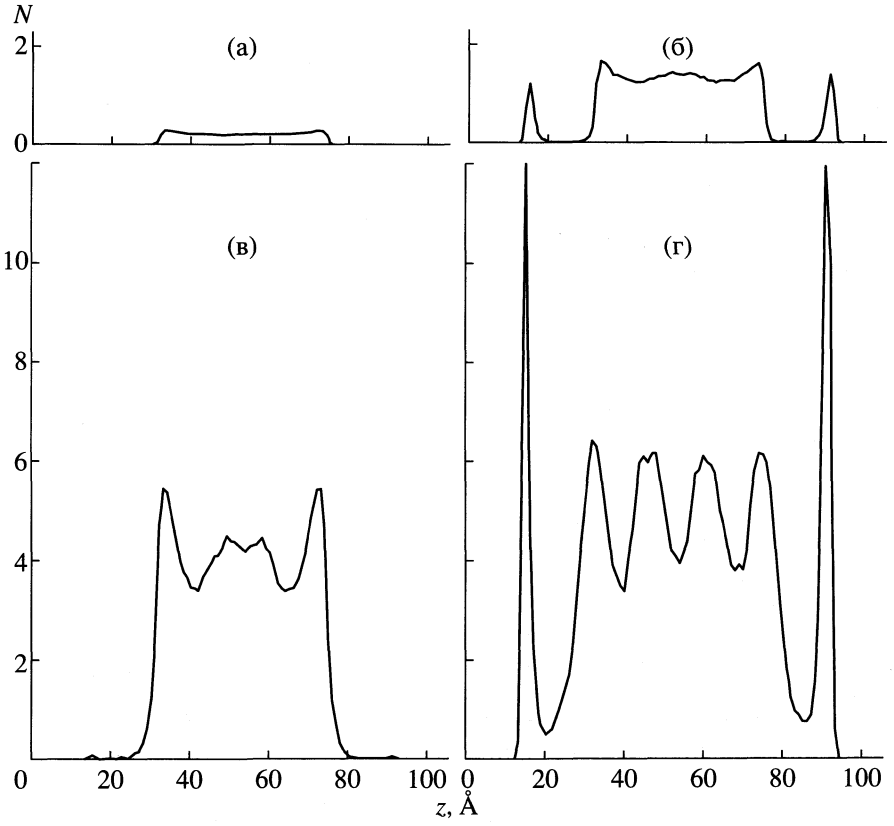


Рис. 4. Профили плотности азота в порах графита при 142.8 K и μ = –18.8ε (а), –16.8ε (б), –14.8ε (в), –12.8ε (г).

оказываются практически равными между собой. Это свидетельствует о том, что для азота и метана справедливы одинаковые уравнения состояния, записанные в приведенных величинах.

В случае адсорбционных систем, особенно при наличии сильных адсорбционных взаимодействий (наблюдается для системы азот в порах графита) существенную роль для явления капиллярной конденсации играет структура пристеночных слоев, что подробно обсуждалось ранее [7], в частности, при адсорбции метана в порах графита. В настоящей работе нами также проведены расчеты локальных профилей плотности азота при различной температуре и различных значениях химических потенциалов, отвечающих разной степени конденсации азота от разреженного газа до плотной жидкости. На рис. 3 представлены профили плотности азота в поре шириной $H = 7\sigma$ при 77 K и полных химических потенциалах $\mu = -12.4\varepsilon$ (газовая фаза) и $\mu = -11.4\varepsilon$ (жидкая фаза). Именно в этой области химических потенциалов наблюдается резкое скачкообразное заполнение поры (рис. 3).

Для случая газовой фазы (рис. 3а) пора заполняется азотом в середине, отсутствуют пристеночные адсорбционные слои, которые наблюдаются в случае адсорбции метана. Наиболее вероятно, что это связано с различиями в значениях энергетических параметров уравнений (1) и (2) для метана и азота. Параметр ε/kT (1) для метана в 1.5 раза больше, чем для азота, а параметр ε_{is} (2) – в 1.9 раза больше. При конденсации азота (рис. 3б) появляются пристеночные изолированные слои, а максимумы плотности адсорбата постепенно снижаются от стенок к середине поры, приближаясь по плотности к объемному азоту при заданной температуре.

На рис. 4 представлены профили плотности азота в поре графита при закритической температуре 142.8 K. В этом случае при увеличении химического потенциала от -18.8ε до -12.8ε наблюдается постепенное увеличение плотности флюида, при этом также как и для 77 K заполнение поры начинается с середины, а затем заполняются пристеночные слои при более высоком химическом потенциале.

Как видно из рис. 2, 3б и 4г при закритической температуре даже при самом высоком химическом потенциале плотность флюида в поре существенно ниже, чем при 77 K. Так, при близких химических потенциалах (рис. 3б и 4г) при более низкой температуре пора заполнена жидкой фазой (рис. 3б), а при более высокой температуре при том же химическом потенциале пора заполнена плотным газом. Следовательно, при повышении температуры в данном интервале плотность адсорбированного в поре азота уменьшается. Противоположное поведение наблюдалось с конденсированным метаном при высоком давлении [7], что объяснялось положительным вкладом от сжимаемости закритического адсорбата [8]. Вероятно, такое же поведение будет характерно для любого другого адсорбата при температурах, немного превышающих критическую. Однако при дальнейшем повышении температуры, то есть при удалении от критической области, поведение адсорбированного флюида становится обычным, то есть плотность флюида в середине поры оказывается ниже плотности флюида при докритических температурах. Именно к такому заключению можно прийти при рассмотрении полученных изотерм адсорбции азота при докритической и закритической температуре (рис. 2).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ИНТАС (код проекта № 96-1186) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97353).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бродская Е.Н., Пиотровская Е.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4.
2. *Lastoskie C.M., Gubbins K.E., Quirke N.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 97. P. 4786.
3. *Nicholson D.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 1811.
4. *Maddox M.W., Ulberg D., Gubbins K.E.* // Fluid Phase Equilib. 1995. V. 104. P. 145.
5. *Allen M.P., Tildesley D.J.* // Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 385 p.
6. *Peterson B.K., Gubbins K.E.* // Mol. Phys. 1987. V. 62. P. 215.
7. *Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 7. С. 1287.
8. *Бродская Е.Н., Пиотровская Е.М.* // Там же. 1996. Т. 70. № 9. С. 1648.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1850–1855

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 621.039

ВЛИЯНИЕ МНОГОПОЗИЦИОННОГО ЗАПОЛНЕНИЯ НА ФАЗОВОЕ И ИЗОТОПНОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ВОДОРОД–$LaCo_5H(D)_x$

© 2001 г. А. Б. Сазонов, Э. П. Магомедбеков, С. А. Самойлов, А. В. Бочкарев

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

Поступила в редакцию 17.11.2000 г.

Модель неидеального решеточного газа в приближении Брэгга–Вильямса, применявшаяся к изучению сорбционного равновесия и изотопных эффектов в системах металл–водород, обобщена на случай заполнения водородом энергетически неэквивалентных междоузлий в металлической матрице. Экспериментально изучено фазовое и изотопное равновесие в системе H(D)–$LaCo_5$. Показано, что результаты эксперимента удовлетворительно описываются предложенной теорией.

В [1, 2] модель неидеального решеточного газа была применена к рассмотрению водорода, растворенного в решетке металлов и интерметаллических соединений (ИМС). Рассмотрение велось в приближении, что металл (ИМС) имеет лишь один тип междоузлий, которые могут заполняться атомами водорода. Вместе с тем известно, что во многих металлах и ИМС могут заполняться междоузлия различных типов. Поэтому представляется интересным обобщить модель решеточного газа, распространив ее на случай многопозиционного заполнения. Настоящая работа посвящена теоретическому описанию данного явления и экспериментальному исследованию фазового и изотопного равновесия в системе H_2 (газ) – $LaCo_5$, в которой наглядно проявляются эффекты, связанные с многопозиционным заполнением.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Основные соотношения. Рассмотрим систему газообразный водород–металл (ИМС). Пусть в металлической матрице имеется несколько типов неэквивалентных междоузлий, которые могут заполняться атомами водорода. Условия химического равновесия между газовой и твердой фазой имеют вид

$$2\mu_{iH} = \mu_{H_2},$$

где μ_{H_2} – химический потенциал газообразного водорода, μ_{iH} – химический потенциал атома водорода, находящегося в междоузлии i-го типа. Для простоты ограничимся случаем, когда в решетке гидридообразующего металла (ИМС) имеется два типа междоузлий, например тетраэдры и октаэдры.

Конфигурационный интеграл соответствующей идеальной системы имеет вид

$$Q = Q_1Q_2 = \frac{W_1!}{N_1!(W_1 - N_1)!}\frac{W_2!}{N_2!(W_2 - N_2)!},$$

где W_1 и W_2 – число позиций каждого типа, N_1 и N_2 – число атомов водорода в позициях 1 и 2 соответственно. Парциальные заселенности междоузлий по определению равны $n_1 = N_1/W_1$ и $n_2 = N_2/W_2$, общая концентрация водорода в металлической матрице

$$n = \frac{N_1 + N_2}{W_1 + W_2} = \frac{n_1 + n_2(W_2/W_1)}{1 + (W_2/W_1)}. \quad (1)$$

Химический потенциал водорода в междоузлии 1 в приближении Брэгга–Вильямса равен [3]

$$\mu_{1H} = \mu_{1H}^0 + \mu_{1H}^{vib} + kT\ln\frac{n_1}{1-n_1} - 2a_{11}n_1 - \left(1 + \frac{W_2}{W_1}\right)a_{12}n_2 \quad (2)$$

(и аналогично для μ_{2H}), где μ_{1H}^{vib} – составляющая химического потенциала атома водорода, связанная с его колебательным движением; коэффициенты a_{ij} характеризуют взаимодействие атомов водорода в позициях i и j друг с другом, причем $a_{ij} = a_{ji}$. Из условия химического равновесия ($\mu_{1H} = \mu_{2H}$) находим, что

$$\ln\frac{n_2(1-n_1)}{n_1(1-n_2)} = \frac{\Delta\mu_{12H}(n_1, n_2)}{kT}, \quad (3)$$

$$\Delta\mu_{12H} = \Delta U + (\mu_{1H}^{vib} - \mu_{2H}^{vib}) - \left\{2a_{11}n_1 - 2a_{22}n_2 + a_{12}\left[n_2\left(1 + \frac{W_2}{W_1}\right) - n_1\left(1 + \frac{W_1}{W_2}\right)\right]\right\}. \quad (4)$$

Величина $\Delta U = \mu^0_{1H} - \mu^0_{2H}$ представляет собой разность энергий химической связи атома водорода с междоузлиями первого и второго типа и определяется природой металла (ИМС).

Решение системы уравнений (1), (3), (4) дает возможность определить парциальные заселенности междоузлий n_1 и n_2 как функции общей концентрации n, после чего перейти непосредственно к равновесию между газообразным и растворенным водородом. Вводя обозначение $\ln c = \Delta\mu_{12H}(n_1, n_2)/kT$ и решая совместно уравнения (1) и (3), находим парциальные заселенности междоузлий. Аналитическое решение этой системы можно найти только в том случае, если член в фигурных скобках в формуле (4) равен нулю (т.е. энергия атома водорода в любом междоузлии определяется лишь общим количеством водорода, растворенного в исходной матрице – в полном соответствии с приближением Брэгга–Вильямса); это решение имеет вид

$$n_1(n) = \frac{1}{2(c-1)}\left(n + n\frac{W_2}{W_1} - 1 - c\frac{W_2}{W_1}\right) \pm \pm \frac{1}{2(c-1)}(A + B + C)^{1/2}, \quad (5)$$

где

$$A = 1 + 2n(c-1) + n^2(c-1)^2,$$

$$B = \frac{W_2}{W_1}[2n^2(c-1)^2 - 2n(c-1)^2 + 2c],$$

$$C = \left(\frac{W_2}{W_1}\right)^2[n^2(c-1)^2 - 2nc(c-1) + c^2].$$

Верхний знак перед корнем соответствует случаю $0 < c < 1$, нижний $1 < c < +\infty$ ($c = 1$ соответствует случаю эквивалентных междоузлий).

Равновесное давление водорода над твердой фазой может быть получено из условий равенства химических потенциалов газообразного водорода с водородом, находящимся в междоузлии [2]; очевидно, его можно выразить как через $n_1(n)$, так и через $n_2(n)$. В силу соотношения (2) и выражения для химического потенциала газообразного водорода [4] имеем, например,

$$(p_{H2})^{1/2} = K_{1H}\frac{n_1(n)}{1 - n_1(n)} \times \times \exp\left\{-\frac{2a_{11}n_1(n) + (1 + W_2/W_1)a_{12}n_2(n)}{kT}\right\}, \quad (6)$$

где

$$K_{1H} = kT^{5/4}\frac{(2\pi m_{H2}k)^{3/4}}{h^{3/2}}\exp\left\{\frac{2[\mu^0_{1H} + \mu^{vib}_{1H}] - \mu^0_{H2}}{2kT}\right\}.$$

На изотермах сорбции решеточного газа в случае многопозиционного заполнения ($\Delta\mu_{12} > 0$),

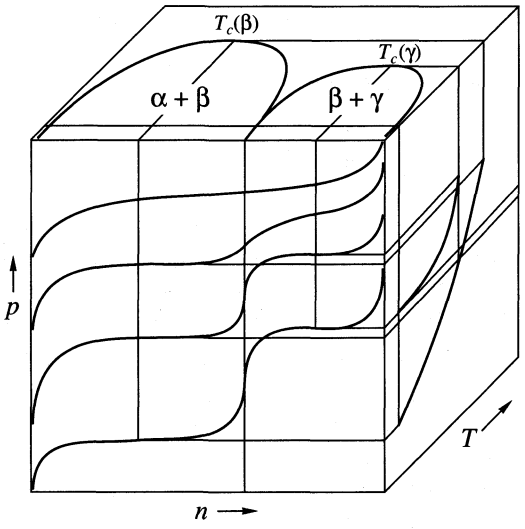


Рис. 1. Трехмерная диаграмма "температура–давление–состав" для гидридной фазы в случае заполнения водородом междоузлий двух различных типов.

как и в случае вакансий одного типа, при достаточно высокой температуре наблюдается один пологий участок (решеточный газ при этом представляет собой однофазную систему, значение c приближается к единице, в результате чего заполняются вакансии обоих видов). При более низкой температуре происходит фазовый переход "решеточный газ – решеточная жидкость 1" и образуется β-фаза.

При еще более низкой температуре вслед за образованием решеточной жидкости 1 при повышении давления происходит "вторая конденсация" – решеточная жидкость образуется и в междоузлиях типа 2 (переход "решеточная жидкость 1 – решеточная жидкость 2"); образующаяся система, как правило, называется γ-фазой. Изотермы в этой области имеют характерный ступенчатый вид. Соответствующая фазовая диаграмма и ход изотерм сорбции водорода схематически представлены на рис. 1. Критические температуры первой и второй конденсации решеточного газа (при условии $\Delta\mu_{12H} \gg a_{12}$) равны соответственно $T_c(\beta) = a_{22}/2k$ и $T_c(\gamma) = a_{11}/2k$. Используя выражения (5) и (6), в пределе малых n получаем соотношение, аналогичное закону Сивертса:

$$(p_{H2})^{1/2} = K^*_H n,$$

в котором приведенная константа Сивертса связана с K_{iH} соотношением

$$K^*_H = \sum_i W_i / \sum_i \frac{W_i}{K_{iH}}, \quad (7)$$

т.е. складываются величины, обратные K_{iH}, с весами, пропорциональными кратности междоузлий.

Влияние многопозиционного заполнения на коэффициент разделения изотопов водорода. Коэффициент разделения изотопов водорода по определению [5] равен

$$\alpha_{H-D} = \left(\frac{n_D}{n_H}\right)_{тв} \Big/ \left(\frac{n_D}{n_H}\right)_{газ}, \quad (8)$$

где n_H, n_D – концентрации протия и дейтерия, соответственно. Коэффициент разделения, измеренный при условии равенства концентраций протия и дейтерия в газовой фазе, будем обозначать как α^0_{H-D}, а коэффициенты, измеренные в пределе малых концентраций дейтерия или протия – α_{HD} и α_{DH}, соответственно. Рассмотрим, как будет изменяться коэффициент разделения при изменении концентрации водорода, растворенного в решетке металла (ИМС). В случае равновесия смеси протия и дейтерия с решеткой металла при ИМС конфигурационный интеграл имеет вид

$$Q_N = \frac{W_1!}{N_{1H}!N_{1D}!(W_1 - N_{1H} - N_{1D})!} \times \times \frac{W_2!}{N_{2H}!N_{2D}!(W_2 - N_{2H} - N_{2D})!}$$

Выражения для химических потенциалов протия в междоузлиях 1 и 2 принимают следующий вид, например, для атомов протия в междоузлиях типа 1

$$\mu_{1H} = \mu^0_{1H} + \mu^{vib}_{1H} + kT\ln\frac{n_{1H}}{1-n_1} - 2a_{11}n_1 - \left(1 + \frac{W_2}{W_1}\right)a_{12}n_2, \quad (9)$$

где $n_1 = n_{1H} + n_{1D}$, соответственно $n_2 = n_{2H} + n_{2D}$. Условия равновесия $\mu_{1H} = \mu_{2H}$ и $\mu_{1D} = \mu_{2D}$ дают следующие соотношения:

$$\ln\frac{n_{2H}(1-n_1)}{n_{1H}(1-n_2)} = \frac{\Delta\mu_{12H}}{kT}, \quad \ln\frac{n_{2D}(1-n_1)}{n_{1D}(1-n_2)} = \frac{\Delta\mu_{12D}}{kT}. \quad (10)$$

Оставшиеся два условия равновесия между газообразным водородом и твердой фазой будут выглядеть как

$$(p_{H2})^{1/2} = K_{1H}\frac{n_{1H}}{1-n_1} \times \exp\left\{-\frac{2a_{11}n_1 + (1 + W_2/W_1)a_{12}n_2}{kT}\right\},$$

$$(p_{D2})^{1/2} = K_{1D}\frac{n_{1D}}{1-n_1} \times \exp\left\{-\frac{2a_{11}n_1 + (1 + W_2/W_1)a_{12}n_2}{2kT}\right\}, \quad (11)$$

откуда при равенстве концентраций протия и дейтерия в газовой фазе $(n_D/n_H)_{газ} = 1$ получаем $K_{1H}n_{1H} = K_{1D}n_{1D}$ и $K_{2H}n_{2H} = K_{2D}n_{2D}$. С учетом полученных выше соотношений для коэффициента разделения α^0_{H-D} имеем

$$\alpha^0_{H-D} = \frac{W_1n_{1D} + W_2n_{2D}}{W_1n_{1H} + W_2n_{2H}} = \frac{\alpha^0_1}{1 + W_2n_{2H}/W_1n_{1H}} + \frac{\alpha^0_2}{1 + W_1n_{1H}/W_2n_{2H}}, \quad (12)$$

где $\alpha^0_1 = K_{1H}/K_{1D}$, $\alpha^0_2 = K_{2H}/K_{2D}$. Из формулы (12) видно, что коэффициент разделения в данном случае зависит от отношения парциальных заселенностей междоузлий 1 и 2 протием n_{1H}/n_{2H}, которое связано с аналогичным соотношением для дейтерия n_{1D}/n_{2D} равенством

$$\frac{n_{1D}/n_{2D}}{n_{1H}/n_{2H}} = \frac{\alpha^0_1}{\alpha^0_2}.$$

Поскольку при изменении давления изменяются парциальные заселенности междоузлий, коэффициент разделения должен вычисляться по формуле (12), при условии, что предварительно решена система уравнений (10), (11) относительно n_{1H}, n_{2H}, n_{1D}, n_{2D}. При этом, если в величинах $\Delta\mu_{12H}$ и $\Delta\mu_{12D}$ разность колебательных составляющих химических потенциалов не является величиной пренебрежимо малой по сравнению с разностью энергий ΔU, в системе имеет место структурный изотопный эффект [6], т.е. отношения парциальных заселенностей междоузлий в гидриде и дейтериде не равны друг другу. Анализ модели показывает, что в отсутствие структурного изотопного эффекта $\alpha^0_1 = \alpha^0_2$. Очевидно и обратное – изменение коэффициента разделения по мере заполнения междоузлий различных типов свидетельствует о наличии структурного изотопного эффекта.

Подробный анализ зависимости коэффициента разделения от степени заполнения междоузлий (давления водорода) в случае многопозиционного заполнения проведен нами в [5, 7]. Распространяя изложенное на случай m неэквивалентных междоузлий, можно показать, что правилу аддитивности [8] подчиняются только предельные величины

$$\alpha_{HD} = \frac{\sum_{i=1}^{m} W_i\alpha_{HD,i}}{\sum_{i=1}^{m} W_i}, \quad \frac{1}{\alpha_{DH}} = \frac{\sum_{i=1}^{m} W_i\alpha_{DH,i}}{\sum_{i=1}^{m} W_i}, \quad (13а, б)$$

в то время как достаточно простые выражения для α^0_{H-D} получаются только в пределе низких и высоких давлений. В последнем случае имеем

$$\alpha^0_{H-D} = \sum_{i=1}^{m} W_i\alpha^0_i(1 + \alpha^0_{i+1}(1 + \alpha^0_{i+2}(1 + \ldots)))/\sum_{i=1}^{m} W_i(1 + \alpha^0_{i+1}(1 + \alpha^0_{i+2}(1 + \ldots)))$$

(в каждом члене сумм, стоящих в числителе и в знаменателе, множитель в скобках содержит все парциальные коэффициенты разделения α^0_j за исключением α^0_i).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки адекватности вышеизложенной модели нами был проведен ряд экспериментов по изучению фазового и изотопного равновесия в системе $LaCo_5$–H (D): волюмометрическим методом были получены изотермы сорбции протия и дейтерия на образце $LaCo_5$; по изотермам сорбции, а также методом однократного уравновешивания, были определены коэффициенты разделения изотопов водорода.

Использованные в работе протий и дейтерий подвергались дополнительной очистке в металлогидридном аккумуляторе ($LaNi_5$), что обеспечивает химическую чистоту водорода не ниже 99.999%. Изотопная чистота дейтерия составляла не менее 99.75 ат. %. Проведенный рентгенофазовый анализ использованного в работе образца $LaCo_5$ показал отсутствие включений других кристаллических фаз, при этом полученные значения параметров гексагональной кристаллической решетки a = 5.108 Å и c = 4.004 Å совпадают с данными других авторов [9].

Для удаления летучих примесей образец ИМС откачивался в реакторе до остаточного давления $\approx 10^{-1}$ Па при 525 K. После этого с целью восстановления поверхности и получения мелкодисперсного $LaCo_5$ проводилась его активация, заключавшаяся в последовательном проведении циклов сорбции водорода при 293 K и его десорбции при 525 K. Процесс активации продолжался до тех пор, пока содержание водорода в ИМС при фиксированном давлении не достигло постоянной величины.

Измерение коэффициента разделения методом однократного уравновешивания проводилось на установке, подробно описанной в [10]. Точность поддержания температуры в ходе экспериментов составляла ±0.5 K. Анализ изотопного состава водорода проводился на атомно-эмиссионном спектрометре ДСФ-8-3 по соответствующим α-линиям серии Бальмера. Погрешность при определении концентрации дейтерия при его содержании в смеси на уровне 5–10 ат. % не превышала 0.2%. Коэффициент разделения изотопов рассчитывался по формуле (8) на основании измеренных равновесных концентраций протия и дейтерия в твердой и газовой фазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединение $LaCo_5$ обладает достаточно высокой емкостью по водороду: оно способно образовывать гидрид состава $LaCo_5H_y$, где $y \approx 4.3$. При этом, как видно из полученных нами результатов (рис. 2), и, как отмечалось ранее [11], изотермы сорбции водорода для этого соединения имеют второе плато. Данный факт позволяет сделать предположение о заполнении двух типов междоузлий в $LaCo_5$.

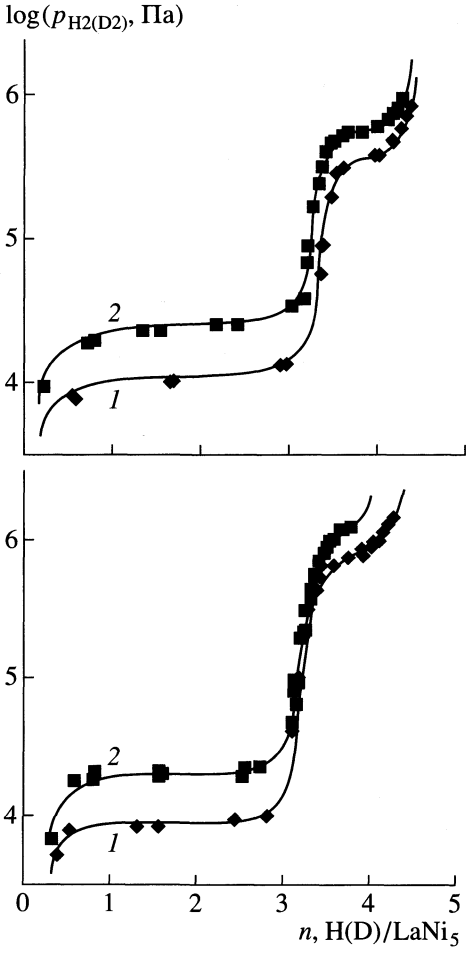


Рис. 2. Изотермы сорбции протия (верхний график) и дейтерия (нижний график) образцом $LaCo_5$ при 294 (*1*), 314 K (*2*).

Таблица 1. Термодинамические характеристики гидрирования и дейтерирования $LaCo_5$

Переход	$-\Delta H$, кДж/моль H_2	$-\Delta S$, Дж/К моль H_2
	Гидрид $LaCo_5$	
α–β	40.4	117
β–γ	25.7	96
	Дейтерид $LaCo_5$	
α–β	44.7	129
β–γ	26.5	105

Обозначим их как междоузлия 1 и междоузлия 2. Согласно [9], данными междоузлиями являются октаэдры La_2Co_4 и тетраэдры La_2Co_2. Существование двух различных гидридных фаз подтверждается также литературными данными структурных исследований [9], из которых можно заключить, что первая гидридная фаза (β-фаза) имеет ромбическую структуру и аналогична гидридам других соединений типа RCo_5. Образующийся при более высоком содержании водорода в твердой фазе второй гидрид (γ-фаза), являясь также ромбическим, отличен от β-фазы; в частности, параметр решетки *c* характеризуется величиной, сравнимой с таковой для чистого гексагонального $LaCo_5$.

По изотермам сорбции изотопов с использованием соотношения

$$\ln p^0_{H2(D2)} = \Delta H/RT - \Delta S/R,$$

где давление $p^0_{H2(D2)}$ измерялось на середине соответствующего плато, были определены термодинамические характеристики гидрирования (дейтерирования) $LaCo_5$ – величины энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) α-β- и β-γ-переходов. Результаты приведены в табл. 1.

Определяя по соответствующим изотермам сорбции протия и дейтерия коэффициенты разделения в области α–β- и β–γ-переходов как

$$\alpha^0_{H-D} = (p^0_{H2}/p^0_{D2})^{1/2}, \qquad (14)$$

мы относили их к междоузлиям первого или второго типа (α^0_1 и α^0_2). Определенные по формуле (14) коэффициенты разделения вместе с коэффициентами разделения α_{HD}, рассчитанными по формуле $\alpha_{HD} = 2\alpha^0_{H-D}/(K_{HD})^{1/2}$ (K_{HD} – константа равновесия реакции $H_2 + D_2 = 2HD$) приведены в табл. 2. В ней же приведены значения коэффициентов разделения, определенные методом однократного уравновешивания (α'_{HD}).

Результаты эксперимента (рис. 3) свидетельствуют о том, что если в β-фазе наблюдается "нормальный" изотопный эффект (тяжелый изотоп концентрируется в твердой фазе), в γ-фазе имеет место "аномальный" изотопный эффект (тяжелый изотоп концентрируется в газовой фазе). Это заставляет предположить, что междоузлия 2, заполняющиеся в γ-фазе, характеризуются значительно более низкой частотой локальных колебаний атома водорода ω_H (2) по сравнению с частотой колебаний ω_H (1) в междоузлиях 1.

Рассчитанная по температурной зависимости определенного с помощью изотерм сорбции коэффициента разделения α_2 в рамках модели трехмерного гармонического осциллятора [8] величина ω_H (2) составляет 110 мэВ. Определение аналогичным способом величины ω_H (1) затруднено в силу низкого давления гидридообразования для β-фазы, поэтому оценка проводилась по данным однократного уравновешивания для β-фазы (рассчитанная при этом частота ω_H (1) оказалась равной 125 мэВ). Полученные значения частот до-

Таблица 2. Коэффициенты разделения в системе водород–$LaCo_5$

T, K	α^0_{H-D}		α_{HD}		α'_{HD}	
	α^0_1	α^0_2	α_1	α_2	α_β	α_γ
273	1.17	0.69		0.77	–	0.95 ± 0.03
292	1.10	0.68		0.75	1.07	0.90 ± 0.03
298	1.08 ± 0.04	0.68 ± 0.02	1.1	0.75	1.06 ± 0.03	0.89
305	1.06	0.67		0.74	1.05	0.89 ± 0.03
314	1.03 ± 0.04	0.67 ± 0.02	1.06	0.74	1.03	0.87
323	1.01	0.67		0.73	1.02 ± 0.03	–
373	0.91 ± 0.03	–	0.98	–	0.97 ± 0.03	–

Примечание. С указанием ошибок приведены экспериментальные результаты, другие данные получены путем аппроксимации с использованием величин энтальпии и энтропии гидридообразования.

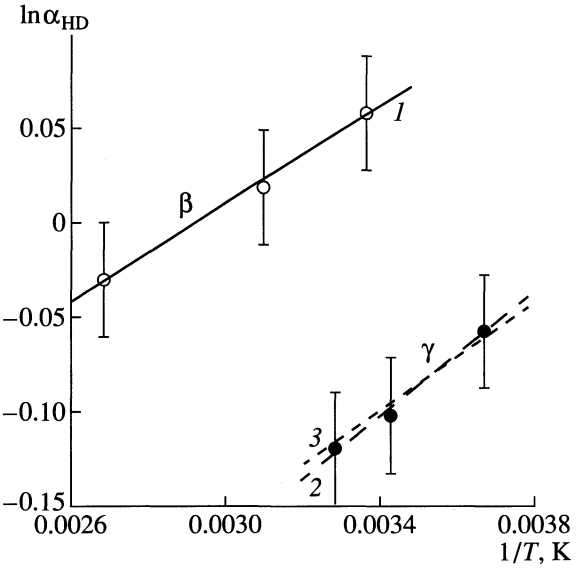


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента разделения α_{HD} для β- и γ-фаз гидрида $LaCo_5$. Точки – экспериментальные данные однократного уравновешивания. *1*, *2* – линейная аппроксимация в координатах $\ln\alpha_{HD} - 1/T$; *3* – расчет по уравнению (13а) с использованием изотерм сорбции.

статочно хорошо согласуются с данными по неупругому рассеянию нейтронов [12].

Полученные данные позволяют оценить степень заполнения междоузлий первого и второго типов в предположении, что в β-фазе происходит заполнение междоузлий только типа 1. Оценка проводилась по формуле (13а), при этом заполнение междоузлий типа 2 в γ-фазе оказалось равным примерно 20% от общего числа заполненных междоузлий, что согласуется с наблюдаемым ходом изотерм сорбции.

Модель неидеального решеточного газа (в приложении к гидридам металлов и ИМС) обобщена на случай многопозиционного заполнения. Показано, что многопозиционное заполнение порождает ряд новых явлений, в частности ярко выраженную зависимость термодинамического изотопного эффекта от состава твердой фазы.

Данная работа поддержана Министерством образования Российской Федерации (грант № 197 конкурса 1997 г. по исследованиям в области фундаментального естествознания).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вике Э., Бродовский Х.* // Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 91–189.
2. *Сазонов А.Б.* Влияние состава и структуры гидридов металлов и интерметаллических соединений на коэффициент разделения изотопов водорода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. 17 с.
3. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. М.: Изд-во МГУ, 1991. 800 с.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. Теоретическая физика. Т. 5. М.: Наука, 1976. 584 с.
5. *Бочкарев А.В., Магомедбеков Э.П., Сазонов А.Б., Самойлов С.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2180.
6. *Магомедбеков Э.П., Бочкарев А.В.* // Там же. 1999. Т. 73. № 11. С. 1927.
7. *Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П.* // Атомная энергия. 1999. Т. 87. В. 1. С. 62.
8. *Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Sicking G.* Interaction of Hydrogen Isotopes with Transition Metals and Intermetallic Compounds. Berlin: Springer-Verlag, 1996. V. 132. 168 p.
9. *Kuijpers F.A., Loopstra B.O.* // J. Phys. Chem. Solids. 1974. V. 35. № 3. P. 301.
10. *Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Шитиков В.В.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2418.
11. *Kuijpers F.A.* // J. Less.-Common Met. 1972. V. 27. P. 27.
12. *Benham M.J., Ross D.K., Lartigue C., Percheron-Guegan A.* // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1986. B. 147. S. 219.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1856–1860

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЭМУЛЬСИЯХ ТИПА "МАСЛО В ВОДЕ" ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ

© 2001 г. А. А. Князев, И. Н. Карпов, О. И. Михалев, М. В. Алфимов

Российская академия наук, Центр фотохимии, Москва

Поступила в редакцию 29.12.2000 г.

Изучена коалесценция эмульсий типа "масло в воде" при их нагреве из быстрозамороженного состояния. Установлено: 1) в случае кристаллизации воды, связанной с молекулами стабилизирующего полимера, степень коалесценции существенно выше, чем в ее отсутствие; 2) степень коалесценции зависит от фазового состояния поверхности капель эмульсии в замороженном состоянии: наличие жидкого слоя на поверхности твердых капель обеспечивает стабильность эмульсии к замораживанию–размораживанию; 3) степень коалесценции зависит от исходного (до замораживания) фазового состояния капель эмульсии. Полученные результаты объяснены протеканием процессов нарушения–восстановления адсорбционного слоя капель эмульсии.

Известно, что замораживание водных систем приводит к вытеснению компонентов водной среды в микрообласти, окруженные кристаллами льда [1, 2]. Как правило, такие микрофазы содержат некоторое количество незакристаллизовавшейся, связанной с водорастворимыми соединениями воды. Так, при быстром замораживании растворов полиоксиэтилена (ПЭО) – основе большого числа неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) – образуются микрофазы, в которых на каждое полимерное звено приходится в среднем 2.5 молекул связанной воды [3]. Микрофазы, имеющие в своем составе связанную воду, образуются в основном при быстром замораживании и являются неравновесными структурами. Нагрев быстрозамороженной системы может приводить к кристаллизации воды в микрофазах. В случае раствора ПЭО кристаллизация связанной воды происходит при ~–40°C [3]. Было показано [4, 5], что при кристаллизации воды в микрофазах быстрозамороженных систем органические вещества, в том числе макромолекулы, могут агрегировать. Перемещения молекул при этом могут составлять ≥50 Å. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавлению воды в областях микрофаз: для молекул ПЭО плавление воды в области локализации молекул полимера начинается при –15°C.

В случае эмульсий типа "масло в воде" в состав микрофаз помимо водорастворимых соединений и связанной с ними воды входят дисперсные частицы. Ясно, что в этом случае кристаллизация воды, связанной с молекулами ПАВ, может приводить к нарушению структуры адсорбционного слоя частиц. Плавление воды в микрофазах, в свою очередь, создает условия для восстановления адсорбционного слоя. Нарушение адсорбционного слоя капель при кристаллизации связанной воды может быть причиной изменения дисперсного состава эмульсии. Понятно, что степень коалесценции в этом случае будет определяться как характером процесса нарушения адсорбционного слоя, так и ходом процесса восстановления адсорбционного слоя при плавлении воды в микрофазах.

Хотя коалесценции и фазовым превращениям в эмульсиях посвящено довольно много работ [6–10], механизм коалесценции эмульсий при замораживании – размораживании практически не изучен. Цель настоящей работы – экспериментальная проверка предположения, связывающего коалесценцию эмульсии при нагреве ее из быстрозамороженного состояния с процессами нарушения адсорбционного слоя при кристаллизации связанной воды и восстановления адсорбционного слоя при плавлении воды в микрофазах. Изучены влияние кристаллизации связанной воды на коалесценцию при нагреве эмульсии из быстрозамороженного состояния и зависимость степени коалесценции от типа и фазового состояния дисперсных частиц эмульсии, а также от скорости размораживания.

Использовались эмульсии предельных углеводородов, стабилизированные неионогенным ПАВ, в состав которого входят ПЭО-фрагменты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали эмульсии (10 об. %) предельных углеводородов (гексана, октана, гексадекана и октадекана – все марки "х.ч."), а также толуола в водной среде. Водная среда – раствор (3 мас. %) проксанола-268 (блок-сополимер полиоксиэтилена и полиоксипропилена, молекулярная масса

~13000, доля оксиэтильных фрагментов 0.85, НПО НИОПиК, Москва). Процесс эмульгации проводили на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1. Эмульсии с двухкомпонентной дисперсной фазой готовили смешением однокомпонентных эмульсий в различных объемных соотношениях. Дисперсный состав эмульсий определялся методом фотон-корреляционной спектроскопии на приборе Coulter 4 (USA). Для проведения низкотемпературных экспериментов эмульсии в количестве 0.25 мл заливали в тонкостенные стеклянные ампулы с внутренним диаметром 2 мм. Замораживание осуществляли погружением ампулы в жидкий азот ("быстрое замораживание", скорость охлаждения ~10 K/с при 0°C). Температура образцов перед замораживанием была равна комнатной (18°C). Быстрый нагрев замороженных образцов осуществляли погружением в горячую воду (температура воды 60°C, скорость нагрева ~100 K/с при 0°C). Медленный нагрев образцов проводили либо на воздухе (скорость нагрева ~10^{-1} K/с), либо в криостате (скорость нагрева ~10^{-2} K/с). При проведении ЭПР-исследований использовали нитроксильный спиновый зонд 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (I). Концентрация зонда в эмульсиях составляла 0.02 М. Первую производную спектра поглощения регистрировали на стандартном спектрометре 3 см-диапазона ЭПР-В (разработка ИХФ РАН). Для калориметрических исследований использовали дифференциальный диатермический калориметр (чувствительность 10^{-5} Дж/с, постоянная времени 50 с, разработка ИХФ РАН).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллизация связанной воды и нарушение целостности адсорбционного слоя

Структура и закономерности фазовых превращений в микрофазах быстрозамороженных растворов полиоксиэтилена были исследованы ранее методом ЭПР и динамической калориметрии [3, 4]. В данной работе полностью аналогичная методика была использована для изучения процессов в микрофазах, образующихся при замораживании эмульсий, стабилизированных неионогенным ПАВ–проксанолом-268, в состав которого входят оксиэтиленовые и оксипропиленовые блоки. О кристаллизации и плавлении микрофаз судили по калориметрическим кривым размораживания и по изменению спектра ЭПР нитросильных спиновых зондов I, которые при замораживании локализуются в микрофазах.

Независимо от типа дисперсной фазы при медленном нагреве быстрозамороженной эмульсии регистрируется свидетельствующий о кристаллизации воды, связанной с полиоксиэтильными фрагментами ПАВ, экзотермический пик с максимумом

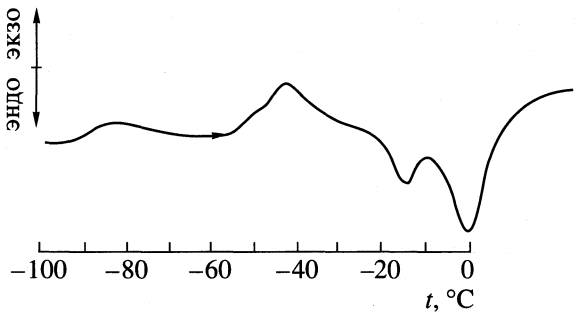


Рис. 1. Калориметрическая кривая нагрева быстрозамороженной эмульсии.

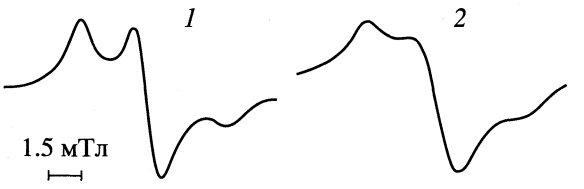


Рис. 2. Спектры зонда I в выстрозамороженной эмульсии при –170°C (*1*) и в быстрозамороженной, а затем нагретой до –40°C эмульсии (*2*).

при –40°C, затем эндопик при –15°, обусловленный плавлением воды в микрофазах (см. рис. 1). Эндопик с максимумом при 5°C отражает плавление чистого кристаллического льда. Информацию о процессах плавления–кристаллизации воды в микрофазах дают также изменения сигнала зондов I. При –55°C появляются изменения сигнала зондов I (см. рис. 2), указывающие на сближение зондов вследствие кристаллизации связанной воды. При –15°C происходит изменение спектра зондов I, свидетельствующее об увеличении вращательной подвижности, связанном с началом плавления воды в микрофазах.

Как и в [3], было изучено влияние соли на процесс кристаллизации воды в микрофазах. Установлено, что как и в случае растворов полиоксиэтилена наличие в дисперсионной среде эмульсии 0.15 М NaCl предотвращает кристаллизацию связанной воды при нагреве эмульсии из быстрозамороженного состояния.

В работе использовались эмульсии предельных углеводородов – гексана, октана, гексадекана и октадекана. В табл. 1 приведены средние размеры капель эмульсии, а также температуры плавления вещества дисперсной фазы.

Степень коалесценции эмульсии после цикла замораживания – размораживания определяли по двум параметрам. Первый параметр – доля углеводорода, выделившегося в отдельную фазу, определяемая по высоте столба углеводорода, всплывшего на поверхность. Второй параметр – отношение среднего диаметра капель эмульсии

Таблица 1. Количество (%) вещества дисперсной фазы, выделяющегося в отдельную фазу при быстром (I) и медленном (II) размораживании эмульсий в отсутствие (I, II) и в присутствии 0.15 M NaCl (I', II') в дисперсионной среде

Вещество	$t_{пл}$, °C	$d_{исх}$, нм	I	II	I'	II'
C_6H_{14}	–95.3	700	0 (1.0)	0 (1.5)	0 (1.0)	0 (1.0)
C_8H_{18}	–56.8	560	0 (1.7)	0 (1.7)	0 (1.1)	0 (1.0)
$C_{16}H_{34}$	18.2	200	~2 (1.0)	15 (1.0)	0 (1.0)	~2 (1.0)
$C_{18}H_{38}$	28.2	220	55 (1.0)	~2 (1.0)	~0.5 (1.0)	17 (1.0)

Примечание. В скобках приведено отношение среднего диаметра капель эмульсии после замораживания – размораживания к исходному диаметру ($d_{исх}$). Капли $C_{18}H_{38}$ исходно находились в жидком состоянии.

после замораживания–размораживания к исходному диаметру (для определения второго параметра использовалась часть образца, находящаяся под столбом всплывшего углеводорода). В табл. 1 представлены указанные параметры после быстрого и медленного размораживания для эмульсий, не содержащих соли NaCl в дисперсионной среде, а также содержащих соль в количестве, при котором не происходит кристаллизации воды в микрофазах. Видно, что предотвращение кристаллизации связанной воды приводит либо к отсутствию коалесценции эмульсии, либо к значительному ее уменьшению. Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что нарушение структуры адсорбционного слоя в результате кристаллизации воды, связанной с молекулами стабилизирующего полимера, является основной причиной коалесценции. Как видно из табл. 1, при быстром размораживании степень коалесценции в целом меньше, чем при медленном. Этот факт, вероятно, связан с тем, что при быстром нагреве кристаллизация воды в гидратной оболочке проксанола не успевает пройти и адсорбционный слой капель сохраняется.

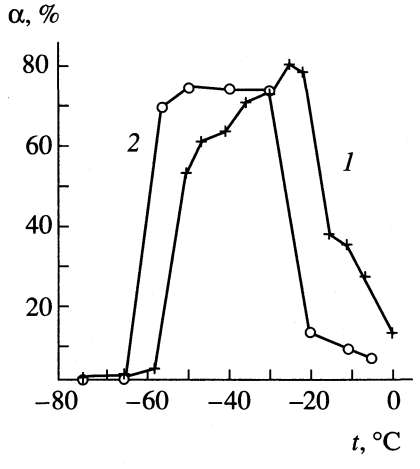


Рис. 3. Зависимости степени коалесценции при размораживании эмульсий в два этапа от температуры смены режима размораживания с медленного на быстрый; *1* – эмульсия гексадекана, *2* – эмульсия с двухкомпонентной дисперсной фазой: капли состоят из гексадекана и гексана в объемном соотношении 15 : 1; α – количество углеводорода, выделившегося в отдельную фазу.

Как уже отмечалось, кристаллизация воды в микрофазах приводит к агрегации спиновых зондов и макромолекул [4, 5]. Их перемещения при этом могут составлять ≥50 Å. Поэтому нарушение адсорбционного слоя капель эмульсии, на наш взгляд, состоит в агрегации молекул проксанола в отдельные субмикрофазы внутри микрофаз, сформированных при замораживании. Для наглядности приведем оценку среднего расстояния между границами соседних частиц в микрофазах. Эмульсии предполагаются монодисперсными, объем микрофаз занят дисперсными частицами, проксанолом и водой в количестве 2.5 молекул на один оксиэтильный фрагмент. При таких предположениях легко получить для расстояния между поверхностями соседних капель $\Delta \sim 0.1r$, где r – радиус капель. При r = 1000–4000 Å получаем $\Delta \sim$ ~ 100–400 Å, т.е. расстояние между поверхностями капель того же порядка, что и размер молекул ПАВ и расстояния, на которые могут перемещаться макромолекулы при кристаллизации воды в микрофазах. Таким образом, согласно приведенной оценке, кристаллизация связанной воды может уменьшить расстояние между каплями вплоть до соприкосновения.

Восстановление адсорбционною слоя в результате плавления воды в микрофазах

Было установлено, что при размораживании эмульсии гексадекана в два этапа – медленно до некоторой температуры t' и быстро после достижения температуры t' степень коалесценции может значительно возрастать по сравнению с коалесценцией не только при быстром (0%), но и при медленном (15%) размораживании, выполняемых в один этап. Как видно из рис. 3 (кривая *1*) значительное возрастание степени коалесценции происходит при $-55°C \lesssim t' \lesssim -5°C$. Указанную зависимость можно объяснить, приняв следующие предположения: 1) плавление воды в областях микрофаз приводит к началу процесса восстановления адсорбционного слоя, 2) на восстановление адсорбционного

Таблица 2. Количество (%) вещества дисперсной фазы, выделяющегося в отдельную фазу при быстром и медленном размораживании эмульсий с двухкомпонентной дисперсной фазой в зависимости от объемного отношения компонентов дисперсной фазы

Размораживание	$C_{18}H_{38}/C_6H_{14}$			$C_{18}H_{38}/C_8H_{18}$		$C_{18}H_{38}/C_6H_5CH_3$	
	20 : 1	50 : 1	100 : 1	20 : 1	100 : 1	20 : 1	100 : 1
Быстрое	0	0	~1	0	4	0	16
Медленное	0	~1	15	0	6	0	45

Примечание. Во всех случаях перед замораживанием октадекан в каплях эмульсии находился в жидком состоянии.

слоя требуется заметное время. Действительно, нижняя граница диапазона сильной коалесценции при двухступенчатом размораживании (–55°C) – это температура начала кристаллизации связанной воды, т.е. нарушения структуры адсорбционного слоя. Верхняя граница (–5°C) – температура, при которой заканчивается плавление воды в микрофазах (см. рис. 2). Если рассматривать последовательность процессов после нарушения адсорбционного слоя кристаллизацией, то получается при медленном нагреве: плавление микрофаз – восстановление адсорбционного слоя – плавление дисперсной фазы и, следовательно, отсутствие слияния капель (ясно, что слиться могут только жидкие капли); при быстром нагреве: плавление микрофаз – плавление дисперсной фазы при еще не восстановившемся адсорбционном слое и, следовательно, слияние капель. Если принять предложенную трактовку результатов, то характерное время восстановления адсорбционного слоя можно оценить снизу: $\tau > (t_1 - t_2)/v$, где v – скорость нагрева, t_1 – температура плавления вещества дисперсной фазы (18.2°C), t_2 – температура конца процесса плавления воды в микрофазах (из калориметрической кривой (рис. 1) $t_2 \approx -5$°C); получаем $\tau > 0.2$ с.

Таким образом, данные по изменению степени дисперсности при различных режимах размораживания позволяют получить представление о процессе восстановления адсорбционного слоя.

Коалесценция эмульсии с двухкомпонентной дисперсной фазой. Было установлено, что эмульсии гексадекана и октадекана можно стабилизировать, смешав их с малым количеством эмульсий гексана, октана, а также толуола (табл. 2). Такое смешение приводит к переконденсации второго компонента на капли гексадекана или октадекана [11]. В результате образуется эмульсия с двухкомпонентной дисперсной фазой. При кристаллизации основного компонента (октадекан или гексадекан) второй компонент локализуется на поверхности [12]. Вещества второго компонента дисперсной фазы имеют низкую температуру плавления (см. табл. 1). Таким образом, при кристаллизации и плавлении микрофаз на поверхности капель эмульсии имеется жидкий слой.

Как показал эксперимент, наличие жидкого слоя не предотвращает коалесценции эмульсии при размораживании в два этапа (рис. 3, кривая *2*). Приведенные на рис. 3 данные свидетельствуют о том, что, во-первых, как и в случае капель с твердой поверхностью, кристаллизация связанной воды приводит к нарушению адсорбционного слоя и, во-вторых, для капель с жидкой поверхностью справедлива приведенная выше оценка времени восстановления адсорбционного слоя $\tau \gtrsim 0.2$ с.

Стабильность эмульсии с двухкомпонентными каплями по отношению к медленному размораживанию, на наш взгляд, объясняется существенно более высокой скоростью восстановления адсорбционного слоя на жидкой поверхности – к моменту начала плавления основной массы воды адсорбционный слой оказывается полностью восстановленным. Заметим, что при соотношении 100 : 1 смешиваемых эмульсий толщина жидкого слоя составляет ~3 Å , т.е. порядка размеров молекул слоя (оценка получена в предположении о монодисперсности эмульсии).

Коалесценция эмульсий с твердыми и жидкими каплями. Из табл. 1 видно, что коалесценция эмульсий гексана и октана происходит иначе, чем эмульсий гексадекана и октадекана. Медленное размораживание эмульсий гексана и октана приводит не к выделению углеводорода в отдельную фазу, как в случае эмульсий гексадекана и октадекана, а к увеличению среднего размера капель. Мы полагаем, что это объясняется различным агрегатным состоянием капель, а также существенно более высокой скоростью восстановления адсорбционного слоя на жидкой поверхности. Коалесценция, по-видимому, происходит следующим образом. Кристаллизация связанной воды приводит к слиянию жидких капель гексана и октадекана в микрофазах. На какой стадии нагрева происходит слияние (сразу после кристаллизации или при последующем плавлении воды в микрофазах) пока не ясно и является предметом дальнейших исследований. Изменения дисперсности после плавления всей дисперсионной среды не происходит, так как адсорбционный слой успевает восстановиться на жидкой поверхности за время нагрева эмульсии от температуры конца процесса

Таблица 3. Количество (%) вещества дисперсной фазы, выделяющегося в отдельную фазу при быстром (I) и медленном (II) размораживании эмульсии октадекана в зависимости от температуры и агрегатного состояния капель перед замораживанием

Состояние	t, °C	I	II
Жидкое	18	55	90
Твердое*	18	14	70
Твердое	5	30	82

* Система получена охлаждением до 5°C и последующим нагревом до 18°C.

плавления воды в микрофазах до температуры плавления чистой кристаллической воды. Кристаллизация связанной воды не может привести к слиянию твердых капель гексадекана и октадекана. Однако, по-видимому, сближение капель при кристаллизации связанной воды приводит к образованию агрегатов капель либо уже в процессе кристаллизации, либо при плавлении воды в микрофазах. Последующее плавление основной массы воды приводит к объединению агрегатов в более крупные агрегаты, так как адсорбционный слой не успевает восстановиться на твердой поверхности.

Зависимость степени коалесценции от исходного агрегатного состояния капель и термической истории эмульсии до замораживания. С использованием эмульсии октадекана был проведен следующий эксперимент. Эмульсию октадекана, приготовленную при 40°C, разделяли по трем ампулам. Одну ампулу оставляли при комнатной температуре (+18°C), другую – при комнатной температуре после предварительного охлаждения до 5°C, третью – охлаждали до 5°C. Таким образом, получали эмульсии с жидкими переохлажденными (эмульсия $C_{18}H_{38}$ (ж) – первая ампула) и с твердыми каплями (эмульсия $C_{18}H_{38}$ (тв.) – вторая и третья ампулы) [13]. Степень коалесценции эмульсии $C_{18}H_{38}$ (ж) после замораживания–размораживания оказалась существенно выше, чем эмульсии $C_{18}H_{38}$ (тв.) – см. табл. 3. В свою очередь, эмульсия $C_{18}H_{38}$ (тв.), охлажденная до 5°C и нагретая до 18°C, оказалась устойчивей, чем просто охлажденная до 5°C. На наш взгляд, причина такой зависимости – нарушение адсорбционного слоя при кристаллизации капель октадекана (нарушение адсорбционного слоя может быть, в частности, следствием изменения морфологии капель при кристаллизации). В этом случае получаем следующую последовательность процессов при замораживании эмульсии с жидкими каплями: кристаллизация капель (приводящая к нарушению адсорбционного слоя) – вытеснение капель в микрофазы. Сближение капель с нарушенным адсорбционным слоем, по-видимому, приводит к агрегации части капель уже на стадии замораживания, следствием чего является высокая степень коалесценции. Если процесс кристаллизации капель провести до замораживания, то адсорбционный слой успевает восстановиться, причем степень восстановления при 18°C оказывается больше, чем при 5°C.

Таким образом, в рамках представлений о нарушении адсорбционного слоя при кристаллизации связанной воды и его восстановлении при плавлении микрофаз (с дополнительными предположениями о зависимости скорости восстановления от фазового состояния поверхности капель эмульсии) удается объяснить всю совокупность полученных экспериментальных фактов. Детальное исследование процессов в адсорбционном слое эмульсии при замораживании – размораживании, которое позволило бы перейти от описания в общих терминах "нарушение" и "восстановление" к описанию на молекулярном уровне является предметом дальнейшей работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каплан А.М., Ковалев О.И., Михалев О.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 664.
2. *Franks F., Water A.* Comprehensive treatise. N.Y.: Plenum Press, 1982. V. 7. P. 484.
3. *Михалев О.И., Каплан А.М., Трофимов В.И., Тальрозе В.Л.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. С. 385.
4. *Ковалев О.И., Михалев О.И., Тальрозе В.Л., Трофимов В.И.* // Там же. 1980. Т. 255. С. 377.
5. *Mikhalev O.I., Yakovleva I.V., Trofimov V.I., Shapiro A.B.* // Cryo-Letters. 1985. V. 6. P. 245.
6. *Goff H.D.* // J. Dairy Sci. 1997. V. 80. P. 2620.
7. *Danov K.D., Ivanov I.B., Gurkov T.D., Borwankar R.P.* // J. Colloid and Interface Sci. 1994. V. 167. P. 8.
8. *Hodate Y., Ueno S., Yano J. et al.* // Colloids and Surfaces A–Physicochemical and Engineering Aspects. 1997. V. 128. P. 217.
9. *McClements D.J., Dungan S.R.* // J. Colloid and Interface Sci. 1997. V. 186. P. 17.
10. *Dickinson E., Kruizenga F.J., Povey M.J.W., Vandermolen M.* // Colloids and Surfaces A–Physicochemical and Engineering Aspects. 1993. V. 81. P. 273.
11. *Михалев О.И., Карпов И.Н., Алфимов М.В.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 1166.
12. *Михалев О.И., Серпински М., Попов В.И., Алфимов М.В.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 776.
13. *Mikhalev O.I., Karpov I.N., Kazarova E.B., Alfimov M.V.* // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 164. P. 96.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1861–1863

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.135:541.64

РЕГУЛИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ В НЕРАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЕ АНИОНИТ АВ-17-2П В ОН-ФОРМЕ–ФЕНИЛАЛАНИН–ТРИПТОФАН

© 2001 г. А. В. Казначеев, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев, О. В. Зникина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 25.10.2000 г.

Проведено определение скорости движения подвижной фазы, при которой в неравновесном режиме для системы анионит АВ-17-2П в ОН-форме–фенилаланин–триптофан наблюдается максимальное разделение пиков аминокислот. Установлен вклад взаимного влияния сорбирующихся ионов в процесс разделения компонентов для кинетически селективной хроматографии. Отмечено, что взаимодействие ионов в фазе сорбента определяется значениями перекрестных коэффициентов, входящих в общее кинетическое уравнение ионного обмена.

Основная задача препаративной хроматографии предполагает отыскание условий, при которых заданная степень очистки целевого продукта (на практике расстояние между пиками или фронтами разделяемых компонентов) достигается при наименьших затратах (расход реагентов и энергоносителей на всех стадиях процесса, включая подготовку исходного материала к сорбции и получение конечной товарной формы) [1]. Традиционный путь хроматографического выделения вещества заключается в создании условий, при которых за время контакта фронта адсорбтива с сорбентом устанавливается сорбционное равновесие [2]. Данное состояние реализуется при достаточно больших временах проведения процесса, при том, что экономическая целесообразность диктует максимальное увеличение скорости протекания подвижной фазы через слой хроматографического носителя в ходе эксперимента [3].

Авторами [4] показано существование области динамических сорбционных режимов, которая определяется неравенством

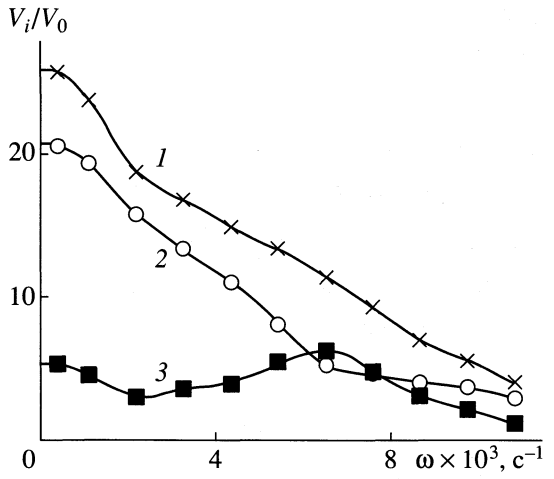
$$\omega \gg [6\Phi^2/(1+\Phi)]\Gamma_i^2 \bar{D}_i d^{-2}, \qquad (1)$$

где $\omega = \nu V_g^{-1}$ – приведенная скорость подачи подвижной фазы; ν – объемная скорость движения мобильной фазы; V_g – геометрический объем колонки; Φ – фазовое отношение колонки; Γ_i – равновесный коэффициент распределения i-го компонента; $\bar{D}_i$ – коэффициент внутренней диффузии; d – диаметр зерна сорбента. В данной области повышение скорости подачи элюента приводит не только к значительному увеличению расстояния между пиками разделяемых компонентов (оптимизации процесса), но даже к изменению порядка выхода веществ из хроматографической колонки (инверсии разделения). Это обстоятельство обусловлено эффектом кинетической селективности сорбции, реализация которого открывает еще один путь к управлению хроматографическими процессами.

В настоящей работе возможности кинетически селективной хроматографии по оптимизации процесса разделения были рассмотрены на примере изотермической сорбции (293 K) смеси фенилаланина (Фен) и триптофана (Тр) в соотношении 1 : 1 на аниоците АВ-17-2П в ОН-форме. Количество аминокислот в смеси составляло 1.82×10^{-3} моль фенилаланина и 0.91×10^{-3} моль триптофана. В качестве элюента использовался 0.1 М раствор NaOH. Сорбция проводилась в динамических условиях на ионите массой 3.0000 ± 0.0002 г при скоростях пропускания элюента 0.4–10 мл/мин. Фракции, собираемые на выходе из колонки, анализировали на содержание аминокислот спектрофотометрически на приборе "Specord-M-40" согласно [5].

В исследуемой системе наблюдается оптимизация процесса разделения при увеличении скорости пропускания элюента (рисунок). Рост скорости подачи подвижной фазы приводит к улучшению разрешения пиков при существенном сокращении времени эксперимента.

В [1–4] кинетическая селективность сорбции изучалась при внутридиффузионном лимитировании кинетики процесса и характеризовалась определенными комбинациями равновесных коэффициентов распределения Γ_i и коэффициентов внутренней диффузии компонентов $\bar{D}_i$. В данных условиях сорбция аминокислот также определяется стадией внутренней диффузии [6]. Однако необходимо отметить, что выбор равновесных коэффициентов распределения в качестве критерия, характеризующего селективное разделение веществ в области неравновесных режимов проведения процесса, не вполне правомерен [7].



Зависимости относительных удерживаемых объемов V_i/V_0 триптофана (*1*), фенилаланина (*2*) и расстояния между пиками (*3*) от приведенной скорости подачи подвижной фазы ω. V_i – выходные объемы компонентов, V_0 – свободный объем колонки.

Кроме того, известно, что сорбция аминокислот протекает не только за счет кулоновских сил, но и за счет специфических взаимодействий между ними и компонентами ионообменной системы, включающих одновременно электростатические, гидрофобные и гидрофильные эффекты [8]. Подобное многообразие взаимодействий носит название стэкинг-эффекта [9] и свидетельствует о значительном взаимном влиянии ионов аминокислот в фазе сорбента [7]. Коэффициенты самодиффузии ионов $\bar{D}_i$ определяют сорбцию индивидуальных компонентов и не могут быть использованы для характеристики взаимного влияния сорбирующихся ионов [6].

Значения разрешения R_S и коэффициентов взаимодействий триптофана, фенилаланина, гидроксил-ионов в системе анионит АВ-17-2П в ОН-форме–фенилаланин–триптофан

$\omega \times 10^3$, c^{-1}	$-b_{13} \times 10^8$, $см^2/с$	$-b_{12} \times 10^8$, $см^2/с$	$-b_{23} \times 10^8$, $см^2/с$	R_S
0.43	12.88	9.86	6.42	0.58
1.09	12.81	9.74	6.35	0.56
2.17	10.06	9.27	5.87	0.43
3.26	9.27	8.04	4.43	0.50
4.34	9.19	7.01	3.65	0.67
5.43	9.08	5.97	2.39	0.92
6.51	9.06	4.55	1.03	1.03
7.60	7.85	3.88	0.98	0.78
8.68	4.33	3.10	0.87	0.50
9.77	2.22	2.98	0.84	0.33
10.85	0.98	1.05	0.73	0.17

Для описания эффекта кинетической селективности, с нашей точки зрения, представляется целесообразным применять аппарат термодинамики неравновесных процессов. Данная теория, будучи наиболее общим методом исследований, позволяет рассматривать неравновесные явления в их взаимосвязи и одновременно описать целый ряд факторов, оказывающих влияние на протекание процессов [10]. В [11] на основе термодинамики неравновесных процессов было получено общее кинетическое уравнение ионного обмена, учитывающее взаимное влияние сорбирующихся ионов на внутридиффузионной и химической стадиях и позволяющее описывать кинетику ионного обмена для различных систем

$$\frac{d(c_k + \bar{c}_k)}{dt} = \frac{4\pi}{d^2}\sum_{i=1}^{n} b_{ki}\left[(c_{0i} - c_i) - c_i z_i \sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} b_{kj} z_k (c_{0j} - c_j) \Big/ \sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} b_{kj} z_j z_k c_j\right], \quad (2)$$

где d – диаметр зерна ионита; b_{ki} – феноменологические коэффициенты; c_i и c_{0i} – текущая и равновесная концентрации i-го иона в фазе сорбента; c_k и $\bar{c}_k$ – концентрация свободного k-го иона в жидкой фазе, заполняющей поры сорбента и концентрация k-го иона, связанного с фиксированной группой анионита; t – время; z_i – зарядное число i-го иона.

Взаимодействие между сорбирующимися ионами определяется значениями перекрестных коэффициентов b_{ij} $(i \neq j)$ уравнения (2). Авторами [7, 11] показано, что взаимное влияние ионов вносит существенный вклад в процесс сорбции аминокислот и эффективность их разделения характеризуется отличием перекрестных коэффициентов b_{12} (взаимодействие ионов аминокислот друг с другом) от коэффициентов b_{13} и b_{23} (взаимодействие ОН-ионов с ионами соответствующих аминокислот). Чем значительнее это различие, тем лучше происходит процесс разделения смеси аминокислот. Последнее подтверждают результаты настоящей работы.

Значения перекрестных коэффициентов, определенные в ходе работы на основе (2) и экспериментальных данных для системы анионит АВ-17-2П в ОН-форме–фенилаланин–триптофан, представлены в таблице. Наибольшая разница между коэффициентами b_{ij} $(i \neq j)$, наблюдаемая при скорости пропускания элюента 6 мл/мин ($\omega = 6.51$ c^{-1}), соответствует лучшему разрешению пиков исследуемых аминокислот $R_S = 1.03$. Сравнивая значения перекрестных коэффициентов можно также сделать ряд заключений о взаимном влиянии ионов в процессе сорбции. Величины коэффициентов $b_{13} > b_{23}$, что объясняется условленно большим взаимодействием ионов $Тр^{2-}$ и OH^- по сравнению

$Фен^-$ и OH^-. При этом наблюдаются более высокие значения выходных объемов для триптофана в отличие от фенилаланина (рисунок).

Усиление взаимодействий в системе сорбент–сорбтив обусловлено усложнением бокового радикала аминокислоты при переходе от фенилаланина к триптофану [6]. Увеличение скорости подачи подвижной фазы приводит к ослаблению взаимного влияния ионов и следовательно к уменьшению абсолютных значений перекрестных коэффициентов. В исследуемой системе наблюдается оптимизация разделения: при увеличении скорости процесса в три раза по сравнению с равновесным режимом проведения эксперимента ($v = 2$ мл/мин) происходит увеличение разрешения пиков R_S в 2.4 раза.

Таким образом, на примере системы анионит АВ-17-2П в ОН-форме–фенилаланин–триптофан показано, что для кинетически селективной хроматографии взаимное влияние сорбирующихся ионов вносит определяющий вклад в процесс разделения компонентов и характеризуется значениями соответствующих перекрестных коэффициентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Писарев О.А., Кручина-Богданов И.В., Глазова Н.В., Быченкова О.В.* // Докл. АН. 1998. Т. 362. № 3. С. 365.
2. *Писарев О.А., Кручина-Богданов И.В.* // Там же. 1998. Т. 362. № 1. С. 65.
3. *Самсонов Г.В., Писарев О.А.* // Там же. 1991. Т. 319. № 2. С. 408.
4. *Писарев О.А., Кручина-Богданов И.В., Глазова Н.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 526.
5. *Казначеев А.В., Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф. и др.* // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 4. С. 375.
6. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.* Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 336 с.
7. *Казначеев А.В., Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф., Зарцын И.Д.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 703.
8. *Казначеев А.В., Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю.* // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 283.
9. *Френкс Ф.* Биохимическая термодинамика. М.: Мир, 1982. С. 90.
10. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
11. *Казначеев А.В., Хохлов В.Ю., Зарцын И.Д., Селеменев В.Ф.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 172.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1864–1866

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.45

ИЗМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНО-ПРИВИТЫХ СЛОЕВ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПАРОВ ВОДЫ КАК ЭЛЮЕНТА

© 2001 г. Ю. Г. Слижов, М. А. Гавриленко

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 16.11.2000 г.

Исследованы хроматографические свойства сорбентов на основе силипора-075, модифицированного поверхностно-привитыми слоями ацетилацетонатов никеля и железа, при использовании водяного пара в качестве газа-носителя. Дана оценка и интерпретация изменения термодинамических характеристик взаимодействия сорбент–сорбат.

Сорбенты на основе силикагелей различных типов с модифицированной поверхностью успешно используются в газовой хроматографии [1–3]. Одним из обычных приемов стало их импрегнирование неорганическими соединениями, выбор которых зависит от конкретной задачи разделения и круга разделяемых соединений, для чего часто используют синтез комплексных соединений непосредственно на поверхности сорбента [4–6]. Отмечено, что хроматографические свойства таких сорбентов при переходе к условиям парофазной хроматографии существенно меняются [7, 8]. Целью настоящей работы является исследование этих изменений и оценка термодинамических параметров разделения на сорбентах, содержащих привитые слои ацетилацетонатов никеля, цинка и железа, в условиях традиционной и парофазной хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проведена на газовом хроматографе "Хром-5" с пламенно-ионизационным детектором, стеклянными колонками длиной 1.2 м и внутренним диаметром 3 мм. Диапазон рабочих температур термостата составлял 120–150°С.

Сорбенты приготовлены на основе силикагеля марки силипор-075 с удельной поверхностью 50–115 $м^2/г$ и средним радиусом пор 30 нм. Ацетилацетонаты металлов были синтезированы на поверхности силикагеля путем нанесения хлорида соответствующего металла [9] и последующего конструирования ацетилацетонатного комплекса [10]. Затем сорбент выдерживали в сушильном шкафу в течение 4 ч при 70°С и после наполнения колонки проводили кондиционирование в течение 10 ч при 160°С в токе гелия. Концентрация привитых комплексов составила 5% по массе. В условиях парофазной хроматографии сорбенты представляют собой силикагель с поверхностным слоем хелата, в координационную сферу которого включены молекулы воды.

В качестве подвижной фазы применяли водяной пар, который поступал через стальной капилляр в хроматографическую колонку из парогенератора с барометрическим контролем расхода пара. Использовали бидистиллированную воду и реактивы марок "х.ч." и "ч.д.а.".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удерживание сорбатов на сорбентах, модифицированных хелатными соединениями, зависят, в основном, от специфических взаимодействий, обусловленных дефицитом электронной плотности на атоме металла и ее локализацией в хелатном кольце [11]. Вследствие частичного блокирования полярными молекулами воды активных центров поверхности и образования внешнесферных комплексов состава $Me(AA)_x(H_2O)_y$, где $x = 2, 3$; $y = 1, 2$ происходит изменение полярности таких сорбентов, что проявляется в увеличении индексов удерживания Ковача (табл. 1).

Среднее изменение индексов удерживания тестовых соединений, характеризующих склонность фазы к определенному типу взаимодействий [12], составляет 116, 96 и 114 единиц для привитых слоев ацетилацетонатов никеля, цинка и железа соответственно. Увеличение средних значений индекса удерживания сорбатов на всех исследованных фазах находится в диапазоне 100–150 единиц, что согласуется с [13]. Тем не менее, наблюдаются индивидуальные различия в изменении полярности исследованных фаз по отношению к некоторым сорбатам. Наиболее равномерно полярность для всех хелатсодержащих стационарных фаз повышается для бутанона-2 и нитрометана. По-видимому, увеличение удерживания этих соединений достигается за счет абсорбции в моди-

Таблица 1. Влияние природы подвижной фазы на индексы удерживания некоторых тестовых соединений при 130°C ($\Delta I_X = I_X^{H_2O} - I_X^{He}$)

Хелат	Бензол	Этанол	Бутанон-2	Пиридин	Нитрометан	Гептен-1
$Ni(AA)_2$	59	114	151	138	117	113
$Zn(AA)_2$	111	57	137	41	92	136
$Fe(AA)_3$	101	144	138	112	142	42

фицированный молекулами воды поверхностный слой сорбента.

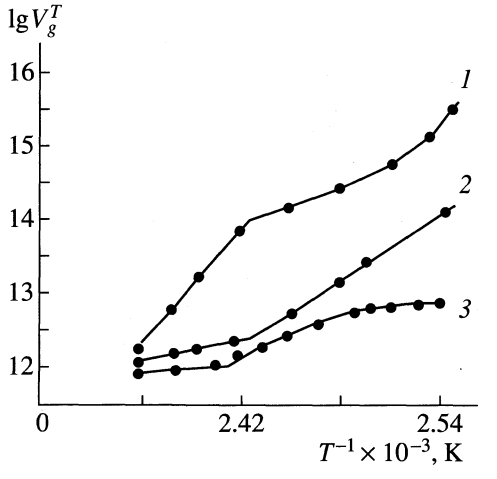
Для бензола и гептана, характеризующих способность стационарной фазы к π-комплексообразованию, отмечены существенные отличия в удерживании при смене элюента. Так для бензола на ацетилацетонате никеля при использовании водяного пара полярность увеличивается в 1.5 раза, а для гептана на ацетилацетонате железа в три раза меньше, чем на других хелатсодержащих фазах, что может быть связано с особенностями геометрического строения поверхности и расположения на ней активных центров. Этанол и пиридин, способные к заместительному комплексообразованию по схеме $Me(AA)_2(H_2O)_2 + 2L \rightleftharpoons Me(AA)_2L_2 + 2H_2O$ меньше удерживаются на слое ацетилацетоната цинка, что связано с его пониженной склонностью к образованию внешнесферных комплексов [14].

Следует отметить, что на поверхности модифицированного сорбента при использовании водяного пара образуется водная пленка, толщина которой уменьшается при повышении температуры хроматографической колонки. Этот слой при толщине свыше 1.5 нм вносит собственный вклад в удерживание сорбатов, особенно склонных к образованию водородных связей [13]. Вследствие этого, при определении термодинамических характеристик удерживания необходимо минимизировать это влияние. С целью определения температуры, при которой влияние адсорбированного слоя воды становится несущественным, построена зависимость логарифма удельного удерживаемого объема бензола, тридекана и этанола от обратной температуры (рисунок).

Для графиков существует область перегиба 138–141°C, после которого угол наклона зависимости меняется, что связано с изменением механизма удерживания [15]. Некоторая кривизна графиков удерживания этанола и бензола до точки перегиба может быть связана с непостоянной толщиной водной пленки и снижением вклада абсорбции в удерживание при повышении температуры. График для тридекана линеен как до точки перегиба, так и после нее, вероятно, вследствие нерастворимости вещества в воде.

Оценку термодинамических величин проводили при температурах свыше 145°C, что исключает влияние водной пленки на поверхности сорбента. Вклад в удерживание абсорбции и адсорбции рассчитывали при различных температурах до и после точки перегиба [16]. Поскольку при температуре ниже 140°C графики обладают кривизной, то для вычислений использовали небольшие участки кривой, на которых поведение функции $\lg V_g = f(1/T)$ можно считать линейным. Линейность фрагментов проверяли по коэффициенту корреляции r, значение которого было не ниже 0.995.

Сравнение рассчитанных мольных величин абсорбции и адсорбции для традиционной и парофазной хроматографии на привитых слоях показало, что вклад растворения сорбата в стационарной фазе менее значителен, по сравнению с адсорбцией, независимо от природы элюента. Однако при температуре около 120°C, когда на поверхности сорбента толщина водной пленки велика, для полярных соединений вклад абсорбции повышается. В условиях парофазной хроматографии при этой температуре на фазе с ацетилацетонатом никеля вклад мольной энергии растворения этанола в удерживание сорбата составляет 37.4%, энергия адсорбции 62.6%; для бутанона-2 эти величины составляют 28.3 и 71.7% соответственно. Рассчи-



Зависимости логарифма удельного удерживаемого объема этанола (*1*), тридекана (*2*) и бензола (*3*) от обратной температуры на колонке с силипором-075, модифицированным 5% ацетилацетоната никеля, в условиях парофазной хроматографии.

Таблица 2. Мольные теплоты растворения и адсорбции некоторых сорбатов (кДж/моль) на модифицированных фазах в условиях традиционной и парофазной хроматографии

Хелат	$Ni(AA)_2$				$Zn(AA)_2$				$Fe(AA)_3$			
	He		H_2O		He		H_2O		He		H_2O	
Тридекан	0.0	8.1	0.1	7.1	0.0	7.3	0.1	7.1	0.0	7.2	0.1	7.2
Бензол	0.4	4.0	0.5	4.1	0.3	5.2	0.4	3.9	0.4	4.2	0.5	3.5
Гептен-1	0.2	4.1	0.3	5.6	0.2	4.5	0.2	5.0	0.3	4.2	0.4	4.5
Этанол	1.1	7.8	3.2	6.1	1.0	11.5	4.2	9.1	1.2	5.7	3.3	6.5
Бутанон-2	0.7	6.7	1.6	5.9	0.5	10.7	2.1	9.5	0.6	5.5	2.0	8.1
Пиридин	1.2	8.4	1.2	9.6	1.8	11.7	1.8	11.6	2.0	6.7	2.3	10.5
Нитрометан	0.6	8.0	0.7	7.6	1.2	11.3	1.2	12.0	1.4	6.5	1.5	10.1

танные значения мольных энергий растворения и адсорбции при температуре выше 145°C приведены в табл. 2.

Растворение сорбатов в привитых слоях при использовании гелия как газа-носителя может быть обусловлено способностью ацетиацетонатов к комплексообразованию и включению молекул полярных соединений в координационную сферу иона металла. Это предположение подтверждается отсутствием данного эффекта для неполярного тридекана и максимальными значениями энергий взаимодействия для этанола и пиридина. Таким образом, для модифицированных сорбентов мольная энергия растворения сорбатов в условиях традиционной хроматографии на адсорбционных слоях совпадает с энергией хемосорбции [15]. Дополнительная абсорбция, проявляющаяся как увеличение энергии растворения в парофазном варианте, связана с влиянием слоя воды на поверхность сорбента.

Сравнение вклада в удерживание хемосорбции при использовании водяного пара и гелия как элюентов показывает, что комплексообразование более выражено в традиционном варианте хроматографии. Это связано с отсутствием экранирующего действия молекул воды при образовании внешнесферных комплексов, а также отсутствием дополнительной адсорбции на границе раздела водного слоя и газовой фазы. Значения величин энергии адсорбции полярных веществ возрастают с повышением температуры, что может быть связано с увеличением доступной площади поверхности сорбента при уменьшении толщины водной пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-33082, р-Сибирь № 98-03-03050, 98-03-03059).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wasiak W., Urbaniak W.* // J. Chromatogr. 1997. V. 757. P. 137.
2. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А., Борболин А.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2029.
3. *Kwuhawar MY., Memon A.A., Bhanger M.I.* // J. Chem. Soc. Pakistan. 1996. V. 18. № 4. P. 276.
4. *Березкина Л.Г., Березкин В.Г., Викторова Е.Н. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 7. С. 1733.
5. *Wasiak W., Rykowska I.* // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 378. P. 101.
6. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
7. *Слижов Ю.Г., Березкин В.Г., Гавриленко М.А.* // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 5. С. 374.
8. *Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А.* // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 6. С. 630.
9. *Артемьев Ю.М., Кузьмин Г.Н.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 11. С. 1825.
10. *Пешкова В.М., Мельчакова Н.В.* β-Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1986. 200 с.
11. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 380 с.
12. *Головня Р.В., Мишарина Т.А.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 1. С. 171.
13. *Вигдергауз М.С., Гарусов А.В., Езрец В.А., Семкин В.И.* Газовая хроматография с неидеальными элюентами. М.: Наука, 1980. 145 с.
14. *Льюис Дж., Уилкинс Р.* Современная химия координационных соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 445 с.
15. *Гиошон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография. Ч. 1. М.: Мир, 1991. 582 с.
16. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. 260 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1867–1871

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 621.359.7:541.183

СЕЛЕКТИВНЫЙ ПЕРЕНОС ИОНОВ В ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

© 2001 г. О. В. Перегончая*, В. В. Котов*, В. Ф. Селеменев**

*Воронежский госагроуниверситет

**Воронежский госуниверситет

Поступила в редакцию 18.10.2000 г.

Исследованы особенности гидратации и селективность анионитовых мембран МА-40, объемно-насыщенных лауриновой кислотой и поверхностно-сорбировавших полистиролсульфонат. Методом инфракрасной спектроскопии исследованы межмолекулярные взаимодействия и состояние воды в мембранах. Измерением краевого угла смачивания выявлена гидрофобизация поверхностного слоя мембран. При разделении двухкомпонентных смесей электролитов электродиализом с исследуемыми мембранами показана их повышенная избирательность к ионам, относительно менее гидратированным в растворе.

Одной из основных функций ионообменных мембран является разделение ионов при электродиализе смесей. Ионообменные мембраны характеризуются природой и количеством фиксированных ионов и противоионов, пространственной структурой полимерных цепей, наличием надмолекулярных образований и т.д. Вследствие того, что мембраны функционируют в жидких, в основном водных средах, взаимодействие растворителя с элементами структуры мембран формирует их гидратационные характеристики. Вода или раствор, сорбированные мембраной, их количество и распределение в трехмерном полимерном каркасе определяют селективность и электрохимические свойства мембран.

Известно [1–3], что гидрофобизация ионообменных мембран способствует переносу через них относительно менее гидратированных ионов и может вызывать обращение селективности в пользу однозарядных ионов в смеси их с двухзарядными [1, 4]. Это свойство гидрофобизированных мембран позволяет решать существующую при электромембранной водоподготовке проблему, заключающуюся в осадкообразовании в секциях концентрирования электродиализаторов вследствие накопления в них двухзарядных ионов. Гидрофобизированные мембраны могут быть получены либо на основе новых полимерных материалов [2], либо модифицированием известных промышленных гетерогенных мембран [5].

Основной особенностью гетерогенных ионообменных мембран является их структурная неоднородность, связанная с наличием в полимерной композиции полярных и неполярных компонентов. В силу неравномерности распределения функциональных групп на матрице ионита элементами структуры гетерогенных мембран являются так называемые гелевые участки, содержащие функциональные группы, и участки, не содержащие таких групп – межгелевые промежутки [6]. Каждый элемент обладает своей степенью гидратации при набухании в воде или равновесном растворе электролита. Согласно существующим представлениям [1], раствор, содержащийся в межгелевых промежутках, соответствует равновесному и поэтому наличие межгеля способствует снижению селективности мембран.

Модифицирование мембран за счет уменьшения доли межгелевых участков является одним из путей повышения селективности мембран. Другим направлением может быть гидрофобизация поверхности мембран, так как одной из важнейших стадий электромембранных процессов является переход ионами границы раздела раствор–мембрана. Известно [7, 8], что гидрофобизация гетерогенных ионообменных мембран может осуществляться путем сорбции ими органических соединений: полиэлектролитов [7] и поверхностно-активных веществ [8]. Результаты проведенных исследований показали изменение электротранспортных характеристик мембран, однако они не содержат сведений о механизме межмолекулярных взаимодействий и о состоянии воды в мембранах.

Целью данной работы было выявление связи гидратационных характеристик ионообменных мембран, гидрофобизированных путем объемной или поверхностной сорбции органических соединений, с их разделительными свойствами. В качестве объекта исследования взяты промышленные ионообменные гетерогенные мембраны МА-40 на основе низкоосновного анионита ЭДЭ-10П и полиэтилена в качестве связующего материала. Гидрофобизация порового пространства проводи-

лась лауриновой кислотой [5], а поверхностное модифицирование – полистиролсульфонатом натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ионообменные мембраны подготавливали к работе по методике, изложенной в [9]. Образцы набухших мембран МА-40 массой по 3 г в хлороформе помещали в раствор лаурата натрия с концентрацией 0.03 моль/дм^3, равной критической концентрации мицеллообразования и выдерживали в течение 4 ч при 313°K. Затем ацидиметрическим титрованием в водно-спиртовой смеси определяли содержание лаурат-ионов в растворе и по их убыли рассчитывали степень насыщения мембран как отношение количества миллимолей, поглощенных одним граммом мембраны, к обменной емкости. Полученные образцы имели степень насыщения 14 ± 2%. Затем мембрану обрабатывали избытком 0.1 М раствора хлороводородной кислоты, в результате чего в фазе мембраны образовывалась свободная жирная кислота.

В качестве модификатора свойств поверхности мембран МА-40 использовался полиэлектролит–полистиролсульфонат натрия (ПССNa) со средней молярной массой 2×10^5 а.е.м. и массой элементарного звена 206 а.е.м. Сорбцию ПССNa проводили выдерживанием образцов мембран в растворе полиэлектролита с концентрацией 2 г/л в течение 24 ч. После сорбции лауриновой кислоты или ПССNa проводили исследование физико-химических свойств мембран.

Оценка свойств поверхности мембран в процессе модификации в течение первых пяти часов сорбции проводилась методом измерения краевого угла смачивания по методике, описанной в [10]. Суть метода состоит в определении краевого угла смачивания поверхности мембраны каплей раствора и расчету работы смачивания по полученным данным. Относительное стандартное отклонение результатов составляло 3.4%. Для проведения ИК-спектроскопических исследований с поверхности модифицированных и исходных мембран делали срезы, которые измельчали до порошкообразного состояния. Образцы высушивали при 333 K и прессовали с бромидом калия в соотношении 1 : 100 [11]. Затем на приборе "Specord 75IR" в интервале 4000–400 см$^{-1}$ снимали частотные зависимости светопропускания.

Электротранспортные характеристики определяли методом электродиализа в семикамерном электродиализном аппарате, секции которого отделялись друг от друга чередующимися мембранами различной полярности [12]. Исследуемая смесь анионов хлор–сульфат или хлор–ацетат заливалась в среднюю секцию обессоливания, которая со стороны катода ограничивалась исследуемой мембраной. Суммарная эквивалентная концентрация растворов изменялась от 0.1 до 1 моль экв/дм^3. Электродиализ проводился в условиях естественной конвекции в гальваностатическом режиме при плотностях тока ниже предельной. Время электродиализа и плотность тока выбирали так, что степень обессоливания раствора составляла 30%. По результатам анализа растворов секций разделенных исследуемой мембраной, рассчитывались коэффициенты разделения противоионов $k_{1/2}$ по формуле

$$k_{1/2} = (c'_1/c'_2)/(c''_1/c''_2),$$

где $c'_{1,2}$ и $c''_{1,2}$ – средние концентрации противоионов, соответственно в секциях концентрирования и обессоливания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс насыщения анионитовых мембран лауриновой кислотой сопровождается изменениями их спектральных характеристик (рис. 1, кривые *1*, *2*). Присутствие кислоты в фазе мембраны подтверждается наличием полос поглощения соответствующих валентным колебаниям карбонильной группы (1690–1680 см$^{-1}$) и деформационным колебаниям группы С–О (1290–1270 см$^{-1}$). Вызывает интерес смещение характеристической полосы колебаний группы С=О в длинноволновую область на 20–30 см$^{-1}$, что соответствует случаю сильной ассоциации молекул [13]. Наличие в мембране твердой фазы жирной кислоты подтверждается также появлением пика поглощения группы С–О в области 840 см$^{-1}$. Необходимо отметить увеличение интенсивности полосы 1400–1360 см$^{-1}$, которое вызвано деформационными колебаниями группы О–Н [13].

Образование в фазе мембраны гидрофобной жирной кислоты влияет на содержание и состояние воды в ее порах. На это указывает общее уменьшение интенсивности полос поглощения в областях 3500–3100 см$^{-1}$, соответствующих колебаниям ассоциатов вода–вода, а также вода–NH-группа [14], на фоне которого выделяется полоса поглощения 3190–3150 см$^{-1}$ появление которой вызвано гидратацией карбоксильной группы лауриновой кислоты [11]. Уменьшение содержания свободной и связанной воды в мембране связано с заполнением приповерхностного межгелевого пространства лауриновой кислотой. Поглощение крупного органического противоиона происходит так, что его гидрофобная часть находится в межгелевом промежутке, а гидрофильная группа притягивается к фиксированному иону в гелевом участке ионита [6]. Последующая обработка мембраны кислотой приводит к образованию агрегатов из молекул жирной кислоты и осаждению их в межгелевых участках

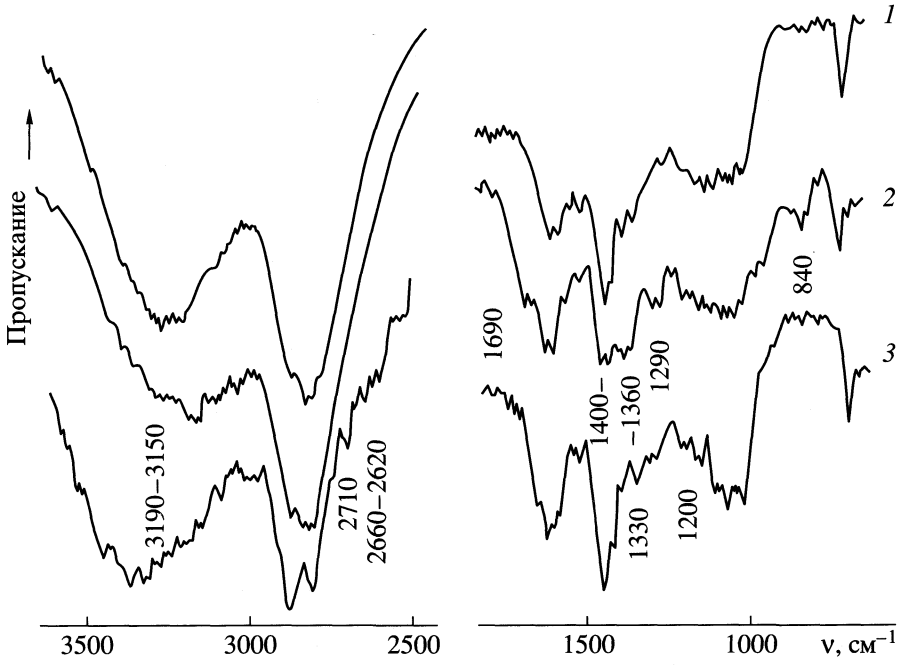


Рис. 1. Инфракрасные спектры мембран МА-40 в хлор-форме (*1*), сорбировавших лауриновую кислоту (*2*), сорбировавших ПССNa (*3*).

[5], что вызывает вытеснение из них раствора и способствует общей гидрофобизации мембраны.

Данные ИК-спектроскопического исследования мембран МА-40, поверхностно-сорбировавших ПССNa, показаны на рис. 1 (кривая *3*). Наличие в спектре пиков поглощения 1150 и 1200 $см^{-1}$, указывает на присутствие солевой формы сульфогруппы [11]. Появление полосы поглощения 1330 $см^{-1}$, соответствующей колебаниям связи S–N, свидетельствует о взаимодействии сульфогрупп модификатора с ионообменными группами мембраны с образованием "квазисульфамидной" связи. На образование прочных ассоциатов сульфогруппы с вторичными и четвертичными атомами азота ионитной матрицы мембраны указывают соответственно полосы поглощения 2710 и 2660–2620 $см^{-1}$ [11].

Некоторое увеличение содержания воды в поверхностном слое мембраны (область 3500–3100 $см^{-1}$) связано с высокой гидратацией сульфогрупп полиэлектролита. Полученные данные указывают на формирование на поверхности мембраны заряда, противоположного по знаку заряду фиксированных ионов. Плотность заряда на полистиролсульфонат-ионе (~5 ммоль/г) выше, чем обменная емкость мембран (1.57 ммоль на 1 г набухшей мембраны), поэтому значительная часть сульфогрупп ориентируется в сторону раствора, повышая гидрофильные свойства мембраны. Однако наличие в строении полиэлектролита гидрофобной ароматической матрицы должно в какой-то степени компенсировать этот эффект.

Полученные данные подтверждают результаты измерений работы смачивания поверхности мембран. Кинетические зависимости работы смачивания показаны на рис. 2. Зависимость имеет осциллирующий характер, а отрицательный угол наклона указывает на увеличивающуюся гидрофобизацию поверхности мембран. В случае сорбции лауриновой кислоты мембрана гидрофобизируется сильнее, чем при сорбции ПССNa, что подтверждает данные ИК-спектроскопии. Особенности строения ПССNa и связанные с ними конформационные изменения объясняют волнообразный характер изменения работы смачивания в процессе поверхностной сорбции.

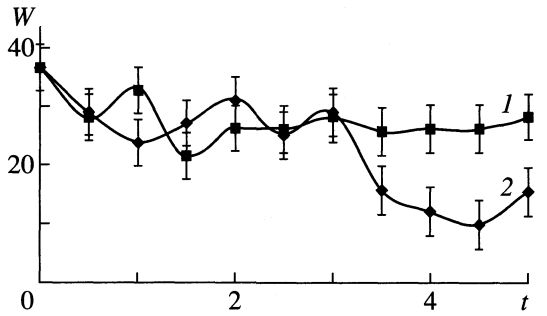


Рис. 2. Зависимость работы смачивания ($W \times \times 10^{-3}$ Дж/м^2) поверхности мембран водой от времени сорбции (t, ч) ПССNa (*1*) и лауриновой кислоты (*2*).

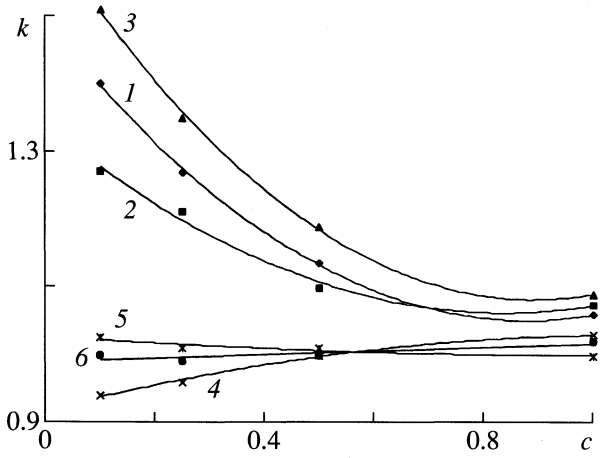


Рис. 3. Зависимость коэффициентов разделения (k) противоионов Cl^-–CH_3COO^- (*1*, *2*, *3*) и Cl^-–SO_4^{2-} (*4*, *5*, *6*) при электродиализе от их суммарной концентрации в растворе (c, моль экв/дм^3); *1*, *4* – мембрана в хлор-форме, *2*, *5* – после сорбции ПССNa, *3*, *6* – после сорбции лауриновой кислоты.

Уменьшение величины работы смачивания в начале процесса, указывающее на гидрофобизацию поверхности, объясняется ионообменным механизмом сорбции и ориентированием полистирольной матрицы в сторону раствора, а последующий ее рост связан с ориентацией избыточных сульфогрупп в раствор. Подобные изменения имеют место в первые 2–2.5 ч от начала сорбции, а затем процесс стабилизируется и по истечении 24 ч значения работы смачивания остаются на уровне 33×10^{-3} Дж/м^2. Сравнение этого показателя с работой смачивания исходной мембраны (36×10^{-3} Дж/м^2), указывает на их малое различие.

Миграция ионов в мембранах и в растворах электролитов происходит совместно с их гидратными оболочками. Следует предположить, что для перехода границы раздела гидрофобизированной мембраны ионам необходимо преодолеть потенциальный барьер, причем ионы, более гидратированные в растворе, этот барьер должны преодолевать с большими энергетическими затратами, чем менее гидратированные, так как прохождение барьера связано с процессом частичной дегидратации [1]. Переход границы раздела раствор–мембрана из более разбавленного раствора требует больших энергетических затрат, чем из более концентрированного. Поэтому в связи с гидрофобизирующим действием сорбата следует ожидать повышенной селективности модифицированной мембраны к менее гидратированным ионам.

На рис. 3 показаны коэффициенты разделения ионов при электродиализе смесей электролитов с исходными и гидрофобизированными мембранами. Полученные результаты в основном подтверждают высказанные выше представления. Коэффициенты разделения хлор–ацетат и хлор–сульфат для мембран, сорбировавших органические вещества, в растворах низких концентраций выше, чем для исходных. Исключение составляют лишь коэффициенты разделения хлор–ацетат мембранами, насыщенными ПССNa (кривая *2*). По-видимому, незначительное изменение гидрофильно-липофильного баланса поверхности, а также наличие сильно гидратированных ионообменных групп полиона приводит к увеличению избирательности к более гидратированному по сравнению с хлор-ионом ацетат-иону (числа гидратации 5 и 11) [15].

Дополнительной причиной повышения разнозарядных ионов (хлор–сульфат) для мембран, сорбировавших ПССNa (кривая *5*) является, как было показано выше, ориентация сульфогрупп полиэлектролита в раствор, что вызывает возникновение на поверхности электростатического барьера, способствующего преимущественной миграции в мембрану однозарядных ионов по сравнению с двухзарядными [16]. Этот фактор должен действовать таким же образом, что и гидрофобизация поверхности, так как однозарядные ионы менее гидратированы в растворе [15]. Повышение суммарной концентрации электролитов в разделяемых смесях приводит к уменьшению разницы коэффициентов разделения для исходных и гидрофобизированных мембран и при концентрации 1 моль экв/дм^3 эффект гидрофобизации практически сглаживается. Это связано с высказанным выше предположением о сближении потенциальных барьеров при переходе ионами границы раздела раствор–мембрана.

Таким образом, полученные данные соответствуют представлениям о селективности ионообменных мембран как конкурентной сольватации ионов. Эти результаты позволяют рассматривать способы гидрофобизации ионообменных мембран органическими веществами как методы модификации с целью увеличения их селективности по отношению к менее гидратированным в растворе ионам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. М.: Мир, 1968. 568 с.
2. *Дьяконова О.В., Котов В.В., Вощев В.С.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1998. Вып. 24. С. 75.
3. *Toshikatsu Sata, Takanori Yamagichi, Koji Matsusaki* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 12875.
4. *Кирш Ю.Э., Семина Н.В., Януль Н.А. и др.* // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 1. С. 11.
5. *Котов В.В., Казакова О.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 73.

6. *Гнусин Н.П., Кононенко Н.А., Никоненко В.В., Березина Н.П.* // Электрохимия. 1986. Т. 12. № 11. С. 1548.
7. *Пономарев М.И., Гребенюк В.Д., Корчун Н.В.* // Химия и технология воды. 1984. Т. 6. № 3. С. 257.
8. *Гребенюк В.Д., Стрижак Н.П., Шрубович В.А. и др.* // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63. № 4. С. 93.
9. *Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С.* Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960. 356 с.
10. *Перегончая О.В., Котов В.В.* Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1999. Вып. 24. С. 73.
11. *Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 207 с.
12. *Шапошник В.А.* Кинетика электродиализа. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 176 с.
13. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопия в органической химии. М., 1971. 264 с.
14. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М., 1973. 174 с.
15. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 596 с.
16. *Никоненко В.В., Заболоцкий В.В., Лебедев К.А.* // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 2. С. 256.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1872–1875

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.69+539.1:541.697

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ АНЕСТЕТИК–БИОМЕМБРАНА: АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТАНИЛИДА

© 2001 г. Г. А. Исаева, А. В. Дмитриев, П. П. Исаев

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова

Поступила в редакцию 15.06.2000 г.

Исследованы межмолекулярные взаимодействия в системах анестетик–биомембрана и анестетик–клеточная жидкость на незначительных расстояниях от поверхности биомембраны. Показано, что в данных системах доминируют поляризационные взаимодействия. Получена эмпирическая зависимость, связывающая минимальное количество молекул местноанестезирующего препарата, необходимых для полной блокировки нервной проводимости, с молекулярной рефракцией молекул анестетиков производных ацетанилида.

К местным анестетикам относятся лекарственные средства, которые в определенных концентрациях блокируют нервную проводимость. Их место действия – электровозбудимая мембрана нервного волокна. Местноанестезирующее действие – многостадийный процесс, определяемый последовательностью лимитирующих стадий: растворение в клеточной жидкости, адсорбция на поверхность биомембраны, связывание с рецепторами ионных каналов, выделение и т.д. Каждая лимитирующая стадия описывается своим физическим законом, в формулировку которого входят физико-химические параметры молекул анестетиков, рецепторов ионных каналов, клеточной жидкости. Установление этих элементарных стадий позволит составить точную картину механизма действия местных анестетиков и определить эффективные пути регуляции.

Авторами [1] показано, что процесс анестезии определяется двумя конкурирующими факторами: взаимодействием молекул анестетиков с молекулами растворителя и взаимодействием молекул анестетиков с поверхностью биомембраны нервного волокна, и функция распределения молекул анестетика в клеточном растворе вблизи поверхности мембраны определяется распределением Больцмана

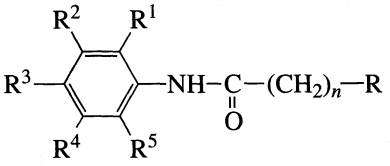
$$N_0/N = \exp(\Delta\varepsilon/RT), \qquad (1)$$

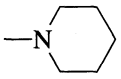
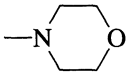
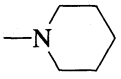
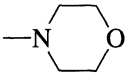
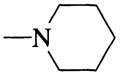
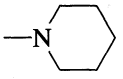
где N_0 – число молекул анестетика, адсорбированных на поверхности биомембраны; N – полное число молекул анестетика в клеточной жидкости; $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ – разность энергий конкурирующих взаимодействий. Разность энергий есть функция двух переменных: расстояния (r_1) от центра масс молекулы анестетика до поверхности мембраны и расстояния (r_2) от центра масс молекулы анестетика до центра масс молекулы клеточной жидкости. Теоретическое исследование межмолекулярных взаимодействий на незначительных расстояниях от поверхности мембраны позволяет ввести приближение, согласно которому мембрана нервного волокна моделируется равномерно заряженной бесконечной плоскостью. Отметим, что предположение о равномерном распределении заряда по поверхности мембраны имеет многочисленные экспериментальные подтверждения [2, 3, 4], и модель бесконечной плоскости физически обоснованна при выполнении условия $r_1 \ll r_m$ ($r_m \cong 10^{-3}$ м – линейные размеры мембраны нервного волокна). Учитывая, что на каждые 60 Å^2 поверхности мембраны в среднем приходится один отрицательный элементарный заряд [5] (каждая молекула липида несет один отрицательный заряд), получим оценку напряженности электростатического поля мембраны $E_m \cong 10^{10}$–10^{11} В/м.

Потенциальная энергия молекулы анестетика в электростатическом поле мембраны определяется следующим выражением [6]:

$$\varepsilon_1 = \boldsymbol{\mu}_a \mathbf{E}_m. \qquad (2)$$

Здесь в самом общем случае $\boldsymbol{\mu}_a = \boldsymbol{\mu}_a^0 + \boldsymbol{\mu}_a^i$ – дипольный момент молекулы анестетика. Индуцированный полем мембраны дипольный момент анестетика определяется выражением $\boldsymbol{\mu}_a^i = \alpha_a \mathbf{E}_m$, в котором α_a – средняя поляризуемость молекулы анестетика. Учитывая, что $\alpha_a \cong 10^{-4}$ м^3 и $E_m \cong 10^{10}$–10^{11} В/м получим выражение, количественно связывающее собственный и индуцированный дипольные моменты молекулы анестетика $\boldsymbol{\mu}_a^i \cong (10^2$–$10^3)\boldsymbol{\mu}_a^0$. Исходя из этого, можно пренебречь собственным дипольным моментом анестетика по

Таблица 1. Структура производных ацетанилида 

№	R	*n*	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
1	$N(CH_3)_2$	1	H	CH_3	H	CH_3	H
2	$N(C_2H_5)_2$	1	H	CH_3	H	CH_3	H
3	$N(CH_3)_2$	1	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
4	$N(C_2H_5)_2$	1	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
5	$N(CH_3)_2$	1	H	H	CH_3	H	CH_3
6	$N(C_2H_5)_2$	1	H	H	CH_3	H	CH_3
7	$N(CH_3)_2$	1	CH_3	H	CH_3	CH_3	H
8	$N(C_2H_5)_2$	1	CH_3	H	H	H	CH_3
9	$N(C_2H_5)_2$	1	H	H	CH_3CO	H	H
10		4	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
11		4	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
12		6	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
13		6	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
14	$N(C_2H_5)_2$	4	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
15	$N(C_2H_5)_2$	6	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
16	$N(C_2H_5)_2$	8	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
17	$N(C_2H_5)_2$	10	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
18		8	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
19		10	CH_3	H	CH_3	H	CH_3

сравнению с индуцированным $\boldsymbol{\mu}_a \cong \boldsymbol{\mu}_a^i$. С учетом введенного приближения уравнение (2) примет следующий вид:

$$\varepsilon_1 = \alpha_a E_m^2. \qquad (3)$$

Энергия электростатического взаимодействия (в дипольном приближении) молекулы анестетика с молекулой клеточной жидкости в общем случае определяется следующим выражением [7]:

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{r_2^3}\left(\boldsymbol{\mu}_a\boldsymbol{\mu}_s - \frac{3}{r_2^2}(\boldsymbol{\mu}_a\mathbf{r}_2)(\boldsymbol{\mu}_s\mathbf{r}_2)\right), \qquad (4)$$

в котором $\boldsymbol{\mu}_s$ – дипольный момент молекулы клеточной жидкости. Находя среднее для канонического распределения по всем возможным ориентациям взаимодействующих молекул, с учетом введенного приближения для дипольного момента анестетика ($\boldsymbol{\mu}_a \cong \boldsymbol{\mu}_a^i$), получим выражение, определяющее среднюю энергию электростатического взаимодействия молекулы анестетика с молекулой клеточной жидкости

$$\varepsilon_2 = \frac{2}{3}\frac{1}{kT}\frac{\alpha_a^2\mu_s^2E_m^2}{r_2^6}. \qquad (5)$$

Таблица 2. Молекулярные рефракции молекул структурных фрагментов

Молекула	MR, см^3		D
	опыт	расчет	
Ацетальдегид	11.520	12.302	–0.782
Ацетамид	15.210	14.917	0.293
Ацетофенон	36.510	35.762	0.748
Анилин	30.560	29.723	0.837
1,2,4-Триметилбензол	40.690	41.829	–1.139
1,3,5-Триметилбензол	40.820	41.829	–1.009
3,5-Диметиланилин	40.260	40.822	–0.562
2,4-Диметиланилин	40.120	40.822	–0.702
Бензиламин	34.450	33.767	0.682
Бутаналь	20.650	21.097	–0.447
Бутирамид	24.320	23.702	0.617
Диэтиламин	24.300	24.455	–0.155
Диэтилметиламин	29.250	29.196	0.053
Формамид	10.620	10.674	–0.054
Гептаналь	33.400	34.068	–0.668
Гептан	34.560	33.833	0.726
Гексаналь	30.090	29.741	0.348
Гексан	29.880	29.506	0.373
м-Ксилол	35.960	36.279	–0.319
N-Бутилпиперидин	45.750	44.547	1.203
Пентан	25.270	25.179	0.090
Толуол	31.100	30.729	0.370
Триэтиламин	33.790	33.711	0.078
Триметиламин	19.590	20.166	–0.576

Подставляя величину $\Delta\varepsilon$, с учетом зависимостей (3) и (5), в формулу (1) и логарифмируя полученное соотношение, получим

$$\ln N = A\alpha_a^2 - B\alpha_a + C. \quad (6)$$

Здесь A, B и C – постоянные величины: $A = \frac{2}{3}\frac{1}{kRT^2}\frac{\mu_s^2 E_m^2}{r_2^6}$, $B = \frac{E_m^2}{RT}$ и $C = \ln N_0$. Так как число блокируемых ионных каналов постоянно для любого анестетика, то N_0 есть минимальная концентрация блокируемых каналов на поверхности биомембраны. Уравнение (6), в котором $\ln N$ и α_a – переменные для различных молекул анестетика величины, определяет полное число молекул анестетика в клеточной жидкости на незначительных расстояниях ($r_1 \ll r_m$) от поверхности мембраны нервного волокна.

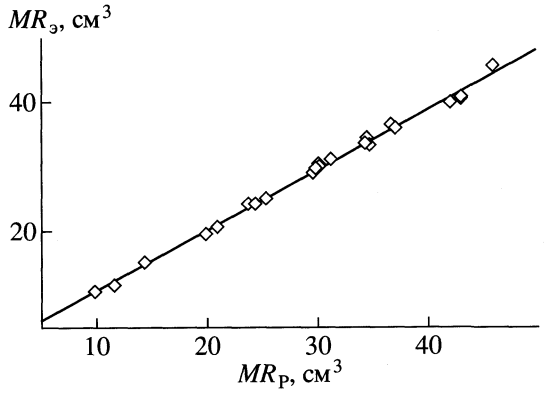
Экспериментальное подтверждение теоретической зависимости (6) требует знания поляризуемостей и полного числа молекул анестетика в клеточной жидкости исследуемых соединений ряда ацетанилида (табл. 1). Полное число молекул анестетика в клеточной жидкости, по аналогии с работой [1], отождествлялось с минимальной блокирующей концентрацией при проводниковой анестезии (*MBC* – минимальное количество местноанестезирующего препарата, необходимое для полной блокировки нервной проводимости). Данная величина определялась методом Бюльбринга–Вайда [8] и Скоу [9] в модификации А.С. Кучерука [10]. Вместо поляризуемостей молекул анестетиков использовались пропорциональные им величины – молекулярные рефракции *MR*. Вычисление *MR* проводилось эмпирическим аддитивным методом [11]. Результаты эксперимента и расчета приведены в табл. 2. Анализом молекул местных анестетиков по определяющим структурным фрагментам, для которых рассчитаны молекулярные рефракции и сопоставлены (методами регрессионного анализа) с экспериментальными данными, исследовалась прогностическая способность применяемого эмпирического аддитивного метода. В результате разбиения исследуемого класса молекул анестетиков на молекулы определяющих структурных фрагментов получено 24 модельных соединения. Сопоставлением эмпирических ($MR_э$) и теоретических ($MR_р$) данных получено статистически значимое корреляционное уравнение (рисунок)

$$MR_э = 0.940(\pm 0013)MR_р + 1.409(\pm 0.434). \quad (7)$$

Основные критерии качества уравнения регрессии [12]: коэффициент корреляции (R), коэффициент детерминации (R^2), скорректированный коэффициент детерминации (R_a^2), критерий Фишера (F) равны: $R = 0.997$, $R^2 = 0.995$, $R_a^2 = 0.995$, $F = 4767.516$. Оценка адекватности предложенной модели экспериментальным данным проводилась исходя из значения коэффициента сериальной корреляции ($\rho_s = 0.018$). Экспериментальные молекулярные рефракции определялись по формуле Лоренца–Лорентца

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}\frac{M}{d}.$$

Показатель преломления n, плотность d и молекулярная масса M взяты из работы [13]. Расчетные и экспериментальные молекулярные рефракции, отклонения значений зависимой переменной, предсказанной уравнением (7), от наблюдаемых значений ($D = MR_э - MR_р$) представлены в табл. 2. Статистическая значимость корреляционного уравнения (7) позволяет утверждать, что применяемый аддитивный метод может быть использован для предсказания средних поляризуемостей молекул производных ацетанилида.



Корреляция экспериментальных и расчетных значений молекулярных рефракций молекул структурных фрагментов.

В результате обработки данных для исследуемых молекул местных анестетиков методами регрессионного анализа получена следующая статистически значимая корреляционная зависимость:

$$\ln(MBC) = 0.003(\pm 0.001)MR^2 - 0.160(\pm 0.106)MR + 10.869(\pm 7.310), \quad (8)$$

$R = 0.810$, $R^2 = 0.656$, $R_a^2 = 0.613$, $F = 15.301$, $\rho_s = -0.236$.

Таблица 3. Минимальная блокирующая концентрация и молекулярная рефракция производных ацетанилида 1–19 (см. табл. 1)

№	ln(*MBC*), [ммоль/л]		*D*	*MR*, см^3
	опыт	расчет		
1	3.493	3.333	0.160	64.330
2	3.250	2.693	0.557	73.930
3	3.152	2.925	0.227	70.230
4	1.252	2.361	–1.109	79.830
5	3.025	3.333	–0.308	64.330
6	2.406	2.693	–0.287	73.930
7	3.660	2.925	0.735	70.230
8	1.609	2.693	–1.084	73.930
9	3.335	2.725	0.610	73.390
10	1.774	1.719	0.055	95.260
11	1.774	1.814	–0.040	92.390
12	1.916	1.491	0.425	104.460
13	1.916	1.549	0.367	101.590
14	1.808	1.795	0.013	92.940
15	1.609	1.537	0.072	102.140
16	1.648	1.395	0.253	111.340
17	0.875	1.368	–0.493	120.530
18	0.916	1.377	–0.461	113.660
19	1.686	1.380	0.306	122.860

Отклонения значений зависимой переменной, предсказанной корреляционным уравнением (8), от экспериментальных значений отклика ($D = \ln(MBC)_э - \ln(MBC)_р$) приведены в табл. 3.

Эмпирическая зависимость (8) согласуется с полученным исходя из предложенной модели теоретическим уравнением (6), описывающим одну из множества лимитирующих стадий результирующего местноанестезирующего действия. Данная зависимость может быть использована для оценки биологической активности местных анестетиков по молекулярным характеристикам. Полученная нами оценка минимальной концентрации блокируемых ионных каналов на поверхности мембраны (свободный член зависимости (7)), в пределах доверительного интервала, согласуется с данными работы [14], в которой $N_0 \approx (6.5–10) \times 10^4$.

Исследование поддерживается грантом КЦФЕ (код ГРНТИ 34.17.15. – Биофизика, шифр 97-0-10, 0-167).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Исаева Г.А., Исаев П.П.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 999.
2. *Hartsel S.C., Cafiso D.S.* // Biochemistry. 1986. V. 25. P. 8214.
3. *Winiski A.P., McLaughlin A.C., McDaniel R.V. et al.* // Biochem. 1986. V. 25. P. 8206.
4. *Barber J.* // Biochim. Biophys. Acta. 1980. V. 594. P. 253.
5. *McLaughlin S.* // Current Topics in Membranes and Transport. 1977. V. 9. P. 71.
6. *Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А.* Прикладная квантовая химия. Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций. М.: Химия, 1979. С. 81.
7. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 930 с.
8. *Bulbring E., Wajda J.* // J. Pharmacol. Exp. Ther. 1945. V. 85. P. 75.
9. *Skou J.S.* // J. Pharm. Pharmacol. 1961. V. 13. P. 204.
10. *Кучерук А.С.* // Бюлл. эксп. биологии и медицины. 1961. Т. 89. С. 118.
11. *Crippen G.M.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1987. V. 27. P. 21.
12. *Химмельблау Д.* Анализ процессов статистическими методами / Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 957 с.
13. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
14. *Conti F., Hille B., Neumcke B. et al.* // J. Physiol. (L.). 1976. V. 265. P. 699.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1876–1879

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 547.81

МЕХАНОХРОМИЗМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ СПИРОПИРАНА

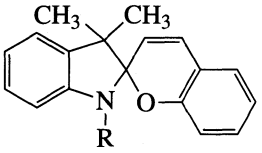
© 2001 г. Д. С. Типикин

Российская академии наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области

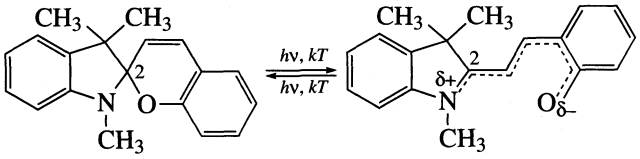
Поступила в редакцию 25.10.2000 г.

На примере известного в органической химии соединения из класса спиропиранов обнаружено явление механохромизма – изменения цвета органического соединения под действием механической энергии.

Спиропираны – широкий класс органических соединений с общей формулой [1]:



Эти вещества обладают рядом важных свойств, связанных с изменением цвета органического соединения: фото- и термохромными свойствами. Явление фотохромизма заключается в том, что под действием света определенной длины волны происходит изменение цвета органического соединения [1–3]. Суммарный процесс фотохромных превращений спиропиранов индолинового ряда может быть описан следующей схемой [3]:



(A) (B)

В исходной форме (A) спиропирана индолиновый и бензопирановый фрагменты молекулы связаны между собой спироуглеродом C(2), имеющим тетраэдрическую sp^3-гибридизацию атомных орбиталей, поэтому указанные фрагменты ортогональны друг другу. Окрашенное состояние спиропирана B реализуется при гетеролитическом разрыве связи C(2)–O и при изменении гибридизации спироуглерода до sp^2-типа. При этом образуются компланарные молекулы с обобществленными π-электронами индолиновой и бензопирановой частей, дающие интенсивную полосу поглощения в видимой области спектра [3].

Кроме того, при плавлении наблюдается одно из термохромных явлений – скачкообразное по достижении температуры плавления изменение цвета органического вещества [2]. Спиропираны имеют некоторые особенности их поведения [2] в растворителях (сольватохромные явления). Так, в зависимости от полярности растворителя равновесие между открытой и закрытой формами спиропирана может измениться в ту или иную сторону. Например, в полярных растворителях равновесие смещается в сторону окрашенной формы [2], причем твердо установлено, что это переход A ⟷ B и по изменению цвета можно судить о относительном количестве молекул в состояниях A и B.

Очень важно отметить, что и при нагреве, и при растворении в различных растворителях, и при фотохимической реакции реализуется все время один и тот же обратимый процесс: A ⟷ B. Кроме того, пики поглощения различных форм спиропиранов расположены в различных областях спектра. Так, на рис. 1 спектр *5* соответствует форме A спиропирана с широкой полосой поглощения (λ_{max} ~ 700 нм), а спектр *1* соответствует наложению форм A и B, но, тем не менее, присутствие формы B (с λ_{max} ~ 500 нм) отчетливо видно.

Тот факт, что при различных воздействиях, не связанных с применением сильнодействующих химических реагентов и (или) высоких температур химическое превращение спиропиранов сводится к переходу A ⟷ B, дает возможность использовать спиропираны в качестве тестовых объектов при исследовании свойств среды и механизмов ее влияния на внутримолекулярные процессы, не только фотохимические, но и фотофизические [1], и просто механические.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спиропираны являются очень интересным объектом для проведения и фотохимических, и механохимических исследований, поскольку изменение электронного состояния молекулы под действием света ведет к разрыву слабой связи. Наличие слабой связи предполагает возможность осуществления того же процесса (изменения электронного состояния молекулы) под действием ме-

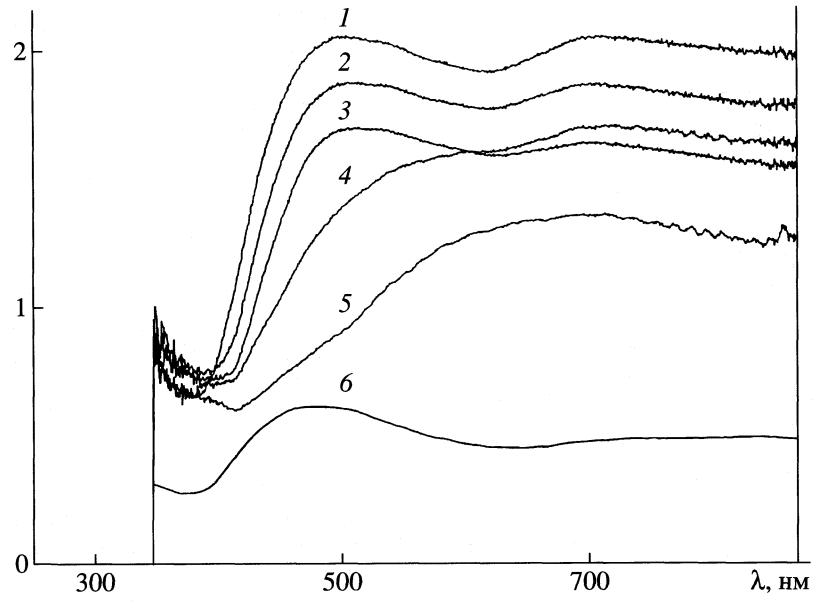


Рис. 1. Спектры отражения (усл. ед.) образца спиропирана после механообработки: *1* – непосредственно после растирания, *2* и *3* – соответственно после 3.5 ч и 5 сут. пребывания на воздухе при ~20°C, *4* – через 4 недели, *5* – через 2 месяца; *6* – разность *1* и *5* и примерно соответствует спектру чистой формы B (показана не в масштабе).

ханической энергии, приводящим в данном случае к созданию дефектов.

Действительно, под действием механической энергии в виде растирания в ступке наблюдается изменение окраски от светло-желтой к интенсивно-зеленой. Эта окраска затем релаксирует обратно в течении примерно двух месяцев. На рис. 1 приведены спектры отражения в видимом диапазоне образца спиропирана, который растирался на плоской стеклянной пластинке, специально сделанной для проведения эксперимента, с помощью пестика. Спектры снимались с помощью спектрофотометра РС-1000, позволяющего регистрировать спектры отражения образцов. Хорошо видна релаксация цвета обратно к исходному (исходный спектр практически совпадает с кривой *5* и не показан, чтобы не загромождать рисунок). Изменение окраски является обратимым и не связано с окислением или иными химическими реакциями на воздухе [1–3]. Точно такое же изменение спектра (появление дополнительной полосы) соответствует фотохромному и термохромному переходу в спиропиране (спектр *6*, который соответствует синей окраске вещества), а зеленый цвет, получающийся при механохимическом воздействии, соответствует наложению светло-желтого и синего цветов, и характеризует то состояние спиропирана, когда только часть молекул перешла из состояния A в состояние B.

Процент молекул, перешедших в состояние B, лежит в диапазоне 5–30% в зависимости от интенсивности растирания, поэтому изменение окраски при механохимическом воздействии не столь интенсивно, как при плавлении. Предположительно процесс перехода идет для молекул, находящихся вблизи дефектов определенного типа, например, дислокаций (судя по времени жизни). Проверялось поведение спиропирана в растворителях различных типов: в ацетонитриле спиропиран имеет зеленый цвет, а в неполярном растворителе – гептане цвет остался светло-желтым.

Это означает, что при растирании спиропирана его молекулы, оказываясь в матрице самого спиропирана, ведут себя так, как если бы они оказались в матрице, состоящей из молекул полярного растворителя. Поскольку не все молекулы спиропирана при воздействии механической энергии перешли в состояние B, это означает, что окружение молекулы, соответствующее новому состоянию, наблюдается лишь вблизи дефектов определенного типа. Таким образом, наиболее вероятным объяснением явления механохромизма, является, по-видимому, следующее [4]: вблизи дефектов определенного типа окружение молекулы оказывается таким, что более стабильной является форма B; происходит разрыв связи и перенос электрона, при этом энергия молекулы снижается до более соответствующей новому состоянию.

Следует обратить внимание на неравновесный характер этого состояния молекулы – с течением времени происходит обратная релаксация молекулы к исходному состоянию (рис. 1). При плавлении же обратный процесс происходит равновесным образом – при застывании расплава в результате равновесной кристаллизации цвет системы меняется обратно на светло-желтый сразу же по-

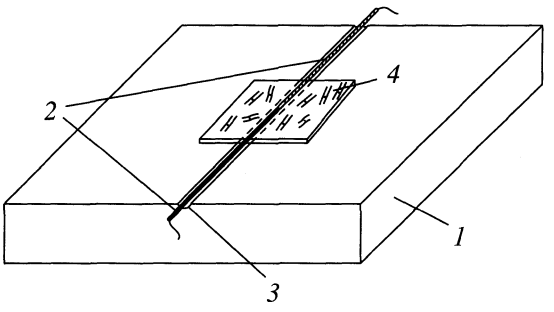


Рис. 2. Схема установки для измерения изменения температуры при растирании: *1* – стеклянная пластина, *2* – медь-вольфрамовая термопара, *3* – углубление в стеклянной пластине, предназначенное для предотвращения механического повреждения термопары при растирании, *4* – слой растираемого вещества.

сле кристаллизации расплава (в течении 1–2 с). При температуре ниже температуры плавления спиропирана его кристаллическая форма имеет тот же цвет (и соответственно, спектр, т.к. только два состояния спиропирана возможны), что и форма А при ~20°С.

Следовательно, механохимия по крайней мере ведет к стабилизации неравновесного, соответствующего более высокой температуре состояния молекулы спиропирана за счет матрицы органического вещества при низкой температуре. Это утверждение является верным даже для случая появления локально высоких температур при механообработке. На самом деле, как было проверено в ходе специального эксперимента, при механообработке температура непосредственно под слоем обрабатываемого соединения не повышалась до значений на 6 К больше комнатной температуры (~20°С).

Для исследования изменения температуры в ходе растирания спиропирана была сконструирована специальная установка, показанная на рис. 2. Была взята стеклянная пластинка размерами $6.7 \times 5.3 \times 0.6$ см, в которой с помощью чернобора была прорезана канавка шириной 0.5 мм и глубиной 0.25 мм. В эту канавку была утоплена термопара медь–вольфрам так, чтобы место спая находилось примерно на середине пластинки (рис. 2). Предназначение канавки состояло в том, чтобы препятствовать "сдиранию" приклеенной термопары в ходе растирания порошка, помещенного непосредственно над термопарой. Если термопара приклеивалась в ямке, то при последующем растирании вещества она не "сдиралась" пестиком.

Вещество *4* (в данном случае спиропиран) было помещено тонким слоем над спаем термопары, так, что толщина слоя при растирании не превышала 0.5 мм. При растирании спиропирана наблюдавшееся изменение температуры, измеренное с помощью специально проградуированной термопары, не превышало 6 К (даже при самом интенсивном растирании). Учитывая, что температура плавления выбранного спиропирана составляет 170°С, это повышение температуры не может вести к глобальному плавлению образца.

Проведенные измерения возрастания температуры согласуются с данными [5]. Непосредственные измерения температуры, проведенные при воздействии высокого давления в сочетании со сдвиговой деформацией на органические вещества, показывают, что общий разогрев вещества при деформации на аппаратуре типа наковален Бриджмена незначителен и не может быть ответственен за высокую скорость химических превращений [5].

Необходимо особо рассмотреть роль локального повышения температуры в месте контакта микрокристаллов. Существуют такие места контактов микрокристаллов, в которых температура может повышаться до температуры плавления. Но даже если и имеет место локальное плавление, то его объем, как показывают оценки по теплоемкости с учетом известного среднего повышения температуры, по отношению к объему всего образца составит: $V_{пл}/V_0 \sim 6 \times 10^{-5}$. Если и будет наблюдаться термохромное изменение цвета спиропирана, то доля молекул с измененной окраской будет составлять величину 6×10^{-5}, что невозможно зарегистрировать оптическими методами. Регистрируемое же изменение окраски соответствует по меньшей мере 5%-ному переходу молекул спиропирана в поверхностном слое вещества из формы А в форму В.

При снижении температуры проведения эксперимента до температуры жидкого азота эффект механохромизма только усиливается (поверхностный слой вещества приобретает голубую окраску), что связано, по-видимому, с увеличением жесткости матрицы. Интересно отметить, что, хотя изменение окраски при эксперименте ($T = 77$ К) и более выражено, при хранении полученного образца при температуре ~20°С отжиг полученных центров окраски идет значительно быстрее. Наблюдение реакции при низкой температуре снимает и возражение, связанное с возможностью растворения спиропирана в своем кристаллизационном растворителе.

Следует заметить однако, что явление аморфизации твердых тел при механообработке – достаточно общее явление [4], и то, что при этом молекулы вещества находятся в высокодектных неупорядоченных областях – тоже не подлежит сомнению. Важным с точки зрения механохимии спиропирана является наблюдение перехода молекулы из одного состояния в другое (из А в В) и захват его в этом состоянии силами кристаллической решетки. Если бы затем происходило вступление спиропирана в химическую реакцию, он бы

вступал в нее как из формы А, так и из формы В, что эквивалентно нахождению спиропирана или в полярном растворителе, или под действием непрерывного освещения [2].

Таким образом, на примере спиропирана экспериментально показана возможность для механохимии получения возбужденного состояния молекулы с помощью только механической энергии. В случае механохимии органических веществ можно надеяться на получение изменения протекания химической реакции (по сравнению с химической реакцией, например, в жидкости) не только за счет влияния энергии твердого тела непосредственно в момент реакции (изменение окружения реагирующих молекул за счет энергии кристаллической решетки и ее релаксации [6]), но и за счет предварительного механохимического изменения состояния самих частиц (т.е. перевода их в возбужденное или измененное по отношению к равновесному состояние, подобно, например, фотохимическому возбуждению).

Важно подчеркнуть, что в отличие от классического случая сольватохромизма, когда изменение цвета вещества обусловлено свойствами молекул растворителя (связано с молекулярными, микроскопическими свойствами вещества) при механохромизме изменение окраски молекул вблизи дефектов структуры связано с макроскопическими свойствами вещества, такими, как его жесткость [7].

Данный пример механохимического возбуждения молекулы полностью аналогичен фотохимическому. При обработке спиропирана его молекула оказывается в матрице самого спиропирана, но в состоянии, отвечающем возбужденной молекуле (разорвана связь и раскрыто индолиновое кольцо).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Холманский А.С., Дюмаев К.М.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 3. С. 241.
2. *Алдошин С.М.* // Там же. 1990. Т. 59. № 7. С. 1141.
3. *Холманский А.С., Зубков А.В., Дюмаев К.М.* // Там же. 1981. Т. 50. № 4. С. 569.
4. *Бутягин П.Ю.* // Там же. 1994. Т. 63. № 12. С.1031.
5. *Жаров А.А.* // Там же. 1984. Т. 53. № 2. С. 236.
6. *Бутягин П.Ю.* // Там же. 1984. Т. 53. № 11. С. 1769.
7. *Матвеев М.Г., Жаров А.А., Жулин В.М., Журавлева Е.Б.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 5. С. 1156.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1880–1885

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.44 + 53.091

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИКОСАЭДРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ СОСТАВА $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ И ЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ

© 2001 г. И. Г. Константчук*, Е. Ю. Иванов**, В. В. Болдырев*, Б. Б. Бохонов*

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск
**TOSON SMD, USA

Поступила в редакцию 10.11.2000 г.

Проведен механохимический синтез икосаэдрической фазы состава $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ и исследовано ее взаимодействие с водородом. Показано, что в отличие от икосаэдрических фаз того же состава, образующихся в результате быстрой закалки из расплава или отжига сплавов, гидрирование механохимически синтезированной икосаэдрической фазы при 230°C не предваряется индукционным периодом и начинается с максимальной скорости даже при давлениях водорода меньших 1 атм. Из анализа экспериментально полученной изотермы "давление водорода – состав икосаэдрической фазы" и РФА-данных сделан вывод, что процессу поглощения водорода икосаэдрической фазой присущи черты, характерные для образования химических соединений – гидридов. Для объяснения этого явления сделано предположение, что в структуре прогидрированной икосаэдрической фазы существует два сорта водорода: химически связанный, занимающий искаженные тетраэдрические позиции внутри структурообразующих икосаэдрических кластеров Бергмана, и водород, занимающий позиции между этими кластерами в качестве твердого раствора.

Икосаэдрические фазы, существование которых было открыто в 1984 г. [1], обладают уникальной кристаллографической структурой, характеризующейся осью симметрии пятого порядка и по степени упорядочения занимают промежуточное положение между кристаллическими и аморфными фазами. Структурные особенности могут определять не только физические свойства икосаэдрических фаз, но также влиять на их реакционную способность. Однако работ, посвященных исследованию химических свойств икосаэдрических фаз, до сих пор проводилось мало. В [2–5] было отмечено, что икосаэдрические фазы, образующиеся в системе Ti–Zr–Ni в результате быстрой закалки расплава методом спиннингования или отжига сплава, способны поглощать водород с образованием твердого раствора водорода в икосаэдрической структуре. Если не проводилась специальная подготовка образцов, заключающаяся в плазменном травлении поверхности с последующим напылением палладия [4, 5], поглощение водорода икосаэдрической фазой состава $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ происходило при температуре 230–260°C и давлениях водорода 27–40 атмосфер. При этом процесс гидрирования таких образцов начинался только после длительного индукционного периода продолжительностью от нескольких часов до нескольких дней, что авторы связывают с наличием на поверхности образца защитной оксидной пленки, которая препятствует хемосорбции водорода.

Принимая во внимание установленную ранее возможность синтеза методом механического сплавления икосаэдрических фаз в некоторых системах (например, в системах Mg–Zn–Al, Mg–Cu–Al, Al–Cu–Mn [6–9]), а также вероятность того, что полученные в результате механического сплавления фазы могут обладать повышенной реакционной способностью, в данной работе была поставлена задача провести механохимический синтез икосаэдрической фазы в системе Ti–Zr–Ni и исследовать ее взаимодействие с водородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механическое сплавление проводили на высокоэнергетичной планетарной центробежной мельнице типа АГО-2 с водяным охлаждением барабанов. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 5 мм. Соотношение массы шаров к массе образца составляло 20 : 1. Чтобы свести к минимуму окисление образцов, после загрузки порошков металлов барабаны откачивались и заполнялись аргоном.

В результате механического сплавления смеси порошков титана, циркония и никеля, на шарах и стенках барабанов образуется довольно равномерный слой продукта, который откалывается со стенок в виде чешуек толщиной ~300 мкм и линейными размерами в несколько миллиметров. Образцы растирались в агатовой ступке и для того, чтобы уменьшить влияние размерного эффекта при гидрировании, с помощью ситового анализа из них выделялась фракция с размером частиц от 60 до 200 мкм. Все манипуляции с образ-

цами проводили на воздухе, никаких предосторожностей против их окисления не предпринималось.

Взаимодействие с водородом изучалось на установке постоянного объема, изготовленной из нержавеющей стали. Перед напуском водорода реактор откачивался, после чего осуществлялся его нагрев в динамическом вакууме порядка 5 Па до температуры эксперимента. Температура реактора поддерживалась терморегулятором ПИТ-3 с точностью ±1°C. Вентили и соединительные трубки (основной объем реакционной системы) были термостатированы при температуре 30 ± 0.5°C. Количество поглощенного или выделившегося водорода определялось по изменению давления в газовой системе. Давление водорода измерялось тензодатчиком "Сапфир-22ДИ" с точностью 0.25%. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3, CuK_α-излучение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механохимический синтез икосаэдрической фазы. На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов, полученных за различные времена механического сплавления смеси порошков металлов в атомном соотношении Ti : Zr : Ni = 45 : 38 : 17 при ускорении вращения барабанов 400 м/с^2. На дифрактограмме образца, полученного в результате получасового механического сплавления еще отчетливо видны (хотя и уширенные) пики исходных металлов, а в области углов $34° < 2\theta < 41°$ наблюдается широкое гало. Механическое сплавление в течение часа приводит к исчезновению практически всех пиков исходных фаз на рентгенограмме. Наблюдаются только два очень уширенных пика в области углов, соответствующей положению двух основных пиков икосаэдрической фазы. Однако соотношение интенсивностей этих пиков не соответствует соотношению интенсивностей рефлексов икосаэдрической фазы, полученной быстрой закалкой из расплава.

Это связано, вероятно, с остаточным количеством непрореагировавшего циркония, наиболее интенсивный пик которого практически совпадает с рефлексом от плоскостей (100000) икосаэдрической фазы. После двух часов механической обработки вид рентгенограмм, положение на них рефлексрв и соотношение их интенсивностей соответствуют данным, приведенным в работах [2–5] для икосаэдрической фазы, но при этом пики остаются значительно уширенными. Так, полуширина рефлекса (100000) ΔQ составляет $\sim 1 \times 10^{-2}$ нм. Отжиг таких образцов в инертной атмосфере при температуре 440°C в течение 4–5 ч приводит к сужению рефлексов (рентгенограмма *4* на рис. 1) до полуширины $\sim 0.6 \times 10^{-2}$ нм.

Исходя из полученных данных, можно представить, что процесс образования икосаэдрической фазы при механическом сплавлении проходит через несколько стадий. Как правило, при механическом сплавлении порошков металлов на начальном этапе в результате совместной прокатки и "холодной сварки" происходит взаимная диспергация компонентов и образование из них композитов с большой поверхностью раздела фаз (например, [10]). При этом за счет уменьшения блоков когерентного рассеяния и образования дефектов наблюдается уменьшение интенсивности и уширение рефлексов исходных фаз на дифрактограммах. Одновременно под воздействием механических импульсов и локального разогрева происходит взаимная диффузия компонентов, приводящая в случае механохимического синтеза икосаэдрической фазы к формированию икосаэдрических кластеров, являющихся основными элементами икосаэдрической структуры. Для системы Ti–Zr–Ni такими являются кластеры типа кластеров Бергмана, представляющие собой два концентрически вписанные один в другой икосаэдра [11]. Образовавшись, икосаэдрические кластеры вначале не упорядочены и представляют собой аморфную структуру, проявляющуюся как широкое гало на рентгенограммах. Дальнейшая механическая обработка интенсифицирует массоперенос и приводит к кристаллизации более упорядоченной и более термодинамически стабильной икосаэдрической фазы. Однако рефлексы этой фазы на рентгенограммах значительно уширены, что свидетельствует о дефектности

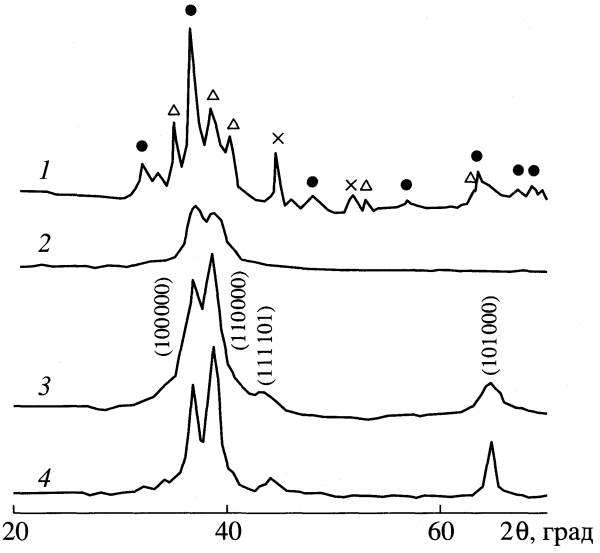


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных в результате механического сплавления (МС) смеси порошков металлов, соответствующей атомному соотношению 45Ti + 38Zr + 17Ni, при ускорении 400 м/с^2. *1* – 0.5 ч МС (● – Zr, △ – Ti, × – Ni), *2* – 1 ч МС, *3* – 2 ч МС (образование икосаэдрической фазы), *4* – отжиг после 2-х ч МС в атмосфере аргона при 440°C в течение 5 ч.

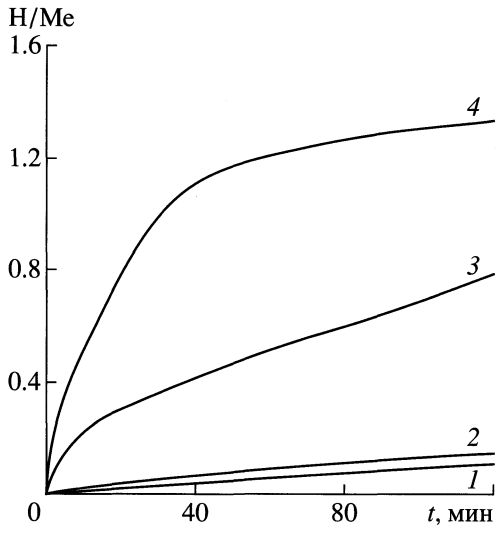


Рис. 2. Кинетика гидрирования икосаэдрической фазы $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ при 230°C. *1*, *3* – икосаэдрическая фаза, полученная непосредственно в результате механического сплавления; *2*, *4* – отожженная (440°C) после МС икосаэдрическая фаза; *1*, *2* – p_{H_2} = 0.78 атм; *3*, *4* – p_{H_2} = 13.5 атм.

икосаэдрической структуры, которая снижается при отжиге образцов в инертной атмосфере.

Гидрирование икосаэдрической фазы $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. В отличие от данных работ [2–4] по гидрированию икосаэдрической фазы состава $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, полученной методом спиннингования, в которых поглощение водорода происходило при температуре 230–260° и давлениях водорода 27–40 атм и предварялось длительным индукционным периодом, гидрирование при 230°C икосаэдрической фазы того же состава, но синтезированной методом механического сплавления, начинается без индукционного периода и с максимальной скорости даже при давлениях водорода ниже 1 атм (рис. 2). Это связано с тем, что поверхность образцов икосаэдрической фазы, полученных в результате механической обработки, может быть более разупорядочена по сравнению с поверхностью быстрозакаленных образцов. На ней возможны включения кластеров непрореагировавшего никеля или оксида никеля, который легко восстанавливается водородом до металла при 230°C. Никелевые кластеры являются центрами диссоциативной адсорбции водорода, что и обусловливает поглощение водорода образцами сразу же после его напуска в реактор.

С подобным явлением мы впервые столкнулись при гидрировании механических сплавов магния с *d*-элементами, такими как никель, кобальт, железо [12–14]. Как было показано методом РФЭС [15] для механических сплавов магния с никелем, поверхностный оксидный слой частиц механического сплава сильно разупорядочен, а в приповерхностном слое на глубине ~40 нм обнаружены кластеры никеля и никель, имплантированный в матрицу магния в виде изолированных атомов. Разупорядочение оксидного слоя делает доступными водороду такие кластеры и атомы *d*-элемента, а будучи активными катализаторами диссоциативной адсорбции водорода, последние обусловливают значительно более высокие скорости первого гидрирования механических сплавов по сравнению с обычными сплавами и смесями того же состава.

Кроме того, в последнее время появилось довольно большое количество статей, посвященных гидрированию интерметаллидов, образующихся в результате механического сплавления [16–18]. В них авторы также отмечают значительное увеличение скорости первого гидрирования таких образцов по сравнению с аналогичными материалами, полученными традиционными методами (сплавлением, спеканием и т.д.) и объясняют это образованием в ходе механохимической обработки чистой металлической поверхности, на которой и происходит диссоциативная адсорбция водорода.

На рис. 2 представлены кинетические кривые гидрирования образцов икосаэдрической фазы, взятых непосредственно после механического сплавления, и образцов, после механического сплавления отожженных в атмосфере аргона при температуре 440°C в течение 5 ч. Обращает на себя внимание тот факт, что скорость гидрирования отожженных образцов выше, чем скорость гидрирования образцов после механического сплавления. Это может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, может иметь значение степень упорядочения икосаэдрической структуры. Судя по данным РФА (рис. 1) отожженные образцы более упорядочены по сравнению с образцами, взятыми непосредственно после механического сплавления. Возможно диффузия водорода в упорядоченной икосаэдрической структуре происходит с большей скоростью, чем в частично разупорядоченной структуре.

Другим объяснением может быть нарушение в процессе отжига поверхностной оксидной пленки, либо вследствие ее растрескивания из-за разности коэффициентов термического расширения металла и оксида, либо частичного растворения оксида в металле. Нарушение оксидной пленки приводит к появлению дополнительных центров адсорбции водорода и, как следствие, увеличению скорости гидрирования. По крайней мере факт активации титановых и циркониевых сплавов, заключающийся в прогревании образцов перед их гидрированием в вакууме или при низких давлениях водорода, хорошо известен в литературе (см., например, [19]). Хотя следует отметить, что

в нашем случае отожженные образцы перед гидрированием контактировали с воздухом, что должно было бы приводить к окислению поверхности, и тем не менее скорость их гидрирования была выше, чем образцов после механического сплавления.

Максимальная степень насыщения образцов водородом, которая достигалась в наших экспериментах, соответствует соотношению H/Me = 1.6, что согласуется с данными работ [2–5]. При этом на дифрактограммах гидрированных образцов, также как и в работах [2–5], наблюдается смещение пиков в область малых углов (рис. 3, дифрактограмма *5*), что характерно для образования твердых растворов. Однако вид экспериментально полученной изотермы "давление водорода – состав икосаэдрической фазы" (*p–T–c*-диаграммы) (рис. 4) позволяет сделать вывод, что процессу поглощения водорода икосаэдрической фазой $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ присущи черты, не характерные для образования истинных растворов, для которых зависимость равновесного давления водорода от состава должна приблизительно описываться параболой (законом Сивертса) $p = k(H/Me)^2$. В нашем случае такой зависимости подчиняется только правая часть изотермы абсорбции, начиная примерно от состава H/Me = 1.1 (рис. 4, кривая *1*). При более низких степенях насыщения водородом изотерма практически выходит на плато, что характерно для систем, образующих химические соединения – гидриды [20].

Данные рентгенофазового анализа образцов, прогидрированных до небольших степеней насыщения водородом, также могут быть свидетельством того, что при гидрировании икосаэдрической фазы $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ вероятно идет обратимая химическая реакция, а не просто растворение газа в твердом теле. Не исключено, что образование истинного твердого раствора происходит на начальных стадиях поглощения водорода. Так при степени насыщения водородом H/Me = 0.25 наблюдается уширение дифракционных рефлексов и незначительный сдвиг максимумов рефлексов икосаэдрической фазы в область малых углов (рис. 3, дифракторгамма *2*), что может свидетельствовать об образовании твердого раствора водорода небольшой концентрации. Однако при дальнейшем поглощении образцом водорода происходит не постепенный, как можно было бы ожидать, сдвиг рефлексов в область малых углов, а наблюдаются одновременно рефлексы исходной и гидрированной фаз (рис. 3, дифрактограмма *3*). При этом рефлексы (100000) исходной и (110000) гидрированной фаз перекрываются.

По достижении концентрации водорода в икосаэдрической фазе H/Me = 1.1, что соответствует области перегиба на *p–T–c*-диаграмме, рефлексы исходной фазы практически исчезают, а рефлексы гидрированной фазы начинают сдвигаться в область малых углов (рис. 3, дифрактограмма *4*). При дальнейшем насыщении образца водородом, например до соотношения H/Me = 1.4, происходит дальнейший сдвиг рефлексов гидрированной фазы в область малых углов (рис. 3, дифрактограмма *5*). Это аналогично ситуации, существующей в типичных металл-водородных системах, образующих гидриды, для которых в области плато на *p–T–c*-диаграмме сосуществуют насыщенный истинный твердый раствор с составом $(H/Me)_A$ и гидридная фаза с составом $(H/Me)_B$. И только после полного превращения всего образца в гидрид рав-

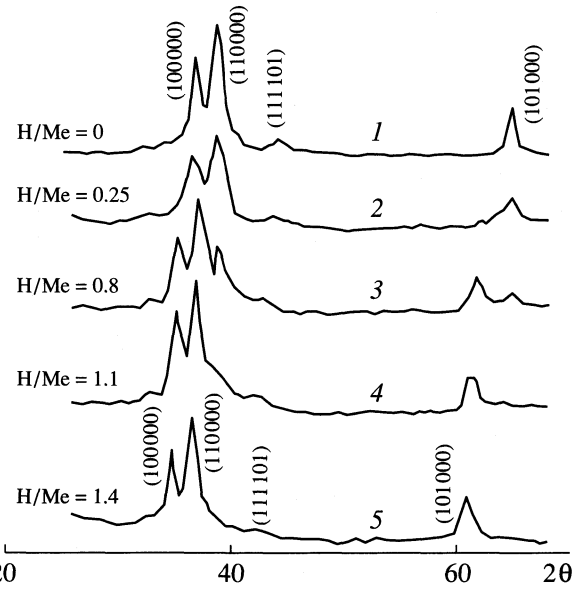


Рис. 3. Последовательность изменения рентгенограмм образцов отожженной при 440°C икосаэдрической фазы $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, абсорбировавших различное количество водорода.

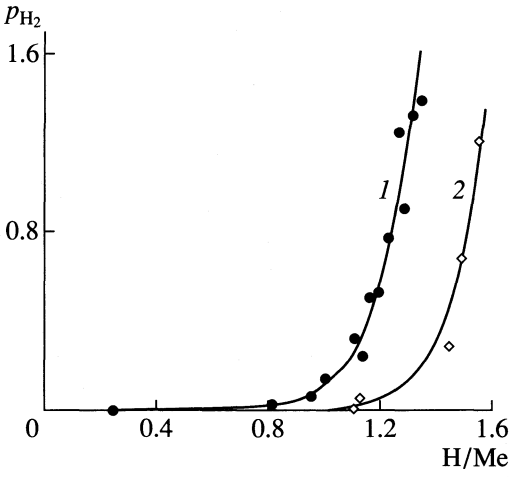


Рис. 4. Изотермы давление–состав при 230°C для i-$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$–H_2. *1* – гидрирование, *2* – разложение.

новесное давление водорода начинает возрастать. При этом изменяется состав гидридной фазы образуется – твердый раствор водорода на основе гидрида [20].

В случае гидрирования икосаэдрической фазы $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ образования соединения с индивидуальной структурой, отличной от структуры исходной фазы, не происходит. По данным работы [21] икосаэдрическая структура сохраняется по крайней мере до степени насыщения водородом, соответствующей соотношению H/Me = 1.88. Однако позиции, занимаемые водородом в икосаэдрической структуре, могут быть кристаллографически, а следовательно, и энергетически неравнозначными.

Так при исследовании методом ядерного магнитного резонанса прогидрированных икосаэдрических фаз состава $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}H_{188}$ и $Ti_{43}V_2Zr_{38}Ni_{17}H_{188}$ авторы работы [21] использовали модель, основывающуюся на предположении, что атомы водорода занимают искаженные тетраэдрические позиции внутри кластеров Бергмана, представляющих собой два концентрических икосаэдра, и составляющих основу икосаэдрической структуры этих соединений. Проведя теоретические расчеты, они обнаружили существенные расхождения в теоретических и экспериментальных значениях второго момента ^1H, и пришли к выводу, что модель не учитывает значительное количество водорода, который, видимо, занимает позиции между кластерами Бергмана. Теоретически рассчитанное содержание водорода оказалось в 1.7 раз меньше, чем экспериментальное значение H/Me = 1.88. То есть, теоретическая модель, учитывающая только водород, находящийся внутри кластеров Бергмана, предсказывает концентрацию водорода H/Me = 1.1, что, возможно, не случайно совпадает с областью перегиба на полученной нами изотерме абсорбции для икосаэдрической фазы $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ (рис. 4), и соответствует концентрации водорода, когда на дифрактограммах наблюдается исчезновение рефлексов исходной икосаэдрической фазы (рис. 3, дифрактограмма *4*).

Таким образом, основываясь на данных работы [21] и принимая во внимание наши экспериментальные данные, можно полагать, что в икосаэдрической структуре прогидрированной фазы $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ существует, как минимум, два сорта водорода. Один занимает позиции внутри кластеров Бергмана и, видимо, энергетически более связан с соседними атомами металлов, чем второй тип водорода, занимающий положение между этих кластеров. Подтверждением этому могут служить также результаты исследования динамики движения водорода в икосаэдрической фазе $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}H_{150}$ методом времяпролетного квазиупругого нейтронного рассеяния [22], авторы которого делают вывод о том, что часть водорода в этом соединении находится в химически связанном состоянии.

В этом случае трактовка полученных нами данных по изотерме абсорбции может быть следующей. На начальных стадиях поглощения водорода икосаэдрической фазой как и в классических гидридных системах образуется истинный твердый раствор водорода небольшой концентрации. При этом водород располагается в структуре произвольно. По достижении определенной концентрации водорода начинается заполнение водородом искаженных тетраэдрических позиций внутри кластеров Бергмана – происходит процесс, аналогичный кристаллизации гидридной фазы из пересыщенного твердого раствора водорода. Заполнение этих позиций идет до концентрации водорода H/Me ≈ 1.1. И до достижения этой величины мы наблюдаем на изотерме абсорбции наклонное плато, а на дифрактограммах пики двух фаз – исходной икосаэдрической и гидрированной икосаэдрической. И только после того, как водород заполнит все кристаллографически разрешенные позиции внутри кластеров Бергмана, начинается заполнение позиций между кластерами Бергмана. С этого момента равновесное давление водорода начинает возрастать, подчиняясь закону Сивертса, а на рентгенограммах происходит дальнейшее смещение дифракционных рефлексов в область малых углов.

Изотерма десорбции водорода (рис. 4, кривая *2*), полученная в результате дегидрирования икосаэдрической фазы $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}H_{160}$ при 230°C, свидетельствует о том, что как и в большинстве гидридобразующих систем, в системе $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$–H_2 существует явление гистерезиса. То есть равновесные давления водорода, которые достигаются при дегидрировании образцов, имеют значения несколько ниже, чем при их гидрировании. В результате дегидрирования происходит обратный сдвиг дифракционных рефлексов икосаэдрической фазы в область больших углов. Но при 230°C полного выделения поглощенного образцом водорода не происходит. Концентрация остающегося связанным при этой температуре водорода составляла H/Me ≈ 1.1. Это может быть еще одним доводом в пользу того, что в икосаэдрической структуре $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}H_x$ часть водорода, концентрация которого соответствует теоретической концентрации водорода, занимающего искаженные тетраэдрические позиции внутри кластеров Бергмана, находится в химически связанном состоянии, для разложения которого необходимы более высокие температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-32482 и № 00-15-97442).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schechtman D., Bloch I., Gratias D., Cahn I.W.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 1951.
2. *Viano A.M., Stroud R.M., Gibbons P.C. et al.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 12026.
3. *Stroud R.M., Viano A.M., Gibbons P.C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 2998.
4. *Kelton K.F., Gibbons P.C.* // Mrs Bull. 1997. V. 22. P. 69.
5. *Kim J.Y., Gibbons P.C., Kelton K.F.* // J. Alloys Comp. 1998. V. 266. P. 311.
6. *Ivanov E., Konstanchuk I., Bokhonov B., Boldyrev V.* // Reactivity of Solids. 1989. V. 7. P. 167.
7. *Иванов Е.Ю., Констанчук И.Г., Бохонов Б.Б., Болдырев В.В.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 3. С. 653.
8. *Ivanov E., Bokhonov B., Konstanchuk I.* // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 1409.
9. *Eckert J., Schultz L., Urban K.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. P. 117.
10. *Gilman P.S., Benjamin J.S.* // Ann. Rev. Mater. Sci. 1983. V. 13. P. 279.
11. *Kim W.J., Gibbons P.C., Kelton K.F., Yelon W.B.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 2578.
12. *Ivanov E., Konstanchuk I., Stepanov A., Boldyrev V.* // J. Less-Common Met. 1987. V. 131. P. 25.
13. *Stepanov A., Ivanov E., Konstanchuk I., Boldyrev V.* // Ibid. 1987. V. 131. P. 89.
14. *Konstanchuk I., Ivanov E., Darriet B. et al.* // Ibid. 1987. V. 131. P. 181.
15. *Степанов А.А., Боронин А.И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. В. 5. С. 44.
16. *Aoki K., Aoyagi H., Matezawa A., Masumoto T.* // J. Alloys Comp. 1994. V. 217. P. L7.
17. *Zaluski L., Zaluska A., Tessier P. et al.* // Mater. Sci. Forum. 1996. V. 225–227. P. 853.
8. *Liang G., Huot J., Boily S. et al.* // J. Alloys Comp. 1999. V. 282. P. 286.
19. *Reilly J.J., Wiswall R.H.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 218.
20. *Висволл Р.* Проблемы прикладной физики. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фекля. М.: Мир, 1981. С. 241–289.
21. *Shastri A., Majzoub E.H., Brosa F. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 5148.
22. *Coddens G., Viano A.M., Gibbons P.C. et al.* // Solid State Commun. 1997. V. 104. P. 179.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1886–1890

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.78

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И ПЛАВЛЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2001 г. М. Н. Левин*, Н. Н. Матвеев**

** Воронежский государственный университет*

*** Воронежская государственная лесотехническая академия*

Поступила в редакцию 04.12.2000 г.

Обнаружены эффекты устойчивого повышения температуры кристаллизации T_c и понижения температуры плавления T_m в кремнийорганическом полимере СКТВ-1 в результате воздействия на него импульсного магнитного поля (ИМП). Показано, что установившиеся после воздействия ИМП значения T_c и T_m сохраняются при многократных процессах кристаллизации и плавления СКТВ-1. Постоянное магнитное и импульсное электрическое поля не вызывают подобных эффектов. В рамках предлагаемой качественной модели повышение T_c объяснено увеличением молекулярной массы и вязкости полимера за счет сшивания полимерных цепей в результате воздействия ИМП на спин-зависимые радикальные реакции концевых звеньев; снижение T_m объяснено уменьшением размеров надмолекулярных структур, образующихся в процессе кристаллизации СКТВ-1.

В последние годы была обнаружена уникальная способность слабых импульсных магнитных полей (ИМП) (магнитное поле считается слабым при выполнении условия $\mu_B B \ll kT$, где μ_B – магнетон Бора, B – магнитная индукция, k – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура) существенным образом воздействовать на структуру и свойства широкого класса твердотельных материалов, включая ионные кристаллы [1], ковалентные полупроводники [2] и полимеры [3]. При этом необходимость определения механизмов воздействия ИМП на конденсированные среды и выяснения возможности использования ИМП для направленной модификации материалов требует расширения поиска новых объектов, чувствительных к этому воздействию.

В настоящей работе исследовалось воздействие ИМП на высокомолекулярный кремнийорганический полимер СКТВ-1, который представляет собой полидиметилсилоксан $[(Si–O)(CH_3)_2]_n$, содержащий 0.5 мол.% винильных групп. СКТВ-1 занимает промежуточное положение между органическими и неорганическими соединениями и имеет широкий спектр применения. Исследуемый полимер характеризуется высокой подвижностью линейных молекулярных цепей $(Si–O)_n$, способен кристаллизоваться при температурах ниже 210 K, относится к полярным диэлектрикам и обладает пироэлектрическими свойствами в кристаллическом состоянии. СКТВ-1 имеет значение пироэлектрического коэффициента $p = 9.4 \pm \pm 0.21$ Кл/(м^2 K) [4] и вольт-ваттную чувствительность $W \sim 10^{-10}$ В/Вт [5], сравнимую с чувствительностью широко используемого пироэлектрического кристалла триглицинсульфата (ТГС). Эти качества СКТВ-1 в сочетании с хорошими диэлектрическими свойствами и высокой гидрофобностью, а также возможностью получения образцов большой площади и различной геометрии, обеспечивают перспективы применения данного полимера в качестве сенсорного материала для изготовления датчиков инфракрасного (ИК) излучения и давления в области азотных температур. Существенная зависимость свойств этого полимера от его фазового состояния определяет интерес к исследованию влияния ИМП прежде всего на процессы структурных измерений при кристаллизации и плавлении, так как фазовые переходы (расплав–кристалл, кристалл–кристалл и кристалл–расплав) неизбежно связаны с возникновением и исчезновением поляризованного состояния и сопровождаются возникновением токов поляризации и деполяризации [5–7].

Цель данной работы – исследование влияния ИМП на процессы кристаллизации и плавления СКТВ-1 по сопровождающим эти процессы токам поляризации и деполяризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали полимер с молекулярной массой $\langle M \rangle = 6 \times 10^8$. Образцы представляли собой слой толщиной ~100 мкм, которую задавали высотой ограничительного кольца из полиимидной пленки, зажатого между медными электродами различной массы. Различие в массах электродов задавало требуемый градиент температуры по толщине образца при кристаллизации полимера.

Поляризованное состояние в полимере формировалось в процессе кристаллизации при охлаждении в неоднородном температурном поле по методу, предложенному в работе [8] и неоднократно используемому для исследования структурных фазовых переходов в различных кремнийорганических полимерах [5–8].

Аналогично тому, как это происходит в случае электрического поля, взаимодействующего с дипольными моментами фрагментов цепей макромолекул, градиент температуры создает свой ориентирующий фактор. Присутствие температурного градиента определенного направления приводит к появлению перпендикулярного к нему фронта кристаллизации. Вследствие различия в коэффициентах захвата примесей разного знака и других величин перпендикулярно фронту кристаллизации возникает сопровождающее его электрическое поле, которое может ориентировать "замораживаемые" затем за счет кристаллизации диполи Si–O. Ориентация этих диполей, образующих полярную фазу, может быть обусловлена и чисто механическими причинами: фронт кристаллизации является областью контакта ячеек твердой фазы и протоячеек, формирующихся на нем со стороны аморфной фазы. Вследствие теплового расширения размеры таких ячеек будут разными, что приводит к деформации пограничных ячеек и приданию им трапециевидной формы с основаниями, параллельными фронту кристаллизации. Поскольку ионы Si^+ и O^- имеют разные размеры, то они будут стремиться занять разные положения в трапециевидной ячейке. В результате этого происходит ориентация полярных фрагментов перпендикулярно фронту кристаллизации, которая сохраняется в твердой фазе.

Термостимулированная деполяризация закристаллизованного образца происходит при его плавлении в процессе линейного нагревания. Температуры кристаллизации и плавления определяли по температурным положениям максимумов токов термостимулированной поляризации и деполяризации соответственно. Скорость изменения температуры и при кристаллизации, и при плавлении поддерживали постоянной и равной $\beta = (5 \pm 0.02) \times \times 10^{-2}$ К/с. При этих условиях величина градиента температуры в образце оставалась неизменной и равной 1.2×10^4 К/м.

Воздействие ИМП осуществляли сериями до $N \sim 3000$ импульсов с одинаковыми длительностями переднего и заднего фронтов $\tau = 10$ мкс, с варьируемой амплитудой сигнала $B \leq 0.2$ Т и частотой следования 10 мс. Обработку ИМП проводили при комнатной температуре (300 К) и при температуре жидкого азота (77 К). Кроме того, проводили обработку СКТВ-1 сериями электрических импульсов с теми же частотными характеристиками и амплитудой напряженности $E = 2.5 \times$

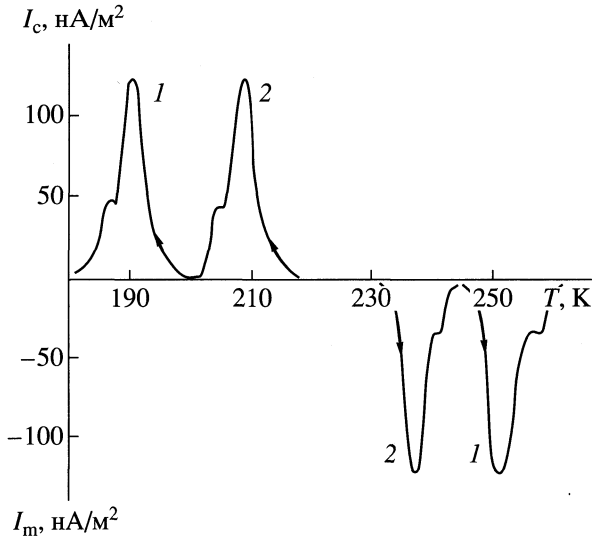


Рис. 1. Термограммы плотностей поляризационных токов I_c при кристаллизации и деполяризационных токов I_m при плавлении СКТВ-1 до (*1*) и после (*2*) воздействия ИМП ($N = 1000$, $B_0 = 0.2$ *T*).

$\times 10^5$ В/м, а также длительную (более 24 ч) обработку постоянным магнитным полем с индукцией $B = 0.3$ Т.

Обработку полимера ИМП проводили в соленоиде с малой индуктивностью, через который периодически осуществляли разряд батареи конденсаторов. Электрическую обработку осуществляли подачей соответствующих импульсов напряжения на медные электроды, между которыми находился исследуемый образец. Для каждого режима воздействия приготавливали новый образец. До обработки ИМП каждого образца измеряли исходные зависимости поляризационных и деполяризационных токов в процессе кристаллизации и плавления. При повторных процессах кристаллизации и плавления в полимере, не подвергавшемуся воздействию ИМП, соответствующие зависимости токов поляризации и деполяризации полностью воспроизводились.

Основные экспериментальные результаты представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1 приведены термограммы поляризационных и деполяризационных токов исходного образца и обработанного ИМП, которые свидетельствуют о том, что кратковременные (секунды) воздействия ИМП на полимер вызывают повышение температуры кристаллизации T_c и понижение температуры плавления T_m. При этом воздействие ИМП приводит к значительному уменьшению интервала между температурами плавления и кристаллизации в СКТВ-1 на величину $\Delta T \approx 30$ К . Принципиально важным является то, что обнаруженный эффект ИМП-индуцированного изменения температур структурных фазовых переходов имеет устойчивый харак-

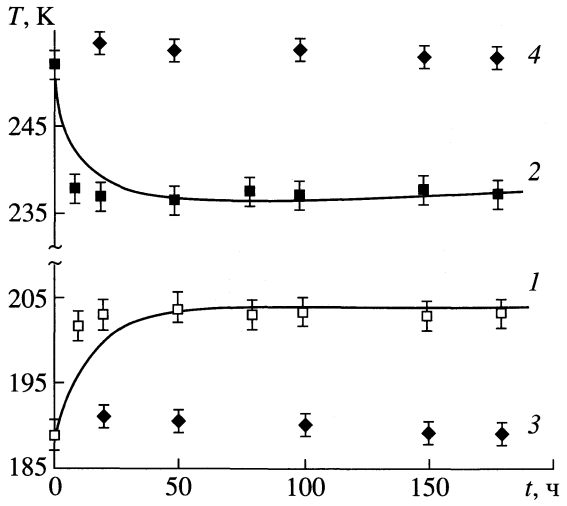


Рис. 2. Временные зависимости температур кристаллизации T_c (*1*) и плавления T_m (*2*) СКТВ-1 после воздействия ИМП (N = 1000, B_0 = 0.2 Т); зависимости T_c (*3*) и T_m (*4*) после воздействия постоянного магнитного поля B_0 = 0.3 Т в течение 24 ч.

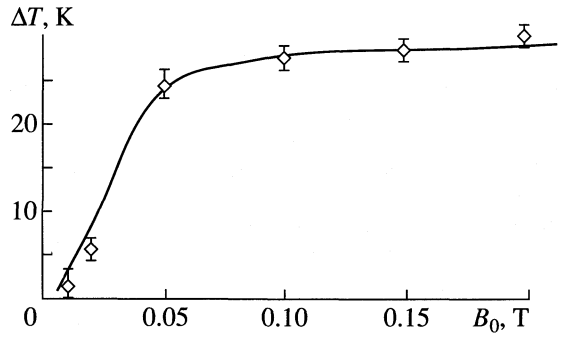


Рис. 3. Зависимость величины интервала сближения температур плавления и кристаллизации СКТВ-1 от амплитуды импульсов ИМП (N = 1000).

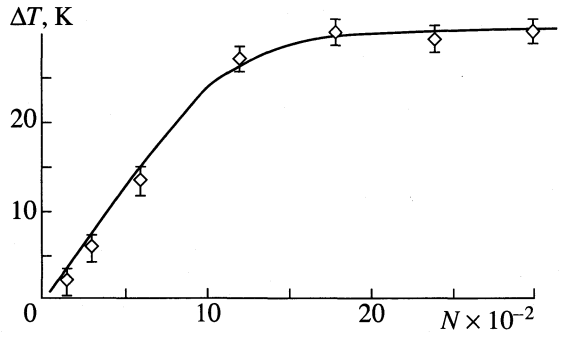


Рис. 4. Зависимость величины интервала сближения температур плавления и кристаллизации СКТВ-1 от числа импульсов (B_0 = 0.2 Т).

тер. На рис. 2 показаны зависимости температур кристаллизации и плавления от времени после воздействия на образец ИМП. Значения T_c и T_m, установившиеся в результате воздействия ИМП, стабильны и не изменяются ни со временем (после 1500 ч), ни в результате проведения многократных циклов кристаллизации и плавления материала. Эффект изменения T_c и T_m наблюдается только в результате воздействия ИМП на полимер при температурах выше температуры кристаллизации, где подвижность полярных кинетических фрагментов цепи СКТВ-1 существенна. Проведение таких же ИМП обработок при температуре жидкого азота не вызвало эффекта изменения температур фазовых переходов.

ИМП-индуцированные смещения температур фазовых переходов возрастают и выходят на насыщение в зависимости как от индукции магнитного поля, так и от числа импульсов магнитного поля. На рис. 3 и 4 представлены зависимости сближения температур кристаллизации и плавления ΔT от амплитуды магнитных импульсов и их числа соответственно. Воздействие постоянного магнитного поля с индукцией B = 0.3 Т в течение 24 ч, а также импульсов электрического поля не приводило к изменению температурных зависимостей поляризационных и деполяризационных токов, измеряемых в эксперименте в процессе кристаллизации и плавлении полимера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На данном этапе исследований, на наш взгляд, возможна лишь предположительная качественная интерпретация обнаруженных эффектов. Ранее было установлено, что температура кристаллизации кремнийорганических полимеров увеличивается с ростом кинематической вязкости и средней молекулярной массы полимера $\langle M \rangle$ [5, 6]. Это объяснялось уменьшением подвижности полярных кинетических фрагментов Si–O с увеличением длины полимерной цепи, ослабляющим тепловую разориентацию этих диполей в процессе кристаллизации полимера. Установлено также, что с увеличением средней молекулярной массы $\langle M \rangle$ меняются характер нуклеации и кинетика кристаллизации. При этом происходит переход от образования и роста отдельных крупных сферолитов при малых значениях $\langle M \rangle$ к равномерному зарождению более мелких сферолитов, образующих сплошное кристаллическое поле при более высоких значениях $\langle M \rangle$ [9, 10]. Хорошо известно, что уменьшение размеров кристаллитов приводит к понижению температуры плавления за счет большего вклада поверхностной энергии кристаллитов меньших размеров в процессе их разупорядочения [11].

Таким образом, увеличение $\langle M \rangle$ приводит к повышению температуры кристаллизации за счет ослабления теплового разупорядочения менее подвижных фрагментов Si–O более длинных полимерных цепей и к понижению температуры плавления за счет уменьшения размеров структурных

единиц кристаллической области. Эти обстоятельства позволяют предположить, что обнаруженные эффекты ИМП-индуцированного повышения температуры кристаллизации и уменьшения температуры плавления связаны с увеличением длины полимерной цепи. В исследуемом полимере увеличение $\langle M \rangle$ в результате воздействия ИМП может быть обусловлено влиянием слабых магнитных полей на химические радикальные реакции. Как известно, это влияние связано со снятием спиновых запретов на переходы между состояниями различной мультиплетности, обладающими существенно различной реакционной способностью [12–15]. В СКТВ-1 концевые звенья полимерной цепи являются радикалами, которые в расплавленном состоянии полимера обладают тепловой подвижностью, достаточной для их сближения и формирования радикальных пар. При этом вероятность реакции радикальной пары с образованием химической связи определяется ее мультиплетностью. Рассмотрим качественно влияние ИМП на вероятность синглет-триплетных переходов в радикальной паре, образованной концевыми группами двух полимерных цепей. На рис. 5 условно изображены синглетный S и триплетный T электронные термы радикальной пары в зависимости от межрадикального расстояния r. Магнитное поле вызывает зеемановское расщепление триплетного терма на три компоненты T_-, T_0 и T_+ и пересечение термов S и T_-. На рис. 5 отмечен интервал межрадикальных расстояний, на котором происходит это пересечение в ИМП. Нижняя граница интервала определяется амплитудным значением индукции магнитного поля B_0 из условия:

$$(1/2)(g_1 + g_2)\mu_B B_0 = 2|J(r)|, \qquad (1)$$

где g_1 и g_2 – гиромагнитные факторы электронов, образующих молекулярную связь, μ_B – магнетон Бора, J – энергия обменного взаимодействия электронов в радикальной паре, определяемая межрадикальным расстоянием r.

Как известно, вырождение в точке пересечения термов снимается, а ослабление в области квазипересечения термов обменного взаимодействия, фиксирующего спины неспаренных электронов, создает возможность интеркомбинационных переходов во внешнем магнитном поле [14, 15]. Вероятность переходов S–T_- в постоянном магнитном поле для свободных радикалов в растворах ранее оценивалась в [15] на основе уравнения Ландау–Зинера для вероятности адиабатических переходов, широко используемого в теории атомных столкновений [16]. Вероятность адиабатического прохождения области квазипересечения термов определялась параметром $U\tau$, где U – энергия расхождения термов, τ – эффективное время прохождения частицами области квазипересечения. По приведенным оценкам [15] расхождение термов S и T_- в области квазипересечения характеризуется величиной $U \sim (10^8–10^9)$ рад/с, время жизни радикальных пар в растворах с вязкостью $\eta \sim 1$ сП составляет $\tau_0 \sim (10^{-9}–10^{-11})$ с, время прохождения области квазипересечения термов $\tau \sim (10^{-11}–10^{-13})$ с, а параметр $U\tau \ll 1$. Последнее означает, что быстрое прохождение свободными радикалами в невязких растворах области квазипересечения термов происходит неадиабатически, без изменения спинов неспаренных электронов внешним магнитным полем.

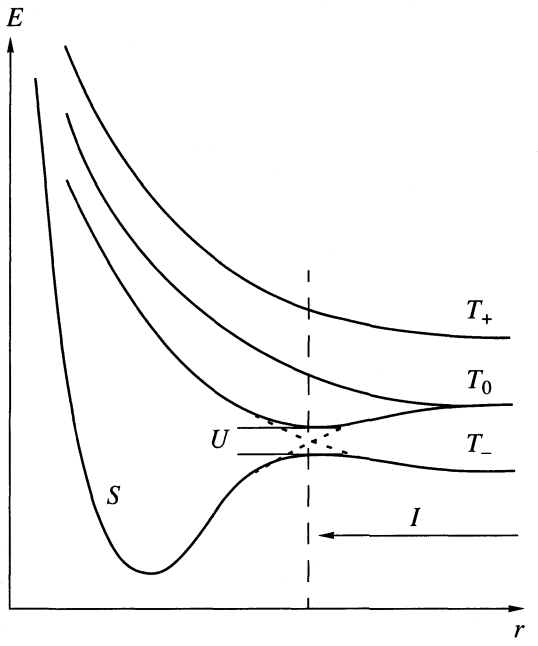


Рис. 5. Схематическое изображение синглетных и триплетных термов радикальной пары в магнитном поле. Пунктиром показаны неабатические пути прохождения области квазипересечения S–T-состояний. Стрелкой I отмечена область r, сканируемая точкой квазипересечения S- и T-термов при воздействии магнитного импульса с амплитудой B_0.

В работе [15] отмечается, что для реализации адиабатических переходов S–T_- с изменением мультиплетности пары необходимо каким-либо образом удлинить время пребывания радикалов пары в области квазипересечения термов, например, увеличением вязкости раствора. Вязкость исследуемого в настоящей работе расплава полимера составляет $\eta \approx 10^3$ сП [6] и существенно выше вязкости органических растворов с $\eta \sim 1$ сП [15]. Учитывая, что время жизни радикальных пар увеличивается пропорционально вязкости раствора [15], можно оценить нижний предел значений времени жизни радикальной пары $\tau_0 \sim (10^{-6}–10^{-8})$ с и времени прохождения квазипересечения термов $\tau \sim (10^{-8}–10^{-10})$ с. Соответствующее значение параметра $U\tau \sim 0.1–1$ свидетельствует о возможности адиабатических переходов S–T_- для радикаль-

ных пар, образованных концевыми группами полимерных цепей в расплаве СКТВ-1.

Эффективность воздействия ИМП по сравнению с постоянным магнитным полем может быть следствием неизбежного разброса межрадикальных расстояний в расплаве полимера.

Изменение магнитной индукции от нуля до B_0 при воздействии ИМП обеспечивает достижение условия резонанса (квазипересечения термов S–T_-, при котором возможно их перезаселение) для любого межрадикального расстояния r в пределах области, ограниченной снизу условием (1). В постоянном же магнитном поле B_0 резонанс состояний S и T_- возникает в единственной точке r, определяемой условием (1).

По-видимому, неэффективны и S–T_0-переходы, происходящие в постоянном магнитном поле вследствие различия частот прецессии спинов неспаренных электронов радикальной пары с различающимися значениями гиромагнитных факторов g_1 и g_2 (Δg-механизм [15]). Возникающее в магнитном поле нарушение равновесного заселения состояний разной мультиплетности в сильновязких расплавах восстанавливается за счет спин-решеточной релаксации быстрее, чем происходят сближение и реакция концевых радикальных звеньев с образованием химической связи и сшиванием полимерных цепей. Усиление воздействия ИМП с увеличением амплитуды импульсов B_0 (рис. 3) объясняется расширением интервала межрадикальных расстояний, для которых возникает условие резонанса термов S и T_-, и соответствующим увеличением числа радикальных пар, способных к образованию химических связей.

Усиление ИМП-индуцированных эффектов с увеличением числа импульсов (рис. 4) обусловлено повышением вероятности перезаселения уровней при многократном прохождении области их квазипересечения. Насыщение же эффектов по амплитуде ИМП и по числу импульсов (рис. 3, 4) может быть связано с ограниченным количеством реакционноспособных радикальных пар.

Отсутствие эффекта при низкотемпературном воздействии ИМП может быть обусловлено уменьшением подвижности цепи и, как следствие, ограниченной возможностью образования радикальных пар. Не обнаруженный эффект сдвига температур фазовых переходов при воздействии импульсного электрического поля свидетельствует о том, что наблюдавшиеся ИМП-индуцированные эффекты не связаны с действием электрических полей, индуцируемых изменяющимся во времени магнитным полем.

Таким образом, вся совокупность полученных экспериментальных данных непротиворечивым образом интерпретируется в рамках предложенной модели. Тем не менее, авторы считают своим долгом подчеркнуть еще раз, что на данном этапе исследований модель носит предположительный характер и требует для своего подтверждения прямой экспериментальной проверки как предполагаемого изменения молекулярной массы полимера после ИМП-обработки, так и изменения механизма нуклеации и кинетики кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Головин Ю.И., Моргунов Р.Б.* // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 2. С. 605.
2. *Левин М.Н., Зон Б.А.* // Там же. 1997. Т. 111. № 4. С. 1371.
3. *Головин Ю.И., Моргунов Р.Б., Ликсутин С.Ю.* // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42А. № 2. С. 277.
4. *Клинских А.Ф., Матвеев Н.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. 37Б. № 2. С. 320.
5. *Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С.* // ФТТ. 1994. Т. 36. № 8. С. 2440.
6. *Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С.* // Там же. 1994. Т. 36. № 9. С. 2791.
7. *Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С., Клинских А.Ф.* // Там же. 1997. Т. 39. № 2. С. 377.
8. *Воищев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршак В.В.* // Докл. АН СССР. 1983. Т, 281. № 6. С. 1390.
9. *Слонимский Г.Л., Левин В.Ю.* // Высокомолекуляр. соединения. 1966. Т. 8. № 11. С. 1936.
10. *Левин В.Ю., Андрианов К.А., Слонимский Г.Л.* // Там же. 1975. Т. 17Б. С. 244.
11. *Уббелоде А.* Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
12. *Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л.* // УФН. 1988. Т. 155. № 3. С. 3.
13. *Steiner U.E., Ulrich T.* // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 51.
14. *McLauchlan K.A., Steiner U.E.* // Mol. Phys. 1991. V. 73. № 2. P. 241.
15. *Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салоихов К.М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 295 с.
16. *Никитин Е.Е., Смирнов Б.М.* Медленные атомные столкновения. М.: Энергоатомиздат, 1990. 255 с.
17. *Мирошниченко В.Ф., Семенюк Н.И.* // Пластмассы. 1970. № 10. С. 35.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1891–1894

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 661.183.1

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОЛОМИТА ПРИ ЕГО ДЕСТРУКЦИИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2001 г. С. С. Курдюмов, А. Р. Брун-Цеховой, О. П. Паренаго

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

Поступила в редакцию 05.12.2000 г.

Исследованы закономерности гидротермально-деструкционного модифицирования природного доломита. Показано, что в найденных условиях образуется материал, принципиально отличающийся от исходного доломита как по структурным, так и по физико-химическим свойствам.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к использованию оксидов щелочно-земельных металлов в высокотемпературных процессах топливной промышленности и энергетики. Хорошо известно, что многие из них, например, такие как паровая каталитическая конверсия углеводородов, газификация твердого топлива, биомассы и другие, как правило, сильно эндотермичны. В этой связи взаимодействие, например, диоксида углерода с оксидом кальция, являющееся экзотермическим процессом (170 кДж), позволяет организовать эффективный подвод тепла в зону протекания реакций [1, 2]. Оксид кальция, полученный разложением известняка, успешно применяется для извлечения серосодержащих соединений на стадии подготовки топлива для сжигания, а также для высокотемпературной очистки дымовых и отходящих газов от H_2S и SO_2 [3]. Однако для этих твердых поглотителей должны быть найдены эффективные способы регенерации и многократного использования, так как их механическая прочность, химическая активность и стабильность быстро снижаются в процессе эксплуатации.

В условиях циклической работы поглотителя (реакция–регенерация) изменение его состава и структуры происходит многократно, поэтому, очевидно, что необходим материал, который наряду с химически активным компонентом (например, CaO) содержал бы фазу, способную обеспечивать высокую прочность и стабильность поглотителя в целом при использовании его в указанных процессах в движущемся, кипящем или фонтанирующем слое. Возможность получения такого материала из доломита гидротермально-деструкционным модифицированием при повышенных температуре и давлении описана в [4].

Целью данной работы было исследование влияния условий гидротермального модифицирования доломита в процессе его деструкции на структурные и физико-химические свойства получаемого поглотителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидротермальную обработку осуществляли на установке, имеющей реактор из жаропрочной стали с внутренним диаметром 45 мм. В реактор загружали 50–100 $см^3$ гранул доломита Мелеховского месторождения размером 1.0–3.0 мм, химический состав (%) которого был следующим:

$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
55.71	41.77	1.34	0.11	0.84

Опыты проводили при постепенном повышении температуры в зоне реакции до 850°C в течение 0.5–1.0 ч. Общее давление в системе 2.0 МПа, парциальное давление водяного пара изменяли от 0.2 до 1.8 МПа. Азот или его смесь с CO_2 подавали в прирешетчатую зону и смешивали с водяным паром, создавая кипящий слой частиц доломита. Образцы поглотителя, полученные после указанной выше обработки, характеризовали индексом прочности (сопротивлением истиранию), который определяли с помощью прибора типа "эрлифт" [5]. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгенографического и термографического анализа. Рентгенографический анализ проводили на рефрактометре УРС-50ИМ с фильтрованием CuK_α-излучением. Термографиметрический анализ образцов проводили на дериватографе OD-102. Скорость подъема температуры 10 K, навеска исследуемого образца 500 мг. Удельную поверхность образцов определяли хроматографически, используя низкотемпературную адсорбцию азота из его смеси с гелием [6]. Пористую структуру поглотителей определяли методом ртутной порометрии на приборе Micromeritics Auto-Pore 9200. Активность поглотителей определяли как разность содержания CO_2 в карбони-

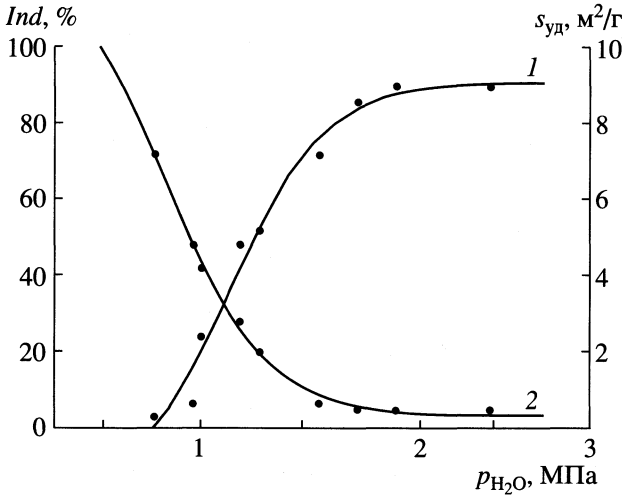


Рис. 1. Зависимости индекса прочности (*1*) и удельной поверхности (*2*) от парциального давления водяного пара.

зированном и разложенном образце, отнесенную к массе разложенного образца:

$$A = (x_0 - x_1)/(100 - x_0), \quad (1)$$

где x_0 и x_1 – содержание CO_2 в карбонизированном и разложенном образцах соответственно (мас. %).

Таблица 1. Влияние парциального давления водяного пара на структурные характеристики поглотителя

Образец	p_{H_2O}, МПа	D, Å	$V_п$, г/см^3	$R_{эф}$, Å
1	0.2	497	0.132	104
2	0.6	605	0.134	110
3	1.2	745	0.139	145
4	1.5	820	0.176	162
5	1.8	950	0.208	176

Обозначения: D – размер кристаллитов MgO, $V_п$ – объем пор, $R_{эф}$ – эффективный радиус пор.

Таблица 2. Влияние газовой среды на параметры кристаллической решетки MgO (a – размер элементарной ячейки MgO) при p_{H_2O} = 1.8 МПа и продолжительности обработки 60 мин

t, °C	a, Å	D, Å
	N_2	
800	4.244	520
850	4.230	660
	$N_2 + H_2O$	
600	4.241	350
700	4.225	615
800	4.211	810
850	4.211	950

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость индекса прочности (*Ind*) и удельной поверхности ($s_{уд}$) поглотителя от парциального давления водяного пара приведена на рис. 1. Антибатное изменение этих характеристик объясняется снижением $s_{уд}$ вследствие спекания и рекристаллизации MgO при одновременном увеличении прочности по той же причине. Общая удельная поверхность поглотителя приближенно может быть выражена как

$$s_{уд} \approx s_{CaCO_3} x_1 + s_{MgO} x_2 \quad (2)$$

где x_1 и x_2 – соответственно массовые доли $CaCO_3$ и MgO в поглотителе после разложения доломита. Для Мелеховского доломита x_1 = 0.715 и x_2 = = 0.285. Значение $s_{уд}$ для свежего MgO составляет 10^2 м^2/г, а $s_{уд}$ для $CaCO_3$ вплоть до разложения невелико: 0.6–0.8 м^2/г. Из рис. 1 видно, что эта величина достигается при p_{H_2O} = 1.5–1.8 МПа. В то же время в соответствие с выражением (2), общая удельная поверхность поглотителя в начале гидротермального модифицирования может достигать ~30 м^2/г, т.е. при увеличении парциального давления водяного пара до 1.8 МПа удельная поверхность уменьшается в ≥30 раз, что свидетельствует о глубоких изменениях в структуре исходного MgO.

Влияние парциального давления H_2O на структурные характеристики поглотителя приведено в табл. 1. При конечной температуре обработки 850°C, продолжительности 1.0 ч и изменении парциального давления H_2O от 0.2 до 1.8 МПа, размер кристаллитов MgO увеличивается от ~500 до 950 Å, одновременно увеличиваются объем пор от 0.13 до 0.21 см^3/г и эффективный радиус пор поглотителя от 100 до 180 Å. Тот факт, что увеличение эффективного радиуса пор происходит с некоторым отставанием по сравнению с ростом самих кристаллитов (отношение радиуса пор к размерам кристаллитов у образцов 1, 3 и 5 равно 0.42, 0.39 и 0.37 соответственно) можно приписать усадке исходных кристаллитов.

Таким образом, как видно из данных рис. 1 и табл. 1, при гидротермальной обработке доломита происходят спекание и рекристаллизация MgO, выделившегося при распаде структуры доломита. Это проявляется в уменьшении удельной поверхности образцов, росте эффективного радиуса пор и кристаллитов MgO, причем чем выше парциальное давление H_2O, тем глубже наблюдаемые структурные изменения.

Влияние газовой среды на параметры кристаллической решетки MgO, образующегося при разложении доломита, представлено в табл. 2. При разложении доломита в смеси $H_2O + N_2$ размеры эле-

ментарной ячейки MgO систематически ниже, чем при разложении в токе азота. Так как размер ячейки периклаза a = 4.210 Å [7], очевидно, что водяной пар ускоряет его образование, а также заметно влияет на скорость рекристаллизации MgO, как следует из сопоставления размеров кристаллитов. Полученные в указанных условиях образцы поглотителя отличаются высоким индексом прочности.

Нагрев образцов до 850–1000°C показал гораздо более высокую их термостабильность по сравнению с исходным доломитом, что видно из табл. 3. По-видимому, такое поведение поглотителя обусловлено переходом активного оксида магния, образующегося при разложении доломита, в стабильную и химически инертную форму – периклаз. Если учесть, что содержание MgO в доломите весьма существенно на разных стадиях разложения: ~29 мас. % в $MgO \cdot CaCO_3$ и до 40 мас. % в $MgO \cdot CaO$, то в соответствии с теорией перколяции, эти концентрации достаточны для образования каркаса, пронизывающего всю структуру поглотителя.

При гидротермальной обработке доломита в указанных ранее условиях происходит частичное разложение $CaCO_3$. Данное явление нежелательно с точки зрения использования поглотителя в процессах, идущих с поглощением CO_2, H_2S и SO_2. В связи с этим азот в парогазовой смеси был заменен на диоксид углерода, парциальное давление которого в зоне реакции поддерживали в пределах 0.1–0.2 МПа.

На рис. 2 приведена зависимость индекса прочности образцов поглотителя от парциального давления CO_2 в парогазовой смеси. Парциальное давление водяного пара во всех случаях было практически постоянным и составляло 1.8 МПа. Как видно из рис. 2, с увеличением парциального давления диоксида углерода индекс прочности поглотителя заметно снижается. Для выяснения возможной причины этого явления были проведены рентгенографический и термографический анализы образцов поглотителя, обработанных в одном случае смесью водяного пара и азота, в другом – смесью водяного пара и диоксида углерода.

На рентгенограммах (рис. 3) образца, обработанного смесью водяного пара и азота, в основном фиксируются дифракционные максимумы, принадлежащие MgO и $CaCO_3$. Отмечаются также максимумы, отвечающие $Ca(OH)_2$ [4.98, 2.65 Å]. На кривой ДТА (рис. 4) фиксируются два четких эндотермических эффекта при 550 и 910°C: первый эффект относится к дегидратации $Ca(OH)_2$, второй – к диссоциации $CaCO_3$. При обработке смесью водяного пара и CO_2 на рентгенограммах образца также фиксируются дифракционные максимумы, принадлежащие MgO и $CaCO_3$, однако, исчезают максимумы, отвечающие $Ca(OH)_2$, и появляются максимумы, принадлежащие несквегониту – $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ [3.86, 2.51 Å]. На кривой ДТА фиксируется размытый эндотермический эффект, начинающийся при ~200°C и достигающий максимума при ~500°C. Такая картина возможна при разложении несквегонита, у которого в интервале 190–240°C отщепляются две молекулы H_2O, при 400–450°C еще одна молекула H_2O, а в интервале 500–530°C происходит диссоциация $MgCO_3$ [8].

Таблица 3. Влияние температуры на индекс прочности поглотителя (%)

t, °C	I	II
25	69.4	75.6
850	6.0	75.2
950	0	62.1
1000	–	59.4

Обозначения: I – мелеховский доломит, II – поглотитель.

Исходя из этих данных можно предположить, что снижение индекса прочности образцов поглотителя с увеличением парциального давления CO_2 обусловлено появлением в них гидрокарбоната магния. Это, по-видимому, связано с иным характером образования конечной структуры материала при гидротермальной обработке доломита в присутствии CO_2. Учитывая эти результаты, гидротермально-деструктивную обработку доломита проводили в две стадии. На первой – доломит подвергали гидротермальной обработке в найденных условиях, на второй – полученный материал обрабатывали диоксидом углерода под давлением 2.0 МПа и при постепенном снижении температуры в зоне реакции.

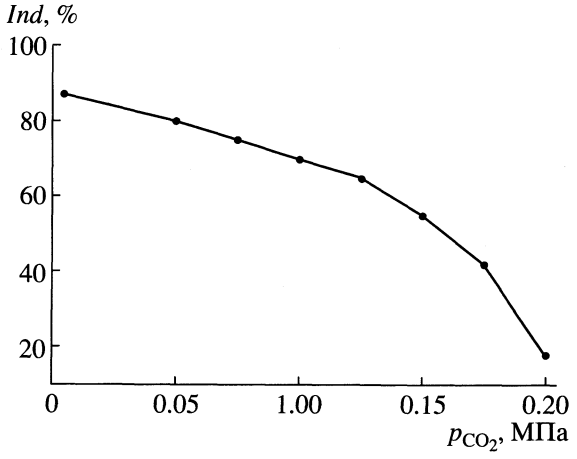


Рис. 2. Влияние парциального давления CO_2 в парогазовой смеси на индекс прочности.

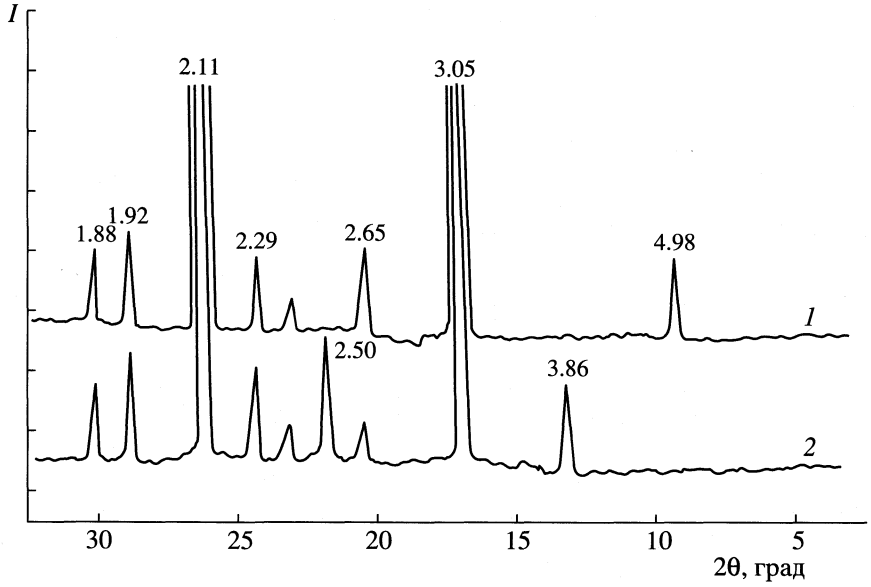


Рис. 3. Дифрактограммы образцов поглотителя: *1* – парогазовая смесь с N_2, *2* – с CO_2.

Испытание полученного таким образом поглотителя в процессе каталитической конверсии CH_4 [9] показало достаточно высокую химическую активность, стабильность и механическую прочность образцов как в карбонизированном, так и в разложенном состоянии. Согласно [10], при использовании поглотителя в процессе каталитической углекислотной газификации углеродсодержащего топлива содержание серы в концентрате снижается в 3 раза по сравнению с ее содержанием в исходном коксе.

Таким образом, в результате гидротермально-деструктивного модифицирования доломита в найденных условиях образуется материал, принципиально отличающийся от исходного доломита. Поглотитель характеризуется достаточно высокой механической прочностью, термостабильностью, химической активностью и может быть использован в процессах поглощения CO_2, H_2S и SO_2. Выделяющийся из структуры доломита рентгеноаморфный MgO быстро рекристаллизуется и, судя по изменению размера элементарной ячейки, переходит в форму периклаза. Введение диоксида углерода в реакционную смесь на стадии формирования пористой структуры отрицательно влияет на механическую прочность и стабильность поглотителя. Так как образующиеся при деструкции MgO и $CaCO_3$ не образуют между собой каких-либо соединений и твердых растворов, общую формулу полученного материала можно записать как $MgO \cdot CaCO_3$.

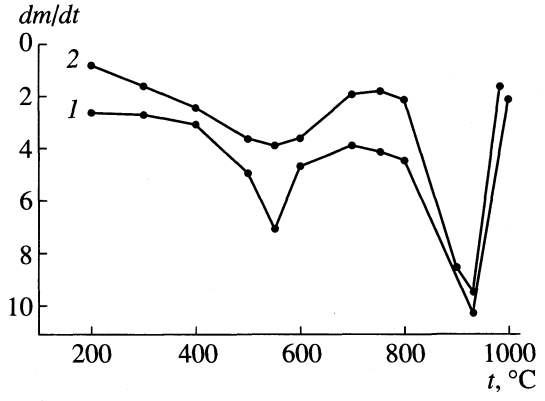


Рис. 4. Дифференциальные термогравиметрические кривые образцов поглотителя (скорость нагрева 10 К/мин, среда – воздух); *1* и *2* – см. рис. 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simell P., Hivensalo E., Smolander V.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. P. 1250.
2. *Delgado J., Aznar M., Corello J.* // Ibid. 1997. V. 36. P. 1535.
3. *Dam-Iohansen K., Ostergraad K.* // Chem. Eng. Sci. 1991. V. 46. № 3. P. 827.
4. *Курдюмов С.С., Брун-Цеховой А.Р., Сидорова Н.В.* А.с. 793616 СССР // Б.И. 1981. № 1.
5. *Рыбак Б.М.* Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962. 887 с.
6. *Богомолов В.И., Миначев Х.М., Романова Н.В.* // Молекулярная хроматография. М.: Наука, 1964. С. 18–21.
7. JCPDS – ICDD card 45–946.
8. *Вайвад А.Я.* Магнезиальные вяжущие вещества. Рига: Зинатне, 1971. 330 с.
9. *Курдюмов С.С., Брун-Цеховой А.Р., Розенталь А.Л.* // Нефтехимия. 1996. Т. 36. № 3. С. 142.
10. *Курдюмов С.С., Филипенко Л.Я., Батурин А.А. и др.* // Там же. 1999. Т. 39. № 4. С. 260.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1895–1899

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.73

ОБРАЗОВАНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР ПРИ РАСТВОРЕНИИ КРИСТАЛЛОВ LiF

© 2001 г. А. Ф. Летникова*, Г. В. Встовский**, С. Ф. Тимашев***

*Иркутский государственный университет

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

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

Поступила в редакцию 27.12.2000 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследованы поверхности растворения (плоскости спайности (100)) монокристаллов LiF в воде. На основании анализа поверхностных шероховатостей с помощью метода фликкер-шумовой спектроскопии количественно выявлена анизотропия поверхностей, которая, возможно, обусловлена дислокациями, образовавшимися при раскалывании исходных монокристаллов.

Кристаллы LiF широко применяются в качестве детекторов в различных радиометрических приборах, а также при решении ряда практических задач в химии и материаловедении. И хотя исследованию LiF посвящено много работ, отдельные вопросы, связанные с изменением свойств этого соединения, особенно в тех случаях, когда кристаллы LiF содержат примесные ионы или подвергаются различного рода воздействиям, остаются нерешенными. В данной работе исследованы процессы растворения кристаллов LiF в воде как при наличии примесных атомов водорода в монокристалле, так и без них. Как известно, LiF одновременно и наименее растворимый галогенид и наименее растворимый фторид щелочных элементов. Поэтому исследование взаимодействия LiF с сильно полярным растворителем H_2O ($\varepsilon = 81.7$) в интервале температур от 25 до 90°C дает возможность всесторонне исследовать и установить особенности динамики процесса растворения на его начальных стадиях, поскольку для данного случая малые времена растворения составляют ~60 мин.

Растворяемые поверхности предварительно исследовались с помощью электронного микроскопа [1]. Были получены снимки с увеличением до 4500 раз. Изучение полученных фотоснимков поверхностей растворяемых кристаллов подтвердило представления о существовании доменной структуры LiF, когда границы между доменами являются линейными рядами дислокаций, вдоль которых и начинается растворение кристаллов LiF. При этом топография растворяемой грани отражает различные этапы процесса самоорганизации фрактальной структуры поверхностного рельефа, формирующегося в условиях энерговыделения вследствие экзотермического характера взаимодействия в системе LiF–H_2O.

Уже на первых минутах взаимодействия LiF с H_2O на поверхности образуются кластеры творения прямоугольной формы. Все кластеры статистически самоподобны. Процесс начинается с образования мелких кластеров, которые соединяются затем в средние, и на их основе образуются крупные кластеры, которые могут занимать всю поверхность монокристалла. Таким образом, выделяются начальные, средние и конечные стадии кластеризации. По мере насыщения раствора H_2O ионами растворяющейся соли процесс растворения замедляется, а установившееся квазиравновесное состояние фиксирует уже сформировавшуюся структуру поверхности. Фрактальный анализ по определению отношения периметра к площади кластера указывает на рост фрактальной размерности по мере кооперации кластеров. На ранних стадиях величина фрактальной размерности составляет (1.97–2.02), а по мере развития процесса кластеризации она увеличивается до (2.29–2.57) [1].

Для экспериментов использовали монокристаллы фторида лития марки "ос.ч.", выращенные в виде 10-сантиметровых стержней из расплава по методу Стокбаргера. Исследования проводили методом сравнения зеркальных пар, для чего монокристаллы раскалывали по плоскости спайности (грань куба, плоскость (100)) на отдельные пластинки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Исследовали пары образцов с "зеркальными" поверхностями, полученные раскалыванием каждой пластинки надвое: один из каждой пары образцов подвергали недельной обработке водородом в автоклаве при 500°C и 200 атм, а второй – оставляли как исходный. Затем обработанные водородом и

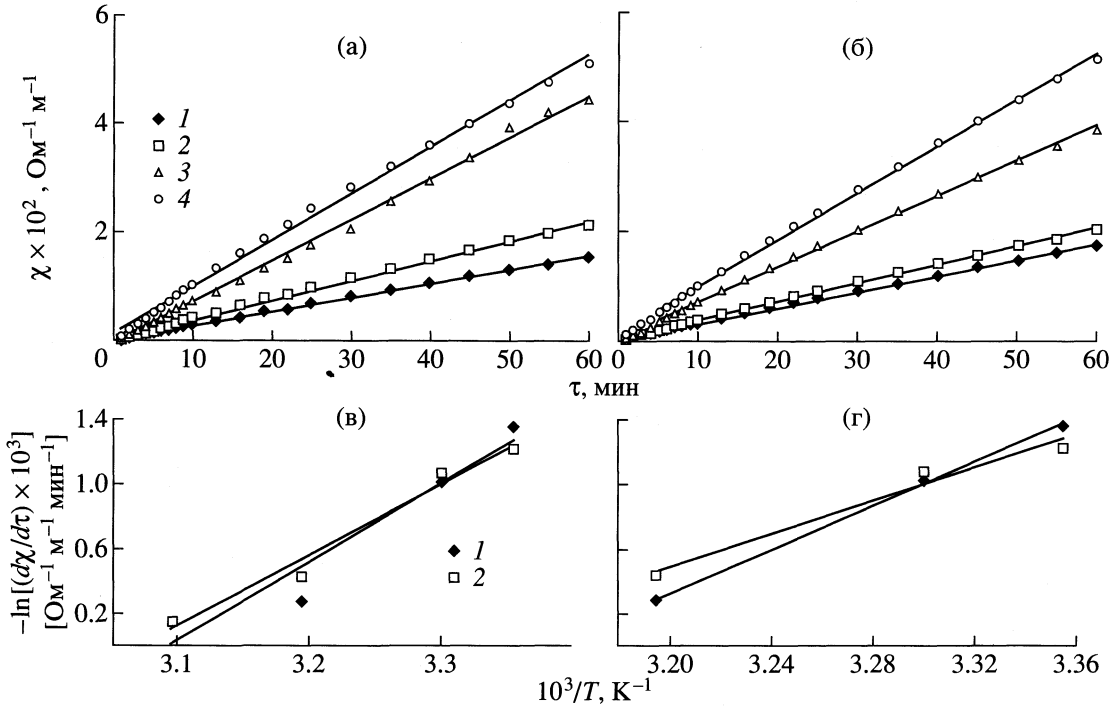


Рис. 1. Экспериментальные данные по динамике изменения проводимости раствора LiF и определение энергий активации растворения; зависимости χ от τ при 25 (*1*), 30 (*2*), 40 (*3*) и 50°C (*4*) для исходных образцов (а) и обработанных водородом (б); зависимости $d\chi/d\tau$ от $1/T$ для исходных (*1*) и обработанных водородом (*2*) образцов в интервале 25–50°C (в) и 25–40°C (г).

исходные образцы подвергали поверхностному растворению в воде при 25, 30, 40 и 50°C в кондуктометрической ячейке объемом 74 мл. Растворение всех образцов проводили изотермически в течение 60 мин в условиях непрерывного перемешивания воды за счет вращения ячейки с частотой 100 об/мин.

Кинетику растворения при разных температурах исследовали по изменению величины электропроводности χ водных растворов. На рис. 1 представлены результаты измерений. Видно, что при малых временах растворения величина χ линейно изменяется со временем. Введем соответствующую константу скорости растворения $k \sim d\chi/dt$ и оценим на основе температурных зависимостей $k(T)$ по соотношению Аррениуса эффективную энергию активации растворения (Q). Соответствующие выражения линейной регрессии формально определяют различные значения Q (кДж/моль) в диапазонах температур 25–50°C и 25–40°C (табл. 1).

Таблица 1. Результаты формального определения энергий активации растворения (кДж/моль)

t, °C	Исходные	После H_2
25–50	40.4	36.5
25–40	56.3	42.1

Так как диапазон изменения величин k в указанных температурных интервалах не превышает даже порядка, то на основании приводимых в табл. 1 величин энергии активации можно сделать вывод лишь о том, что обработка водородом, по-видимому, приводит к нарушению кристаллической решетки монокристаллов (энергия активации растворения уменьшается на 10–25%). Главный результат этих оценок состоит в обнаружении чувствительности параметров, характеризующих кинетику процесса растворения, к наличию примесных атомов в кристаллической решетке LiF.

Для изучения структуры поверхностей растворения использовали атомно-силовой микроскоп (АСМ) марки "Solver P-47" (Зеленоград). Получаемая исходная информация представляла собой профили силового поля между чувствительным элементом зондового микроскопа и поверхностью растворения вдоль каждого из фиксируемых сканов (1000 × 1000 точек) по поверхности образца. Со всех образцов снимали участки одинакового размера 50 × 50 мкм. С каждого образца получали от 3 до 5 участков. На рис. 2 приведена типичная картина внешнего вида поверхности. Различные участки как для одного образца, так и для разных не имели каких-либо характерных отличий. Характерной особенностью полученных рельефов является наличие протяженных (десятки микрон

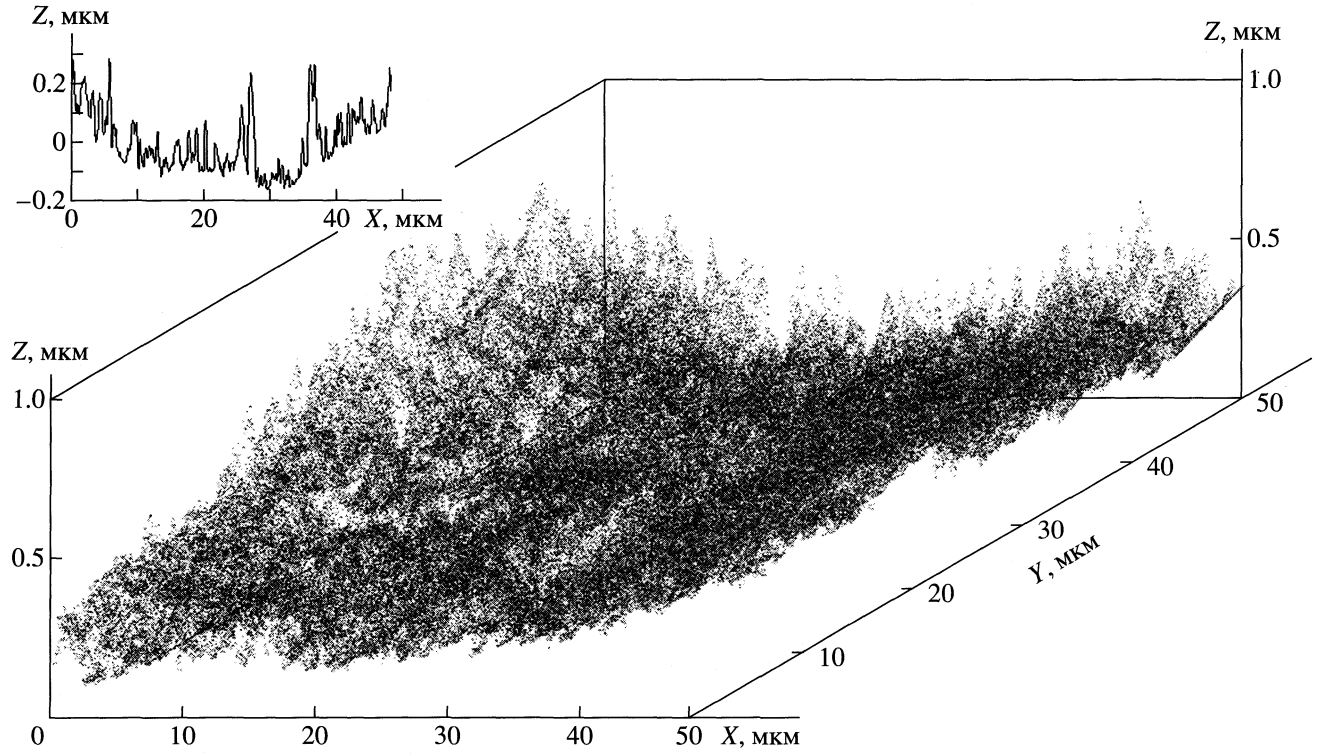


Рис. 2. Типичный вид АСМ-рельефа фрагмента поверхности растворения LiF; справа вверху – профиль 430 по оси *X*.

в длину и несколько микрон в ширину) параллельных ступенек и гребней, формирующих локальную полосовую структуру.

Полученные данные подтвердили предварительный вывод о сильной нерегулярности поверхности, так что невозможно выделить какой-либо характерный профиль поверхности "на глаз". Количественный анализ таких поверхностей требует адаптации новейших методов анализа хаотических систем применительно к экспериментально получаемым АСМ-рельефам поверхностей.

В данной работе для количественного анализа поверхностей растворения использовали метод фликкер-шумовой спектроскопии (flicker-noise spectroscopy – FNS) анализа временных и пространственных рядов [2–4], адаптированный для анализа хаотических поверхностей [5].

В качестве параметров для количественного описания поверхности использовали среднюю высоту шероховатости поверхности h и соответствующую дисперсию σ, длины корреляции L_0 и L_1 по наиболее резким типам поверхностных нерегулярностей – соответственно "всплескам" и "скачкам" [2–4], а также безразмерные параметры: наклоны фурье-спектров в логарифмических координатах на фликкер-шумовом участке n и параметр Хеста H, соответственно характеризующие скорость потери корреляционных связей в последовательности "всплесков" и скорость "забывания" информации о значении поверхностных шероховатостей.

Все вычисления проводили с помощью специально разработанной программы FNS при одинаковых параметрах "обрезки" спектров и разностных моментов. Величины расчетных параметров после дополнительного усреднения по участкам приведены в табл. 2. Символами X и Y обозначены взаимно перпендикулярные направления на поверхностях растворения, вдоль которых извлекались профили: X – преимущественно перпендикулярно "ступенькам/гребням", Y – вдоль.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы.

1. Параметры, характеризующие кинетику процесса растворения, чувствительны к наличию примесных атомов в кристаллической решетке LiF.

2. Два способа усреднения параметров [5] исходных профилей поверхностей растворения дают несущественные различия в величинах расчетных параметров АСМ-рельефов в целом, равным образом выявляя тенденции их изменения.

3. Параметры шероховатости (h, σ), традиционно используемые для количественного описания шероховатых поверхностей, не чувствительны к анизотропии поверхности. Их изменение с ростом температуры для исходных поверхностей носит более монотонный характер по сравнению с фликкер-шумовыми параметрами. Параметр S_0

Таблица 2. Фликкер-шумовые параметры, полученные по первой схеме усреднения, для исходных образцов и после обработки водородом

t, °C	X/Y	h, мкм	σ, мкм	S_0, нм^2 мкм	n	L_0, мкм	H	L_1, мкм
Исходные образцы								
25	X	0.29	0.10	399	3.62	1.13	0.93	1.08
	Y	0.29	0.09	532	2.56	1.25	0.62	1.43
30	X	0.33	0.08	299	3.62	1.14	0.93	0.99
	Y	0.32	0.10	385	2.61	1.28	0.68	2.43
40	X	0.31	0.10	432	3.73	1.18	0.94	0.86
	Y	0.31	0.11	640	2.38	1.33	0.60	2.06
50	X	0.34	0.11	740	3.69	1.07	0.91	0.81
	Y	0.34	0.11	861	1.92	1.38	0.47	2.91
После обработки водородом								
25	X	0.24	0.08	638	3.47	1.04	0.88	0.68
	Y	0.23	0.08	625	2.39	1.31	0.57	1.75
30	X	0.48	0.13	522	3.51	1.17	0.94	1.50
	Y	0.48	0.12	644	2.53	1.35	0.63	3.27
40	X	0.27	0.07	163	3.62	1.20	0.94	1.15
	Y	0.27	0.07	174	2.71	1.34	0.67	3.57
50	X	0.41	0.14	1049	3.65	1.01	0.89	0.83
	Y	0.41	0.15	1060	2.00	1.46	0.47	3.81

устойчиво чувствителен к анизотропии исходных поверхностей, но не выявляет анизотропию поверхностей, обработанных водородом.

4. По длинам корреляций L_0 и L_1 и параметрам, отражающим скорость затухания корреляций (потерю памяти), просматривается устойчивая чувствительность к анизотропии, хотя степень монотонности их изменения с повышением температуры различна (параметры для исходных поверхностей изменяются более монотонно) – см. рис. 3. Немонотонность также может быть обусловлена отклонением направлений извлекаемых профилей от преимущественных направлений вдоль и поперек ступенек.

5. Анизотропию исходных поверхностей можно количественно отличить от анизотропии поверхностей после обработки водородом по корреляционной длине L_1. Исходные и обработанные водородом поверхности не различаются по скорости потери корреляционных связей, характеризуемой безразмерными параметрами n и H.

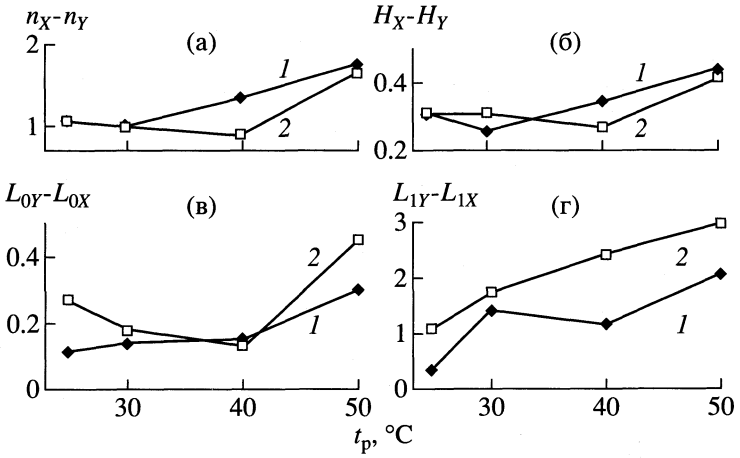


Рис. 3. Различия расчетных параметров FNS, отражающие наличие сильной локальной анизотропии поверхностей растворения LiF, в зависимости от температуры растворения для исходных образцов (*1*) и обработанных водородом (*2*).

6. Поверхности растворения имеют бóльшие корреляционные длины вдоль локальной полосовой структуры, чем образование локальной полосовой структуры можно связать с наличием дислокаций, образующихся в монокристалле при раскалывании бруска на диски и раскалывании дисков на две части с зеркальными поверхностями. Хотя в данном модельном случае причиной анизотропии являются дислокации, предложенный подход можно использовать для выявления анизотропии хаотических поверхностей, когда причина анизотропии неизвестна. На сегодняшний день авторам неизвестны стандартные методы, которые позволяли бы количественно отразить наличие анизотропии хаотических поверхностей. Метод FNS совместно с зондовой микроскопией предоставляет уникальную возможность сделать это, что может найти применения в различных технологиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Летникова А.Ф.* // Тез. докл. Междисциплинарного семинара "Фракталы и прикладная синергетика" (ФиПС 99). М., 1999. С. 93–95.
2. *Тимашев С.Ф.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. С. 17.
3. *Timashev S.F., Bessarabov D.G., Sanderson R.D. et al.* // J. Membrane Sci. 2000. V. 170(2). P. 191.
4. *Тимашев С.Ф.* // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 4. С. 339.
5. *Встовский Г.В., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1900–1908

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.1

ФЛИККЕР-ШУМОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В АНАЛИЗЕ ХАОТИЧЕСКИХ ПОТОКОВ В РАСПРЕДЕЛЕННЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ДИССИПАТИВНЫХ СИСТЕМАХ

© 2001 г. С. Ф. Тимашев

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

Поступила в редакцию 27.12.2000 г.

Показано, что фликкер-шумовая спектроскопия может быть использована для анализа динамики потоков (массовых, электрических, магнитных) в распределенных системах, размеры которых превосходят пространственные масштабы областей изменения анализируемых динамических переменных и эволюция фрагментов (подсистем) которых в сильной мере оказывается "переплетенной" вследствие реализующихся сложных нелинейных взаимосвязей между фрагментами. Сделан вывод, что для выявления таких взаимосвязей необходимо иметь данные о флуктуирующих значениях соответствующих динамических переменных, измеренных в распределенных в пространстве точках исследуемых систем. Показано, как на основе таких измерений могут быть построены многоточечные переходные разностные моменты, спектры мощности и функции распределения, анализ которых позволяет извлекать требуемую информацию с выявлением преимущественной временной последовательности распространения потоков в исследуемых системах.

Хаотические серии динамических переменных разной сущности, получаемые при исследовании разнообразных природных процессов и структур и представляемые обычно в виде временных рядов или пространственных рядов и карт, содержат достаточно часто требуемую информацию о состоянии исследуемых систем, специфике их эволюции, особенностях их структурной организации. Но как извлечь эту необходимую информацию и как ее представить, a priori осознавая, что общее количество информации в фиксируемых сериях фактически бесконечно, поскольку бесконечно число степеней свободы анализируемых природных систем? Существующие методы нелинейного анализа [1, 2], основанные на теории детерминированного хаоса [3] с представлением динамики открытых диссипативных процессов в виде конечной системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений и ориентированные на получение информации о фрактальной размерности странного аттрактора, коэффициентах Ляпунова, энтропии Колмогорова и т.д., оказались неэффективными при анализе хаотических серий, получаемых из эксперимента.

Наиболее общий феноменологический анализ динамики сложных систем основывается на изучении временных зависимостей автокорреляционных и "многоточечных" корреляционных функций, а также фурье-спектров корреляторов различного типа для выявления резонансов в изучаемых системах [4]. Но при этом оказалось, что вследствие принципиально нерегулярного характера эволюции открытых нелинейных диссипативных систем [5], проявляющегося в феномене интермиттанса (intermittency) – хаотической динамики с резкими всплесками и скачками, операции фурье-преобразования в низкочастотном пределе выявляют дополнительную информацию, которая "выпадает" при анализе корреляционных зависимостей. Поэтому возникает видимое несоответствие данных, извлекаемых при анализе хаотических серий с использованием непосредственно автокорреляционных соотношений или их фурье-спектров. Хотя указанное обстоятельство известно специалистам по анализу временных рядов, генезис данного несоответствия, по-видимому, не обсуждался в литературе, и при анализе хаотических серий расчеты корреляторов и фурье-спектров одновременно практически не проводятся. В то же время принципиальное понимание указанного различия информации, заключенной в фурье-спектрах автокорреляторов и непосредственно корреляционных соотношениях, прямо следует из хорошо известных данных [3] о возможности получения фликкер-шумовых зависимостей для спектра мощности сигнала, формируемого последовательностью δ-функций, не дающей вклада в разностные моменты, определяющиеся автокорреляторами [4].

Эти обстоятельства учтены в новой методологии – фликкер-шумовой спектроскопии (flicker-noise spectroscopy – FNS) [4, 6–10], позволяющей в наиболее общей феноменологической форме "различимым" образом *классифицировать* всю со-

держащуюся в хаотических сериях информацию и *различимо извлекать* из произвольных хаотических серий динамических переменных любое необходимое число информационных параметров, которые имели бы понятный физический смысл. Число "требуемых" параметров (мы называем их "паспортными данными") в каждом конкретном случае должно определяться поставленной задачей, состоящей в однозначной идентификации по совокупности таких параметров исследуемого состояния эволюции или особенностей структуры сложной системы, и может быть выявлено только в ходе соответствующего анализа. При этом в одном и том же анализируемом объекте возможно выявлять разные качества и различать особенности разных уровней организации.

Так, число параметров, которое потребуется вводить при анализе временных рядов, фиксируемых при исследовании разнообразных медицинских показателей (ЭЭГ, ЭКГ и др.), геофизических, астрофизических данных, будет зависеть от характера поставленной задачи. При исследовании шероховатостей поверхности совокупность ее "паспортных данных" будет зависеть от искомой функциональной характеристики: анализируется ли каталитическая активность такой поверхности, ее адгезионные свойства, "отражательная способность" и т.д. При анализе генома можно либо выявлять корреляционные взаимосвязи между кодонами внутри генов, либо исследовать взаимосвязи кодирующих и некодирующих участков ДНК, устанавливать межгенные корреляции и т.д., а для решения каждой из таких задач, по-видимому, потребуется вводить разное число параметров. Только в процессе анализа можно установить, какое число параметров потребуется для однозначной параметризации отпечатков пальцев всех живших, ныне живущих и будущих поколений людей.

Новые возможности фликкер-шумовой спектроскопии открываются при использовании этого подхода для анализа потоков (массовых, электрических, магнитных) в распределенных системах, размеры которых превосходят пространственные масштабы областей изменения анализируемых динамических переменных и эволюция фрагментов (подсистем) которых в сильной мере оказывается "переплетенной" вследствие реализующихся сложных нелинейных взаимосвязей между фрагментами. Фактически фликкер-шумовая спектроскопия становится феноменологической основой формирующейся в настоящее время науки о динамике сложных нелинейных явлений в распределенных системах, задачи которой выходят за рамки возможностей, представляемых теорией детерминированного хаоса с анализом конечных систем обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, и которую можно определить как динамику "сверхпереплетений" ("Dynamics of Perplexity"[1]).

ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФЛИККЕР-ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1. Вводится представление об *иерархии пространственно-временных уровней организации* рассматриваемых сложных открытых динамических диссипативных систем. (Ниже для определенности рассматривается хаотическая временная динамика таких систем, представляемая измеряемой динамической переменной $V(t)$ (где t – время); полагаем $\langle V(t)\rangle = 0$.)

2. *Носителями информации*, содержащейся в измеряемых хаотических сериях, в том числе, временных рядах $V(t)$, являются *совокупности различного типа различимых нерегулярностей* – всплесков, скачков, разрывов производных разного порядка, реализующихся на каждом из пространственно-временных уровней иерархии системы. "Различимость" вводимых нерегулярностей проявляется в том, что *параметры*, характеризующие совокупные свойства каждого из их типов, *различимо извлекаются* при анализе *спектров мощности* $S(f)$ (f – частота):

$$S(f) \xrightarrow[T\to\infty]{} \left| \int_{-T}^{T} \langle V(t)V(t+t_1)\rangle \exp(2\pi i f t_1)\, dt_1 \right|, \qquad (1)$$

$$\langle Q(t,t_1)\rangle \xrightarrow[T\to\infty]{} \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} Q(t,t_1)\, dt,$$

и *разностных моментов* $\Phi^{(p)}(\tau)$ порядка p (p = 1, 2, 3, ...):

$$\Phi^{(p)}(\tau) = \langle [V(t) - V(t+\tau)]^p \rangle. \qquad (2)$$

При этом зависимости $\Phi^{(p)}(\tau)$ *формируются исключительно скачками* динамической переменной на разных пространственно-временных уровнях иерархии системы, а *в формирование $S(f)$ вносят вклад всплески и скачки.*

[1] Впервые термин "Science of Perplexity" был введен бразильским математиком Франсиско Антонио Дориа как юмористическая ремарка в связи с обсуждаемыми проблемами "Science of Complexity". Впоследствии этот термин тоже в шуточном, несерьезном смысле с соответствующей ссылкой был повторен в статье Джона Хоргана в его статье "From Complexity to Perplexity" в журнале "Scientific American" (June 1995. P. 74.). Автор признателен Сьюзи Вробель за такое пояснение. Несмотря на этимологию слова perplexity, автор считает этот термин удачным, адекватно отражающим существо обсуждаемой проблемы, в полном согласии с мнением Е.Н. Князевой и С.П. Курдюмова, выраженном в их статье в журнале "Вопросы философии" (1997. № 3. С. 62.). Указанные авторы, правда, предлагают несколько иную версию появления термина "perplexity", связывая его с М. Гелл-Манном, предложившим термин греческого происхождения "plectics" для выражения взаимоотношения простого и сложного во всех их бесчисленных проявлениях.

3. "Паспортные данные", извлекаемые из анализа зависимостей $S(f)$ и $\Phi^{(p)}(\tau)$, построенных на основе временных рядов $V(t)$, имеют смысл *времен корреляции* и *параметров, характеризующих потерю "памяти"* (корреляционных связей) на этих временах корреляции – для нерегулярностей типа "*всплесков*" и "*скачков*". Соответствующие параметры для нерегулярностей типа "*разрывов производных*" извлекаются из спектров мощностей и разностных моментов, построенных на основе временных рядов $\Delta^m V(t_k)/\Delta t^m$ ($m \geq 1$). (Здесь $\Delta^m V(t_k) = \Delta^{m-1} V(t_k) - \Delta^{m-1} V(t_{k-1})$; $\Delta t = (t_k - t_{k-1})$ – интервал дискретизации значений динамической переменной, фиксируемых в дискретные моменты времени t_k.)

4. Для *стационарных процессов* в открытых диссипативных системах, когда автокоррелятор $\langle V(t)V(t+\tau)\rangle$ зависит только от разности аргументов τ, реализуется *самоподобие* (*многопараметрическое* – в отличие от этого образа в теории фракталов и ренорм-группы): *каждый из вводимых параметров имеет одно и то же значение* для каждого из совокупности пространственно-временных уровней иерархии системы (*принцип минимально-достаточного производства информации* или *максимального производства энтропии*).

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Интерполяционное выражение для структурной функции p-го порядка имеет вид

$$\Phi^{(p)}(\tau) \approx g_1(p)\sigma^p[1 - \Gamma^{-1}(H_1)\Gamma(H_1, \tau/T_{01})]^p. \quad (3)$$

Здесь $\Gamma(s)$ и $\Gamma(s, x)$ – соответственно гамма-функция и неполная гамма-функция ($x \geq 0$ и $s > 0$); σ – дисперсия измеряемой динамической переменной с размерностью $[V]$; H_1 – константа Харста, характеризующая скорость, с которой динамическая переменная теряет "память" о своей величине на временных интервалах, меньших соответствующего времени корреляции T_{01}; $g_1(p)$ – параметр, характеризующий экспериментально определяемые значения $\Phi^{(p)}(\infty)$ [$g_1(2) = 2$]. Уравнение (3) может быть использовано для получения блока феноменологических параметров $\{H_1, T_{01}, \sigma\}$ при сопоставлении этих соотношений с зависимостями $\Phi^{(p)}(\tau)$, построенными в соответствии с (2) на основе измеренных временных рядов.

В частных случаях имеем

$$\Phi^{(p)}(\tau) \approx g_1(p)\Gamma^{-p}(1 + H_1)\sigma^p(\tau/T_{01})^{pH_1},$$
$$\text{если } \tau/T_{01} \ll 1;$$
$$\Phi^{(p)}(\tau) \approx g_1(p)\sigma^p \times \quad (3a)$$
$$\times [1 - \Gamma^{-1}(H_1)(\tau/T_{01})^{H_1 - 1}\exp(-\tau/T_{01})]^p,$$
$$\text{если } \tau/T_{01} \gg 1.$$

Соответствующий вклад $S_J(f)$ в спектр мощности $S(t)$, определяемый исключительно нерегулярностями-скачками, представляется в виде

$$S_J(f) = \int_0^\infty \cos(2\pi f\xi)[\Phi^{(2)}(\infty) - \Phi^{(2)}(\xi)]d\xi$$

и может быть выражен интерполяционными формулами

$$S_J(f) \approx S_J(0)/[1 + (2\pi T_{01} f)^{2H_1 + 1}], \quad (4)$$
$$S_J(0) = 4\sigma^2 T_{01} H_1 \left\{1 - [2H_1\Gamma^2(H_1)]^{-1}\int_0^\infty \Gamma^2(H_1, \xi)d\xi\right\}.$$

Вклад $S_B(f)$ в спектр мощности $S(f)$, определяемый исключительно нерегулярностями-всплесками, в достаточно общем случае представляется в виде интерполяционного выражения:

$$S_B(f) \approx S_B(0)/[1 + (2\pi f T_{00})^{n_0}], \quad (5)$$

где параметр n_0 характеризует скорость "потери памяти" (корреляционных связей) в последовательности всплесков на временных интервалах, меньших соответствующего времени корреляции T_{00}. Параметры $\{n_0, T_{00}$ и $S_B(0)\}$ формируют блок параметров, характеризующих самоподобие в корреляционных связях среди нерегулярностей-всплесков. Для результирующего спектра мощности удобно использовать интерполяцию:

$$S(f) \approx S(0)/[1 + (2\pi f T_0)^n], \quad (6)$$

где $S(0)$, T_0 и n – феноменологические параметры, которые вводятся для описания спектров мощности при обработке экспериментально получаемых временных рядов. Определяемые при этом параметры отличаются от входящих в (4), так что: $S_J(0) \neq S_B(0)$, $T_{01} \neq T_{00}$ и $2H_1 + 1 \neq n_0$. Это означает, что при обработке экспериментальных серий $V(t)$ указанные параметры, определяемые из спектров мощности и структурных функций второго порядка, несут различную информацию.

Величины некоторых из введенных параметров хорошо известны в ряде частных случаев:

а) фиковская диффузия: $2H_1 = 1$, $n = 2H_1 + 1 = 2$;

б) диффузия Леви: $1 < n = 2H_1 + 1 < 3$;

в) полностью развитая турбулентность: $2H_1 = 2/3$; $n = 2H_1 + 1 = 5/3$ (колмогоровский случай);

г) турбулентная диффузия (относительное движение частиц пассивной примеси в турбулентном потоке): $2H_1 = 3$; $n = 2H_1 + 1 = 4$.

Сопоставление величин параметров, получаемых из анализа временных рядов, с указанными для частных случаев значениями позволяет хотя бы качественно представить характер тех сложных процессов, которые обусловливают исследуемую эволюцию.

Дополнительные проблемы при FNS-анализе возникают, когда рассматриваемая система проявляет наряду со стохастическими и резонансные свойства. В этом случае задача состоит в извлечении из экспериментальных данных параметров двух типов: "неспецифических", выражающих информацию, содержащуюся в хаотических последовательностях разного типа нерегулярностей, и "специфических", характеризующих резонансные свойства сигнала. Будем представлять общий спектр мощности $S_{tot}(f)$ и разностные моменты $\Phi_{tot}^{(p)}(\tau)$ p-го порядка следующим образом:

$$S_{tot}(f) = S_{res}(f) + S(f), \quad (7)$$

$$\Phi_{tot}^{(p)}(\tau) = \Phi_{res}^{(p)}(\tau) + \Phi^{(p)}(\tau), \quad (8)$$

где $S_{res}(f)$ и $\Phi_{res}^{(p)}(\tau)$ – соответственно резонансные вклады в общий спектр мощности и разностные моменты. Полагая, что система характеризуется одним резонансом лоренцовской формы с амплитудой A, частотой f_0 и шириной γ, имеем

$$S_{res}(f) = A/[(f - f_0)^2 + (\gamma/2\pi)^2]. \quad (9)$$

Для зависимости $\Phi_{res}^{(p)}(\tau)$, вводя феноменологический параметр $\Phi_{res}^{(p)}(\infty)$, имеем

$$\Phi_{res}^{(p)}(\tau) = \Phi_{res}^{(p)}(\infty)\{[1 - \exp(-\gamma\tau)\cos(2\pi f_0\tau)]^2 + \exp(-2\gamma\tau)\sin^2(2\pi f_0\tau)\}^{p/2}. \quad (10)$$

Параметры $\Phi_{res}^{(p)}(\infty)$, A, f_0 и γ, так же как и введенные ранее другие "паспортные данные", могут быть получены при сопоставлении спектров мощности и разностных моментов, вычисленных на основе экспериментальных временных рядов, с выражениями (3)–(10).

ПЕРЕХОДНЫЕ РАЗНОСТНЫЕ МОМЕНТЫ, СПЕКТРЫ МОЩНОСТИ И ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Информация, содержащаяся во временных рядах $V(t)$, иногда представляется в виде функций $P(V)$ плотности вероятности реализации значений динамической переменной V (полагаем, как и ранее, $\langle V(t)\rangle = 0$). Эти функции не несут информацию о динамике переходных процессов в таких системах, которая извлекается на основе FNS-методологии. Однако можно вводить так называемые "переходные функции распределения" $Q(V, \tau)$, зависящие от "времени задержки" τ как параметра, которые альтернативно содержат такую чисто динамическую информацию. Для определения $Q(V, \tau)$ вначале рассмотрим новую динамическую переменную $w(t, \tau)$ ($\langle w(t, \tau)\rangle = 0$), формирующуюся из исходного временного ряда и параметрически зависящую от величины τ:

$$w(t, \tau) = [V(t) - V(t + \tau)],$$

а также соответствующую данному временному ряду "переходную функцию распределения" $P(w, \tau)$. Для вводимых функций распределения требуем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(V)dV = \int_{-\infty}^{+\infty} P(w, \tau)dw = 1. \quad (11)$$

Очевидно, что в пределе больших значений τ, заведомо превосходящих все характерные времена переходных процессов в системе [$\tau \gg \{T_0, T_{01}, T_{11}, \ldots\}$], какие-либо корреляции между величинами $V(t)$ и $V(t + \tau)$ отсутствуют, и переходная функция распределения

$$P(w, \tau) \xrightarrow[\tau \to \infty]{} [P(V) + P(-V)]/2. \quad (12)$$

При этом мы учитываем, что в общем случае рассматриваемые сигналы – временные ряды – могут быть асимметричны относительно значения $V = 0$, обусловливая $P(V) \neq P(-V)$. Из анализа динамики $P(w, \tau)$ с ростом τ может быть определено характерное время T_s выхода на стационарное значение (12).

Определим центральные моменты $\nu^{(p)}(\tau)$ введенной переходной функции распределения $P(w, \tau)$:

$$\nu^{(p)}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} w^p P(w, \tau)dw. \quad (13)$$

Для наглядности образа функции $P(w, \tau)$ и ее динамики иногда удобно вводить на основе центральных моментов $\nu^{(p)}(\tau)$ соответствующие семиинварианты (кумулянты), в частности, "эксцесс" $D_k = \{\nu^{(4)}/[\nu^{(2)}]^2\} - 3$, где $[\nu^{(2)}]^{1/2}$ – дисперсия, и фактор асимметрии $D_s = \nu^{(3)}/[\nu^{(2)}]^{3/2}$ – "обезразмеренный" третий центральный момент, а затем анализировать зависимости введенных семиинвариантов от параметра τ и какого-нибудь внешнего параметра (плотности проходящих через систему энергетических или массовых потоков, напряженности внешних силовых полей, состава среды и т.д.). Заметим, что для гауссова распределения $D_k = D_s = 0$.

Следует указать, что вводимые нами ранее, согласно (2), "разностные моменты" ("структурные функции") $\Phi^{(p)}(\tau)$ различных порядков p отличаются по определению (способу усреднения) от введенных в данном разделе центральных моментов $\nu^{(p)}(\tau)$ функций распределения. Тем более интересным может стать сопоставление формальных параметров "эксцесса" и асимметрии, рассчитанных на основе центральных моментов $\nu^{(p)}(\tau)$ и "структурных функций" $\Phi^{(p)}(\tau)$. Возможно, что в качестве дополнительных "паспортных данных"

исследуемых систем иногда окажется удобным выбирать указанные параметры того или другого типа. Заметим также, что иногда может оказаться удобным формальное введение переходной "смешанной" функции распределения:

$$Q(V, w, \tau) = P(w, \tau) + [P(V) - P(-V)]/2, \quad (12a)$$

которая не является функцией плотности вероятности в обычном смысле, но при "больших" τ, когда достигнута область насыщения, стремится к функции $P(V)$.

МНОГОТОЧЕЧНЫЕ ПЕРЕХОДНЫЕ РАЗНОСТНЫЕ МОМЕНТЫ, СПЕКТРЫ МОЩНОСТИ И ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Для анализа динамики "сверхпереплетений" в распределенных системах, как указывалось выше, реализующейся вследствие сложных нелинейных взаимосвязей распределенных в пространстве фрагментов таких систем, необходимо иметь данные о флуктуирующих значениях динамических переменных $V_i(t)$, измеренных в различных точках i ($i = 1, 2, \ldots, N$) исследуемой системы. Ниже будет показано, как могут быть сделаны заключения о характере реализующихся взаимосвязей между измеряемыми значениями $V_i(t)$, флуктуации которых определяются существующими в системе потоками (массовыми, электрическими, магнитными и пр.), охватывающими в определенной временной последовательности области локализации (точки i) измерительных устройств. Очевидно, что при хаотическом характере изменения переменных $V_i(t)$ характер потоков может со временем изменяться, потоки могут разделяться, частично соединяться с потоками, идущими из других областей системы. Поэтому предлагаемый способ анализа может претендовать лишь на выявление наиболее значимых фрагментов реализующихся потоков.

Рассмотрение начнем с простейшего случая $N = 2$. Введем новые динамические переменные $w_{12}(t, \theta_1, \tau_2)$ и $w_{21}(t, \theta_2, \tau_1)$, формирующиеся из исходных временных рядов $V_1(t)$ и $V_2(t)$:

$$w_{ij}(t, \theta_i, \tau_j) = \lfloor V_i(t + \theta_i) - V_j(t + \tau_j) \rfloor, \quad (14)$$

где τ_j – времена "задержки", θ_i – параметры ($i, j = 1, 2$). Очевидно, что динамика поведения этих переменных отражает корреляционные взаимосвязи, реализующиеся в исследуемом процессе и фиксирующиеся при измерениях в точках 1 и 2. Для выявления вклада нерегулярностей-скачков в реализующиеся взаимосвязи между динамическими переменными, измеряемыми в точках 1 и 2, введем еще одну динамическую переменную $v_{(2)}(t; \theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2)$, которая представляет собой сумму переменных $w_{12}(t, \theta_1, \tau_2)$ и $w_{21}(t, \theta_2, \tau_1)$ или, что то же самое, $w_{11}(t, \theta_1, \tau_1)$ и $w_{22}(t, \theta_2, \tau_2)$:

$$v_{(2)}(t; \theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2) = [V_1(t + \theta_1) - V_1(t + \tau_1)] + [V_2(t + \theta_2) - V_2(t + \tau_2)]. \quad (15)$$

Полагаем, что $\tau_1 - \theta_1 = \tau_2 - \theta_2 \equiv \tau > 0$, а соотношение параметров θ_1 и θ_2 отражает временную последовательность распространения потока в исследуемой системе: от точки 1 к точке 2 (при $\theta_2 > \theta_1$) или наоборот – от точки 2 к точке 1 (при $\theta_2 < \theta_1$). Нас будет интересовать временная динамика двухточечных переходных разностных моментов $\Phi_2^{(p)}(\theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2)$, определяемых согласно:

$$\Phi_2^{(p)}(\theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2) = \langle [v_{(2)}(t; \theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2)]^p \rangle, \quad (16)$$

а также соответствующие временным рядам $w_{ij}(t, \theta_i, \tau_j)$ и $v_{(2)}(t, \theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2)$ переходные функции распределения $P(w_{ij}, \theta_i, \tau_j)$ и $P(v_{(2)}; \theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2)$, для которых справедливо

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(v_{(2)}; \theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2) dv_{(2)} = \int_{-\infty}^{+\infty} P(w_{ij}, \theta_i, \tau_j) dw_{ij} = 1. \quad (17)$$

Из (15) и (16) следует, что зависимости $\Phi_2^{(p)}(\theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2)$ определяют динамику затухания "двухточечных" корреляционных функций $q_{12}(\theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2)$, определяемых согласно $q_{ij}(\theta_i, \theta_j; \tau_i, \tau_j) \equiv \langle w_{ii}(t; \theta_i; \tau_i) w_{jj}(t; \theta_j; \tau_j) \rangle$, поскольку при $p = 2$ получаем

$$q_{12}(\theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2) = \frac{1}{2}[\Phi_2^{(2)}(\theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2) - q_{11}(\theta_1, \theta_1; \tau_1, \tau_1) - q_{22}(\theta_2, \theta_2; \tau_2, \tau_2)]. \quad (18)$$

Очевидно, что в случае стационарных процессов $q_{ii}(\theta_i, \theta_i; \tau_i, \tau_i) = \Phi^{(2)}(\tau_i - \theta_i)$. В рамках развиваемого подхода эволюционное поведение корреляторов $q_{12}(\theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2)$ определяется исключительно нерегулярностями-скачками динамической переменной. Информация о вкладе нерегулярностей-всплесков в динамику двухточечных корреляционных функций может быть извлечена из анализа переходных спектров мощности:

$$S(f, \theta_i, \tau_j) \xrightarrow[T \to \infty]{} \left| \int_{-T}^{T} \langle w_{ij}(t, \theta_i, \tau_j) w_{ij}(t + t_1, \theta_i, \tau_j) \rangle \exp(2\pi i f t_1) dt_1 \right|, \quad (18a)$$

и

$$s_{ij}(f, t_i, t_j) \xrightarrow[T\to\infty]{} \xrightarrow[T\to\infty]{} \left| \int_{-T}^{T} \langle V_i(t+t_i)V_j(t+t_j+t_1)\rangle \exp(2\pi i f t_1) dt_1 \right|, \quad (18б)$$

которые формируются нерегулярностями обоих типов – всплесками и скачками. Затухающая во времени часть спектра мощности представляется в виде

$$s_{12}(f, \theta_1, \tau_2) + s_{21}(f, \tau_2, \theta_1) = \\ = s_{11}(f, \theta_1, \theta_1) + s_{22}(f, \tau_2, \tau_2) - S_{12}(f, \theta_1, \tau_2). \quad (19)$$

Очевидно, что при фиксированных значениях параметров θ_1 и θ_2 в пределе больших значений аргументов τ_i (i = 1, 2), заведомо превосходящих все характерные времена $\{T_0^{(i)}, T_{01}^{(i)}, T_{11}^{(i)}, \ldots\}$ переходных процессов, фиксируемых в окрестности каждой из i-х точек, какие-либо корреляции между величинами $V_i(t + \theta_i)$ и $V_j(t + \tau_j)$ отсутствуют, и функции $S_{ij}(f, \theta_i, \tau_j)$ и $\Phi_2^{(p)}(\theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2)$ стремятся к своим "стационарным" пределам:

$$\Phi_2^{(p)}(\theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2) \xrightarrow[\{\tau_1, \tau_2\}\to\infty]{} 2\langle (V_1)^p \rangle + 2\langle (V_2)^p \rangle, \quad (20)$$

$$S_{12}(f, \theta_1, \tau_2) \xrightarrow[\{\tau_1, \tau_2\}\to\infty]{} S_1(f) + S_2(f), \quad (21)$$

где $S_i(f) \equiv s_{ii}(f, 0, 0)$. Пусть $T_0^{(12)}$ и $T_{01}^{(12)}$ – характерные времена перехода $S_{ij}(f, \theta_i, \tau_j)$ и $\Phi_2^{(p)}(\theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2)$ к своим "стационарным" значениям соответственно. Тогда процессы в точках 1 и 2 можно считать взаимосвязанными, если соизмеримы характерные времена: $T_0^{(12)} \sim T_0^{(i)}$, $T_{01}^{(12)} \sim T_{01}^{(i)}$. При этом преимущественная временная последовательность распространения потока в исследуемой системе, как отмечалось выше, определяется по соотношению параметров θ_1 и θ_2, достигаемому при максимально возможных характерных переходных временах τ.

Как и в случае "одноцентровой" задачи, при "двухточечных" измерениях также может оказаться удобным формальное введение переходной "смешанной" функции распределения:

$$Q_2(V_1, V_2; \theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2) = P_2(w_1; \theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2) + \\ + [P(V_1) - P(-V_1) + P(V_2) - P(-V_2)]/4,$$

которая не является функцией плотности вероятности в обычном смысле, но при больших значениях аргументов τ_i (i = 1, 2), превосходящих все характерные времена $\{T_0^{(i)}, T_{01}^{(i)}, T_{11}^{(i)}, \ldots\}$ переходных процессов, стремится к функции $[P(V_1) + P(V_2)]/2$.

В случае N = 3 вводятся три новые динамические переменные $w_{ijk}(t, \theta_i, \tau_j, \tau_k)$, формирующиеся из исходных временных рядов $V_1(t)$, $V_2(t)$ и $V_3(t)$:

$$w_{123}(t, \theta_1, \tau_2, \tau_3) = \\ = [V_1(t + \theta_1) - V_2(t + \tau_2)/2 - V_3(t + \tau_3)/2], \quad (22)$$

$$w_{231}(t, \theta_2, \tau_3, \tau_1) = \\ = [V_2(t + \theta_2) - V_3(t + \tau_3)/2 - V_1(t + \tau_1)/2], \quad (23)$$

$$w_{312}(t, \theta_3, \tau_1, \tau_2) = \\ = [V_3(t + \theta_3) - V_1(t + \tau_1)/2 - V_2(t + \tau_2)/2], \quad (24)$$

где τ_i – времена "задержки", θ_i – параметры (i = 1, 2, 3). Динамика поведения этих переменных отражает корреляционные взаимосвязи, реализующиеся в исследуемом процессе и фиксирующиеся при измерениях в точках 1, 2 и 3. Для выявления вклада нерегулярностей-скачков в реализующиеся взаимосвязи между динамическими переменными, измеряемыми в точках 1, 2 и 3, по аналогии с (15) вводится динамическая переменная $v_{(3)}(t; \theta_1, \theta_2, \theta_3; \tau_1, \tau_2, \tau_3)$, которая представляет собой сумму переменных (22)–(24):

$$v_{(3)}(t; \theta_1, \theta_2, \theta_3; \tau_1, \tau_2, \tau_3) = \\ = [V_1(t + \theta_1) - V_1(t + \tau_1)] + \quad (25) \\ + [V_2(t + \theta_2) - V_2(t + \tau_2)] + [V_3(t + \theta_3) - V_3(t + \tau_3)].$$

Здесь полагаем, что $\tau_1 - \theta_1 = \tau_2 - \tau_2 = \tau_3 - \theta_3 \equiv \tau > 0$, а соотношение параметров θ_1, θ_2 и θ_3 отражает временную последовательность распространения потока в исследуемой системе: от точки i к точке j, а затем к точке k (при $\theta_k > \theta_j > \theta_i$). Временная динамика "трехточечных" переходных процессов, обусловливаемая нерегулярностями-скачками, выявляется при анализе разностных моментов $\Phi_3^{(p)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3; \tau_1, \tau_2, \tau_3)$, определяемых согласно:

$$\Phi_3^{(p)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3; \tau_1, \tau_2, \tau_3) = \\ = \langle [v_{(3)}(t; \theta_1, \theta_2, \theta_3; \tau_1, \tau_2, \tau_3)]^p \rangle \quad (26)$$

при p = 3. При этом "трехточечные" корреляционные функции $q_{123}(\theta_1, \theta_2, \theta_3; \tau_1, \tau_2, \tau_3)$ выражаются через "двухточечные" и "одноточечные" согласно:

$$q_{123}(\theta_1, \theta_2, \theta_3; \tau_1, \tau_2, \tau_3) = \\ = \frac{1}{6}[\Phi_3^{(3)} - q_{111} - q_{222} - q_{333}] - \\ - \frac{1}{2}(q_{112} + q_{122} + q_{113} + q_{133} + q_{223} + q_{233}), \quad (27)$$

где $q_{ijk}(\theta_i, \theta_j, \theta_k; \tau_i, \tau_j, \tau_k) \equiv \langle w_{ii}(t, \theta_i, \tau_i) w_{jj}(t, \theta_j, \tau_j) w_{kk}(t, \theta_k, \tau_k) \rangle$. (В правой части (27) для сокращения записи у корреляционных функций опущены аргументы.) Очевидно, что входящие в (27) "двухточечные" и "одноточечные" корреляционные

функции должны извлекаться при анализе соответственно "двухточечных" и "одноточечных" измерений на основе (16) и (2) при $p = 3$. Очевидно, что $q_{iii}(\theta_i, \theta_i, \theta_i; \tau_i, \tau_i, \tau_i) = \Phi^{(2)}(\tau_i - \theta_i)$ для стационарных процессов.

В рамках развиваемого подхода информация о вкладе нерегулярностей-всплесков в динамику "трехточечных" корреляционных функций может быть извлечена при использовании наряду с (27) переходных спектров мощности:

$$S_{ijk}(f, \theta_i, \tau_j, \tau_k) \xrightarrow[T \to \infty]{} \left| \int_{-T}^{T} \langle w_{ijk}(t; \theta_i; \tau_j, \tau_k) w_{ijk}(t + t_1; \theta_i; \tau_j, \tau_k) \exp(2\pi i f t_1) \rangle dt_1 \right|, \quad (28)$$

которые формируются нерегулярностями обеих типов – всплесками и скачками. Как отмечалось выше, при фиксированных значениях параметров θ_1, θ_2 и θ_3 в пределе больших значений аргументов τ_i ($i = 1, 2, 3$), заведомо превосходящих все характерные времена $\{T_0^{(i)}, T_{01}^{(i)}, T_{11}^{(i)}, \ldots\}$ переходных процессов, фиксируемых в окрестности каждой из i-х точек, какие-либо корреляции между величинами $V_i(t + \theta_i)$ и $V_j(t + \tau_j)$ отсутствуют, так что функции $S_{ijk}(f; \theta_i, \tau_j, \tau_k)$ и $\Phi_3^{(p)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3; \tau_1, \tau_2, \tau_3)$ стремятся к своим "стационарным" пределам:

$$S_{123}(f; \theta_1; \tau_2, \tau_3) \xrightarrow[\{\tau_1, \tau_2, \tau_3\} \to \infty]{} \xrightarrow[\{\tau_1, \tau_2, \tau_3\} \to \infty]{} S_1(f) + S_2(f)/4 + S_3(f)/4, \quad (29)$$

$$\Phi_3^{(p)}(\theta_1, \theta_2; \tau_1, \tau_2) \xrightarrow[\{\tau_1, \tau_2, \tau_3\} \to \infty]{} \xrightarrow[\{\tau_1, \tau_2, \tau_3\} \to \infty]{} 2\langle |V_1|^p \rangle + 2\langle |V_2|^p \rangle + 2\langle |V_3|^p \rangle. \quad (30)$$

Так же, как и при двухточечных измерениях, следует ввести характерные времена $T_0^{(123)}$ и $T_{01}^{(123)}$ перехода $S_{ijk}(f, \theta_i, \tau_j, \tau_k)$ и $\Phi_3^{(p)}(\theta_1, \theta_2, \theta_3; \tau_1, \tau_2, \tau_3)$ к своим соответствующим "стационарным" значениям и полагать, что процессы в точках 1, 2 и 3 можно считать взаимосвязанными, если соизмеримы характерные времена: $T_0^{(123)} \sim T_0^{(12)} \sim T_0^{(i)}$ и $T_{01}^{(123)} \sim T_{01}^{(12)} \sim T_{01}^{(i)}$. При этом преимущественная временная последовательность распространения потока в исследуемой системе, как отмечалось выше, определяется по соотношению параметров θ_1, θ_2 и θ_3, достигаемому при максимально возможных характерных переходных временах τ. Здесь необходимо отметить, что вводимые согласно (28) спектры мощности выражаются через "двухточечные" спектры, введенные согласно (18а) и (18б). В частности,

$$\begin{aligned} S_{123}(f, \theta_1, \tau_2, \tau_3) &= s_{11}(f, \theta_1, \theta_1) + \\ &+ [s_{22}(f, \tau_2, \tau_2) + s_{33}(f, \tau_3, \tau_3) + \\ &+ s_{23}(f, \tau_2, \tau_3) + s_{32}(f, \tau_3, \tau_2)]/4 - \\ &- [s_{12}(f, \theta_1, \tau_2) + s_{13}(f, \theta_1, \tau_3) + \\ &+ s_{21}(f, \tau_2, \theta_1) + s_{31}(f, \tau_3, \theta_1)]/2. \end{aligned} \quad (31)$$

Тем не менее, анализ спектров (31) и остальных "трехточечных" спектров мощности (получаются из (31) циклической перестановкой) вполне оправдан при поиске оптимальных "трехточечных" взаимосвязей в исследуемой распределенной системе, поскольку параметры, оптимальные для формирования "двухточечных" связей, могут a priori отличаться от параметров, при которых осуществляются "многоточечные" контакты. Заметим также, что с "трехточечными" временными рядами $w_{ijk}(t, \theta_i, \tau_j, \tau_k)$ и $v_{(3)}(t; \theta_1, \theta_2, \theta_3; \tau_1, \tau_2, \tau_3)$, как и ранее с "двухточечными", могут быть связаны переходные функции распределения $P(w_{ijk}, \theta_i, \tau_j, \tau_k)$ и $P(v_{(2)}; \theta_1, \theta_2, \theta_3; \tau_1, \tau_2, \tau_3)$, для которых справедливо:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(v_{(3)}; \theta_1, \theta_2, \theta_3; \tau_1, \tau_2, \tau_3) dv_{(3)} = \int_{-\infty}^{\infty} P(w_{ijk}; \theta_i; \tau_j, \tau_k) dw_{ijk} = 1.$$

Аналогично может быть осуществлен анализ корреляционных связей в распределенной системе, где одновременно проводятся измерения временных рядов $V_i(t)$ в произвольном числе точек i ($i = 1, 2, \ldots N$). При этом вводятся N новых динамических переменных:

$$\begin{aligned} w_{123\ldots N}(t; \theta_1; \tau_2, \tau_3, \ldots, \tau_N) &= \\ = \Big[V_1(t + \theta_1) - \frac{1}{N-1} V_2(t + \tau_2) - & \\ - \frac{1}{N-1} V_3(t + \tau_3) - \ldots - \frac{1}{N-1} V_N(t + \tau_N) \Big] & \end{aligned} \quad (32)$$

(остальные $N - 1$ выражений для переменных $w_{ijk\ldots l}(t; \theta_i; \tau_j, \tau_k, \ldots, \tau_l)$ получаются из (32) циклической перестановкой) и их сумма:

$$\begin{aligned} v_{(N)}(t; \theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_N; \tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_N) &= \\ = [V_1(t + \theta_1) - V_1(t + \tau_1)] + & \\ + [V_2(t + \theta_2) - V_2(t + \tau_2)] + \ldots + & \\ + [V_N(t + \theta_N) - V_N(t + \tau_N)], & \end{aligned} \quad (33)$$

определяемая исключительно нерегулярностями-скачками динамических переменных. Здесь полагаем, что $\tau_1 - \theta_1 = \tau_2 - \theta_2 = \ldots = \tau_N - \theta_N \equiv \tau > 0$, а соотношение параметров $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_N$ отражает временную последовательность распространения потока в системе.

С использованием (32) и (33) могут быть введены соответствующие соотношения для спектров мощностей и разностных моментов различных порядков, которые позволяют, следуя логике, представленной выше для случаев $N = 2$ и 3, провести анализ всей совокупности многоточечных, распределенных по объему исследуемой системы измерений $V_i(t)$ ($i = 1, 2, \ldots, N$) флуктуирующих значений динамической переменной и сделать заключения о динамике переноса возбуждений в таких системах. Представленная методология такого анализа может найти очевидные приложения в исследовании разнообразных физико-химических проблем (динамика фазовых переходов в протяженных системах, осциллирующая кинетика гомогенных и гетерогенных каталитических превращений), в химической технологии (проблемы масштабирования турбулентных потоков в аппаратах с кипящим слоем и мембранных установках), в геофизике (проблемы прогнозирования атмосферных явлений, сейсмической активности в сейсмоопасных регионах, динамики процессов в магнитосфере Земли), в медицине (установление взаимосвязей ЭЭГ- и ЭКГ-характеристик, выявление связи этих показателей с функциональной активностью других органов).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПОЯСНЕНИЯ

1. Основная цель FNS-процедур состоит в нахождении феноменологических параметров, которые представляли бы *различимо* (это главное!) исследуемые сложные структуры или динамику изучаемой эволюции открытых диссипативных систем, и следовательно, могли бы рассматриваться как "паспортные параметры" или "отпечатки пальцев" таких объектов. Принятие нерегулярностей динамических переменных – всплесков, скачков, разрывов производных – в качестве информационной основы, информационных "цветов" FNS-методологии позволило не только в наиболее общей феноменологической форме *классифицировать* всю содержащуюся в хаотических сериях информацию, но и *различимо извлекать* необходимую ее часть. Именно для повышения степени различимости состояний динамических систем вводится разностный оператор $\Delta^m V(t_k) = \Delta^{m-1} V(t_k) - \Delta^{m-1} V(t_{k-1})$ и формируются временные ряды $\Delta^m V(t_k)/\Delta t^m$ ($m \geq 1$) "квазипроизводных" исходного сигнала $V(t)$ для выявления информации, относящейся к менее выраженным, нежели всплески и скачки, нерегулярностям динамической переменной – разрывам производных различных порядков. Критерием адекватности последних процедур – способов формирования "разностных" временных рядов – служит степень воспроизводимости значений основных "паспортных параметров", определяемых из соответствующих спектров мощности и разностных моментов при варьировании интервалов $\Delta t = (t_k - t_{k-1})$.

2. Очевидно, что все вводимые параметры дают лишь частичную информацию об исследуемых системах, и мы не ставим задачу восстановления исходных сигналов на основе обратных преобразований, как при "упаковке" информации в вейвлет-анализе. Именно этим обусловливается возможность использования "нестационарных" форм интерполяционных уравнений (3)–(5) (для "стационарных" процессов $S(f) = S(-f)$, $\Phi_{(p)}(\tau) = \Phi_{(p)}(-\tau)$). Хотя в Природе нет стационарных процессов, реальные временные ряды при достаточно высокой частоте измерений часто можно рассматривать как квазистационарные во вполне определенных временных интервалах (последние могут быть и достаточно протяженными). Но и без выполнений условий квазистационарности для нахождения различимого образа реального хаотического сигнала мы можем использовать не только полное фурье-преобразование (1), но и одну из его "проекций" на ось частот, определяемую косинус-преобразованием (для стационарных процессов оба этих преобразования идентичны). FNS-подход дает возможность определить любое количество параметров, достаточное для отличия анализируемого хаотического сигнала (в том числе, нестационарного) от любого другого.

3. Согласно общей FNS-методологии, информация, характеризующая состояние и эволюцию сложных открытых диссипативных систем, содержится в нерегулярностях изменяющихся динамических переменных разной сущности – временных, пространственных, энергетических. Другими словами, FNS-методология может быть применима для извлечения информации, содержащейся не только в получаемых при экспериментальных измерениях временных, но и пространственных, и энергетических хаотических сериях. В случае "пространственных" рядов [8], когда динамическая переменная (величины поверхностных шероховатостей, пространственное распределение концентраций химических веществ, вариации нуклеотидных оснований в геноме и т.д.) хаотически изменяется вдоль конфигурационной координаты x, в представленных выше уравнениях необходимо сделать следующие подстановки: $t \longrightarrow x$ и $f \longrightarrow f_x \equiv k/2\pi$, где "пространственная частота" f_x и волновое число k имеют размерность $[x]^{-1}$. В случае энергетических серий [9], когда динамическая переменная (плотность энергетических состояний в хаотических энергетических спектрах) изменяется вдоль энергетической координаты ε (или связанной с таковой), необходимо сделать

замены: $t \longrightarrow \varepsilon$ и $f \longrightarrow f_\varepsilon$, где "энергетическая частота" f_ε имеет размерность $[\varepsilon]^{-1}$.

4. Очевидно, что неспецифичность FNS-методологии обусловливает ее пригодность для анализа динамики систем разной как естественно-научной, так и гуманитарной сущности. Физическое содержание каждого из типов указанных нерегулярностей в каждом конкретном случае должно выявляться либо из физических соображений, либо на основе определенных соглашений о соответствии вводимых нерегулярностей определенным смысловым или формальным символам в изучаемых пространственных или временных структурах (звуковые сигналы животных, последовательность нуклеотидных оснований в ДНК, литературные или музыкальные тексты, фрагменты художественных полотен, временная последовательность исторических событий и т.д.).

5. При анализе временных рядов $V(t)$ методом FNS необходимо адекватным образом оценивать размер объекта, используемого при измерениях. Этот размер не должен превышать характерной для исследуемой системы корреляционной длины. В противном случае возникающие в объекте последовательности коррелированных флуктуаций будут охватывать лишь небольшую часть его объема, так что во всем объеме общее число таких флуктуационных последовательностей может быть достаточно велико. Поскольку все эти последовательности оказываются не зависящими друг от друга (они разнесены на расстояния, превышающие корреляционную длину), фиксируемые при измерениях усредненные по всему объему флуктуации будут демонстрировать "белый шум", не проявляя никаких внутренних корреляций. Конечно, в случае распределенной системы наиболее информативно получать временные серии $V(t)$ одновременно в пространственно разделенных областях. Но это не всегда возможно. Укажем, что характерные размеры объектов в наших исследованиях флуктуационной динамики варьировались в широких диапазонах – от миллиметров [7] до масштабов Солнца [10]. Не исключено, что многообразие структур и процессов, которые могут анализироваться с использованием FNS-метода, продемонстрирует примеры большего диапазона изменения корреляционных длин – от масштабов микромира до всей Вселенной.

Работа выполнена при поддержке ISTC (грант 1592) и INTAS (грант 97-30770).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hegger R., Kantz H., Schreiber T.* // Chaos. 1999. V. 9. № 2. P. 413.
2. *Kantz H., Schreiber T.* Nonlinear Time Series Analysis. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 304 p.
3. *Шустер Г.* Детерминированный хаос. Введение. М.: Мир, 1988. 240 с.
4. *Тимашев С.Ф.* // Росс. хим. журн. 1997. Т. 41. № 3. С. 17.
5. *Bak P.* How Nature works. The Science of Self-Organized Criticality. Oxford: Oxford University Press, 1997. 212 p.
6. *Тимашев С.Ф.* // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 4. С. 339.
7. *Пархутин В.П., Тимашев С.Ф.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 11. С. 1378.
8. *Timashev S.F., Bessarabov D.G., Sanderson R.D. et al.* // J. Membrane Sci. 2000. V. 170(2). P. 191.
9. *Timashev S.F., Kotova S.L., Solovieva A.B. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 1. P. S1.
10. *Kostuchenko I.G., Timashev S.F.* // The Chaotic Universe: Proc. of the Second ICRA Network Workshop. Advanced Series in Astrophysics and Cosmology. V. 10 / Ed. by V.G. Gurzadyan, R. Ruffini. Singapore: World Scientific, 2000. P. 579.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1909–1911

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.121:536.7

О КОНСТАНТАХ СКОРОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ В ДВУХТЕМПЕРАТУРНОМ ГАЗЕ ДИССОЦИИРУЮЩИХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2001 г. А. И. Осипов, А. В. Уваров

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

Поступила в редакцию 05.07.2000 г.

Рассмотрены зависимости констант скорости диссоциации двухатомной молекулы и рекомбинации продуктов от температуры в рамках линейной неравновесной термодинамики. Доказано, что обе константы скорости зависят от колебательной температуры.

Известно, что константы скорости диссоциации k_d и рекомбинации k_r в реакции $B_2 = 2B$ в условиях равновесия связаны соотношением

$$k_d(T)/k_r(T) = (n_B^0)^2/n_{B_2}^0 = K_p(T)/(k_Б T), \qquad (1)$$

где n_B^0, $n_{B_2}^0$ – равновесные значения плотности числа частиц B и B_2, $k_Б$ – постоянная Больцмана, $K_p(T)$ – константа химического равновесия, которая вычисляется методами статистической термодинамики. Таким образом, для вычисления $k_r(T)$ достаточно знать $k_d(T)$.

В последние годы в физико-химической кинетике резко возрос интерес к химическим процессам, протекающим в двухтемпературных средах. Такие среды встречаются в газовых разрядах, за фронтом ударных волн, при воздействии мощного лазерного излучения на газы и т.д. и характеризуются, например, различием температур колебательного (T_v) и поступательно-вращательного движения молекул (T). В этих условиях соотношение (1) не справедливо. Аналогом (1) в стационарных двухтемпературных системах служит соотношение

$$k_d(T, T_v)/k_r(T, T_v) = (n_B^2/n_{B_2})_{st}, \qquad (2)$$

которое является стационарным решением уравнения реакции

$$dn_{B_2}/dt = -k_d(T, T_v)n_{B_2}n_m + k_r(T, T_v)n_B^2 n_m, \qquad (3)$$

где n_m – плотность числа частиц буферного газа. В однокомпонентной системе $n_m = n_{B_2}$, если $n_B \ll n_{B_2}$.

Соотношение (2) может служить для определения константы скорости рекомбинации $k_r(T, T_v)$, если известны правая часть и константа скорости диссоциации $k_d(T, T_v)$. С точки зрения терминологии более точно называть $k_r(T, T_v)$ и $k_d(T, T_v)$ не константами, а коэффициентами скоростей диссоциации и рекомбинации. Для $k_d(T, T_v)$ предложено несколько выражений [1, 2]. Вопрос же о виде константы скорости рекомбинации остается открытым. Целью настоящей работы является расчет $k_r(T, T_v)$ при известных выражениях для $k_d(T, T_v)$ и $(n_B^2/n_{B_2})_{st}$. Отношение $(n_B^2/n_{B_2})_{st}$ можно найти в рамках линейной термодинамики необратимых процессов [3].

Процесс диссоциации в терминах неравновесной термодинамики описывается скалярным потоком массы J_M, пропорциональным скорости реакции, и скалярным потоком энергии J_u между колебательными степенями свободы молекул B_2 и резервуаром поступательно-вращательных степеней свободы молекул B_2 и атомов B. В линейной неравновесной термодинамике потоки J_M и J_u связаны с обобщенными термодинамическими силами X_M и X_u линейными соотношениями

$$\begin{aligned} J_u &= L_{11}X_u + L_{12}X_M, \\ J_M &= L_{21}X_u + L_{22}X_M, \quad L_{12} = L_{21}. \end{aligned} \qquad (4)$$

В соответствии с [4]

$$X_u = 1/T - 1/T_v, \quad X_M = A_1/T + A_2/T_v, \qquad (5)$$

где

$$A_1 = -\nu_B\mu_B^{(1)} - \nu_{B_2}\mu_{B_2}^{(1)}, \quad A_2 = -\nu_{B_2}\mu_{B_2}^{(2)}. \qquad (6)$$

Здесь $\mu_B^{(1)}$ и $\mu_{B_2}^{(1)}$ – соответственно химический потенциал поступательных степеней свободы атомов B и поступательно-вращательных степеней свободы молекул B_2, $\mu_{B_2}^{(2)}$ – химический потенциал колебательных степеней свободы молекул B_2, стехиометрические коэффициенты $\nu_B = 2$, $\nu_{B_2} = -1$. Все потенциалы отнесены к одному молю.

Стационарное двухтемпературное состояние в такой системе возникает, когда поток энергии накачки из внешней среды I равен потоку энергии между подсистемами колебательных степеней свободы молекул и поступательно-вращательных степеней свободы молекул и атомов, т.е. при

$$I + J_u = 0, \tag{7}$$

а поток массы, т.е. скорость реакции, равна нулю

$$J_M = 0. \tag{8}$$

Рассматривается замкнутая система при постоянном объеме, в которой по определению отсутствует поток массы из окружающей среды, но разрешен обмен энергией с окружающей средой.

При выполнении (7) и (8) соотношения (4) и (5) можно переписать в виде

$$X_u = -L_{22}I/(L_{11}L_{22} - L_{12}^2), \tag{9}$$

$$X_M = L_{21}I/(L_{11}L_{22} - L_{12}^2). \tag{10}$$

Из соотношений (5), (9) и (10) следует

$$A_1/T + A_2/T_v = -L_{21}/L_{22}(1/T - 1/T_v). \tag{11}$$

Если считать температуры T и T_v фиксированными параметрами, то (11) определяет соотношение между $n_{\text{В}}$ и $n_{\text{В}_2}$ в стационарных двухтемпературных условиях. Явный вид этого соотношения можно получить, если подставить в (11) конкретные выражения для химических потенциалов.

В приближении идеального газа

$$\mu_{\text{В}}^{(1)} = RT\left\{\ln\left[\frac{(2\pi)^{3/2}\hbar^3}{(m_{\text{В}}k_{\text{Б}}T)^{3/2}}\frac{p_{\text{В}}}{k_{\text{Б}}T}\right] - \ln[g_n^{\text{В}}g_e^{\text{В}}]\right\} + \mu_0^{\text{В}}, \tag{12}$$

$$\mu_{\text{В}_2}^{(1)} = RT\left\{\ln\left[\frac{(2\pi)^{3/2}\hbar^3}{(m_{\text{В}_2}k_{\text{Б}}T)^{3/2}}\frac{p_{\text{В}_2}}{k_{\text{Б}}T}\right] - \ln[g_n^{\text{В}_2}g_e^{\text{В}_2}r(T)]\right\} + \mu_0^{\text{В}_2}, \tag{13}$$

$$\mu_{\text{В}_2}^{(2)} = -RT_v\ln Z(T_v) + \mu_{\text{О}_2}^{\text{В}_2}. \tag{14}$$

После подстановки (12)–(14) в (11) получим

$$\left(\frac{n_{\text{В}}^2}{n_{\text{В}_2}}\right)_{\text{st}} = \frac{K_p(T)}{k_{\text{Б}}T}\frac{Z(T)}{Z(T_v)}\exp\left[\frac{L_{21}}{L_{22}R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v}\right)\right]. \tag{15}$$

В формулах (12)–(15) использованы следующие обозначения: R – газовая постоянная, $m_{\text{В}}$ и $m_{\text{В}_2}$ – массы частиц В и В_2, $g_e^{\text{В}}$ и $g_e^{\text{В}_2}$ – статистические веса электронных состояний атома В и молекулы В_2, связанные с ядерным спином, $r(T)$ – вращательная статистическая сумма. В высокотемпературном приближении ($r(T) \gg 1$) $r(T) = 2\tilde{I}k_{\text{Б}}T/\hbar^2$, $\tilde{I}$ – момент инерции молекулы В_2,

$$Z(T_v) = \frac{\exp(-\hbar\omega/(2k_{\text{Б}}T))}{1 - \exp(-\hbar\omega/(k_{\text{Б}}T))}$$

– колебательная статистическая сумма в приближении гармонического осциллятора, $p_{\text{В}_2} = n_{\text{В}_2}k_{\text{Б}}T$, $p_{\text{В}} = n_{\text{В}}k_{\text{Б}}T$.

В рамках неравновесной термодинамики значения кинетических коэффициентов L_{ik} не определяются. Однако, отношение L_{12}/L_{22} можно найти, воспользовавшись следующими соображениями. По физическому смыслу L_{12}/L_{22} – энергия химического переноса. Действительно, в изотермических условиях ($T_v = T = \text{const}$) из (4) следует, что $J_u = (L_{12}/L_{22})J_M$. Таким образом, отношение L_{12}/L_{22} представляет собой энергию, переходящую из колебательных в поступательно-вращательные степени свободы ($T_v > T$) при единичном потоке массы. Можно рассмотреть две предельные модели диссоциации молекулы – диссоциацию с последнего дискретного колебательного уровня молекулы (k-ый уровень, лестничная модель [5]) и равновероятную диссоциацию с каждого промежуточного дискретного колебательного уровня, если достаточно энергии для такого перехода (модель равновероятных переходов [1, 6]). В первом случае переносимая энергия на один моль равна энергии диссоциации D_e, во втором случае – $D_e/2$ (энергия k-го уровня $E_k \approx D_e$).

В первом случае

$$k_{\text{d}}(T, T_v) = \frac{z}{n_m}P_{kd}\frac{n_{\text{В}_2}^{(k)}}{n_{\text{В}_2}} = \frac{z}{n_m}P_{kd}\frac{\exp(-E_k/(RT_v))}{Z(T_v)} \equiv \equiv k_{\text{d}}(T)\frac{Z(T)}{Z(T_v)}\exp[E_k/R(1/T - 1/T_v)], \tag{16}$$

где $n_{\text{В}_2}^{(k)}$ – плотность числа частиц В_2 на k-м уровне, z – число столкновений молекулы В_2 с окружающими частицами в единицу времени, P_{kd} – вероятность перехода молекулы с k-го колебательного уровня в непрерывный спектр энергий, отнесенная к одному столкновению. В (16) не учитывается нарушение равновесия по колебательным уровням в процессе диссоциации. Учет нарушения равновесия приводит к появлению в (16) дополнительного множителя $\beta(T_v)$ (в последнем члене появляется множитель $\beta(T_v)/\beta(T)$), который

для модели обрезанного гармонического осциллятора имеет вид [5]:

$$\beta(T_v) = \left[1 + P_{kd}B(k, T_v)\exp\left(-k\frac{\hbar\omega}{k_Б T_v}\right)\right]^{-1},$$
$$B(k, T_v) = \frac{1}{Q_{10}(1+\alpha)}\sum_{m=1}^{k}\left(\exp\left(m\frac{\hbar\omega}{k_B T_v}\right) - 1\right)/m. \quad (17)$$

Здесь Q_{10} – вероятность обмена колебательными квантами в процессе $B_2(v=0) + B_2(v=1) = B_2(v=1) + B_2(v=0)$, $\alpha/(\alpha+1) = \exp(-\hbar\omega/k_Б T_v)$.

Во второй модели [6]

$$k_d(T, T_v) = \frac{z}{n_m}\sum_{l=0}^{k} P_{ld}\frac{n_{B_2}^{(l)}}{n_{B_2}} =$$
$$= \frac{P_d z}{n_m}e^{-D/RT}\sum\frac{\exp(-E_l/RT_m)}{Z(T_v)} =$$
$$= k_d(T)\frac{Z(T)}{Z(T_v)}\frac{Z(T_m)}{Z(T_m)|_{T_v=T}}, \quad (18)$$
$$P_{ld} = P_d e^{-(D-E_l)/RT}, \quad 1/T_m = 1/T_v - 1/T,$$
$$n_{B_2}^{(l)} = \frac{n_{B_2}}{Z(T_v)}e^{-E_l/RT_v}.$$

Зависимостью P_d от E_l пренебрегается. В (17) и (18) $k_d(T) = k_d(T, T_v = T)$. Для модели обрезанного гармонического осциллятора $Z(T_m)|_{T_v=T} = k + 1$. При выводе (18) не учитывалось нарушение равновесного распределения энергии молекул по колебательным уровням в процессе диссоциации.

После подстановки (16) и (18) в (2) получаем с учетом (15) для первой и второй моделей диссоциации соответственно

$$k_r(T, T_v)/k_r(T) = \beta(T_v)/\beta(T), \quad (19)$$
$$k_r(T, T_v)/k_r(T) =$$
$$= Z(T_m)/(k+1)\exp[-D_e/2R(1/T - 1/T_v)]. \quad (20)$$

Основной вывод, который можно сделать из анализа выражений (19) и (20) состоит в том, что константа скорости рекомбинации, как и константа скорости диссоциации, зависит от колебательной температуры T_v. Этот результат можно понять, если учесть, что скорость рекомбинации не равна числу элементарных актов рекомбинации, поскольку за время установления колебательной температуры часть молекул, образовавшихся при рекомбинации, может снова диссоциировать.

Второй вывод достаточно очевидный. Константа скорости рекомбинации $k_r(T, T_v)$ зависит от модели, в соответствии с которой выбирается константа скорости диссоциации $k_d(T, T_v)$.

Сделанные выводы основаны на выражении (15), полученном в рамках линейной неравновесной термодинамики. Это выражение справедливо для стационарных состояний, находящихся вблизи состояния равновесия, т.е. при условии

$$|(T_v - T)/T| \ll 1 \text{ и } A/RT \ll 1,$$

где $A = A_1(T) + A_2(T)$ – химическое сродство для реакции диссоциации.

Вопрос о соотношении концентраций продуктов и реагентов в существенно неравновесных стационарных условиях остается открытым. Тем не менее, для качественных оценок выражения (15), (19) и (20) можно использовать и при конечных отклонениях T_v от T.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецов Н.М.* Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982.
2. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Т. 1 / Под ред. Г.Г. Черного, С.А. Лосева. М.: Изд-во МГУ, 1995.
3. *Осипов А.И., Уваров А.В.* // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 1. С. 58.
4. *де Гроот С.Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Изд-во техн. теорет. лит-ры, 1956. 270 с.
5. *Осипов А.И.* // Теорет. и эксперим. химия. 1966. Т. 2. Вып. 5. С. 649.
6. *Treanor C.E., Marrone P.V.* // Phys. Fluids. 1962. V. 5. № 9. P. 1022.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1912–1913

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК [7.412.123:541.183]:54-145:2

ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ХЛОРОФОРМА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

© 2001 г. Т. А. Краснова, М. П. Кирсанов, О. И. Ушакова

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Поступила в редакцию 16.10.2000 г.

На основании экспериментальных данных по равновесию и кинетике адсорбции хлороформа из водных растворов активными углями марок СКД-515 и АГ-3 по уравнению внешнедиффузионной динамики рассчитаны выходные кривые сорбции хлороформа. Применимость используемых уравнений подтверждена экспериментально полученными выходными кривыми.

Решение задачи оптимизации динамики сорбционного процесса возможно различными методами. Экспериментальный путь решения предполагает последовательный подбор параметров (тип сорбента, длина неподвижного слоя, скорость потока и др.) и получение экспериментальных выходных кривых, зависящих от одной варьируемой переменной (например скорости потока раствора) при фиксированных значениях остальных параметров. Очевидно, что в случае, когда режим сорбционного извлечения зависит от нескольких варьируемых величин, нахождение оптимального режима адсорбционной очистки сопряжено со значительными затратами времени. Замена одного варьируемого параметра другим всякий раз требует проведения новой серии экспериментов. Использование метода математического моделирования значительно упрощает задачу. Критерием применимости того или иного уравнения для расчета динамики служит совпадение экспериментальных и рассчитанных динамических кривых при заданных параметрах извлечения. Ранее нами исследовано равновесие и кинетика сорбции хлороформа из водных растворов активными углями различных марок [1]. Установлено, что скорость процесса адсорбции лимитируется внешней диффузией до степени достижения равновесия хлороформа, составляющей для различных марок углей 90–95%. Расчет выходных кривых может быть осуществлен по уравнениям внешнедиффузионной динамики адсорбции [2]

в случае линейной изотермы

$$\tau^{1/2} = (k_г/\upsilon)^{1/2} L^{1/2} - b(k_г/\beta_n)^{1/2}, \qquad (1)$$

в случае изотермы Ленгмюра

$$\tau = \frac{a_0}{\upsilon c_0}\left\{L - \frac{\upsilon}{\beta_n}\left[\frac{1}{p}\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) + \ln\frac{c_0}{c} - 1\right]\right\}, \qquad (2)$$

в случае прямоугольной изотермы

$$\tau = \frac{a_0}{\upsilon c_0}\left[L - \frac{\upsilon}{\beta_n}\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right)\right], \qquad (3)$$

где τ – время работы слоя длиной L до появления проскоковой концентрации сорбируемого вещества c, ч; c_0 – начальная концентрация вещества в потоке, ммоль/дм^3; a_0 – содержание вещества в неподвижной фазе, равновесное с c_0, ммоль/кг; $p = c/c_{0.5}$; $c_{0.5}$ – содержание поглощаемого вещества в потоке, равновесное с количеством вещества, равным половине a_0; $b = \Phi^{-1}(1 - c/0.54c_0)$; Φ^{-1} – функция, обратная функции Крампа; υ – средняя скорость потока, м/ч; β_n – коэффициент внешнего массопереноса.

Для описания динамики адсорбции из водных растворов в основном используется уравнение (3), так как решение этого уравнения наиболее просто. В уравнение входят экспериментально полученные величины (содержание вещества в неподвижной фазе a_0, равновесное с c_0, и коэффици-

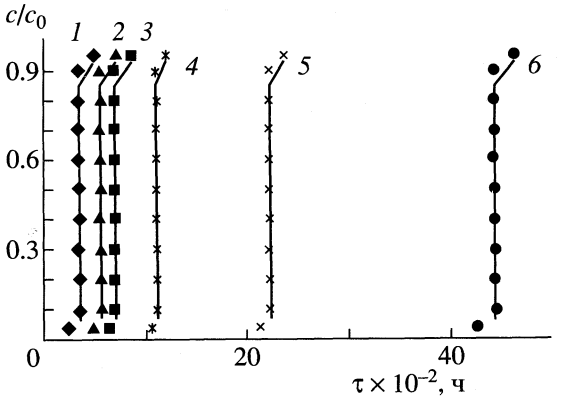


Рис. 1. Расчетные выходные кривые адсорбции хлороформа активным углем СКД-515: v = 8 (*1*, *2*), 5 (*3*, *4*) и 2.5 м/ч (*5*, *6*); L = 1 (*1*, *3*, *5*) и 2 м (*2*, *4*, *6*).

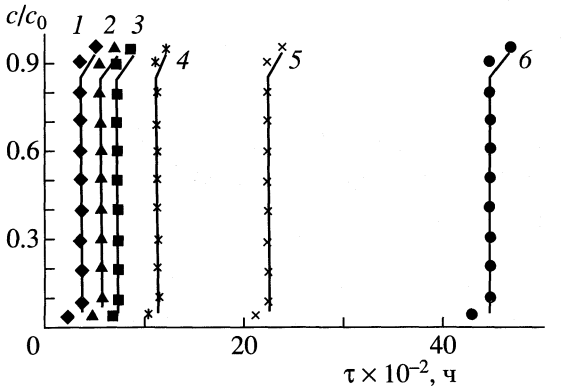


Рис. 2. Расчетные выходные кривые адсорбции хлороформа активным углем АГ-3. Обозначения см. рис. 1.

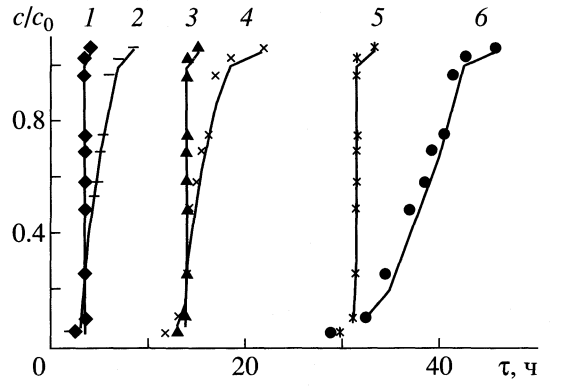


Рис. 3. Расчетные (*1*, *3*, *5*) и экспериментальные (*2*, *4*, *6*) кривые адсорбции хлороформа активным углем СКД-515 при скорости потока 8 м/ч и длине слоя 10 (*1*, *2*), 20 (*3*, *4*), 30 см (*5*, *6*).

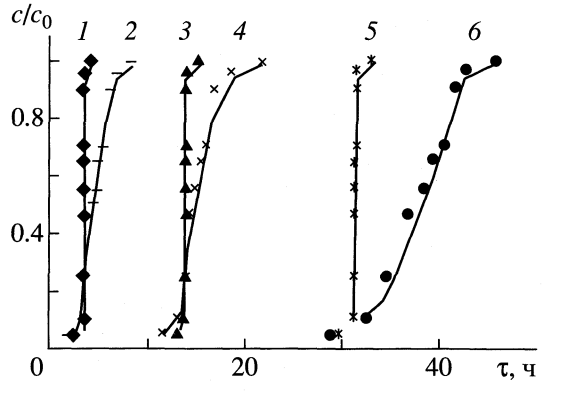


Рис. 4. Расчетные и экспериментальные кривые адсорбции хлороформа активным углем АГ-3. Обозначения см. рис. 3.

ент внешнего массопереноса $\beta_п$) и варьируемые параметры (средняя скорость потока υ, длина неподвижного слоя L). Моделирование выполнено для активных углей марок СКД-515, АГ-3 (a_0 = 0.3860, 0.3395 ммоль/кг, β = 1.0034, 0.9837 $с^{-1}$, соответственно) и модельного водного раствора хлороформа с концентрацией $c_0 = 5.0255 \times 10^{-3}$ ммоль/$дм^3$. Варьируемые параметры v = 8, 5, 2.5 м/ч и L = 2, 1 м.

Теоретические динамические кривые сорбции хлороформа из водных растворов активными углями указанных марок, рассчитанные по уравнению (3), представлены на рис. 1, 2. Они во всех случаях имеют одинаковую форму. С увеличением длины колонны (от 1 м до 2 м) время до проскока хлороформа в фильтрат увеличивается (рис. 1, 2) (проскоком считается обнаружение в фильтрате концентрации хлороформа, равной 5% от исходной, т.е. 0.239×10^{-3} ммоль/$дм^3$). С увеличением скорости потока (от 2.5 до 8 м/ч) время до проскока уменьшается. Минимальное время до проскока для всех сорбентов достигается при параметрах: L = 1 м, υ = 8 м/ч; максимальное – L = 2 м, υ = 2.5 м/ч.

Проверка применимости уравнения (3) для расчета выходных кривых сорбции хлороформа из водных растворов активными углями осуществлена для неподвижного слоя сорбента длиной 0.1; 0.2 и 0.3 м и скорости потока 8 м/ч. На рис. 3 и 4 приведены рассчитанные по уравнению (3) и экспериментально полученные выходные кривые адсорбции хлороформа.

Сопоставление соответствующих расчетных и экспериментальных динамических кривых позволяет сделать заключение о том, что начальные участки теоретической и экспериментальной кривых до времени проскока во всех случаях совпадают. Формы теоретической и экспериментальной кривых отличаются (теоретическая кривая имеет форму, характерную для прямоугольной изотермы адсорбции, экспериментальная кривая – для линейной изотермы адсорбции), что приводит к отличиям конечных участков теоретической и экспериментальной динамических кривых. Учитывая, что с практической точки зрения важен начальный участок выходных кривых сорбции (до проскока извлекаемого компонента в фильтрат), представленные данные свидетельствуют о возможности осуществления оптимизации сорбционного процесса очистки путем математического моделирования, значительно сократив объем экспериментальных исследований динамики адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Краснова Т.А., Кирсанов М.П., Ушакова О.И., Филиппович Л.А.* // Тез. докл. 4 Междунар. конгр. "Вода: экология и технология". ЭкваТЭК-2000. М., 2000. С. 360.

2. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. С. 221.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1914–1916

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124

РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОКСИДНОГО РАСПЛАВА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГАЗОМ В БАРБОТИРУЕМОМ СЛОЕ

© 2001 г. А. С. Вусихис, А. Н. Дмитриев, Л. И. Леонтьев, С. В. Шаврин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

Поступила в редакцию 01.12.2000 г.

Предложено уравнение, позволяющее оценить изменение содержания восстанавливаемого компонента в расплаве при продувке его газом-восстановителем. Сравнение результатов, рассчитанных по этому уравнению с экспериментальными показало их хорошую сходимость.

При барботировании многокомпонентного оксидного расплава смесью газов газ-восстановитель, входящий в ее состав, взаимодействует с компонентами расплава, если позволяют термодинамические условия. Количество молей газа-восстановителя, пошедшего в реакцию в единицу времени, можно определить по уравнению

$$-dn_B/d\tau = V_н c_н - V_к c_к, \quad (1)$$

где $V_н$ и $V_к$ – расход газа на входе и выходе, м^3/с; $c_н$ и $c_к$ – концентрация газа-восстановителя на входе и выходе соответственно, моль/м^3. Если в качестве газа-восстановителя используют монооксид углерода, а термодинамически возможно восстановление одного компонента расплава по реакции

$$MeO + CO = Me + CO_2,$$

т.е. без изменения объема газа, то уравнение (1) примет вид

$$-dn_{CO}/d\tau = (c_н - c_к)V. \quad (2)$$

По нашему мнению, процесс восстановления происходит в кинетическом режиме, а уравнение реакции является уравнением первого порядка по каждому из компонентов и имеет вид

$$-\frac{1}{s}\frac{dn_{CO}}{d\tau} = k_п N_{MeO} p_{CO} - k_o p_{CO_2}, \quad (3)$$

где p_{CO} и p_{CO_2} – текущее давление CO и CO_2 в пузыре; s – площадь реакционной поверхности; $k_п$ и k_o – константы скорости прямой и обратной реакций; N_{MeO} – мольная доля восстанавливаемого оксида в расплаве. В ходе реакции к моменту времени τ начальное давление CO в пузырьке уменьшается на величину x, а давление CO_2 увеличивается на ту же величину. Поэтому текущее давление $p_{CO} = p_{н,CO} - x$, $p_{CO_2} = p_{н,CO_2} + x$. С учетом того, что $p_{CO} = n_{CO}/n_o$, уравнение (3) можно записать как

$$-\frac{n_o}{s}\frac{d(p_{н,CO} - x)}{d\tau} = k_п N_{MeO}(p_{н,CO} - x) - k_o(p_{н,CO_2} + x), \quad (4)$$

где n_o – общее количество молей газа в смеси.

Интегрируя уравнение (4) при начальных условиях $x = 0$, $\tau = 0$, получим

$$\ln\left(1 - \frac{k_п N_{MeO} + k_o}{k_п N_{MeO} p_{н,CO} - k_o p_{н,CO_2}} x\right) = -\frac{s}{n_o}(k_п N_{MeO} + k_o)\tau. \quad (5)$$

Учитывая, что константа равновесия реакции $K = k_п/k_o$, имеем

$$x = \frac{K N_{MeO} p_{н,CO} - p_{н,CO_2}}{K N_{MeO} + 1} \times \left\{1 - \exp\left[-\frac{s}{n_o} k_o (K N_{MeO} + 1)\tau\right]\right\}. \quad (6)$$

Отсюда изменение давления в пузыре по мере его всплывания определяется уравнением

$$p_{CO} = p_{н,CO} - \frac{K N_{MeO} p_{н,CO} - p_{н,CO_2}}{K N_{MeO} + 1} \times \left\{1 - \exp\left[-\frac{s}{n_o} k_o (K N_{MeO} + 1)\tau\right]\right\}. \quad (7)$$

Поскольку в ходе взаимодействия общий объем газа не меняется, то

$$p_{н,CO} + p_{н,CO_2} = p_{р,CO} + p_{р,CO_2}, \quad (8)$$

где $p_н$ и $p_р$ – начальные и равновесные давления CO и CO_2. Поэтому

$$p_{р,CO} = (p_{н,CO} + p_{н,CO_2})/(KN_{MeO} + 1). \quad (9)$$

Отсюда

$$p_{CO} = p_{н,CO} - (p_{н,CO} - p_{р,CO}) \times \times \left\{1 - \exp\left[-\frac{sk_o}{n_o}(KN_{MeO} + 1)\tau\right]\right\}. \quad (10)$$

Так как концентрация газа в объеме пропорциональна его давлению, то уравнение (10) примет вид

$$c_{CO} = c_{н,CO} - (c_{н,CO} - c_{р,CO}) \times \times \left\{1 - \exp\left[-\frac{sk_o}{n_o}(KN_{MeO} + 1)\tau\right]\right\}. \quad (11)$$

Как показал анализ экспериментальных данных [1], при восстановлении оксидов железа и никеля из боратных расплавов в пузырьковом режиме концентрации CO на выходе зависит от высоты слоя и с высокой степенью корреляции может быть описана уравнением, аналогичным (11)

$$c_к = c_н - (c_н - c_р)\{1 - \exp[-A(KN + 1)H]\}, \quad (12)$$

где $c_р$ – равновесная концентрация CO (моль/м^3) при содержании восстанавливаемого компонента в расплаве N (моль. доли); A – коэффициент пропорциональности, зависящий от размеров пузырей и физико-химических свойств расплава; H – высота слоя, м.

Поскольку при взаимодействии расплава с газом на 1 моль оксида расходуется 1 моль CO, то

$$dn_{CO}/d\tau = dn_{MeO}/d\tau. \quad (13)$$

Подставляя уравнение (12) в уравнение (2), с учетом уравнения (13) получим

$$dn_{MeO}/d\tau = = -(c_н - c_р)\{1 - \exp[-A(KN + 1)H]\}V. \quad (14)$$

При отсутствии CO_2 в исходной газовой смеси уравнение (14) примет вид

$$\frac{dn_{MeO}}{d\tau} = -Vc_н\frac{KN}{1 + KN}\{1 - \exp[-A(KN + 1)H]\}. \quad (15)$$

Учитывая то, что

$$N = n_{MeO}/(n_{MeO} + Q), \quad (16)$$

где Q – количество молей компонентов, не вступающих в реакцию с CO, а

$$dn_{MeO} = \frac{Q}{(1 - N)^2}dN, \quad (17)$$

получим

$$dN = -\frac{(1 - N)^2}{Q}\frac{KN}{KN + 1} \times \times Vc_н(1 - \exp(-A(KN + 1)H))d\tau. \quad (18)$$

Из данных работы [1] видно, что если ванна с расплавом достаточно глубока, а содержание восстанавливаемого компонента мало, то

$$\exp(-A(KN + 1)H) \longrightarrow 0, \quad (19)$$

поэтому

$$\frac{Q}{(1 - N)^2}\frac{1 + KN}{KN}dN = -Vc_н d\tau. \quad (20)$$

Интегрируя уравнение (20) при начальных условиях $N = N_0$, $\tau = 0$, получим

$$\frac{(N - N_0)(K + 1)}{K(1 - N)(1 - N_0)} + \frac{1}{K}\ln\frac{N(1 - N_0)}{N_0(1 - N)} = -\frac{Vc_н}{Q}\tau. \quad (21)$$

Анализ показывает, что если содержание восстанавливаемого оксида в расплаве невелико ($N \ll 1$ и $N_0 \ll 1$), то в зависимости от изменения концентрации восстанавливаемого оксида в расплаве во время продувки уравнение (21) можно записать как

$$\left(1 + \frac{1}{K}\right)(N - N_0) = -\frac{Vc_н}{Q}\tau, \quad (21а)$$

если N меняется незначительно, т.е. при

$$\left(1 + \frac{1}{K}\right)(N - N_0) \gg \frac{1}{K}\ln\frac{N}{N_0},$$

или

$$N = N_0\exp(-KVc_н\tau/Q), \quad (21б)$$

если содержание восстанавливаемого компонента уменьшается в несколько раз, т.е. при

$$\left(1 + \frac{1}{K}\right)(N - N_0) \ll \frac{1}{K}\ln\frac{N}{N_0},$$

или

$$\left(1 + \frac{1}{K}\right)(N - N_0) + \frac{1}{K}\ln\frac{N}{N_0} = -\frac{Vc_н}{Q}\tau, \quad (21в)$$

если оба слагаемых сопоставимы. Данное уравнение позволяет оценить изменение во времени концентрации восстанавливаемого компонента в расплаве при продувке его газом. В таблице приведены экспериментальные [2] и рассчитанные по (21) и (21б) изменения содержания оксида никеля в расплаве во время продувки его CO-содержащим газом

Из таблицы следует, что экспериментальные данные могут быть описаны как уравнением (21), так и упрощенным уравнением (21б). Расчетные

Зависимость содержания NiO в расплаве (N) от времени

$\tau \times 10^{-3}$, с	Опыт	(21)	(21б)	$\tau \times 10^{-3}$, с	Опыт	(21)	(21б)
0.0	0.011	0.011	0.011	1.2	0.0016	0.0008	0.00078
0.6	0.0056	0.0032	0.0030	3.6	0.0008	0.00003	0.00003

значения концентрации ниже экспериментальных по ряду причин. Во-первых, из-за отсутствия термодинамических данных ориентировочное значение константы равновесия реакции восстановления оксида никеля монооксидом углерода получено по результатам работы [1], опыты в которой проводили при 1473 K, тогда как в работе [2] – при 1773 K, т.е. значение константы равновесия, используемое в расчетах завышено. Во-вторых, в восстанавливаемом расплаве наряду с никелем восстанавливается и железо, поэтому часть газа не участвует в восстановлении никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шаврин С.В., Захаров И.Н., Ипатов Б.В.* // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. 1964. № 3. С. 22.
2. *Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.В., Шумаков Н.С.* Пирометаллургическая переработка комплексных руд. М.: Металлургия, 1997. 432 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 10, с. 1917–1920

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.37

НОВОЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ МНОГОПУЗЫРЬКОВОЙ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© 2001 г. М. А. Маргулис, И. М. Маргулис

Государственный научный центр Российской Федерации "Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева", Москва

Поступила в редакцию 15.12.2000 г.

Проведен анализ экспериментальных работ Лаутерборна с сотр., в которых впервые удалось непосредственно зарегистрировать свечение, локализованное у поверхности деформированного кавитационного пузырька вблизи точки максимальной кривизны. Сделаны выводы о том, что, во-первых, результаты данных работ можно рассматривать как непосредственное экспериментальное подтверждение одного из вариантов теории локальной электризации кавитационных пузырьков, когда деформированная часть поверхности пузырька аппроксимируется параболоидом вращения. Во-вторых, отсутствие свечения на стадии сферически симметричного сжатия такого пузырька показывает, что высокие температуры при его сжатии не достигаются, что противоречит тепловым теориям кавитации.

Вопрос об электрической или тепловой природе высокоэнергетических эффектов (например, звукохимических реакций, сонолюминесценции и др.), возникающих в многопузырьковых кавитационных полях, – одна из фундаментальных проблем при изучении кавитации [1]. В настоящее время для обоснования механизма этих явлений можно считать наиболее разработанными теорию локальной электризации кавитационных пузырьков [2–5] и тепловую теорию [6, 7]. Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, единого мнения о природе сонолюминесценции и звукохимических реакций пока нет.

Вместе с тем, необходимо отметить, что широко известно большое число экспериментальных данных [1, 8], которые противоречат тепловой теории и ее модификациям, но хорошо коррелируют с теорией локальной электризации. Например, в рамках тепловой теории невозможно объяснить возникновение сонолюминесценции при малых интенсивностях ультразвука (<0.1 Вт/см^2); при повышенных вязкостях жидкости (>10 Ст); эмиссию сонолюминесценции при повышенных температурах (порядка температуры кипения жидкости) и при пониженном статическом давлении; ряд зависимостей потока сонолюминесценции от концентрации и свойств тушителя; отличие от химического действия установок адиабатического сжатия и аналогию химического действия электрического разряда в жидкости; различие спектров сонолюминесценции и свечения черного тела и т.д. Однако вследствие больших экспериментальных трудностей до последнего времени непосредственную регистрацию сонолюминесценции, локализованную вблизи поверхности кавитационного пузырька, не удавалось осуществить.

В данной работе проводится анализ экспериментальных работ Лаутерборна с сотр. [9, 10], в которых авторам впервые удалось непосредственно зарегистрировать свечение, локализованное у поверхности деформированного кавитационного пузырька.

Результаты исследования "схлопывания" сферического и несферического лазерного кавитационного пузырька [9, 10] важны для понимания природы высокоэнергетических эффектов, возникающих в кавитационных полях. При изучении лазерной кавитации постоянно возникает вопрос, насколько эти данные применимы к акустической, гидродинамической и другим типам кавитации. В настоящее время становится все более понятной тесная связь и общность первичных и вторичных элементарных процессов при различных проявлениях кавитации. Отметим, что лазерная кавитация [11], так же как и однопузырьковая [12, 13], исключительно важны для изучения природы кавитации. Они позволяют исследовать современными методами движение одиночного, изолированного кавитационного пузырька (или, по крайней мере, нескольких) с высоким временным и пространственным разрешением. Эти показатели недостижимы для ансамбля кавитационных пузырьков в "обычных" многопузырьковых кавитационных полях, в которых даже при невысоких звуковых давлениях концентрация трудно различимых пузырьков равна 10^3–10^5 см$^{-3}$ и даже выше.

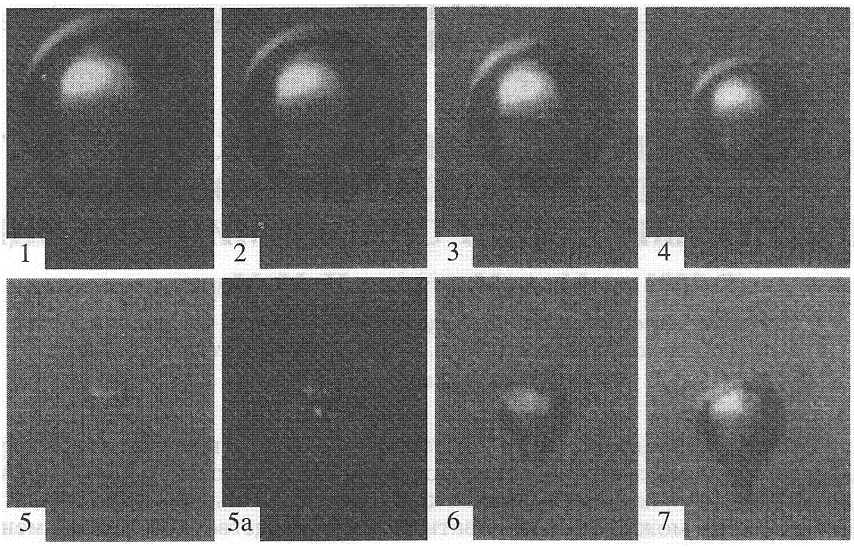


Рис. 1. Люминесценция при асимметричном "схлопывании" лазерного кавитационного пузырька при $\gamma = 4.7$ (скорость киносъемки с камерой и усилителем свечения – 220000 кадр $с^{-1}$). На кадре 1 представлен максимальный размер кавитационного пузырька. До "схлопывания" (кадры 1–4) пузырек является сферическим, и свечение отсутствует; на кадре 5а представлено наложение изображения, полученного с помощью скоростной камеры, на изображение светящегося пятна. Видно, что светящееся пятно находится внутри пузырька ниже его центра, у деформированной поверхности вблизи точки максимальной кривизны.

Авторы [10] разработали высокоэффективную методику регистрации размера и формы кавитационного пузырька с помощью скоростной киносъемки с одновременной фоторегистрацией люминесцентной световой вспышки после фокусировки длиннофокусным микроскопом и усиления ее ICCD-камерой. Полученное изображение люминесцентного пятна с высокой точностью накладывалось на изображение кавитационного пузырька, причем оптическое разрешение полученного люминесцентного изображения было лучше, чем 3 мкм.

При исследовании люминесценции, которая излучалась в процессе сферически симметричного "схлопывания" лазерного кавитационного пузырька (полученного в результате фокусировки светового излучения и локального выделения тепловой энергии) свет излучался из небольшой области, локализация которой пока не вполне ясна. Действительно, в момент максимального сжатия, даже для достаточно удаленного от других поверхностей лазерного пузырька, образующийся пузырек является сильно несферичным [10]. Пока имеющаяся аппаратура не дает возможности определить локализацию светящегося пятна относительно образующегося сильно сжатого деформированного пузырька минимальных размеров. Радиус светящегося пятна, как оказалось, составлял ≈10–15 мкм [10].

Присутствие твердой поверхности или другого кавитационного пузырька приводит к возникновению высокоскоростных кумулятивных струй жидкости, направленных к твердой поверхности или к пузырьку [14]. При этом энергия светового излучения зависела от γ (отношения расстояния от центра пузырька до твердой поверхности к максимальному его радиусу). Интенсивность лазерной люминесценции резко уменьшалась по мере уменьшения величины γ от 8.0 до 4.2, и при $\gamma \leq 4.2$ в пределах чувствительности аппаратуры, свечение отсутствовало. При $\gamma = 4.7$ наблюдалось сначала симметричное (или близкое к нему) сжатие, а затем, начиная с некоторой фазы растяжения, несимметричное "схлопывание" лазерного кавитационного пузырька (рис. 1) [10]. В процессе сферически симметричного сжатия этого пузырька свечения не наблюдалось, однако, на начальной стадии деформации была зарегистрирована люминесцентная вспышка, но *не в центре кавитационного пузырька, а локализованная у деформированной поверхности, вблизи точки максимальной кривизны* (рис. 1, кадр. 5а). Этот факт невозможно объяснить в рамках тепловой теории кавитации, так как, во-первых, светящееся "пятно" локализовано вблизи поверхности, а не в центре пузырька, и, во-вторых, оно появлялось не в момент максимального сжатия, а в начале расширения и деформации. Вместе с тем, по нашему мнению, его можно рассматривать как непосредственное экспериментальное подтверждение предложенной нами модели электризации поверхности деформированного кавитационного пузырька, которая аппроксимировалась параболоидом вращения [4]. Эта модель является одним из вариантов теории локальной электризации кавитационных пузырьков [2–5].

Согласно данной теории, в жидкости у поверхности раздела с кавитационным пузырьком образуется двойной электрический слой. По схеме Штерна–Гельмгольца можно условно выделить близкую к поверхности плотную часть двойного слоя толщиной $d_0 \sim 10^{-9}$ м и более удаленную диффузную часть, где ионы могут перемещаться в жидкости (не обязательно воды). Образование поверхностного потенциала может быть обусловлено ориентационным эффектом или присутствием ионов примесей. Примеси могут присутствовать в столь ничтожном количестве ($\sim 7 \times 10^8$ см$^{-3}$), что их практически невозможно определить аналитически, они не влияют на физико-химические параметры жидкости, но участвуют в образовании поверхностного заряда. Нескомпенсированный электрический заряд образуется в результате смывания акустическими потоками той части диффузного слоя, которая находится от поверхности дальше координаты скольжения x_c. Потенциал ζ в жидкости в точке с координатой x_c называется электрокинетическим. Для плотности нескомпенсированного заряда при $d_0 \ll x_c$ известно следующее выражение:

$$\sigma \approx \varepsilon\varepsilon_0\zeta/x_c,$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость жидкости. Заметим, что величины ζ, σ и x_c почти не зависят от скорости движения пузырька, и при радиусе пузырька $R > 2x_c$ (обычно $x_c < 10^{-7}$ м) они не зависят от R.

В работах [3, 5, 8] показано, что электрический пробой может возникать при деформации поверхности пузырька (без его расщепления). Показано, что при деформации части пузырька она приобретает форму либо параболоида вращения, либо однополостного гиперболоида вращения. Для этих случаев были получены уравнения для максимальной напряженности электрического поля. Для параболоида (рис. 2, высота H, радиус основания r, $\beta \equiv H/r$) максимальная напряженность E_0 образуется на его конце. При $\beta > 2$, когда можно пренебречь напряженностью от диска в основании параболоида, $E_0 = E_p + E_s$, где E_p и E_s – вклады от параболической и сферической частей пузырька соответственно,

$$E_p \approx \frac{\mu_п\sigma}{\varepsilon_0}\int_0^{\beta}\frac{(1/4+t^2)^{1/2}}{(1+t^2)^{3/2}}dt = \frac{\mu_п\sigma}{\varepsilon_0}I(\beta),$$

$$E_s = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}\frac{R^2}{(R+H)^2},$$

где коэффициент усиления электрического поля на деформированной поверхности $\mu_п \approx 1$. При $\beta > 2$

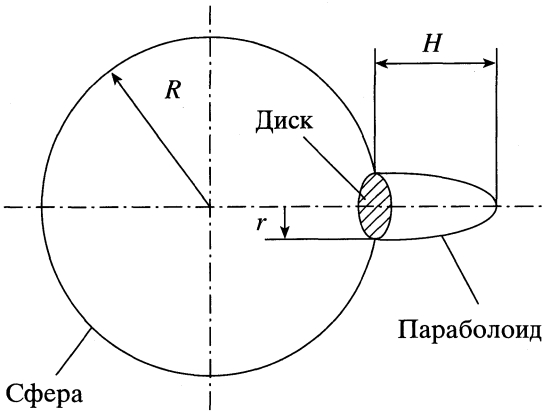


Рис. 2. Схема расчета напряженности электрического поля у поверхности кавитационного пузырька вблизи точки ее максимальной кривизны при деформации, которую можно аппроксимировать параболоидом вращения.

интеграл $I(\beta) \approx 1$. Таким образом, при $\beta > 2$ и $H \ll R$ напряженность на конце параболоида

$$E_0 \approx 2\varepsilon\zeta/x_c.$$

Для воды $\varepsilon = 81$, $\zeta = 0.055$ В, $x_s = 10^{-7}$ м, и для воздушного пузырька критическая напряженность электрического поля при 1 атм равна 3×10^6 В/м. Согласно данным [9], пробой происходит при $\beta \approx 3$ (т.е. $I(\beta) \approx 0.9$) и $R/H \approx 2$ (см. рис. 2).

В этом случае $E_0 \approx 5.8 \times 10^7$ В/м, и, согласно предложенной теоретической модели, пробой может происходить при давлении в пузырьке даже более 20 атм.

Согласно экспериментальным данным [9, 10], возникновение свечения при несферическом "схлопывании" кавитационного пузырька, в общем, не связано с эмиссией ударных волн. Для "обычной" многопузырьковой кавитации в работе [15] было также получено отсутствие корреляции между параметрами сонолюминесценции и интенсивностью излучаемых пузырьками гармонических составляющих кавитационного шума в жидкости. В рамках тепловых теорий этот результат объяснить невозможно, так как возникновение высоких температур обязательно должно приводить к высоким давлениям в пузырьке. Однако, если свечение имеет электрическую природу, эти явления не связаны. Действительно, свечение определяется формой пузырька и критической напряженностью электрического поля, а не параметрами пузырька в момент наибольшего сжатия; свечение происходит не в момент наибольшего сжатия, а на стадии последующего расширения.

Анализ имеющихся экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Результаты работ [9, 10] можно рассматривать как непосредственное экспериментальное

подтверждение теории локальной электризации, предложенной нами, и, в частности, как подтверждение модели электризации поверхности кавитационного пузырька, когда деформацию можно аппроксимировать параболоидом вращения.

2. Работы [9, 10] подтверждают экспериментально отсутствие высоких температур при сжатии деформированного пузырька, так как нет теплового свечения в момент наибольшего сжатия пузырька.

3. Форма кавитационного пузырька является его фундаментальной характеристикой.

4. В "обычных" многопузырьковых кавитационных полях осуществляется взаимодействие пузырьков между собой или с твердой поверхностью, возникают кумулятивные струи, и пузырьки деформируются; в этих условиях практически отсутствуют тепловые и проявляются электрические эффекты.

5. Сферическая форма кавитационных пузырьков может сохраняться только при специальных условиях: в однопузырьковой камере, при режиме работы нескольких не взаимодействующих кавитационных пузырьков, при лазерной кавитации вдали от твердых поверхностей; при "обычной" многопузырьковой кавитации практически все пузырьки являются сильно деформированными, и тепловые эффекты отсутствуют.

Мы благодарим проф. В. Лаутерборна за предоставление оттисков последних работ и фонд COPERNICUS (contract ERB IC15-CT98-0808) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Margulis M.A.* // Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach Sci. Publ., 1995. P. 543.
2. *Маргулис М.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 1497.
3. *Маргулис М.А., Маргулис И.М.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 556.
4. *Маргулис М.А.* // Там же. 1997. Т. 71. С. 1885.
5. *Margulis M.A., Margulis I.M.* // International Conference on Ultrasonics. New Dehli. India, December 2–4. 1999. P. 324.
6. *Noltingk B.E., Neppiras E.A.* // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 674.
7. *Suslick K.S., Flint E.B.* // Nature. 1987. V. 330. P. 554.
8. *Маргулис М.А.* // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. С. 263.
9. *Lauterborn W., Kurz T., Mettin R., Ohl C.D.* // Advances in Chemical Physics / Ed. by I. Prigogine and S.A. Rice. N.Y. etc.: John Wiley & Sons. Inc., 1999. V. 110. P. 295.
10. *Ohl C.D., Lindau O., Lauterborn W.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 393.
11. *Lauterborn W.* // Acustica. 1974. V. 31. P. 51.
12. *Gaitan D.F., Crum L.A., Church C.C., Roy R.A.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1992. V. 91. P. 3166.
13. *Hiller R., Putterman S.J., Barber B.P.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 1182.
14. *Lauterborn W.* // Cavitation and Inhomogenities in Underwater Acoustics. Berlin: Springer, 1980.
15. *Маргулис М.А., Капштык А.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 66. С. 2255.

Сдано в набор 23.04.2001 г. Подписано к печати 20.08.2001 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 10.1 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.0
Тираж 412 экз. Зак. 2538

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: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6
Налоговая льгота – общероссийский классификатор продукции ОК-005-93, том 2; 952000 – журналы