

Том 77, Номер 8

ISSN 0044-4537

Август 2003



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 77 № 8 2003 Август

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.В. Громов (*заместитель главного редактора*),
В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.А. Лопаткин, В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский,
Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*), Р.З. Сагдеев,
М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

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)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
e-mail: belenkina@mtu-net.ru

Москва
Издательство “Наука”
Международная академическая
издательская компания “Наука/Интерпериодика”

СОДЕРЖАНИЕ

Том 77, номер 8, 2003

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Расчет отношений приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм (β -факторов) для ионных кристаллов
А. В. Бочкарев, А. Н. Трефилова, М. Ф. Бобров 1351
- T - x_1 - x_2 -Диаграммы состояния тройных систем с нонвариантным равновесием четырех жидких фаз
К. А. Халдояниди 1360
- Локальные коэффициенты теплопроводности инертных газов и жидкостей в узких щелевидных порах
Ю. К. Товбин, Л. К. Жидкова, В. Н. Комаров 1367
- Термодинамические функции производных ферроцена
Н. В. Карякин, М. С. Козлова, М. С. Шейман, Г. П. Камелова, В. Н. Ларина 1375
- Изменение температуры фазового перехода нематик–изотропная жидкость в гомологических рядах каламитных жидких кристаллов
Е. М. Аверьянов 1383
- Предельные термодинамические циклы каталитического окисления метана
М. С. Сафонов, Б. Н. Окунев, П. А. Жатиков 1393

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Моделирование микроразряда в озонаторе теплопроводным стержнем
В. В. Лунин, М. П. Попович 1400
- Влияние гидрогенолиза этилена на молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша
М. Н. Якубович 1407
- Кинетика гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в квазистационарных условиях
О. В. Лефедова 1414
- О правомерности некоторых допущений в теории горения конденсированных систем
О. Ф. Шлёнский 1419
- Кинетика геминальной рекомбинации в полости
И. В. Григорьев, Ю. А. Махновский, А. М. Бережковский, В. Ю. Цицерман 1426
- Зависимости кинетических характеристик горения водорода от природы функциональных групп в молекулах ингибиторов
В. В. Азатян, В. И. Калачев, В. В. Масалова 1432
- Влияние плазмохимической обработки меднорениевых нанесенных на сибунит катализаторов на их дегидрирующую активность
З. В. Псху, М. А. Ряшенцева, Т. В. Ягодновская, В. Д. Ягодновский, О. В. Егорова 1439
- Кинетика термического разложения озона, растворенного в суб- и сверхкритическом диоксиде углерода
В. В. Тимофеев, Д. А. Лемновский, Ю. Н. Житнев, В. В. Лунин, М. В. Авдеев, В. К. Попов, В. Н. Баграташвили 1445
- Обратимы ли химические превращения в фермент-субстратном комплексе? Опыт фракционирования изотопов в ферментативных реакциях
А. Л. Бучаченко 1451

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Внутреннее давление бинарных водных растворов диаминов, моноэтаноламина и диолов

В. Н. Карцев, М. Н. Родникова, С. Н. Штыков, Й. Бартел 1456

Интерпретация концентрационной зависимости электропроводности в растворах с низкой диэлектрической проницаемостью с учетом образования ионных пар и тройников

О. Н. Калугин, В. Г. Панченко 1463

Оценка структурных показателей критического состояния на основе интегральных уравнений теории жидкостей

Г. Н. Саркисов 1468

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние нестехиометрии на электронное строение сверхстехиометрических оксидов $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ($0 < x \leq 0.1$)

В. В. Каичев, Н. В. Косова, Е. Т. Девяткина, В. И. Бухтияров, Д. Г. Келлерман 1472

Аналитическое представление производных спектральной интенсивности по параметрам в динамическом ЯМР

О. Ю. Савельев, В. И. Мстиславский, Ю. А. Устынюк 1478

Расшифровка колебательной структуры УФ-спектров на примере молекул бензойного ряда

Л. А. Королева, В. В. Иванникова, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин 1490

Моделирование взаимодействия простых молекул с дефектами кристаллической решетки цеолита методом функционала плотности

Я. В. Тихий, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов 1496

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние добавок метанола на теплоты адсорбции водорода на пористом никеле из водно-щелочных сред

М. В. Лукин, А. В. Барбов, М. В. Улитин 1500

Расчет коэффициентов активности компонентов растворов, адсорбированных в микропорах

А. М. Толмачев, М. И. Годовикова 1505

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Жидкостная хроматография производных адамантана

Н. В. Соловова, С. Н. Яшкин 1509

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Вклад векторной и броуновской компонент в перенос энергии от возбужденного светом хлорофилла в реакционный центр

Г. С. Авакянц, Г. Г. Комиссаров 1516

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Адсорбция и каталитическая активность гематина на полярных и неполярных носителях

О. М. Полторак, М. Н. Веселова, Е. С. Чухрай 1520

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

**Влияние вида коиона на эффективность регенерации
высокоосновного анионита сощелочными растворами**

Г. В. Славинская

1525

Стартовые реакции в системе люминол–гипохлорит

Ю. Б. Цаплев

1529

О ковалентных рефракциях металлов

С. С. Бацанов

1532

ХРОНИКА

Виктор Петрович Колесов (к 80-летию со дня рождения)

1535

Contents

Vol. 77, No. 8, 2003

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

Calculation of the Ratios between the Reduced Partition Functions of Isotopic Forms (β -Factors) for Ionic Crystals

A. V. Bochkarev, A. N. Trefilova, and M. F. Bobrov 1351

T - x_1 - x_2 Phase Diagrams of Ternary Systems with Invariant Equilibria of Four Liquid Phases

K. A. Khaldoyanidi 1360

The Local Heat Conductivity Coefficients of Inert Gases and Liquids in Narrow Slitlike Pores

Yu. K. Tovbin, L. K. Zhidkova, and V. N. Komarov 1367

The Thermodynamic Functions of Ferrocene Derivatives

N. V. Karyakin, M. S. Kozlova, M. S. Sheiman, G. P. Kamelova, and V. N. Larina 1375

Changes in the Temperature of the Nematic–Isotropic Liquid Phase Transition in the Homologous Series of Calamite Liquid Crystals

E. M. Aver'yanov 1383

Limiting Thermodynamic Cycles of Catalytic Methane Oxidation

M. S. Safonov, B. N. Okunev, and P. A. Zhatikov 1393

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Modeling a Microdischarge in an Ozonizer by a Heat-Conducting Rod

V. V. Lunin and M. P. Popovich 1400

Effect of Ethene Hydrogenolysis on the Molecular Weight Distribution of Products in the Fischer–Tropsch Synthesis

M. N. Yakubovich 1407

Hydrogenation Kinetics of 2'-Hydroxy-5'-Methyl-2-Nitroazobenzene under Quasisteady Conditions

O. V. Lefedova 1414

On the Correctness of Some Assumptions in the Theory of Combustion of Condensed Systems

O. F. Shlenskii 1419

The Kinetics of Heminal Recombination in a Cavity

I. V. Grigor'ev, Yu. A. Makhnovskii, A. M. Berezhkovskii, and V. Yu. Zitserman 1426

The Dependence of the Kinetic Characteristics of Hydrogen Combustion on the Nature of Functional Groups in Inhibitor Molecules

V. V. Azatyan, V. I. Kalachev, and V. V. Masalova 1432

The Influence of Plasma Chemical Treatment of Copper–Rhenium Catalysts Deposited on Sibunite on Their Dehydrogenating Activity

Z. V. Pskhu, M. A. Ryashentseva, T. V. Yagodovskaya, V. D. Yagodovskii, and O. V. Egorova 1439

The Kinetics of Thermal Decomposition of Ozone Dissolved in Sub- and Supercritical Carbon Dioxide

V. V. Timofeev, D. A. Lemenovskii, Yu. N. Zhitnev, V. V. Lunin, M. V. Avdeev, V. K. Popov, and V. N. Bagratashvili 1445

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Internal Pressure in Binary Aqueous Solutions of Monoethanolamine,
Diamines, and Diols

V. N. Kartsev, M. N. Rodnikova, S. N. Shtykov, and J. Bartel

1456

An Interpretation of the Concentration Dependence of the Electric
Conductance for Solutions with a Low Permittivity

O. N. Kalugin and V. G. Panchenko

1463

Estimation of Structure-Related Indices for the Critical State
on the Basis of the Integral Equations of the Theory of Liquids

G. N. Sarkisov

1468

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Influence of Nonstoichiometry on the Electronic Structure
of $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ($0 < x \leq 0.1$) Superstoichiometric Oxides

*V. V. Kaichev, N. V. Kosova, E. T. Devyatkina,
V. I. Bukhtiyarov, and D. G. Kellerman*

1472

An Analytic Representation of the Derivatives of Spectral Intensity
with Respect to Parameters in Dynamic NMR

O. Yu. Savel'ev, V. I. Mstislavskii, and Yu. A. Ustynyuk

1478

Interpretation of the Vibrational Structure of UV Spectra
for the Example of Benzoic Series Molecules

*L. A. Koroleva, V. V. Ivannikova, V. I. Tyulin,
V. K. Matveev, and Yu. A. Pentin*

1490

Modeling Interactions between Simple Molecules and Zeolite
Crystal Lattice Defects Using Density Functional Theory

Ya. V. Tikhii, A. A. Kubasov, and N. F. Stepanov

1496

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Effect of Methanol Additives on the Heats of Adsorption
of Hydrogen on Porous Nickel from Aqueous–Alkaline Media

M. V. Lukin, A. V. Barbov, M. V. Ulitin

1500

Calculation of the Activity Coefficients for the Components
of Solutions Adsorbed in Micropores

A. M. Tolmachev and M. I. Godovikova

1505

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Liquid Chromatography of Adamantane Derivatives

N. V. Solovova and S. N. Yashkin

1509

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Vector and Brownian Components in the Energy Transfer
from Photoexcited Chlorophyll Molecules to Reaction Centers

G. S. Avakyants and G. G. Komissarov

1516

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Adsorption and Catalytic Activity of Hematin on Polar and Nonpolar Carriers

O. M. Poltorak, M. N. Veselova, and E. S. Chukhrai

1520

SHORT COMMUNICATIONS

The Effect of the Type of Coion on the Efficiency of the Regeneration
of a Highly Basic Anion Exchanger with Salt-Alkaline Solutions

G. V. Slavinskaya

1525

Initial Reactions in the Luminol-Hypochlorite System

Yu. B. Tsaplev

1529

On the Covalent Refractions of Metals

S. S. Batsanov

1532

CHRONICLE

Viktor Petrovich Kolesov (On His 80th Birthday)

1535

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.192+550.42

РАСЧЕТ ОТНОШЕНИЙ ПРИВЕДЕННЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ СУММ ПО СОСТОЯНИЯМ ИЗОТОПНЫХ ФОРМ (β -ФАКТОРОВ) ДЛЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2003 г. А. В. Бочкарев*, А. Н. Трефилова*, М. Ф. Бобров**

*Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева

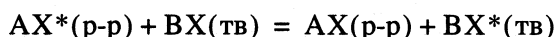
**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 04.06.2001 г.

Кластерный подход к расчету отношения приведенных статсумм по состояниям изотопных форм (β -факторов), применяемый ранее для молекул, ковалентных и металлических кристаллов, распространен на ионные кристаллы. Показано, что в отличие от молекул и кристаллов других типов в силу дальнедействующей природы кулоновских сил фрагменты кристаллической решетки, вырезанные из реального кристалла, не могут служить достаточным приближением при расчете. Установлено, что корректные результаты расчета β -факторов, совпадающие с данными других методов, получаются, если проводить расчет ионных кластеров с учетом их реальной равновесной геометрии. Исследованы различные подходы к моделированию короткодействующих межатомных взаимодействий в ионных кристаллах – неэмпирические (ab initio) квантово-химические и метод эмпирических межатомных парных потенциалов. Показано, что наилучшим из эмпирических межатомных потенциалов для расчета β -факторов является экспоненциальный потенциал Борна–Майера. Приведены результаты расчета величин β -факторов для ряда ионных кристаллов с решеткой типа NaCl.

Особенно перспективно использование изотопных эффектов для исследования процессов сольватации в растворах и процессов кристаллизации в системах твердое тело–жидкость, в частности, в изотопной геохимии. Для этого исключительно важно уметь рассчитывать величины β -факторов твердых тел.

В общей теории химического изотопного эффекта для реакции обмена изотопом элемента X между находящимся в растворе веществом AX и твердым веществом BX



равновесный коэффициент разделения изотопов определяется как

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\{[X^*]/[X]\}_A}{\{[X^*]/[X]\}_B}$$

(здесь X^* обозначает тяжелый изотоп атома X, $[X^*]$ и $[X]$ – общие равновесные концентрации изотопных атомов), $\{[X^*]/[X]\}_i$ – их отношение в i -м веществе. Равновесный коэффициент разделения изотопов может быть рассчитан теоретически как отношение

$$\alpha_{X^*/X} = \beta_{AX^*/AX} / \beta_{BX^*/BX},$$

где $\beta_{AX^*/AX}$ – так называемое “отношение приведенных статсумм по состояниям изотопных форм” (ОССИФ) или “ β -фактор” [1, 2]:

$$(\beta_{AX^*/AX})^N = \left\{ \frac{Z_{AX}^{кв}}{Z_{AX}^{кл}} \right\} / \left\{ \frac{Z_{AX^*}^{кв}}{Z_{AX^*}^{кл}} \right\}. \quad (1)$$

В уравнении (1) величины Z – суммы по состояниям изотопных форм AX и AX^* , N – число эквивалентных атомов X, замещаемых в молекуле на изотоп. Индексы “кв” и “кл” означают квантовую и классическую суммы по состояниям соответственно. В то время как коэффициент разделения изотопов α является характеристикой конкретной реакции изотопного обмена, β -фактор характеризует определенное вещество, а его значение показывает способность данного вещества концентрировать тяжелый изотоп в реакциях химического изотопного обмена. Знание величин β -факторов для группы соединений позволяет рассчитать коэффициенты разделения изотопов для всех возможных реакций между ними. Именно поэтому β -фактор рассматривается как фундаментальное свойство соединения, характеризующее его поведение в реакциях изотопного обмена, и играет основную роль в теории равновесного химического изотопного эффекта.

Для любого газообразного и жидкого вещества β -фактор может быть рассчитан с погрешностью ~2%, если для этого вещества известны часто-

ты колебаний изотопных форм¹. Выражение для расчета β -фактора можно записать следующим образом [1, 2]:

$$\ln \beta = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N'} \ln \left\{ \frac{\text{sh}[u_j/2] \left[\frac{u_j^*}{u_j} \right]}{\text{sh}[u_j^*/2] \left[\frac{u_j}{u_j^*} \right]} \right\}. \quad (2)$$

Здесь N' – число колебательных частот, $u_j = h\nu_j/kT$ – безразмерные так называемые “приведенные частоты”, ν_j – колебательные частоты в см^{-1} , h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, c – скорость света, T – абсолютная температура.

Для твердых тел, особенно для кристаллов, расчет β -фактора встречает существенные трудности. Расчет с помощью формулы (2) требует знания всех частот (функции распределения плотности фононных состояний) как для исходного, так и для изотопнозамещенного кристалла. Поскольку функция плотности фононных состояний никогда не определяется из экспериментальных данных полностью, реально это требование означает использование моделей силового поля, позволяющих построить динамическую матрицу и рассчитать зависимость частот от волнового вектора. После этого величина $\ln \beta$ рассчитывается по формуле (2), которая в случае кристалла сводится к интегралу по первой зоне Бриллюэна. Подобные расчеты для LiF были осуществлены в работе [3], причем интегрирование заменялось суммированием по ограниченному числу точек.

Отсутствие в ряде случаев данных по фононному спектру практически важных (особенно с точки зрения геохимии) кристаллов привело к разработке методов расчета β -факторов кристаллов, не использующих модели межатомных сил [4–6]. Суть этих методов состоит в выражении термодинамических функций кристалла непосредственно через теплоемкость, минуя фононный спектр, и использовании для расчета β -фактора экспериментальных данных по теплоемкости и ее температурной зависимости.

Все перечисленные методы существенно используют симметрию кристаллической решетки, что позволяет применять их только для расчета β -факторов совершенных кристаллов. Между тем изучение природных объектов, и особенно разделения изотопов в процессе кристаллизации, требует методов, пригодных для расчета β -факторов атомов, входящих в состав аморфных твердых тел с развитой поверхностью зародышей кристаллизации и поверхностей твердых тел в момент их образования. Таким широко известным в теории изотопного эффекта подходом является кла-

стерный подход, т.е. расчет фрагментарных моделей молекул, включающих в себя ближайшее окружение замещаемого атома. Цель настоящей работы – адаптация этого подхода для расчета β -факторов ионных кристаллов.

РАСЧЕТ β -ФАКТОРА ДЛЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ

Наиболее простым подходом к расчету $\ln \beta$ является “кластерный метод” – расчет частот нормальных колебаний кластеров, т.е. фрагментов молекулы или твердого тела, включающих в себя ближайшее окружение замещаемого атома. Этот подход опирается на хорошо известный факт – локализацию изотопных эффектов, которая означает, что величина $\ln \beta$ определяется только ближайшим окружением атома, замещаемого на изотоп (первыми и иногда вторыми соседями) [7]. На практике применительно к твердому телу кластерный подход сводится к расчету частот нормальных колебаний малых фрагментов твердого тела – “кластеров” с помощью методов теории нормальных колебаний молекул [8]. При этом, поскольку $\ln \beta$ зависит только от ближайшего окружения замещаемого атома, рассчитанная для кластера величина $\ln \beta$ с ростом числа атомов в кластере должна быстро сходиться к значению для реального твердого тела. Практически проведенные нами расчеты для металлов показали, что в большинстве случаев даже наименьший из возможных “кластеров” (трехмерный гармонический осциллятор) дает значение $\ln \beta$, сопоставимое с полученными с использованием более усложненных моделей [9].

К сожалению, этот подход не может быть механически перенесен на ионные кристаллы вследствие того, что кулоновские силы действуют на больших расстояниях. В связи с этим (в отличие от молекул и кристаллов других типов) для ионных кристаллов и кластеров динамическая матрица (GF-матрица) не может рассматриваться как квазидиагональная матрица. Недиагональные силовые постоянные, обусловленные кулоновскими силами, уменьшаются примерно пропорционально $1/n^3$, где n – номер матричной поддиагонали. В то же время число этих постоянных растет пропорционально n^2 . Проведенные нами предварительные расчеты показали, что величина β -фактора кластера, рассчитанная при использовании силовых постоянных, перенесенных из бесконечной кристаллической решетки, сходится при увеличении размеров кластера очень медленно. Практически такой подход либо приводит к существенной переоценке величины β -фактора, либо для достижения сходимости требуется рассчитывать кластеры такого размера, что использование самого кластерного метода становится нецелесооб-

¹ Если, разумеется, частоты известны достаточно точно. Кроме того, погрешность возрастает до 5% в случае, если рассматривается изотопное замещение по водороду или замещаемый атом связан с атомом водорода.

разным или даже невозможным. Это обстоятельство заставило нас проверить сходимость величины $\ln\beta$ для ионных кластеров, построенных другим образом – не путем механического “вырезания” фрагмента из решетки, а составленных из ионов и имеющих реальную геометрию кластера данного размера. В настоящей работе показывается, что величина $\ln\beta$ для кластеров, построенных таким образом, быстро сходится к полученной другими независимыми методами. Причиной быстрой сходимости, по всей видимости, является компенсация расходимости решеточных сумм релаксацией в кластере решеточных параметров, в первую очередь межъядерных расстояний.

РАСЧЕТ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ ДЛЯ РЕШЕТКИ ИОННОГО КРИСТАЛЛА

В случае кристалла использование “естественных” колебательных координат (изменений межатомных расстояний и валентных углов) становится крайне неудобным вследствие неоднозначности их определения. Поэтому мы в качестве колебательных координат использовали декартовы смещения атомов от положения равновесия. Декартово смещение Δx_L атома L в направлении оси x определяется как

$$\Delta x_L = x_L(t) - x_L^0,$$

где $x_L(t)$ – мгновенное значение x_L в момент времени t , а x_L^0 – значение x_L в точке равновесия.

Ниже мы также обозначаем декартовы смещения как q_L (Δx_L , Δy_L , или Δz_L). Силовые постоянные F в гармоническом приближении представляют собой вторые производные потенциальной энергии кластера U_{tot} по колебательным координатам, рассчитанные в точке равновесия (т.е. в точке, где все декартовы смещения $q = 0$). Для ионного кристалла силовую постоянную удобно представить как сумму

$$F = F_{\text{rep}} + F_{\text{cul}},$$

где F_{rep} – вклад в силовую постоянную сил отталкивания (определяется короткодействующими силами отталкивания), F_{cul} – вклад кулоновских электростатических сил, действующих между заряженными ионами в кристаллической решетке.

Расчет силовых постоянных для обобщенного парного потенциала

Энергия системы частиц, взаимодействие которых описывается парным потенциалом, в наиболее общей форме записывается как

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2} N \sum_{M \neq L} u_{LM},$$

где u_{LM} зависит от r_{LM} – расстояния между некоторым произвольно выбранным атомом L и любым другим атомом M. Множитель $1/2$ предотвращает двойной учет взаимодействия каждой пары атомов.

Первая производная энергии U_{tot} по координате Δx_L равна

$$\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial \Delta x_L} = \sum_{I \neq L} \left(\frac{\partial u_{LI}}{\partial r_{LI}} \right) \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right). \quad (3)$$

Выражения для силовых постоянных получаются как вторые производные от U_{tot} по координатам q_L , q_M в точке равновесия $q = 0$. Следуя терминологии, принятой в теории колебаний молекул, мы будем называть “диагональными” те силовые постоянные, которые относятся только к одной координате и являются, тем самым, диагональными элементами матрицы силовых постоянных F . Силовые постоянные, относящиеся к различным координатам и отражающие их динамическое взаимодействие, мы будем называть “недиагональными”.

Для диагональной силовой постоянной получаем выражение

$$\left(\frac{\partial^2 U_{\text{tot}}}{\partial \Delta x_L^2} \right) = \sum_{I \neq L} \left[\left(\frac{\partial^2 u_{LI}}{\partial r_{LI}^2} \right) \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_{LI}}{\partial r_{LI}} \right) \left(\frac{\partial^2 r_{LI}}{\partial \Delta x_L^2} \right) \right], \quad (4)$$

где r_{LI} – расстояние между атомами L и I.

Рассмотрим теперь недиагональные силовые постоянные. Если две разноименные координаты относятся к одному атому L, т.е. являются декартовыми смещениями этого атома в различных направлениях, то имеем

$$\left(\frac{\partial^2 U_{\text{tot}}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_L} \right) = \sum_{I \neq L} \left[\left(\frac{\partial^2 u_{LI}}{\partial r_{LI}^2} \right) \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right) \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta y_L} \right) + \left(\frac{\partial u_{LI}}{\partial r_{LI}} \right) \left(\frac{\partial^2 r_{LI}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_L} \right) \right] \quad (5)$$

и, наконец, если две координаты относятся к различным атомам M и L, то

$$\left(\frac{\partial^2 U_{\text{tot}}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_M} \right) = \left(\frac{\partial^2 u_{LM}}{\partial r_{LM}^2} \right) \left(\frac{\partial r_{LM}}{\partial \Delta x_L} \right) \left(\frac{\partial r_{LM}}{\partial \Delta y_M} \right) + \left(\frac{\partial u_{LM}}{\partial r_{LM}} \right) \left(\frac{\partial^2 r_{LM}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_M} \right). \quad (6)$$

Для практического использования уравнений (4)–(6) необходимо знать явные выражения для первой и второй производных межатомного расстояния r_{IJ} по декартовым смещениям. Учитывая, что

$$r_{IJ} = ((x_I - x_J)^2 + (y_I - y_J)^2 + (z_I - z_J)^2)^{1/2}, \quad (7)$$

для первой производной от $r_{\text{Л}}$ по колебательной координате в точке равновесия получаем

$$\left(\frac{\partial r_{\text{LM}}}{\partial \Delta x_{\text{L}}}\right)_{q=0} = \frac{x_{\text{L}} - x_{\text{M}}}{r_{\text{LM}}}, \quad \left(\frac{\partial r_{\text{LM}}}{\partial \Delta x_{\text{M}}}\right)_{q=0} = -\frac{x_{\text{L}} - x_{\text{M}}}{r_{\text{LM}}}. \quad (8)$$

Вторая производная межатомного расстояния по координате $q = \Delta x_{\text{L}}$

$$\left(\frac{\partial^2 r_{\text{LM}}}{\partial \Delta x_{\text{L}}^2}\right)_{q=0} = ((y_{\text{L}} - y_{\text{M}})^2 + (z_{\text{L}} - z_{\text{M}})^2) r_{\text{LM}}^{-3}. \quad (9)$$

При вычислении второй производной от r_{LM} по различным координатам следует рассмотреть два случая. В первом случае обе координаты относятся к одному и тому же атому L. Дифференцирование дает

$$\left(\frac{\partial^2 r_{\text{LM}}}{\partial \Delta x_{\text{L}} \partial \Delta y_{\text{L}}}\right)_{q=0} = -(x_{\text{L}} - x_{\text{M}})(y_{\text{L}} - y_{\text{M}}) r_{\text{LM}}^{-3}. \quad (10)$$

Во втором случае две координаты относятся к различным атомам L и M. Если эти координаты – одноименные, например Δx_{L} и Δx_{M} , то

$$\left(\frac{\partial^2 r_{\text{LM}}}{\partial \Delta x_{\text{L}} \partial \Delta x_{\text{M}}}\right)_{q=0} = -(y_{\text{L}} - y_{\text{M}})^2 - (z_{\text{L}} - z_{\text{M}})^2) r_{\text{LM}}^{-3}, \quad (11)$$

и в случае разноименных координат

$$\left(\frac{\partial^2 r_{\text{LM}}}{\partial \Delta x_{\text{L}} \partial \Delta y_{\text{M}}}\right)_{q=0} = (x_{\text{L}} - x_{\text{M}})(y_{\text{L}} - y_{\text{M}}) r_{\text{LM}}^{-3}. \quad (12)$$

Кулоновская составляющая силовых постоянных

Кулоновская энергия пары атомов L и M равна $E Q_{\text{L}} Q_{\text{M}} / r_{\text{LM}}$, где численная константа E зависит от применяемых единиц, Q_i – заряд атома i . Выражения для кулоновской составляющей силовых постоянных получаются как вторые производные U_{cul} по координатам q_{L} , q_{M} в точке $q = 0$. Используя (8)–(12), имеем

– для диагональной силовой постоянной

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial^2 U_{\text{cul}}}{\partial \Delta x_{\text{L}}^2}\right)_{q=0} = \\ & = -E Q_{\text{L}} \sum_{\substack{I=1 \\ (I \neq L)}}^N Q_{\text{I}} r_{\text{LI}}^{-5} \{-3(x_{\text{L}} - x_{\text{I}})^2 + r_{\text{LI}}^2\}, \end{aligned}$$

– в случае двух разноименных координат, принадлежащих к одному атому,

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial^2 U_{\text{cul}}}{\partial \Delta x_{\text{L}} \partial \Delta y_{\text{L}}}\right)_{q=0} = \\ & = E Q_{\text{L}} \sum_{\substack{I=1 \\ (I \neq L)}}^N 3 Q_{\text{I}} r_{\text{LI}}^{-5} \{(y_{\text{L}} - y_{\text{I}})(x_{\text{L}} - x_{\text{I}})\}, \end{aligned}$$

– для двух одноименных координат, принадлежащих к различным атомам M и L, например, Δx_{L} и Δx_{M}

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial^2 U_{\text{cul}}}{\partial \Delta x_{\text{L}} \partial \Delta x_{\text{M}}}\right)_{q=0} = \\ & = -E Q_{\text{L}} Q_{\text{M}} r_{\text{LM}}^{-5} \{3(x_{\text{L}} - x_{\text{M}})^2 - r_{\text{LM}}^2\}, \end{aligned}$$

– для двух разноименных координат, принадлежащих к различным атомам,

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial^2 U_{\text{cul}}}{\partial \Delta y_{\text{M}} \partial \Delta x_{\text{L}}}\right)_{q=0} = \\ & = -E Q_{\text{L}} Q_{\text{M}} r_{\text{LM}}^{-5} \{3(y_{\text{L}} - y_{\text{M}})(x_{\text{L}} - x_{\text{M}})\}. \end{aligned}$$

Вклад короткодействующих сил в силовую постоянную

Для оценки вклада короткодействующих сил отталкивания в силовую постоянную F_{rep} следует задаться конкретным видом потенциала сил отталкивания. Поскольку практически полезны лишь те эмпирические потенциалы, которые содержат минимальное число параметров, легко определяемых из экспериментальных данных, мы выбрали потенциалы с двумя параметрами. Двухпараметрическая модель потенциальной функции отталкивания U_{rep} была рассмотрена Келлерманном в классической работе [10]. Подход Келлерманна предполагает, что силы отталкивания в ионном кристалле являются центральными и, в отличие от кулоновских, действуют только между ближайшими соседями. Параметры модели A и B вводятся через производные потенциала отталкивания u_{rep} как

$$\left[\frac{du_{\text{rep}}(r)}{dr}\right]_{r=r_0} = \frac{e^2 B}{4r_0^2}, \quad \left[\frac{d^2 u_{\text{rep}}(r)}{dr^2}\right]_{r=r_0} = \frac{e^2 A}{4r_0^3},$$

где r_0 – равновесное межатомное расстояние в кристалле, e – элементарный заряд. Значения A и B можно найти из условий равновесия кристаллической решетки

$$B = -(2/3)a_{\text{M}} Z^2, \quad A = 12r_0^4 / K e^2 + (4/3)a_{\text{M}} Z^2, \quad (13)$$

где a_M – постоянная Маделунга, Ze – заряд иона, K – сжимаемость кристалла. Уравнения (13) позволяют определить параметры потенциала из экспериментальных данных – упругих постоянных и равновесных межатомных расстояний в кристалле. Поскольку они задают не сам потенциал, а его производные, существует свобода в выборе конкретной аналитической формы потенциала $u_{\text{rep}}(r)$, и любой потенциал с двумя параметрами может быть использован. Мы проведем сравнительный анализ трех наиболее распространенных и широко используемых двухпараметрических потенциалов.

Степенной потенциал Борна–Ланде. В этом случае имеем

$$u_{\text{rep}}(r) = Cr^{-n}, \quad n = -1 - A/B, \\ C = \frac{e^2 B^2}{4(B+A)} r_0^{-(2B+A)/B}. \quad (14)$$

Для этого наиболее простого потенциала производная от энергии отталкивания U_{rep} по координате и вклад сил отталкивания в силовую постоянную составляют

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_{\text{rep}}}{\partial \Delta x_L} &= \sum_{I \neq L} \left(\frac{\partial u_{\text{rep}}}{\partial r_{LI}} \right) \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right) = \\ &= -nC \sum_{I \neq L} \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right) r_{LI}^{-n-1}, \\ \left(\frac{\partial^2 U_{\text{rep}}}{\partial \Delta x_L^2} \right)_{q=0} &= -nC \sum_{I \neq L} \left(\frac{\partial^2 r_{LI}}{\partial \Delta x_L^2} \right) r_{LI}^{-n-1} + \\ &+ n(n+1)C \sum_{I \neq L} \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right)^2 r_{LI}^{-n-2}, \\ \left(\frac{\partial^2 U_{\text{rep}}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_L} \right)_{q=0} &= -nC \sum_{I \neq L} \left\{ \left(\frac{\partial^2 r_{LI}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_L} \right) r_{LI}^{-n-1} - \right. \\ &\left. - (n+1) \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right) \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta y_L} \right) r_{LI}^{-n-2} \right\}, \\ \left(\frac{\partial^2 U_{\text{rep}}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_M} \right)_{q=0} &= -nC \left\{ \left(\frac{\partial^2 r_{LM}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_M} \right) r_{LM}^{-n-1} - \right. \\ &\left. - (n+1) \left(\frac{\partial r_{LM}}{\partial \Delta x_L} \right) \left(\frac{\partial r_{LM}}{\partial \Delta y_M} \right) r_{LM}^{-n-2} \right\}, \end{aligned}$$

где r_{LI} – расстояние между атомами L и I , причем суммирование включает только ближайших соседей.

Экспоненциальный потенциал Борна–Майера

$$u_{\text{rep}}(r) = C \exp(-|r|/\sigma), \quad \sigma = -Br_0/A, \\ C = \frac{e^2 B^2}{4r_0 A} \exp\left(-\frac{A}{B}\right). \quad (15)$$

Для него имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_{\text{rep}}}{\partial \Delta x_L} &= \sum_{I \neq L} \left(\frac{\partial u_{\text{rep}}}{\partial r_{LI}} \right) \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right) = \\ &= -\frac{C}{\sigma} \sum_{I \neq L} \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right) \exp\left(-\frac{r_{LI}}{\sigma}\right), \\ \left(\frac{\partial^2 U_{\text{rep}}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_L} \right)_{q=0} &= -\frac{C}{\sigma} \sum_{I \neq L} \exp\left(-\frac{r_{LI}}{\sigma}\right) \times \\ &\times \left\{ \left(\frac{\partial^2 r_{LI}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_L} \right) - \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right) \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta y_L} \right) \right\}, \\ \left(\frac{\partial^2 U_{\text{rep}}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_M} \right)_{q=0} &= -\frac{C}{\sigma} \exp\left(-\frac{r_{LM}}{\sigma}\right) \times \\ &\times \left\{ \left(\frac{\partial^2 r_{LM}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_M} \right) - \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\partial r_{LM}}{\partial \Delta x_L} \right) \left(\frac{\partial r_{LM}}{\partial \Delta y_M} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Гауссовский потенциал отталкивания имеет вид

$$u_{\text{rep}}(r) = C \exp(-\alpha r^2), \quad \alpha = (B-A)/2Br_0^2, \\ C = -\frac{e^2 B^2}{4r_0(B-A)} \exp\left(\frac{B-A}{2B}\right). \quad (16)$$

Гауссовский потенциал отталкивания, так же как потенциал Борна–Майера, является экспоненциальным, но быстрее спадает с расстоянием. Этот потенциал широко применяется главным образом потому, что допускает факторизацию в виде $\exp(-\alpha r^2) = \exp(-\alpha x^2) \exp(-\alpha y^2) \exp(-\alpha z^2)$ и в ряде случаев допускает аналитическое решение уравнения Шредингера.

Для этого потенциала

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_{\text{rep}}}{\partial \Delta x_L} &= \sum_{I \neq L} \left(\frac{\partial u_{\text{rep}}}{\partial r_{LI}} \right) \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right) = \\ &= -2C\alpha \sum_{I \neq L} \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right) r_{LI} \exp(-\alpha r_{LI}^2), \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U_{\text{rep}}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_L} \right)_{q=0} = -2C\alpha \sum_{I \neq L} \exp(-\alpha r_{LI}^2) \times$$

$$\times \left\{ \left(\frac{\partial^2 r_{LI}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_L} \right) r_{LI} + (1 - 2\alpha r_{LI}^2) \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta x_L} \right) \left(\frac{\partial r_{LI}}{\partial \Delta y_L} \right) \right\},$$

$$\left(\frac{\partial^2 U_{\text{rep}}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_M} \right)_{q=0} = -2C\alpha \exp(-\alpha r_{LM}^2) \times$$

$$\times \left\{ \left(\frac{\partial^2 r_{LM}}{\partial \Delta x_L \partial \Delta y_M} \right) r_{LM} + (1 - 2\alpha r_{LM}^2) \left(\frac{\partial r_{LM}}{\partial \Delta x_L} \right) \left(\frac{\partial r_{LM}}{\partial \Delta y_M} \right) \right\}.$$

РАСЧЕТ ВЕЛИЧИНЫ $\ln\beta$ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ СИЛ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

Кулоновские силы в ионных кристаллах являются дальнедействующими силами и тем принципиально отличаются от короткодействующих межатомных сил. Поэтому равновесные межатомные расстояния в ионных кластерах конечного размера отличаются от равновесного межатомного расстояния в бесконечном кристалле. То же верно и для атомов, находящихся вблизи дефектов кристаллической решетки, и прежде всего – для атомов, находящихся на поверхности. Как следствие, силовые постоянные в кластере зависят от размера кластера и конкретного положения атома в нем. Аналогичным образом силовые постоянные поверхностного атома отличаются от силовых постоянных атома, расположенного в глубине решетки, и в дополнение к этому зависят от конкретного положения атома на поверхности. Мы уже отмечали выше, что в случае кулоновского взаимодействия вследствие его дальнедействующего характера нельзя переносить в кластер геометрию и силовое поле реального кристалла. В случае расчета изотопных эффектов это тем более нельзя делать в силу того, что изотопный обмен происходит не между уже сформированным кристаллом и раствором, из которого происходит кристаллизация, а в самом процессе роста кристалла, т.е. в малых ионных кластерах и на поверхности растущего кристалла. Атомы, которые оказались во внутреннем пространстве кристалла, не могут уже заметным образом участвовать в процессах изотопного обмена вследствие экстремально низких скоростей диффузии в ионной кристаллической решетке.

Перед тем, как рассчитывать силовые постоянные кластера, предварительно требуется найти его равновесную геометрию. Для расчета геометрии создавалась модель кластера в нулевом приближении – фрагмент кристаллической решетки, атомы в котором взаимодействуют между собой посредством кулоновских сил и парного потенци-

ала отталкивания. В качестве межатомных расстояний в кластере нулевого приближения выбирались как расстояния, перенесенные из решетки реального кристалла, так и величины, отличающиеся от них в большую или меньшую сторону (“растянутые” или “сжатые” кластеры). Затем проводилась релаксация кластера к равновесным межатомным расстояниям путем расчета классических траекторий движения ионов; при этом использовался алгоритм Рунге–Кутты [11]. Для того, чтобы обеспечить сходимость к равновесной геометрии (т.е. демпфировать колебания кластера, вызванные отклонением геометрии нулевого приближения от равновесной и тем самым – его избыточной энергией), при этом расчете вводилась “диссипативная сила”, пропорциональная скорости частиц.

Колебательные частоты и величины $\ln\beta$ для кластеров рассчитывались следующим образом. Для кластера строилась GF-матрица в декартовых координатах, имеющая размерность $3N \times 3N$, где N – число ионов в кластере. Затем проводился расчет частот нормальных колебаний как для исходного (незамещенного) кластера, так и для кластера, в котором один из ионов (центральный) замещался на изотоп. После расчета частот величина $\ln\beta$ определялась по формуле (2).

Параметры парных потенциалов отталкивания определялись из данных по сжимаемости и равновесному межатомному расстоянию в кристалле по формулам (13)–(16). Сжимаемость рассчитывалась как $(1/K) = (c_{11} + 2c_{12})/3$, где c_{11} и c_{12} – упругие постоянные из [12]. Из результатов расчета кластеров можно видеть, что, если рассматривается изотопное замещение по центральному атому, то величина $\ln\beta$ быстро сходится с увеличением размера кластера.

Для сравнения проводился расчет величины $\ln\beta$ кристаллов с решеткой типа NaCl методом, описанным Келлерманном в [10]. При этом строилась динамическая матрица кристаллической решетки размерностью 6×6 , элементы которой являются функцией волнового вектора, и рассчитывались частоты колебаний незамещенного и полностью замещенного кристаллов для значений волнового вектора, равномерно распределенных в первой зоне Бриллюэна (с учетом вырождения – всего 6000 частот). Затем величина $\ln\beta$, как и в первом случае, вычислялась по формуле (2). Для построения динамической матрицы кристалла метод Келлерманна использует не конкретные потенциалы, а лишь параметры A и B , которые определялись по формуле (13).

Кроме того, сравнение проводилось с величинами $\ln\beta$, рассчитанными еще одним независимым методом, использующим в качестве исходных данных только температурную зависимость теплоемкости [6].

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА РАЗЛИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Для проведения расчетов необходимо оценить качество различных потенциалов, т.е. установить степень приближения, которую дает применение различных потенциалов. С этой целью мы провели расчет геометрии, колебательных частот и величин $\ln\beta$ для молекулы LiF и кластера Li_2F_2 , используя описанные выше эмпирические потенциалы, а также неэмпирические (ab initio) квантово-химические методы. В последнем случае использовалась программа PC GAMESS [13], версия 5.2 и встроены в нее базисы. Квантово-химические расчеты проводились нами в различных базисах, как с полным учетом всех электронов, так и с использованием для внутренних электронов эффективных потенциалов внутренних оболочек, предложенных Стивенсом и др. [14] (потенциалы SBK). Сравнительные результаты расчетов приведены в табл. 1 вместе с экспериментальными и данными работы [15], в которой расчет молекул LiF и Li_2F_2 проводился в расширенном базисе с учетом энергии корреляции по теории возмущений второго порядка (MP2). Как видно из табл. 1, результат квантово-химических расчетов зависит от применяемого базиса, причем для получения колебательных частот, близких к экспериментальным, требуется использовать достаточно широкие базисы. Отметим, что данный результат отличается от полученного ранее нами для ион-дипольного взаимодействия [16]. Это связано с тем, что в отличие от ион-дипольных комплексов силовая постоянная ионной связи в значительной степени определяется правильной оценкой переноса заряда от атома металла к атому галогена. С другой стороны, использование при квантово-химических расчетах эффективных потенциалов внутренних оболочек, существенно облегчая расчет, практически не влияет на величину $\ln\beta$, как это и было показано ранее в [16].

Что касается эмпирических межатомных потенциалов, то они дают оценки величины $\ln\beta$, по качеству вполне сопоставимые с экспериментальными оценками и результатами неэмпирического расчета в широких базисах. Причина этого очевидна – указанные потенциалы построены на основе экспериментальных упругих постоянных и, таким образом, эффективно учитывают действительное электронное строение кристалла. Именно поэтому при квантово-химическом расчете требуются достаточно широкие базисы, в то время как эмпирические межатомные потенциалы легко дают правильные значения межатомных расстояний, частот колебаний и величин $\ln\beta$. В работе исследовались три эмпирических потенциала: степенной потенциал Борна–Ланде, экспоненциальный потенциал Борна–Майера и экспоненциальный потенциал Гаусса. Как видно из данных табл. 1, по-

Таблица 1. Сравнительные результаты расчета частот колебаний и $\ln\beta$ (300 K) молекулярных моделей и кластеров LiF с помощью эмпирических межатомных потенциалов и неэмпирических (ab initio) квантовохимических методов

Метод	$\nu_{\max}$, см^{-1}	$\ln\beta$	$r_{\text{Li-F}}$, Å
LiF			
I	946 (^6Li), 894 (^7Li)	0.07113	1.56386
II	1348, 1273	0.12350	1.56297
III	904, 854	0.06714	1.46621
IV	1134, 1071	0.09574	1.53246
V	1026, 969	0.08209	
VI	959, 906	0.07383	1.52534
VII	986, 931	0.07718	1.56035
F–Li–F ⁻			
I	–	–	–
II	1317, 1233	0.16690	1.65798
III	878, 822	0.09380	1.60249
V	1026, 960	0.11217	
Li_2F_2			
I	678, 641	(0.0812)	1.73700
II	973, 934	0.14080	1.73161
III	696, 668	0.08102	1.67025
VIII	666, 639	0.05434	1.62889
IX	823, 791	0.11731	1.67114
IV	797, 771	0.10887	1.68632
V	743, 719	0.09853	
IX	724, 700	0.09576	1.71561
VI	718, 694	0.09376	1.68343
VII	721, 697	0.09552	1.71335
$\text{Li}_{13}\text{F}_{14}^-$, (кластер $3 \times 3 \times 3$ с ионом Li^+ в центре)			
I	–	–	–
II	896, 896	0.13810	1.99703
III	693, 693	0.08727	1.99720
IV	646, 636	0.08008	
$\text{Li}_{63}\text{F}_{62}^+$, (кластер $5 \times 5 \times 5$ с ионом Li^+ в центре)			
II	757, 757	0.09314	1.98329
III	756, 756	0.09168	1.98153

Обозначения методов: I – эксперимент, II – потенциал Борна–Ланде, III – потенциал Борна–Майера, IV – SBK RHF 4-31 G* (d), V – SBK RHF 6-311 G* (3d), VI – SBK RHF 6-311 ++ G** (3d), VII – RHF 6-311 ++ G** (3df), VIII – потенциал Гаусса, IX – SBK RHF 3-21 G* (3d); в скобках – оценка на основе известных частот и их вклада в величину $\ln\beta$, известную из квантово-химических расчетов (см. [15]).

Таблица 2. Величины $\ln \beta$ для моделей ионных кристаллов с решеткой типа NaCl.

Соль	T, K	$\ln \beta_{d.m.}$	$\ln \beta_{Kell}$	$\ln \beta_{clust}$	$\ln \beta_{term}$
⁶ Li/ ⁷ Li					
LiF	250	0.09590	0.11541	0.12625	0.08959
K = 1.50376	300	0.07113	0.08341	0.09140	
r ₀ = 2.013 Å	350	0.05609	0.06291	0.06901	
LiCl	250	0.06314	0.07043	0.07583	0.04395
K = 3.36700	300	0.04866	0.05006	0.05395	
r ₀ = 2.57 Å	350	0.03513	0.03733	0.04025	
LiBr	250	0.05564	0.06049	0.06485	0.03871
K = 4.25532	300	0.04035	0.04284	0.04596	
r ₀ = 2.751 Å	350	0.03049	0.03186	0.03420	
LiJ	250	0.04627	0.04906	0.05244	0.03132
K = 5.81395	300	0.03330	0.03461	0.03702	
r ₀ = 3.006 Å	350	0.02503	0.02568	0.02747	
³⁹ K/ ⁴¹ K					
KF	250	0.00358	0.00423	0.004487	0.002184
K = 3.27869	300	0.00255	0.00295	0.003134	
r ₀ = 2.674 Å	350	0.00190	0.00218	0.002311	
KCl	250	0.00235	0.00288	0.003063	0.001982
K = 5.71429	300	0.00166	0.00201	0.002134	
r ₀ =	350	0.00122	0.00148	0.001571	
KBr	250	0.00208	0.00256	0.002708	0.001708
K = 6.75676	300	0.00146	0.00178	0.001886	
r ₀ = 3.30 Å	350	0.00108	0.00131	0.001388	
KI	250	0.00174	0.00217	0.002297	0.001176
K = 8.54701	300	0.00121	0.00151	0.001598	
r ₀ = 3.533 Å	350	0.00089	0.00111	0.001176	
²⁴ Mg/ ²⁶ Mg					
MgO	250	0.01977	0.04131	0.04238	0.0289
K = 0.625	300	0.01466	0.02949	0.03027	
r ₀ = 2.104 Å	350	0.01125	0.02204	0.02264	
⁴⁰ Ca/ ⁴⁴ Ca					
CaO	250	0.01490	0.02487	0.02535	0.01331
K = 0.87209	300	0.01098	0.01757	0.01792	
r ₀ = 2.401 Å	350	0.00840	0.01305	0.01331	
³⁵ Cl/ ³⁷ Cl					
LiCl	250	0.00417	0.00483	0.005219	0.003657
	300	0.00304	0.00338	0.003657	
	350	0.00231	0.00250	0.002702	
NaCl	250	0.00361	0.00434	0.004607	0.003216
	300	0.00255	0.00303	0.003216	
	350	0.00190	0.00223	0.002370	
KCl	250	0.00291	0.00355	0.003772	0.002629
	300	0.00204	0.00247	0.002629	
	350	0.00151	0.00182	0.001936	
¹⁶ O/ ¹⁸ O					
MgO	250	0.04311	0.08765	0.08987	0.06461
	300	0.03193	0.06296	0.06461	
	350	0.02449	0.04726	0.04853	
CaO	250	0.04587	0.07351	0.07490	0.05348
	300	0.03377	0.05246	0.05348	
	350	0.02579	0.03922	0.03999	

Примечание. Величины $\ln \beta_{clust}$ рассчитаны для кластера из 125 атомов ($5 \times 5 \times 5$) с использованием потенциала Борна–Майера; $\ln \beta_{Kell}$ – расчет методом Келлерманна; $\ln \beta_{term}$ – расчет новым методом [6] на основании экспериментальных данных о теплоемкости (для MgO взято из [6]); значения $\ln \beta_{d.m.}$ для соответствующих двухатомных молекул рассчитывались на основании колебательных частот из [13] и приведены для сравнения; K – сжимаемость $\times 10^{-12}$ см²/дин.

тенциал Борна–Ланде является слишком жестким и завышает величины $\ln\beta$, в то время как потенциал Гаусса, наоборот, слишком мягкий и при использовании гармонического приближения дает неверные значения частот. Это свойство гауссовских функций ранее отмечалось нами в [17].

Таким образом, для расчетов величины $\ln\beta$ и коэффициентов равновесного изотопного разделения кластеров большого размера наиболее целесообразно использовать модельный экспоненциальный потенциал сил отталкивания Борна–Майера.

В табл. 2 приведены результаты проведенного нами расчета величин β -факторов ряда кристаллов с решеткой типа NaCl различными методами (для сравнения даны также величины β -факторов для соответствующих двухатомных молекул). Для всех кристаллов, включая CaO и MgO, эффективные заряды ионов принимались равными ± 1 . Такой выбор заряда для оксидов кальция и магния основывается, в первую очередь, на оценке эффективных зарядов, которые дают расчеты зарядов неэмпирическими квантово-механическими методами. Для сравнения мы привели в табл. 2 также данные, полученные не только кластерным методом, но и упомянутыми выше методами, ориентированными на расчет бесконечной кристаллической решетки – методом Келлермана и новым методом расчета β -фактора на основании литературных данных по температурной зависимости теплоемкости, предложенным нами в [6]. В последнем случае величина $\ln\beta_{24\text{Mg}/26\text{Mg}}$ для MgO взята нами из [6]. Из табл. 2 видно, что результаты, полученные всеми методами, совпадают друг с другом в рамках достижимой точности расчета кристаллических решеток (по поводу достижимой точности см. [9]).

Таким образом, кластерный метод может быть использован и для расчета β -факторов ионных кристаллов. В этом случае для достижения сходимости он требует модификации, заключающейся в том, что рассчитывать следует величины $\ln\beta$ не механически вырезанных из решетки фрагментов, а ионных кластеров с их реальной геометрией. В этом случае величина $\ln\beta$ при увеличении размера кластера быстро сходится к значению

для бесконечной кристаллической решетки, которое дают другие, более сложные методы.

Настоящая работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 00-05-64783), которому авторы выражают свою благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bigeleisen J., Mayer M.G. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 5. P. 261.
2. Варшавский Я.М., Вайсберг С.Э. // Успехи химии. 1957. Т. 26. С. 1434.
3. Rock P.A. // ACS Symp. Ser. 1975. 11 (Isotopes and Chemical Principles. Symp., 1974 / Ed. by P.A. Rock. Washington: Amer. Chem. Soc., 1975. P. 131–162.
4. Polyakov V.B., Kharlashina N.N. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. V. 59. № 12. P. 2561.
5. Поляков В.Б. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 346.
6. Князев Д.А., Бочкарев А.В. // Там же. 1999. Т. 73. № 5. С. 875.
7. Князев Д.А., Мясоедов Н.Ф., Бочкарев А.В. и др. // Там же. 1986. Т. 60. № 12. С. 2943.
8. Wilson E.B. (Jr), Decius J.C., Cross P.C. Molecular Vibrations. N.Y.: McGraw-Hill, 1955.
9. Бочкарев А.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1512.
10. Kellermann E.W. // Phil. Trans. Roy. Soc. (L.). 1940. V. A238. P. 513.
11. Форсайт Д., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980.
12. Landolt–Börnstein Handbook (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology). New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics. Berlin: Springer-Verlag, 1969.
13. Granovsky A.A. www <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index/html>
14. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6026.
15. Соломоник В.Г., Слизов В.В. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 2. С. 196.
16. Бочкарев А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1713.
17. Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П., Бочкарев А.В. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 4. С. 680.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.121.123

T - x_1 - x_2 -ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ С НОНВАРИАНТНЫМ РАВНОВЕСИЕМ ЧЕТЫРЕХ ЖИДКИХ ФАЗ

© 2003 г. К. А. Халдояниди

Российская академия наук, Сибирское отделение

Институт неорганической химии, Новосибирск

E-mail: khald@che.nsk.su

Поступила в редакцию 13.05.2002 г.

Рассмотрены модельные диаграммы состояния тройных систем, в которых реализуется неонвариантное равновесие четырех жидких фаз, при условии существования верхних критических температур расслоения в тройном растворе и в исходных бинарных системах.

В литературе существует множество работ, посвященных исследованию тройных систем, в которых реализуются трех- и четырехжидкофазные равновесия, возникающие при этом несогласованности и противоречия приводят к многочисленным бесплодным дискуссиям по вопросам представления “механизма” формирования того или иного комплекса фаз [1–12]. Разумеется, полная картина фазовых равновесий в тройной системе может быть представлена как на основании совокупного анализа экспериментальных либо расчетных изобарно-изотермических диаграмм, так и по данным политермических (полибарических) разрезов¹. Однако, уже исходя из концентрационной диаграммы, очевидно, что неонвариантное равновесие четырех жидких фаз в тройной T - x_1 - x_2 (p - x_1 - x_2)-диаграмме отображается в пределах плоскости (треугольник, четырехугольник), которой должны предшествовать трехфазные объемы расслоения жидкости, при этом достоверность формирования того или иного комплекса фаз может быть установлена лишь на основании полного анализа фазовых равновесий в системе с приведением соответствующей схемы фазовых превращений. Следовательно, для обоснования различных теорий, описывающих “механизм” формирования областей жидкофазных равновесий с использованием известных схем Скрейнемакера [13–15], необходимы адекватные модели, каковыми чаще всего являются T - x_1 - x_2 -диаграммы. Анализ же отдельных подсистем либо фрагментов полной диаграммы состояния без представления общей картины фазовых равновесий в системе может привести к некорректным выводам.

Для бинарных систем известны различные типы частных диаграмм состояния (ЧДС) с расслоением жидкости, включая диаграммы с двумя критическими точками расслоения: нижней (НКТР) и верхней (ВКТР), причем наиболее распространены в экспериментальной практике ЧДС с ВКТР [15–17]. Известны также ЧДС двойных систем с тремя полями расслоения, исходящими из линии неонвариантного равновесия трех жидкостей [18, 19]. Термодинамический анализ показывает, что в зависимости от параметров состояния в одной бинарной системе возможно существование экзотермических и эндотермических растворов, обуславливающих реализацию ЧДС с НКТР и ВКТР [16, 17, 20].

Сказанное в значительно большей степени относится к тройной системе и определяет многообразие возможных моделей T - x_1 - x_2 -диаграмм с расслоением жидкости. Так, две области расслоения с ВКТР в тройной системе могут соприкоснуться конодами в случае, если диаграмма состояния характеризуется наличием двух эллипсоидов расслоения, либо ретроградной (аномальной) температурной зависимостью областей расслоения, исходящих из одной и той же бинарной системы, поскольку при дальнейшем понижении температуры должны реализоваться соответствующие монотектические, синтектические, либо трехжидкофазные равновесия. Например, линия равновесия трех жидких фаз, образующаяся из встречных конод по второй схеме Скрейнемакера, представляет собой вырожденный четырехугольник с двумя сингулярными фазами и изменение параметров состояния системы в соответствующем межинвариантном интервале непременно должно привести к формированию ЧДС с двумя конодными треугольниками расслоения и пятью двухфаз-

¹ Фазовые диаграммы, отражающие объемные изменения фаз, не рассматриваются.

ными полями расслоения. Поэтому возможности касания встречных двухфазных областей расслоения жидкости некритическими точками в различных вариациях следует рассматривать с учетом характера движения критических линий расслоения в $T(p)$ - x_1 - x_2 -диаграмме и с последующим анализом фазовых превращений вплоть до субсолидусного состояния системы.

Наиболее очевидный вариант формирования неинвариантного равновесия четырех жидких фаз в T - x_1 - x_2 -диаграмме связан с наличием в составляющих бинарных системах ликвосинтектических равновесий [19]. Соответствующие трехфазные объемы сосуществования исходных трех жидких фаз, ограниченные линейчатыми поверхностями, при понижении температуры заканчиваются в плоскости неинвариантного треугольника, аналогично образованию тройной эвтектики с той лишь разницей, что вместо трех твердых фаз в вершинах неинвариантного треугольника фигурируют жидкие фазы (рис. 1а). Ниже температуры неинвариантного четырехжидкофазного равновесия объем сосуществования трех жидкостей, а также соответствующие трехфазные объемы наиболее высокотемпературной твердой фазы и двух жидкостей, образующиеся в результате монотектических реакций, достигают плоскости нового неинвариантного состояния. На рис. 1б приведен наиболее информативный политермический разрез, проходящий через плоскости всех неинвариантных треугольников (отмечено отрезком линии на T - x_1 - x_2 -проекции, рис. 1а), а на рис. 1в, г, д представлены изотермические сечения в указанных межвариантных интервалах, иллюстрирующие типы ЧДС с расслоением жидкости, нередко встречающиеся в практике научных исследований.

Ниже приведена схема фазовых равновесий в системе, начиная с трехфазных

$$\left. \begin{aligned} L_4^0 &= L_{14}^0 L_{24}^0 \\ L_4^{''0} &= L_{24}^0 + L_{34}^0 \\ L_4^{'''0} &= L_{14}^0 + L_{34}^0 \end{aligned} \right\} L_4^0 = L_1^0 + L_2^0 + L_3^0,$$

$$\left. \begin{aligned} L_{m_1 m_1}^0 &= A + L_{n_1 n_1}^0 \\ L_{m_3 m_1}^0 &= A + L_{n_3 n_3}^0 \end{aligned} \right\} L_{m_1}^0 = A + L_{n_1}^0 + L_{n_3}^0,$$

$$\left. \begin{aligned} AL_{n_1 m_2}^0 L_{n_3 n_2}^0 \\ L_{e_1 m_2}^0 &= A + B \\ L_{m_2 m_2}^0 &= B + L_{n_2 n_2}^0 \end{aligned} \right\} L_{m_2}^0 = A + B + L_{n_2}^0,$$

$$\left. \begin{aligned} ABL_{n_2 E}^0 \\ L_{e_2 E} &= B + C \\ L_{e_3 E} &= A + C \end{aligned} \right\} L_E = A + B + C \rightarrow ABC.$$

Существование купола расслоения в T - x_1 - x_2 -диаграмме существенно увеличивает число вариаций при прогнозировании различных моделей диаграмм состояния с расслоением жидкости, особенно при наличии расслоения в исходных бинарных системах. Рис. 2 иллюстрирует стандартный вариант, при котором трехфазные области расслоения жидкостей, образующиеся из критических конод и встречных критических точек расслоения, при дальнейшем понижении температуры заканчиваются на плоскостях соответствующих неинвариантных четырехфазных равновесий с участием твердых фаз А и С [21] (в целях упрощения, во всех представленных моделях рассматриваются варианты диаграмм с твердыми фазами исходных компонентов без областей гомогенности).

Если же встречная область расслоения тройной жидкости имеет существенно меньшую температурную зависимость по сравнению с двухфазной областью, включающей критическую коноду, то наблюдается трансформация: увеличение площадей треугольников расслоения (в последовательном ряду изотерм) приводит к формированию неинвариантного равновесия четырех жидких фаз, причем указанная диагональ четырехугольника является одновременно максимальной конодой в изотермическом сечении купола расслоения жидкости (рис. 3а). Дальнейшее понижение температуры приводит к повторному возникновению аналогичных трехфазных областей расслоения вплоть до соответствующих неинвариантных равновесий трех жидкостей и одной из твердых фаз исходных компонентов. В связи с вышесказанным, интерес представляет политермический разрез, проходящий через плоскость неинвариантного четырехугольника с четырьмя жидкими фазами (рис. 3б), причем выше и ниже линии сечения неинвариантного четырехугольника находятся одноименные фазовые поля и из одной точки, расположенной на этом отрезке прямой линии, исходят четыре граничные кривые. Приведенные изотермические сечения (рис. 3в-д) дополняют картину фазовых состояний системы в соответствующих межвариантных интервалах.

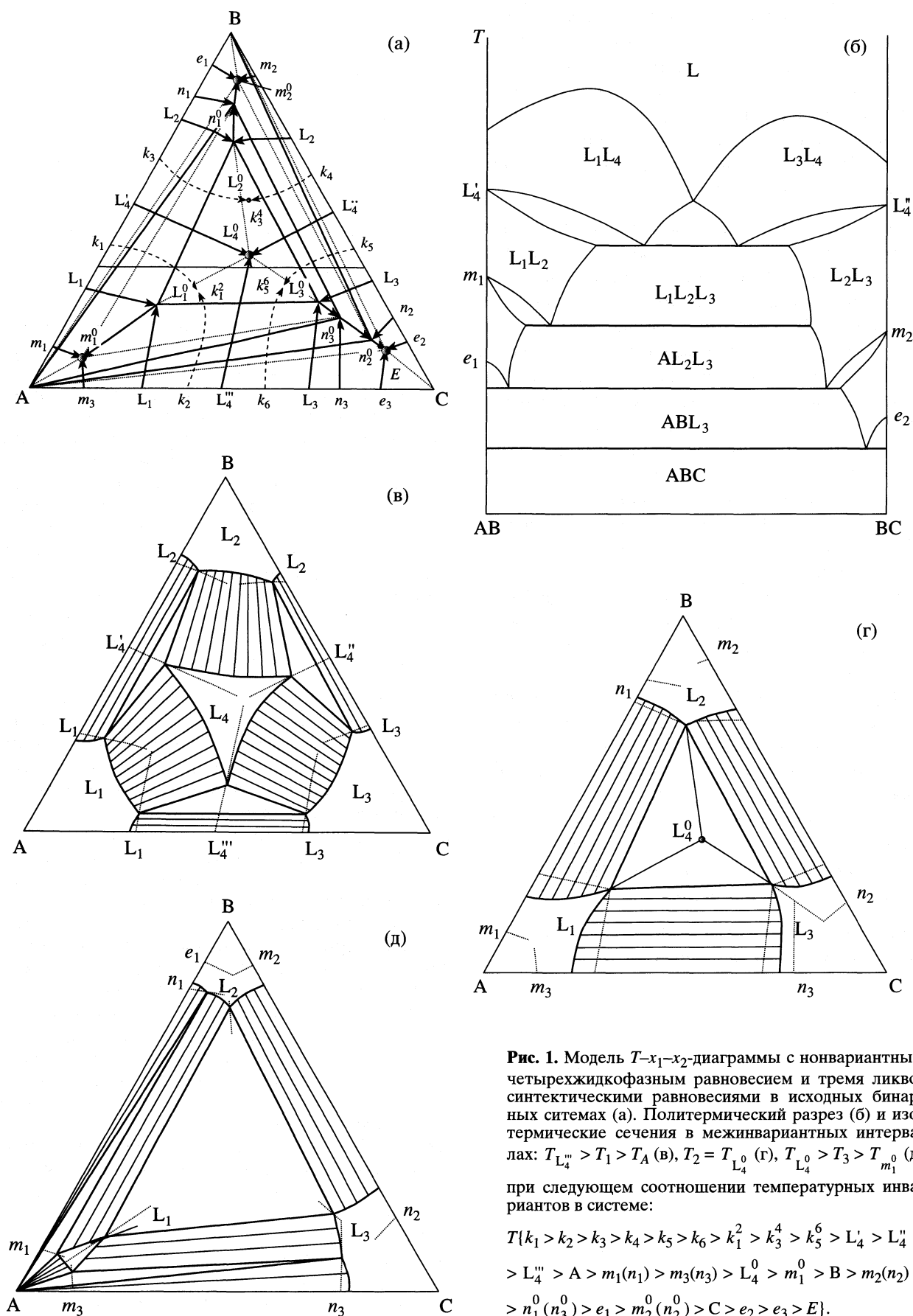


Рис. 1. Модель T - x_1 - x_2 -диаграммы с невариантным четырехжидкофазным равновесием и тремя ликвидосинтектическими равновесиями в исходных бинарных системах (а). Политермический разрез (б) и изотермические сечения в межвариантных интервалах: $T_{L_4''} > T_1 > T_A$ (в), $T_2 = T_{L_4^0}$ (г), $T_{L_4^0} > T_3 > T_{m_1^0}$ (д) при следующем соотношении температурных инвариантов в системе:

$$T\{k_1 > k_2 > k_3 > k_4 > k_5 > k_6 > k_1^2 > k_3^4 > k_5^6 > L_4' > L_4'' > > L_4''' > A > m_1(n_1) > m_3(n_3) > L_4^0 > m_1^0 > B > m_2(n_2) > > n_1^0(n_3^0) > e_1 > m_2^0(n_2^0) > C > e_2 > e_3 > E\}.$$

Ниже, начиная с трехфазных, приведена схема фазовых равновесий в T - x_1 - x_2 -диаграмме, представленной на рис. 3а.

$$\left. \begin{array}{l} L'_{\text{con}} L_1 \\ L'_{\text{con}} L_2 \\ L'_{\text{con}} L_4 \end{array} \right\} L'_1 L'_2 L'_4$$

$$\left. \begin{array}{l} L''_{\text{con}} L_3 \\ L''_{\text{con}} L_2 \\ L''_{\text{con}} L_4 \end{array} \right\} L''_2 L'_3 L''_4$$

$$\left. \begin{array}{l} L'_{\text{con}} L_1 \\ L'_{\text{con}} L_2 \\ L'_{\text{con}} L_4 \\ L''_{\text{con}} L_3 \\ L''_{\text{con}} L_2 \\ L''_{\text{con}} L_4 \end{array} \right\} L_2 + L_4 =$$

$$= L_1 + L_3 \longrightarrow L_{1m_1^0} L_{2n_2^0} L_{4n_4^0} + L_{2n_4^0} L_{3m_3^0} L_{4n_3^0},$$

$$\left. \begin{array}{l} L_{m_1 m_1^0} = A + L_{n_1 n_1^0} \\ L_{m_2 m_1^0} = A + L_{n_2 n_2^0} \\ L_{1m_1^0} L_{2n_1^0} L_{4n_2^0} \end{array} \right\} L_{m_1^0} = A + L_{n_1^0} + L_{n_2^0},$$

$$\left. \begin{array}{l} L_{m_3 m_3^0} = C + L_{n_3 n_3^0} \\ L_{m_4 m_3^0} = C + L_{n_4 n_4^0} \\ L_{3m_3^0} L_{2n_4^0} L_{4n_3^0} \end{array} \right\} L_{m_3^0} = C + L_{n_4^0} + L_{n_3^0},$$

$$\left. \begin{array}{l} AL_{n_1 n_1^0} L_{n_2 n_2^0} \\ CL_{n_4 n_4^0} L_{n_3 n_3^0} \\ ACL_{e_3 e_3^0} \end{array} \right\} L_{e_3^0} = A + C + L_n,$$

$$\left. \begin{array}{l} ACL_{nE} \\ ABL_{e_1 E} \\ BCL_{e_2 E} \end{array} \right\} L_E = A + B + C \longrightarrow ABC.$$

Если в одной из бинарных систем существуют две близкие по температуре встречные монотектики, то в тройной T - x_1 - x_2 -диаграмме может образоваться замкнутое двухфазное поле расслоения. При наличии тройного расслаивающегося раствора и двух монотектических равновесий в оставшихся двух бинарных системах возможна реализация четырехжидкофазного равновесия из двух критических конод и соответствующих точек критической линии купола расслоения (рис. 4а). Крестообразное (по терминологии Фогеля [15]) расположение фаз в плоскости невариантного четырехугольника определяет специфическое строение ЧДС выше и ниже температуры указанного че-

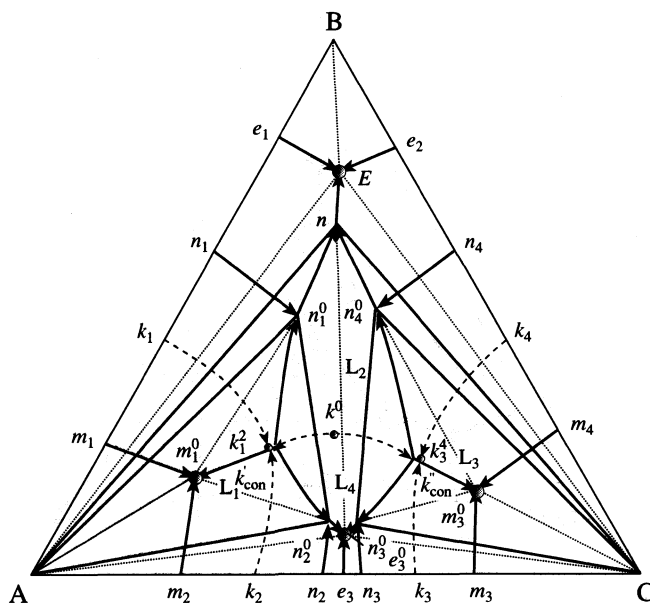


Рис. 2. T - x_1 - x_2 -диаграмма с двумя критическими конодами и треугольниками расслоения.

тырехфазного равновесия с участием различных треугольников расслоения жидкости (рис. 4б-г). Дальнейшее понижение температуры приводит к формированию новых четырехфазных равновесий с участием твердых фаз А (В) и трех жидких фаз. Политермическое сечение (рис. 4д) также проходит через область расслоения, однако без особенностей, отмеченных в предыдущей (рис. 3а) модели T - x_1 - x_2 -диаграммы. Ниже приведена схема фазовых равновесий в системе

$$\left. \begin{array}{l} L'_{\text{con}} L_1 \\ L'_{\text{con}} L_3 \\ L'_{\text{con}} L_2 \end{array} \right\} L'_1 L'_2 L'_3$$

$$\left. \begin{array}{l} L''_{\text{con}} L_3 \\ L''_{\text{con}} L_1 \\ L''_{\text{con}} L_4 \end{array} \right\} L''_1 L'_3 L''_4$$

$$\left. \begin{array}{l} L'_{\text{con}} L_1 \\ L'_{\text{con}} L_3 \\ L'_{\text{con}} L_2 \\ L''_{\text{con}} L_3 \\ L''_{\text{con}} L_1 \\ L''_{\text{con}} L_4 \end{array} \right\} L_2 + L_4 =$$

$$= L_1 + L_3 \longrightarrow L_{2n_2^0} L_{3m_2^0} L_{4n_3^0} + L_{1m_1^0} L_{2n_1^0} L_{4n_4^0},$$

$$\left. \begin{array}{l} L_{m_1 m_1^0} = A + L_{n_1 n_1^0} \\ L_{m_4 m_1^0} = A + L_{n_4 n_4^0} \\ L_{1m_1^0} L_{2n_1^0} L_{4n_4^0} \end{array} \right\} L_{m_1^0} = A + L_{n_1^0} + L_{n_4^0},$$

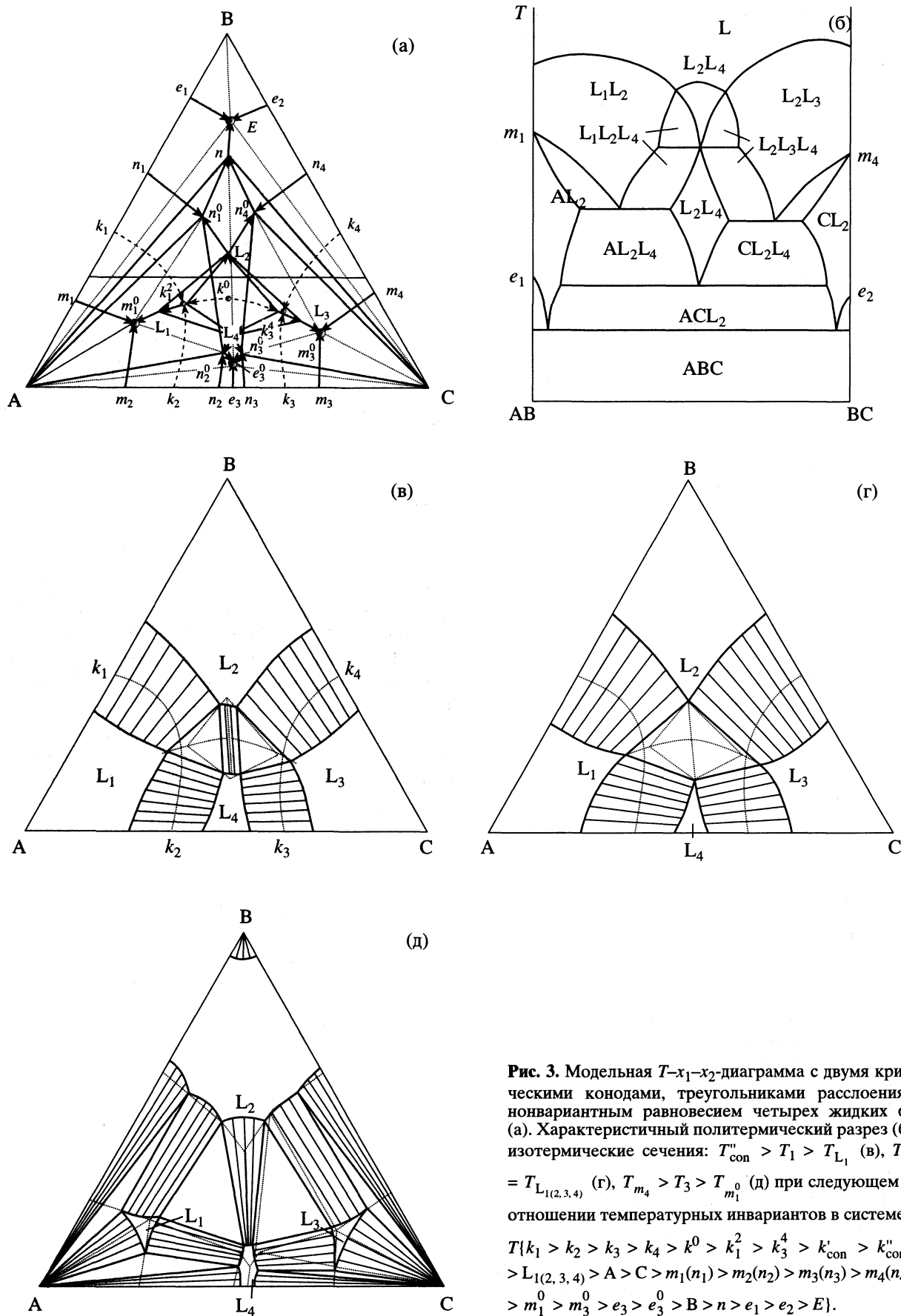


Рис. 3. Модельная T - x_1 - x_2 -диаграмма с двумя критическими конодами, треугольниками расслоения и неинвариантным равновесием четырех жидких фаз (а). Характеристичный политермический разрез (б) и изотермические сечения: $T''_{\text{con}} > T_1 > T_{L_1}$ (в), $T_2 = T_{L_{1(2,3,4)}}$ (г), $T_{m_4} > T_3 > T_{m_1}^0$ (д) при следующем соотношении температурных инвариантов в системе:
 $T\{k_1 > k_2 > k_3 > k_4 > k^0 > k_1^2 > k_3^4 > k'_{\text{con}} > k''_{\text{con}} > L_{1(2,3,4)} > A > C > m_1(n_1) > m_2(n_2) > m_3(n_3) > m_4(n_4) > m_1^0 > m_3^0 > e_3 > e_3^0 > B > n > e_1 > e_2 > E\}$.

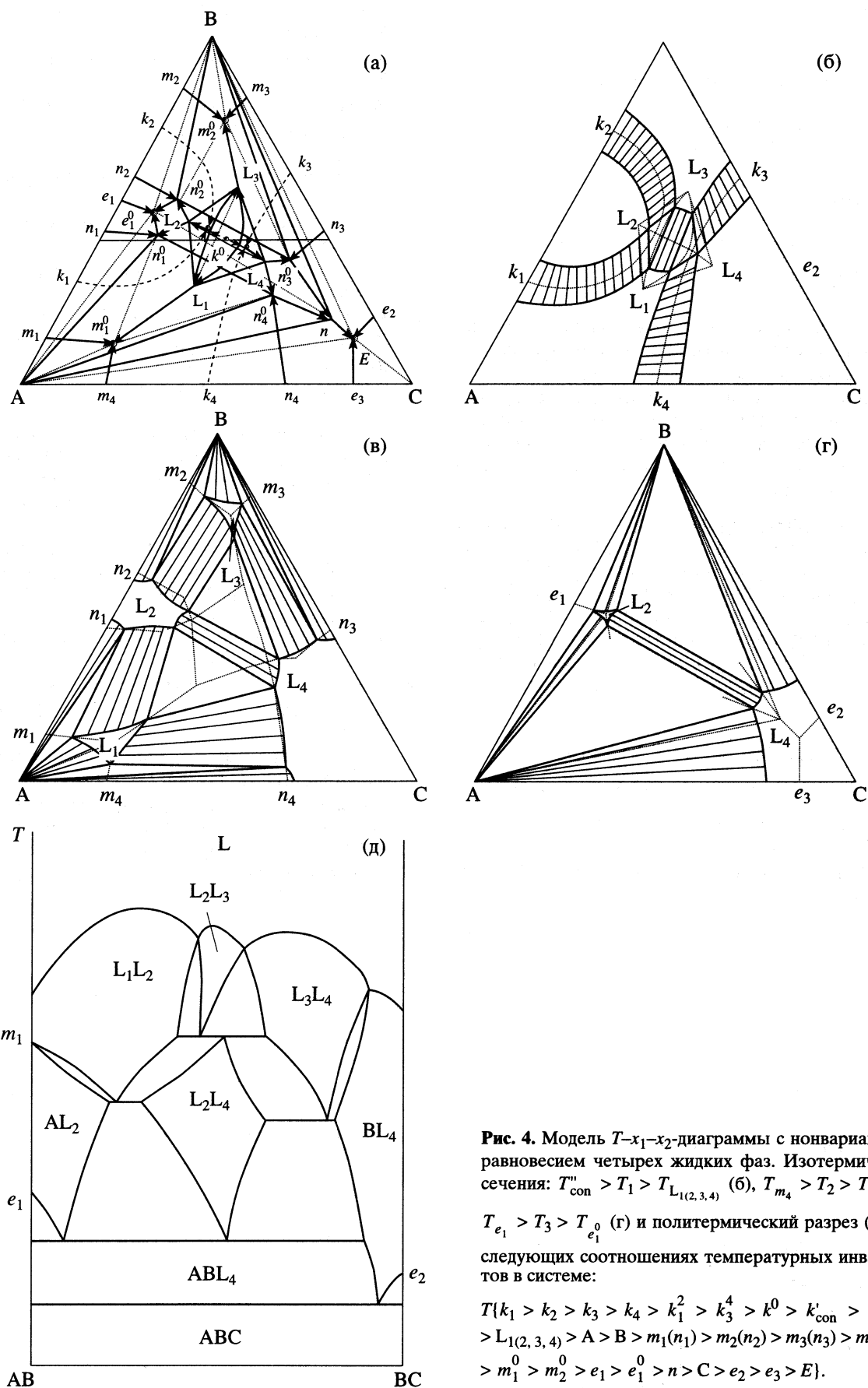


Рис. 4. Модель T - x_1 - x_2 -диаграммы с невариантным равновесием четырех жидких фаз. Изотермические сечения: $T'_{\text{con}} > T_1 > T_{L_{1(2,3,4)}}$ (б), $T_{m_4} > T_2 > T_{m_1^0}$ (в), $T_{e_1} > T_3 > T_{e_1^0}$ (г) и политермический разрез (д) при следующих соотношениях температурных инвариантов в системе:

$$T\{k_1 > k_2 > k_3 > k_4 > k_1^2 > k_3^4 > k^0 > k'_{\text{con}} > k''_{\text{con}} > L_{1(2,3,4)} > A > B > m_1(n_1) > m_2(n_2) > m_3(n_3) > m_4(n_4) > m_1^0 > m_2^0 > e_1 > e_1^0 > n > C > e_2 > e_3 > E\}.$$

$$\left. \begin{aligned} L_{m_2 m_2}^0 &= B + L_{n_2 n_2}^0 \\ L_{m_3 m_2}^0 &= B + L_{n_3 n_3}^0 \\ L_{2n_2}^0 L_{3m_2}^0 L_{4n_3}^0 \end{aligned} \right\} L_{m_2}^0 = A + L_{n_2}^0 + L_{n_3}^0,$$

$$\left. \begin{aligned} ABL_{nE} \\ BCL_{e_2 E} \\ ACL_{e_3 E} \end{aligned} \right\} L_E = A + B + C \longrightarrow ABC.$$

Обилие экспериментальных диаграмм по исследованию тройных и многокомпонентных систем с расслоением жидкости, связанных с прикладными работами по разделению и очистке веществ, свидетельствует о том, что практически любые теоретические варианты модельных диаграмм состояния могут оказаться полезными и информативными.

В [22] приводятся модели фазовых диаграмм с расслоением жидкости при условии отсутствия расслоения в исходных бинарных системах. Интересные варианты строения T - x_1 - x_2 -диаграмм и ЧДС следует ожидать при наличии в составляющих тройную бинарных системах областей расслоения с ВКТР и НКТР, а также при наличии трикритической точки купола расслоения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith E.L. // Nature. 1931. V. 127. № 3194. P. 91.
2. Усть-Качкинцев В.Ф. // Журн. общ. химии. 1937. Т. 7. № 15. С. 2063.
3. Campbell A.N. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 6. P. 981.
4. Vreeland J., Dunlap R. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 3. P. 329.
5. Журавлев Е.Ф. // Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. № 9. С. 3178.
6. Журавлев Е.Ф. // Там же. 1960. Т. 30. № 11. С. 3517.
7. Беляев И.Н. // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 7. С. 899.
8. Мельникова И.К., Журавлев Е.Ф. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 3. С. 664.
9. Porada S. // Bull. Acad. Polon. Sc. Ser. Sci. Chim. 1967. V. 15. № 5. P. 205.
10. Сазонов В.П. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 12. С. 3094.
11. Kikic I., Alessi P. // Ann. Chim. 1974. V. 6. P. 363.
12. Журавлева И.К., Журавлев Е.Ф., Ломакина Н.Г. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 7. С. 1700.
13. Schreinmakers F.A.H. // Z. Phys. Chem. 1900. B. 33. S. 78.
14. Roozeboom H.W.B., Schreinmakers F.A.H. System mit 2 und mehr Flussigkeiten ohne Mischkrystalle. Braunschweig: Vieweg, Heft 3. Teil 2. 1912. 348 s.
15. Vogel R. Die Heterogenen Gleichgewichte. Leipzig: AVG, 1959. 728 s.
16. Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975. 190 с.
17. Халдояниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем. Препр. Ин-та неорганической химии СО РАН № 91-04. Новосибирск. 1991. Ч. 1. 128 с.
18. Глазов В.М. // Докл. АН. 1994. Т. 334. № 4. С. 451.
19. Халдояниди К.А. // Там же. 1996. Т. 346. № 2. С. 204.
20. Пригожин И., Дэфэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
21. Халдояниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем. Препр. Ин-та неорганической химии СО РАН № 91-12. Новосибирск. 1991. Ч. 2. 130 с.
22. Халдояниди К.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1371.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.183 + 536.7

ЛОКАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ В УЗКИХ ЩЕЛЕВИДНЫХ ПОРАХ

© 2003 г. Ю. К. Товбин, Л. К. Жидкова, В. Н. Комаров

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”, Москва
Поступила в редакцию 30.07.2002 г.

Рассмотрены концентрационные зависимости коэффициента теплопроводности, обеспечивающие описание в рамках решеточной модели от плотного газа до жидкого состояния. Для одноатомных газов в модели учтены два канала переноса энергии при перемещениях молекул по вакансионному механизму (канал, характерный для разреженных газов) и путем их передачи через столкновения молекул (канал, характерный для конденсированных фаз). Исследовано влияние ширины поры и потенциала взаимодействия адсорбент–адсорбат, а также роль поверхностной подвижности атомов адсорбата на концентрационные зависимости локальных коэффициентов теплопроводности при изменении общего количества адсорбата в щелевидных порах.

Перенос молекул в пористых телах играет важную роль в адсорбционных, мембранных, каталитических и других процессах [1–5]. В узких порах шириной до 10 нм [6, 7] на агрегатное состояние ван-дер-ваальсовского флюида, моделирующего инертные газы, и, соответственно, на механизм его транспорта существенно влияет потенциал стенок. В таких порах все транспортные характеристики адсорбата отличаются от их значений в объемах паровой и жидкой фаз. К числу наиболее важных динамических характеристик принадлежат коэффициенты самодиффузии, сдвиговой вязкости и теплопроводности [1–5]. Теоретический расчет этих величин в широком диапазоне заполнения пор (от газообразного до жидкого состояний) и температур затруднен. В отношении разреженных газов в этом вопросе достигнут некоторый прогресс [8], но для плотных газов и жидкостей ситуация остается сложной. В настоящее время коэффициенты самодиффузии и сдвиговой вязкости адсорбата рассчитываются преимущественно методом молекулярной динамики, но полученные результаты немногочисленны [9–11]. В [12–14] показано, что модель решеточного газа хорошо воспроизводит молекулярно-динамические расчеты и позволяет существенно расширить область исследований для низких температур и в случае сильного притяжения адсорбата стенками поры.

Самая сложная ситуация сложилась с расчетом коэффициентов теплопроводности. Экспериментальные данные о коэффициентах теплопроводности в узких порах отсутствуют. В ряде работ [15–17] тепловые потоки между стенками щелевидных пор моделировали методом молекулярной динамики (в случае высоких плотностей) и с помощью кинетической теории [18] (в случае ма-

лых плотностей). Однако вопрос о концентрационных зависимостях коэффициентов теплопроводности плотных газов и жидкостей в узких порах адсорбентов даже не рассматривался. В [19] на основании подхода [20, 21] показано, что такие расчеты можно провести с помощью решеточной модели, причем коэффициент теплопроводности зависит от расстояния от стенки поры и от направления потока тепла.

В данной работе впервые проведен анализ влияния молекулярных параметров адсорбционной системы: ширины щелевидных пор (H), потенциала взаимодействия адсорбент–адсорбат и энергии активации поверхностной миграции адсорбата на концентрационные зависимости локальных коэффициентов теплопроводности.

Методика расчета профиля адсорбата (т.е. равновесное распределение θ_q локальных заполнений узлов с энергией взаимодействия адсорбат–адсорбент Q_q , $1 \leq q \leq t$, t – число разных типов узлов системы) и изотерм адсорбции в щелевидных порах в рамках модели решеточного газа подробно рассмотрена ранее [12–14, 19, 20], поэтому здесь она не обсуждается. Зная равновесные распределения молекул по сечению поры можно рассчитать вероятности перескоков молекул между разными узлами (связанные с их тепловыми скоростями) и динамические характеристики – коэффициенты самодиффузии и теплопроводности [19–21]. Ограничимся учетом взаимодействия ближайших соседей (z_q).

Расчет коэффициента теплопроводности. В плотных инертных газах нет влияния внутренних степеней свободы на коэффициент теплопроводности и реализуются два канала переноса энергии [22–24]. Первый связан с перемещением

частиц через некоторую выделенную плоскость "0", как в разреженном газе. Второй канал обусловлен столкновениями между молекулами, когда рассматриваемая молекула оказывается неспособной пересечь выделенную плоскость "0", если ее траектория блокируется молекулой, находящейся в непосредственной близости по другую сторону плоскости "0". Поэтому выражение для коэффициента теплопроводности имеет следующую структуру [19–21]: $\kappa_{qp} = \kappa_{qp}^{(1)} + \kappa_{qp}^{(2)}$, где верхний индекс означает номер канала переноса, а индексы q и p указывают направление переноса. Вклад первого канала рассчитывается как

$$\kappa_{qp}^{(1)} = C_v(q) \theta_q D_{qp}^*, \quad (1)$$

где $C_v(q)$ – выражение для удельной теплоемкости, D_{qp}^* – локальные коэффициенты самодиффузии (при малой плотности флюида (1) переходит в известную формулу для разреженного газа [22]). Уравнения для расчета коэффициентов самодиффузии в неоднородных средах получены в [25, 26] (см. также [12–14]). Было найдено, что коэффициент самодиффузии существенно зависит от направления движения частицы. Выражение для локального коэффициента самодиффузии, характеризующего перераспределение молекул между соседними ячейками, имеет следующий вид: $D_{qp}^* = \lambda^2 z_{qp}^* U_{qp} / \theta_q$, где $U_{qp} = k_{qp}^{Av} \exp(-\beta E_{qp}) V_{qp}$, z_{qp}^* – число возможных перескоков частицы, находящейся в ячейке q , в соседние ячейки, λ – расстояние между соседними узлами (длина скачка), U_{qp} – скорость перескока частицы из узла q в узел p , k_{qp}^{Av} – константа скорости, E_{qp} – энергия активации; V_{qp} – концентрационная составляющая скорости (она зависит от локальных заполнений узлов q и p и от параметров молекулярного взаимодействия в основном ($\epsilon(r)$) и переходном ($\epsilon^*(r) = \alpha \epsilon(r)$) состояниях; расчет U_{qp} подробно объяснен в работах [25, 26]). Связь между константами скорости перескоков и локальными константами Генри $a_q = a_q^0 \exp(\beta Q_q)$, $\beta = (k_B T)^{-1}$, описывается выражением: $a_q k_{qp}^{Av} = a_p k_{pq}^{Av}$.

Удельная теплоемкость $C_v(f)$, приходящаяся на одну частицу, выражается через вклады кинетической и потенциальной энергий, соответственно:

$$C_v(f) = C_v^{(1)}(f) + C_v^{(2)}(f),$$

$$C_v^{(1)}(q) = \left(3 + \sum_{p \in Z_q - \Delta_{1q}} t_{qp}^{AA} / 2 + \Delta_{1q} \right) k_B / 2, \quad (2)$$

$$C_v^{(2)}(q) = dU_q / dT,$$

$$U_q = 0.5 \sum_{g \in Z_f - \Delta_{1f}} t_{fg}^{AA} \epsilon_{fg} + \Delta_{1f} Q_1 + \Delta_{2f} Q_2,$$

где U_q – потенциальная энергия молекулы, находящейся в узле q . Она состоит из вкладов межмолекулярных взаимодействий (первая сумма) и взаимодействия адсорбат–адсорбент (вторые два слагаемые для первых двух приповерхностных слоев, для остальных слоев вкладом потенциала стенки пренебрегаем). Величина Δ_{ij} – символ Кронекера ($\Delta_{ii} = 1$ и $\Delta_{ij} = 0$ для $i \neq j$); $C_v^{(2)}(q)$ – конфигурационный вклад в удельную теплоемкость, обусловленный межмолекулярным взаимодействием. При вычислении производной по температуре общая плотность адсорбата в поре считается постоянной. Функция $t_{qp}^{AA} = \theta_{qp}^{AA} / \theta_q$ – условная вероятность нахождения адсорбата в узле p , если другой адсорбат находится в узле q ; $t_{qp}^{AA} = 2\theta_q / [\delta_{qp} + b_{qp}]$, $\delta_{qp} = 1 + x_{qp}(1 - \theta_q - \theta_p)$, $b_{qp} = \{[\delta_{qp}]^2 + 4x_{qp}\theta_q\theta_p\}^{1/2}$, $x_{qp} = \exp(-\beta \epsilon_{qp}) - 1$.

Вклад второго канала теплопроводности записывается следующим образом

$$\kappa_{qp}^{(2)} = z_{qp}^* \theta_{qp}^{AA} C_v(q) \lambda^2 \nu_{qp} / 3, \quad (3)$$

где ν_{qp} – частота гармонического колебания центральной молекулы в узле q . Для упрощения расчетов использовали [19]: 1) парный потенциал типа Леннарда-Джонса (6–12), 2) усредненную величину $\mu(q)$ приведенной массы молекулы адсорбата в узле q , и 3) усредненную величину U_q^* потенциальной энергии связи центральной молекулы в узле q

$$\nu_{qp} = \{48 U^*(q) / \mu(q)\}^{1/2} / 2\pi t_{qp}^{\min},$$

$$U_q^* = \left(0.5 \sum_{p \in Z_p - 1 - \Delta_{1p}} t_{qp}^{AA} + 1 \right) \epsilon_{qp} + \Delta_{1q} Q_1 + \Delta_{2q} Q_2. \quad (4)$$

Для неоднородной системы с переменной плотностью величину μ рассчитывали для каждого узла q с помощью соотношения: $\mu(q)^{-1} = m^{-1} (\sum_{p \in Z_p - \Delta_{1p}} t_{qp}^{AA} + 1) + \Delta_{1q} m_s^{-1}$, где m – масса молекулы адсорбата и m_s – масса атома (или атомов) твердого тела (адсорбента), которую необходимо учитывать, если адсорбат находится в поверхностном слое. Данное выражение для $\mu(q)$ предполагает учет всех частиц, окружающих центральную молекулу в узле q . Если адсорбат находится в первом приповерхностном слое, то одним из его соседей обязательно будет атом (или атомы) твердого тела (в зависимости от типа связей молекулы с подложкой), а вклад остальных соседних молекул g ус-

редняется по остальным $z_q - 1$ узлам. Формула (4) для U_q^* согласует выражение для v_{qp} с частотой изолированной пары молекул (димера) в разреженном газе (она отличается от формулы для средней энергии молекулы U_q (2)). При уменьшении плотности U_q стремится к нулю, тогда как U_q^* стремится к ϵ . Последнее не противоречит выражению (2), так как само число димеров также стремится к нулю при уменьшении плотности молекул. Различия между U_q и U_q^* являются следствием различия функциональных зависимостей, описывающих среднюю потенциальную энергию и частоту колебаний молекул как функцию плотности флюида.

Условия расчетов. Использовали потенциал взаимодействия между атомами аргона, найденный в [19] из экспериментальных данных по уравнению состояния для объемной фазы [27, 28]: $\epsilon = \epsilon_0(1 - d_e\theta)(1 + uT)$, где $\epsilon_0 = 153.5$ кал/моль, $d_e = 0.477$. Второй множитель функции учитывает вклады тройных взаимодействий между ближайшими соседними молекулами [26], которые модифицируют парный потенциал взаимодействия: d_e – отношение вклада тройных взаимодействий к вкладу парных взаимодействий ближайших соседей. Значение u учитывает температурную зависимость ϵ . Параметр $\epsilon^* = \alpha\epsilon$ найден на основании зависимости коэффициента теплопроводности от давления в объемной фазе ($\alpha = -0.25 + 1.05\theta$). Указанные величины отражают свойства объемной фазы [27, 28] вне области разреженного газа.

Адсорбция атомов аргона рассмотрена в щелевидных порах шириной H (от 4 до 60 монослоев) для графита ($Q_1 = 9.24\epsilon$) и для модельных систем с величинами Q_1 от 0 (стенка не притягивает адсорбат) до 16.5 (случай сильной адсорбции), $Q_2 = Q_1/8$ (в соответствии с потенциалом Ми (3–9)), остальные $Q_f = 0$. Полагали, что $z = 6$ и параметр решетки не зависит от степени заполнения поры (т.е. уравнения (1)–(4) относятся к решетке с фиксированным размером $\lambda = r_{\min} = 2^{1/6}\sigma$, где σ – параметр потенциала Леннард-Джонса, соответствующий размеру твердой сферы частицы). Все расчеты проведены для надкритической температуры 273 К. Кроме параметров H и Q_1 , варьировались значения безразмерного параметра $\alpha_{11} = E_{11}/Q_1$, характеризующего отношение величины активационного барьера поверхностной миграции молекулы к энергии связи молекулы с поверхностью ($E_{12} = Q_1$, остальные $E_{qp} = 0$). Ниже все кривые κ_{qp} построены в нормированном виде: нормировка дана к величине коэффициента теплопроводности в разреженной объемной фазе (при $\theta = 0$ и $Q_1 = 0$).

Результаты расчетов. На рис. 1 показаны профили концентраций аргона θ_q в щелевидной поре графита шириной $H = 10$ монослоев (кривые 1–5; q отвечает номеру монослоя – отсчет идет от

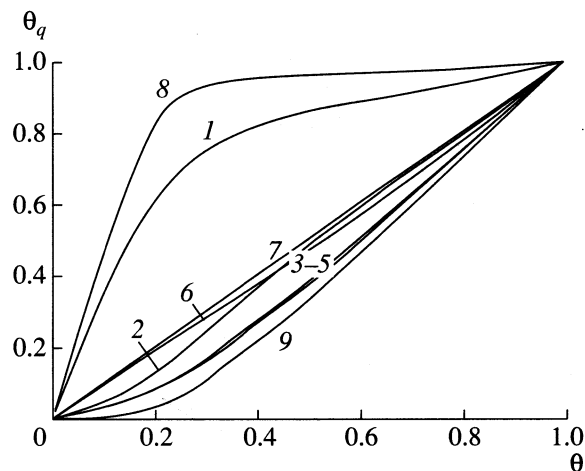


Рис. 1. Локальные слоевые заполнения θ_q щелевидной поры шириной 10 монослоев атомами аргона при $T = 273$ К в зависимости от степени заполнения поры адсорбатом θ . Кривые 1–5 отвечают системе аргон–углерод с $Q_1 = 9.24\epsilon$, 6 и 7 – стенке с непритягивающим потенциалом $Q_1 = 0$, 8 и 9 – стенке с сильным притяжением $Q_1 = 16.5\epsilon$; $q = 1$ (1, 6, 8), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5, 7, 9).

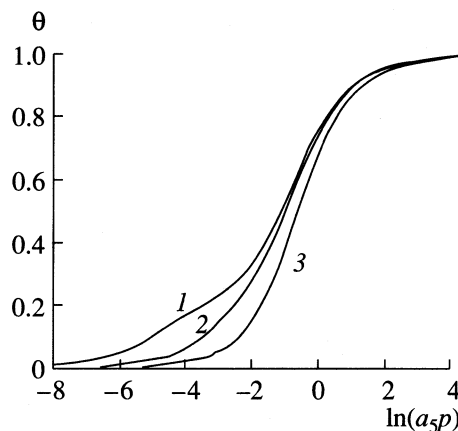


Рис. 2. Изотермы адсорбции для трех потенциалов взаимодействия $Q_1/\epsilon = 16.5$ (1), 9.24 (2), 0 (3) атомов аргона со стенкой поры при 273 К.

стенки поры), а также θ_1 и θ_5 для систем с $Q_1 = 0$ и 16.5. На рис. 2 представлены три изотермы адсорбции в безразмерных координатах $\theta - \ln(a_5p)$. Изотерма 1 имеет изгиб, связанный с четко выраженным заполнением первого поверхностного слоя (кривая 8) при сильной связи адсорбат–адсорбат. Для системы аргон–углерод заполнение второго монослоя также заметно отличается от заполнения первого монослоя (но это не приводит к характерным изгибам на изотерме 2), а заполнения 3, 4 и 5 слоев происходят практически одинаково. При отсутствии притяжения стенки поверхностный слой (кривая 6) имеет плотность меньшую, чем центральные слои (кривая 7), хотя отличия между этими кривыми невелики. Эта анизотропия

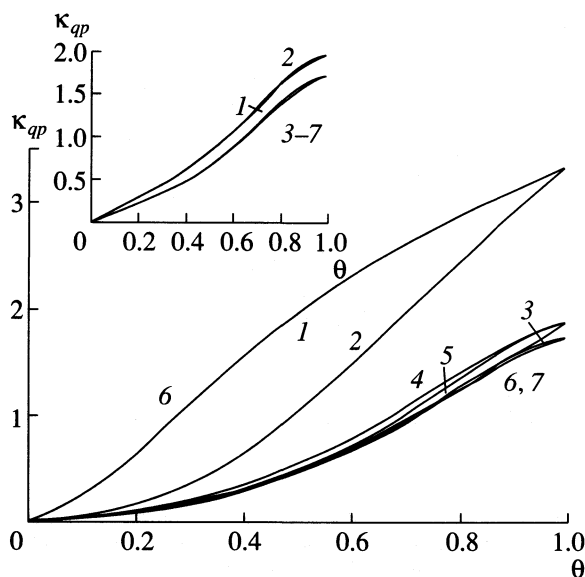


Рис. 3. Концентрационные зависимости локальных коэффициентов теплопроводности атомов аргона κ_{qr} в щелевидной поре графита шириной $H = 10$ монослоев при $\alpha_{11} = 1/3$. Номера кривых отвечают следующим парам соседних ячеек слоев $qr = 11$ (1), 12 (2), 21 (3), 22 (4), 23 (5), 32 (6), 33 (7). На вставке показаны аналогичные кривые 1–7 для атомов аргона в случае поры с непритягивающими стенками $Q_1 = 0$.

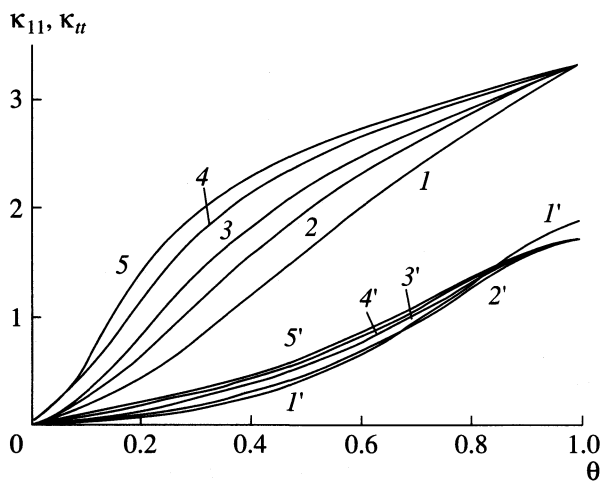


Рис. 4. Концентрационные зависимости локальных коэффициентов теплопроводности атомов аргона κ_{11} (1–5) и κ_{tt} (1'–5') в щелевидных порах графита разной ширины $H = 4$ (1), 6 (2), 10 (3), 20 (4), 60 (5) монослоев при $\alpha_{11} = 1/3$

концентрационных профилей адсорбата оказывает существенное влияние на концентрационные зависимости коэффициентов теплопроводности.

На рис. 3 представлены локальные концентрационные зависимости коэффициентов теплопроводности для системы аргон–углерод, а на встав-

ке даны аналогичные кривые для модельной системы с непритягивающими стенками. В случае системы аргон–углерод с достаточно заметным притяжением адсорбата стенками поры проявляется четко выраженная анизотропия величин κ_{qr} . Эти кривые “группируются” по номерам соответствующих монослоев, что особенно заметно при $\theta \rightarrow 1$. Для случая непритягивающих стенок все множество кривых κ_{qr} распадается на две группы: первый слой и все остальные слои, во всей области изменения степени заполнения объема поры. Следует отметить, что формулы данной работы отражают поток тепла только между атомами адсорбата и не включают теплообмен со стенками поры, поэтому при уменьшении степени заполнения поры все кривые устремляются к нулю (тогда как для разреженного газа коэффициент теплопроводности в объемной фазе стремится к конечной предельной величине [22].)

Ниже при варьировании молекулярных параметров пористой системы приводятся кривые κ_{qr} для двух предельных концентрационных зависимостей, относящихся к поверхностному слою $qr = 11$ и для центрального слоя $qr = tt$ (для пор с четным числом монослоев $t = H/2$). На рис. 4 показано влияние ширины углеродной поры на кривые κ_{11} и κ_{tt} (две группы кривых с номерами 1–5). С увеличением ширины поры кривые при $\kappa_{11, tt} = \text{const}$ обеих групп последовательно смещаются влево к оси ординат. Это обусловлено тем, что вклад каждого монослоя, относящийся к одному и тому же значению θ_q , сохраняется, но достигается он при увеличении ширины поры при меньшем значении θ . Поэтому предельные значения κ_{11} и κ_{tt} при $\theta \rightarrow 1$ одинаковы для разных H (за исключением $t = 2$ при $H = 4$, так как энергетика второго слоя отличается от энергетика других центральных слоев при $H > 4$).

На рис. 5 представлено влияние энергетики взаимодействия адсорбент–адсорбат на значения локальных коэффициентов κ_{11} и κ_{55} в поре шириной 10 монослоев. Кривые, пронумерованные от 1 до 5, также распадается на две группы. Верхняя группа при $\theta = \text{const}$ смещается вверх, что напрямую связано с увеличением энергии связи адсорбата со стенкой в поверхностном слое. Нижняя группа кривых смещается при тех же условиях вниз (2'–4' не указаны). Это поведение определяется уменьшением доли заполненных центральных слоев при увеличении связи адсорбата с поверхностью (сравним кривые 8 и 9 с кривыми 1 и 5 на рис. 1). Рис. 5 наглядно демонстрирует существенное влияние потенциала взаимодействия адсорбат–адсорбент на характеристики переноса энергии.

На рис. 3–5 принято, что относительная энергия активационного барьера перескока частицы вдоль поверхности стенки поры $\alpha_{11} = E_{11}/Q_1 = 1/3$. Это означает, что движение частицы вдоль по-

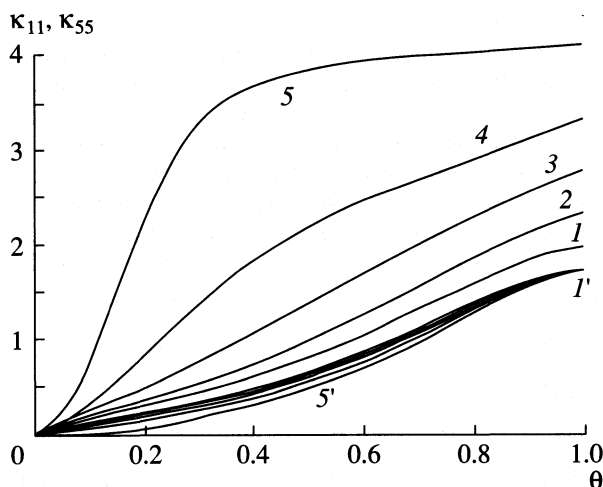


Рис. 5. Концентрационные зависимости локальных коэффициентов теплопроводности атомов аргона κ_{11} (1–5) и κ_{55} (1'–5') в щелевидных порах шириной $H = 10$ монослоев со стенками разной природы, отличающихся значениями $Q_1/\epsilon = 0$ (1), 2 (2), 5 (3), 9.24 (4), 16.5 (5) при $\alpha_{11} = 1/3$.

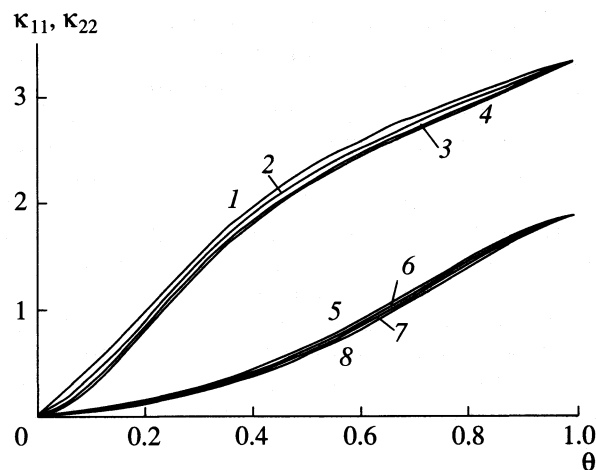


Рис. 6. Концентрационные зависимости локальных коэффициентов теплопроводности атомов аргона κ_{11} (1–4) и κ_{22} (5–8) в щелевидных углеродных порах шириной $H = 10$ монослоев для разных значений энергии активации поверхностной миграции $\alpha_{11} = 0.1$ (1, 5), $1/3$ (2, 6), $2/3$ (3, 7), 1.0 (4, 8).

верхности характеризуется относительно низким энергетическим барьером. По сути дела, этот параметр характеризует вклад поверхностной миграции адсорбата в процессы теплопереноса, который связан с характеристиками их скольжения вдоль поверхности [12–14]. Влияние параметра α_{11} показано на рис. 6. Кривые 1–4 относятся к поверхностному монослою, а 5–8 – ко второму монослою. С уменьшением величины активационного барьера миграции адсорбата коэффициент теплопроводности увеличивается. Наиболее существенные отличия в величинах κ_{11} проявляются при малых заполнениях в пределах первого монослоя ($\theta < 0.2$), где главную роль играет первый канал. При $\theta > 0.2$ разница в κ_{11} остается практически постоянной за исключением $\theta \sim 1$. Для второго монослоя величина $Q_2 = Q_1/8$ и все эффекты влияния параметра α_{11} меньше.

Обсуждение результатов. Проведенные расчеты показывают, что коэффициент теплопроводности адсорбата весьма существенно зависит от анизотропного распределения молекул по сечению щелевидной поры. Особенно сильно по сравнению с однородной объемной фазой газа или жидкости коэффициенты теплопроводности меняются вблизи стенок поры. В центре поры эти величины относительно слабо зависят от потенциала стенки и определяются общей концентрацией адсорбата. Для двух предельных случаев малых и больших заполнений поры легко получить оценки для величины ψ_{qp} , характеризующей степень анизотропии компонентов тензора теплопроводности, связанных с переносом энергии молекул между соседними слоями qp , $p = q \pm 1$, и вну-

три данного слоя q : $\psi_{qp} = \kappa_{qp}/\kappa_{qq}$. При больших заполнениях $\psi_{qp} \rightarrow 1$ для всех слоев, а при малых заполнениях $\psi_{qp} \approx \exp[\beta(E_{qp} - E_{qq})]$. Так как энергии активации перескоков E_{qp} выражаются через энергии связи Q_q и Q_p , то наибольшее значение величина ψ_{qp} достигает для поверхностного слоя при сильном притяжении адсорбата к стенкам поры.

На рис. 7 показаны концентрационные зависимости отношений локальных коэффициентов теплопроводности, относящиеся к разным направлениям движения молекул из слоя q . Наибо-

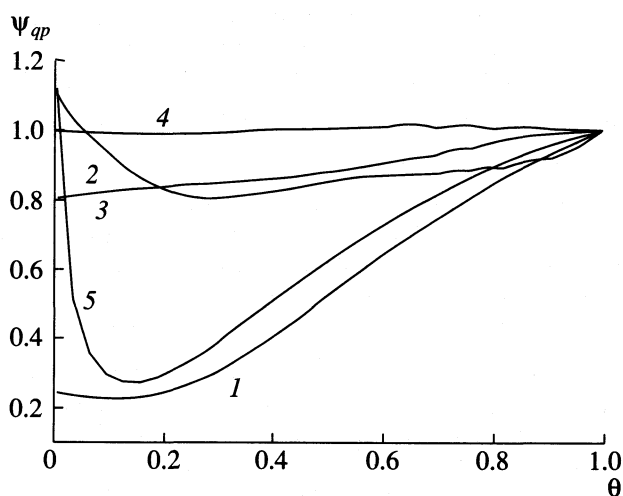


Рис. 7. Отношения ψ_{qp} для разных слоев q и направлений движения молекул из слоя q в слой p : $p = q + 1$ (1, 3–5) и $q - 1$ (2) для $q = 1$ (1, 4, 5) и $q = 2$ (2, 3) в поре шириной $H = 10$ монослоев при $Q_1/\epsilon = 9.24$ (1–3, 5) и 0 (4); $\alpha_{11} = 0.33$ (1–4) и 1.0 (5).

лее сильно отличаются компоненты тензора теплопроводности, относящиеся к поверхностному слою в случае сильного притяжения молекул к стенкам (кривая 1). Аналогичные кривые 2 и 3 для второго слоя значительно меньше отличаются от единицы, чем кривая 1, а при отсутствии притяжения молекул к стенкам величина ψ_{12} практически близка к единице (кривая 4). Сопоставление кривых 1 и 5 демонстрирует сильное влияние величины активационного барьера поверхностной миграции молекул на величину ψ_{12} . При малых заполнениях поток энергии во второй слой значительно больше для случая с $\alpha_{11} = 1$, чем для системы с $\alpha_{11} = 0.33$. Для $Q_1 = 0$ величины α_{11} не играют роли.

Рассмотренная область изменения степеней заполнения щелевидной поры отвечает изменению числа Кнудсена ($Kn = r/L$, где r – длина свободного пробега молекул, L – характерная длина течения; здесь $L = H\lambda$) от единицы при малых заполнениях (когда $r \sim L$) до ~ 0 при больших заполнениях поры (так как молекулы жидкости постоянно взаимодействуют друг с другом). Как обычно [22, 23], условие $Kn \sim 0$ отвечает ситуации, в которой главную роль играют столкновения между молекулами. Величины r и θ в простейшем случае формально связаны между собой как $r/\lambda = 1/(3.52\theta)$ [22], поэтому $Kn = 1/(3.52\theta H)$. Очевидно, что при $r/\lambda = 1$ (при $\theta_1 = 1/3.52 \approx 0.28$) понятие свободного пробега не существует – молекула все время взаимодействует с соседями, поэтому $Kn = 0$. Понятие “свободного пробега” сохраняет свой смысл, который подразумевает, что молекула находится вне области влияния потенциала взаимодействия соседних молекул между двумя последовательными соударениями с двумя молекулами, до таких средних плотностей θ_2 , которые обеспечивают среднее смещение молекул за пределы первой координационной сферы, как минимум, во вторую координационную сферу. То есть, для рассматриваемой решеточной структуры с $z = 6$ имеем $r/\lambda = \sqrt{2}$, поэтому $\theta_2 = 1/(3.52\sqrt{2}) \approx 0.2$.

В итоге, концентрационная зависимость числа Kn в случае слабого отклонения распределения молекул по сечению от изотропного имеет следующие четыре области: 1) $\theta < \theta_3 = 1/(3.52H)$, 2) $\theta_3 < \theta < \theta_2$, 3) $\theta_2 < \theta < \theta_1$ и 4) $\theta > \theta_1$ в которых, $Kn = 1$, $1 > Kn > \sqrt{2}/H$, $\sqrt{2}/H > Kn > 0$ и $Kn = 0$ соответственно. Зависимость $Kn(\theta)$ в третьей области не описывается связью $Kn = 1/(3.52\theta H)$. Учитывая условность понятия “свободного пробега” для третьей области, можно предложить следующую интерполяционную связь: $Kn(\theta) = Kn(\theta_2) \times \theta_2(\theta_1 - \theta)/[\theta(\theta_1 - \theta_2)]$ при $\theta_2 \leq \theta \leq \theta_1$. Однако в случае сильно анизотропного распределения молекул по сечению поры при сильном притяжении молекул к стенкам происходит формирование

плотных адсорбционных пленок, содержащих основное количество молекул при разреженности центральных областей поры. Это делает недостаточным знание средней величины заполнения θ – необходимо знание распределения плотности молекул по сечению поры. Для второго случая можно использовать допущение о том, что подавляющее большинство молекул находится в пленке, тогда имеем следующие области: 1) $\theta < \theta_3 = 1/(3.52H)$, 2) $\theta_3 \leq \theta \leq \theta_2^*$, где $\theta_2^* = (H - 2)/H$, 3) $\theta_2^* \leq \theta \leq \theta_1^*$, где $\theta_1^* = (H - 1)/H$, и 4) $\theta > \theta_1^*$, в которых $Kn = 1$, $Kn(\theta) = Kn(\theta_3)(1 - \theta)$ при $\theta_3 \leq \theta \leq \theta_2^*$, $Kn(\theta) = 2(\theta_1^* - \theta)$ при $\theta_2^* \leq \theta \leq \theta_1^*$ и $Kn = 0$ соответственно.

В использованном способе расчета концентрационных характеристик коэффициента теплопроводности плотных адсорбатов в узких порах используется представление о достижении локального равновесия по скоростям молекул. Такое приближение оправдано в случае достаточно высоких плотностей адсорбата: оно применимо к жидкоподобным системам [22–24] в интервале $(0.01–0.03) < \theta < 1.0$. При $\theta < 0.01$ данная модель требует уточнения. Однако о важности роли ширины поры свидетельствует следующая оценка. Из элементарной кинетической теории газов [22] следует, что в порах шириной до 7.0 нм частота столкновений атомов Ar со стенками примерно на два порядка больше частоты их столкновений между собой в газовой фазе (при $T = 300$ К и давлении 1 атм). Это означает, что в узких порах эффективно плотность разреженной системы на два порядка выше чем в объеме газа. Соответственно в узких порах быстрее устанавливается равновесие в результате различных столкновений. Поэтому данная модель позволяет получить разумные оценки динамических характеристик, хотя в ней не учитываются эффекты, связанные с дисперсией скорости молекул. Ранее это было продемонстрировано для коэффициентов самодиффузии и сдвиговой вязкости при сравнениях с молекулярно-динамическими расчетами.

Аналогичное сопоставление для коэффициентов теплопроводности более сложно из-за сложности расчетов тензора к альтернативными методами кинетической теории газов [18] и молекулярной динамики [15–17, 29]. В частности, в них полностью отсутствуют расчеты тангенциальной компоненты тензора κ , и сопоставления можно делать только для нормальной компоненты тензора κ . Основной результат теории и численных исследований [15–18, 29]: в узких порах уравнение Навье–Стокса неприменимо, и для потоков тепла необходимо использовать уравнение Больцмана (которое, в свою очередь, требует численного анализа и не допускает аналитических рассмотрений) или проводить молекулярно-динамические расчеты.

Анализ тепловых потоков показал, что они, в основном, изменяются вблизи стенок. Область максимального изменения теплового потока составляет порядка двух диаметров молекул, что полностью отвечает полученным выше результатам. Внутри центральной части поры тепловой поток и температура практически постоянны. Это создает трудности в численном определении нормальной компоненты коэффициента теплопроводности (из-за отсутствия градиента температуры) [29]. Количественное сопоставление результатов молекулярной динамики и данной модели пока обсуждать рано. Единственная корреляция, связанная с отношением значений нормальной компоненты коэффициента теплопроводности между первым и вторым слоями вблизи стенки, свидетельствует о близости этой величины при одинаковой плотности леннард-джонсовского флюида, равной $\theta \approx 0.9 : 2.5$ [29] и 1.9 (рис. 3, в предположении слабой температурной зависимости κ жидкой фазы [30, 31]).

Проведенные расчеты показали, что при описании транспорта плотных флюидов в узких порах нельзя пренебрегать эффектами их скольжения вдоль стенок пор. Ранее эти эффекты рассматривались только для разреженных газов, в которых определяющую роль играло зеркальное отражение молекул от стенки. В плотном адсорбате эффект скольжения обусловлен поверхностной подвижностью молекул. Напомним, что обычно в газо- и гидродинамических задачах при постановке граничных условий на стенках поры приравнивают нулю значения продольной и вертикальной компонент скорости флюида для границы, исходя из предположения, что частицы вещества так сильно притягиваются стенками, что они неподвижны [32]. Но такое условие не согласуется с понятиями “поверхностной подвижности” и “поверхностным потоком” молекул [1, 3]. Таким образом, эффекты скольжения плотных флюидов необходимо учитывать в расчетах потоков молекул в узких порах. Роль поверхностной миграции наглядно демонстрируют кривые 1 и 5 на рис. 7.

Из полученных результатов следует, что традиционные допущения о постоянстве коэффициентов теплопроводности [2] в общем случае неверны. При анализе экспериментальных данных необходимо учитывать достаточно сильную концентрационную зависимость динамических характеристик адсорбата в узких порах, обусловленную влиянием потенциалов взаимодействий молекул со стенками пор и друг с другом.

Для оценки систем, в которых эффекты теплопроводности адсорбата существенны, сопоставим при температурах 100 и 300 К значения коэффициентов теплопроводности для газовой, жидкой и твердых фаз (ниже все величины κ даны в

единицах 10^{-3} кал/(см с К)). Так, для атомов аргона при атмосферном давлении эти величины равны соответственно 0.0145 и 0.040 [22]. Для самых разнообразных жидкостей область изменения коэффициентов теплопроводности находится в пределах от 0.2 до 1.0 и она относительно слабо меняется с температурой [30, 31]. Качественно можно считать, что отличия κ для газа и жидкости составляют 6–15 раз. Для аморфных твердых тел, например, для плавленного кварца и стекла кронгласс и пирекс величина $\kappa \sim 1.0$ ($T = 100$ К) – 5.0 ($T = 300$ К) [33, 34]. В то же время для кристаллитов графита размера ~ 50 нм эти величины существенно выше: 5.0 и 50 кал/(см с К) соответственно. С увеличением размера кристаллитов графита на порядок также на порядок увеличиваются коэффициенты теплопроводности при указанных температурах [30].

Приведенные значения κ свидетельствуют о том, что контактная теплопроводность между кристаллитами твердого тела играет главную роль в теплопроводности пористой системы. Однако по мере увеличения пористости материала его коэффициент теплопроводности уменьшается. Поэтому пористые тела часто служат хорошими теплоизоляторами [35, 36]. С макроскопической точки зрения сами поры представляют собой большое сопротивление распространению упругих колебаний решетки твердого тела. Для пористых тонкопленочных материалов при малом размере пор (менее 10 нм) и степени пористости $\sim 10\%$ объем тела, относящийся к так называемой приповерхностной области шириной ~ 1 нм, становится соизмеримым с объемом всего тела [35, 36]. В такой области изменяются среднеквадратичные смещения атомов и понижается дебаевская температура. Это приводит к заметному уменьшению коэффициента теплопроводности.

Указанную 10%-ную величину пористости превышают многие дисперсные системы. Так, синтетические марки графита могут иметь разную степень дефектности, меняющие плотность в диапазоне от 0.965 до 0.66 по отношению к максимально возможной его плотности [37, 38]. Здесь область высокой дефектности связана с образованием развитой пористой структуры. Аналогичной высокой пористостью обладают активные угли. Более того, в нанотрубках доля объема пор преобладает над объемом, занятым атомами углерода. Если эту величину обозначить через η , то для них η меняется от 1 до 10 [37]. Такие же большие отношения η могут быть в стеклообразных мезопористых материалах, например, для FSM-16 [39] диаметр канала равен 3.2 нм, а толщина стенок составляет ~ 1 нм. Очевидно, что в таких высокодисперсных системах теплопроводность адсорбата играет принципиальную роль и по мере увеличения степени заполнения пор теплопроводность пористого тела существенно увеличивается.

Теплопроводность адсорбата играет важную роль не только в адсорбционных, но и в каталитических процессах. В обсуждаемых пористых системах с высоко развитой удельной поверхностью размерный фактор уменьшает контактную теплопроводность твердого тела и может влиять на характер потоков энергии через катализатор. Этот эффект может вызывать локализацию тепла и, как следствие, локальные разогревы, изменяющие локальную скорость реакций. Таким образом, изменение условий теплопереноса как между противоположными стенками поры, так и вдоль оси поры в зависимости от плотности адсорбата может оказывать воздействие на каталитический процесс.

Работа выполнена при поддержке CRDF (проект RC2-2214) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-32153).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
2. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
3. Саттерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
4. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
5. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1984.
6. Tovbin Yu.K., Votyakov E.V. // *Langmuir*. 1993. V. 9. С. 2652.
7. Товбин Ю.К. // Тр. IX Междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии "Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции". М.: ИФХ, 2001. С. 11.
8. Борисов С.Ф., Балахонов Н.Ф., Губанов В.А. Взаимодействия газов с поверхностью твердого тела. М.: Наука, 1988. 200 с.
9. Todd B.D., Evans D.J. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 9804.
10. MacElroy J.M.D. // *Ibid.* 1994. V. 101. P. 5274.
11. Akhmatkaya E., Todd B.D., Davis P.J. et al. // *Ibid.* 1997 V. 106. P. 4684.
12. Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. // *Журн. физич. химии*. 2002. Т. 76. № 1. С. 86.
13. Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. № 9. С. 1496.
14. Товбин Ю.К., Гвоздева Е.Е., Еремич Д.В. // *Журн. физ. химии*. 2003. Т. 77. № 5.
15. Todd B.D., Daivis P.J., Evans D.J. // *Phys. Rev. E*. 1995. V. 51. P. 4362.
16. Travis K.P., Evans D.J. // *Ibid.* 1996. V. 55. P. 1566.
17. Travis K.P., Todd B.D., Evans D.J. // *Physica A*. 1997. V. 240. P. 315.
18. Mansour M.M., Baras F., Garsia A.L. // *Ibid.* 1997. V. 240. P. 255.
19. Товбин Ю.К., Комаров В.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2002. № 11. С. 1871.
20. Товбин Ю.К. // *Хим. физика*. 2002. Т. 21. № 1. С. 79.
21. Товбин Ю.К. // *Теорет. основы хим. технологии*. 2002. Т. 36. С. 240.
22. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
23. Ферцигер Дж., Канер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
24. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с.
25. Товбин Ю.К. // *Докл. АН СССР*. 1990. Т. 312. С. 1423.
26. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
27. Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, 1976.
28. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния. М.: Энергоатомиздат, 1990. 190 с.
29. Travis K.P., Gubbins K.E. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. P. 1984.
30. Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. 536 с.
31. Минсар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Физматгиз, 1961.
32. Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1974. 687 с.
33. Жданов Г.С. Физика твердых тел. М.: Изд-во МГУ, 1961. 501 с.
34. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.: Физматгиз, 1962.
35. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
36. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. М.: Энергоатомиздат, 1982. 200 с.
37. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. 513 с.
38. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. С. 379.
39. Kanda H., Miyahara M., Yoshioka T., Okazaki M. // *Fundamental of Adsorption – 6* / Ed. by F. Meunier. Paris: Elsevier, 1998. P. 321.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11: 536.63

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

© 2003 г. Н. В. Карякин, М. С. Козлова, М. С. Шейман, Г. П. Камелова, В. Н. Ларина

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского*

Поступила в редакцию 17.09.2002 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости этилферроцена в области 7–301 К, *n*-бутилферроцена и (N,N-диметиламинометил)ферроцена от 6 К до 300 К, ферроценилуксусной кислоты и формилферроцена в интервалах температуры 5–302 К и 60–301 К соответственно. Определены термодинамические параметры фазовых и физических переходов, рассчитаны термодинамические функции указанных соединений в интервале от 0 до 300 К. В изотермическом калориметре со стационарной бомбой определены энтальпии сгорания жидких этилферроцена, *n*-бутилферроцена, (N,N-диметиламинометил)ферроцена и кристаллических ферроценилуксусной кислоты и формилферроцена при 298.15 К. Рассчитаны их стандартные термодинамические функции образования в конденсированном состоянии при 298.15 К. Эффузионным методом Кнудсена изучены температурные зависимости давления пара этилферроцена, *n*-бутилферроцена, (N,N-диметиламинометил)ферроцена и формилферроцена и определены их энтальпии испарения и сублимации соответственно. По полученным экспериментальным данным рассчитаны абсолютные энтропии и стандартные термодинамические функции образования этилферроцена, *n*-бутилферроцена, (N,N-диметиламинометил)ферроцена и формилферроцена в состоянии идеального газа при 298.15 К.

Ферроцен, открытый в 1950 году Т. Кили и П. Посоном, стал родоначальником обширного класса сандвичевых металлоценовых соединений (МОС). Ферроцен и его производные нашли широкое применение в технологиях изготовления материалов электронной техники и нелинейной оптики, каталитических систем, в биохимии, медицине, органическом синтезе. На основе этих соединений созданы присадки к топливам, медицинские препараты, термостойкие покрытия и светочувствительные материалы, красители и пигменты, антистатики, стабилизаторы мономеров и жидких кристаллов. Такой диапазон прикладных свойств обусловлен особенностями физических и химических свойств ферроцена и его производных: необычайно высокая для МОС термическая стабильность, относительно высокое давление пара, низкая токсичность, хорошая растворимость в органических растворителях, богатство химических превращений.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых путей практического применения, методик синтеза производных ферроцена и выяснению механизмов реакций с их участием [1]. Выполнен ряд работ как экспериментальных, так и теоретических по изучению структуры и природы химической связи данного класса веществ [2–4]. В тоже время круг работ по изучению термодинамических свойств этих соединений весьма ограничен. Только для ферроцена имеется полная информация о теплоемкости, давлении пара, энтальпии сгорания, термодинамических

функциях образования в кристаллическом и газообразном состоянии [5–7].

Термодинамика производных ферроцена до настоящего времени практически не изучалась. Имеется всего лишь одна работа [8] по экспериментальному определению теплоемкости ацетил-, 1,1'-диацетил-, бензоил- и 1,1'-дibenзоилферроцена, выполненная методом дифференциальной сканирующей калориметрии в ограниченном интервале температур (293–393 К) с погрешностью 3 % и одна работа [9], в которой температурные зависимости теплоемкости ацетил-, 1,1'-диацетил- и 1,1'-диэтилферроцена изучены методом вакуумной адиабатической калориметрии в области от 5 до 300 К с суммарной погрешностью не более 0.3 %. Кроме того, в [9] в изотермическом калориметре со стационарной бомбой определены энтальпии сгорания ацетил-, 1,1'-диацетил- и 1,1'-диэтилферроцена и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования этих соединений в кристаллическом состоянии при 298.15 К. В [10, 11] приводятся данные по давлению пара и энтальпиям сублимации ацетил-, 1,1'-диацетил-, бензоил- и 1,1'-дibenзоилферроцена.

Нами впервые были определены теплоемкости, термодинамические характеристики фазовых и физических переходов, стандартные энтальпии сгорания и термодинамические функции образования этилферроцена (ЭФ), *n*-бутилферроцена (*n*-БФ), (N,N-диметиламинометил)ферроцена (ДМАМФ), формилферроцена (ФФ) и ферроценилуксусной

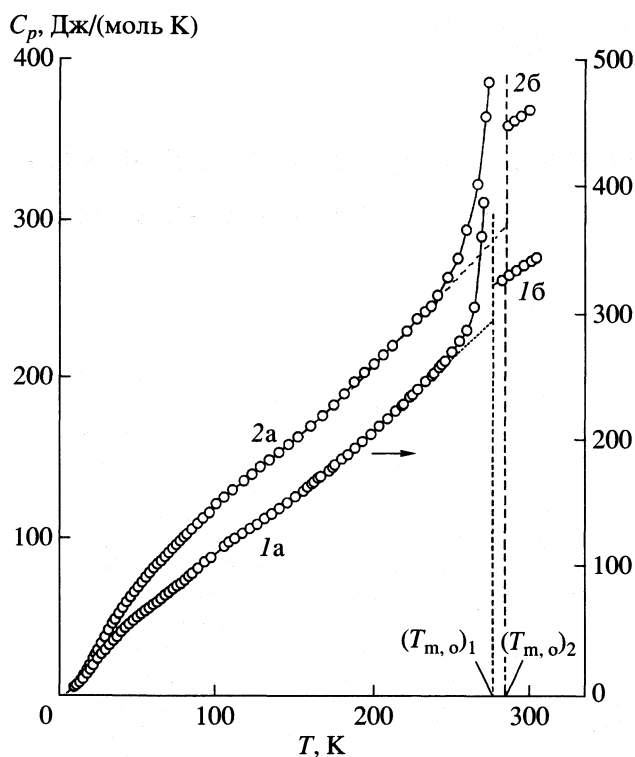


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости этилферроцена (1) и *n*-бутилферроцена (2) в кристаллическом (а) и жидком состоянии (б).

кислоты (ФУ) в конденсированном состоянии при 298.15 К [12–16]; а также изучены температурные зависимости давления пара и энтальпии испарения (сублимации) указанных соединений, что позволило рассчитать стандартные термодинамические функции образования их в газообразном состоянии при 298.15 К.

Исследованные образцы. Изученные образцы веществ выпущены фирмами ООО “НИЛ-СИНОР” и “Strem chemicals” и согласно паспортным данным, содержали не менее 99.0 мас. % основного вещества. Калориметрически (по депрессии температуры плавления) нами установлено, что суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, в исследованных образцах ЭФ, *n*-БФ и ДМАМФ составило ≈ 0.50 – 1.00 мол. % [12–14].

Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции. Измерение теплоемкости ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и ФФ проводили в адиабатическом вакуумном калориметре с платиновой калориметрической ампулой объемом 7.5 см^3 . Для измерения температуры использовали германиевый (в области 5–15 К) и платиновый (15–300 К) термометры сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 8.5 кПа. Особен-

ности конструкции калориметра, методика измерений и калибровки изложены в [17]. Теплоемкость измеряли сериями по 3–11 точек. Подъем температуры в опыте был не более 3.5–4 К, поэтому поправок на кривизну функции $C_p = f(T)$ не вводили.

Для изучения температурной зависимости теплоемкости ФУ использовали автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр, сконструированный и изготовленный во ВНИИФТРИ (Москва), конструкция и методика измерений теплоемкости которого описаны в [18, 19].

Для проверки методики измерений была определена теплоемкость эталонной бензойной кислоты марки К-1 в области 5–340 К. Полученные результаты совпали со значениями теплоемкости эталонной бензойной кислоты [20] в пределах 2% и области 5–10 К, 0.5% между 10 и 40 К и 0.2–0.3% при более высоких температурах.

Навески ЭФ ($M = 214.0892 \text{ г/моль}$), *n*-БФ ($M = 242.1432 \text{ г/моль}$) и ДМАМФ ($M = 243.131 \text{ г/моль}$) массами 1.4628, 4.9462, 4.4571 г соответственно помещали в ампулу переливанием через медный, позолоченный с внутренней стороны штуцер. Навески ФФ ($M = 214.0469 \text{ г/моль}$) и ФУ ($M = 244.0731 \text{ г/моль}$) пересыпали в ампулу в виде спрессованных кусочков массой 4.5723 г и 0.4493 г соответственно. Теплоемкость этого количества вещества составляла ~ 40 – 80 % от суммарной теплоемкости ампулы с веществом.

Экспериментальные значения теплоемкости изученных соединений и усредняющие их кривые приведены на рис. 1–3. Температурная зависимость теплоемкости ЭФ изучена в области 7–301 К, *n*-БФ и ДМАМФ от 6 до 300 К, ФУ и ФФ в интервалах температуры 5–302 К и 60–301 К соответственно.

В условиях калориметрического опыта ЭФ легко кристаллизуется. Переохладить жидкий ЭФ ниже температуры плавления не удалось даже при скорости охлаждения более 10 К/мин. Аналогичным образом ведет себя *n*-БФ. В то же время жидкий ДМАМФ легко стеклется даже при скорости охлаждения 2–5 К/мин. Температура стеклования, определенная по излому графика $S^\circ = f(T)$, приведена в табл. 1. Скачок теплоемкости при расстекловании составил $\Delta C_p = 92.3 \text{ Дж/(моль·К)}$. Переохлажденная жидкость, образующаяся после расстеклования, а также жидкость, охлаждаемая медленно (0.1–0.2 К/мин) от комнатной температуры до 247–257 К, кристаллизуются. Во всей области температур $\approx$ до 230 К теплоемкость кристаллических ЭФ и *n*-БФ монотонно возрастает, и только выше этой температуры наблюдается резкий подъем и далее разрыв кривых температурной зависимости теплоемкости, обусловленный плавлением веществ. Теплоемкость жидких ЭФ, *n*-БФ и ДМАМФ является практически ли-

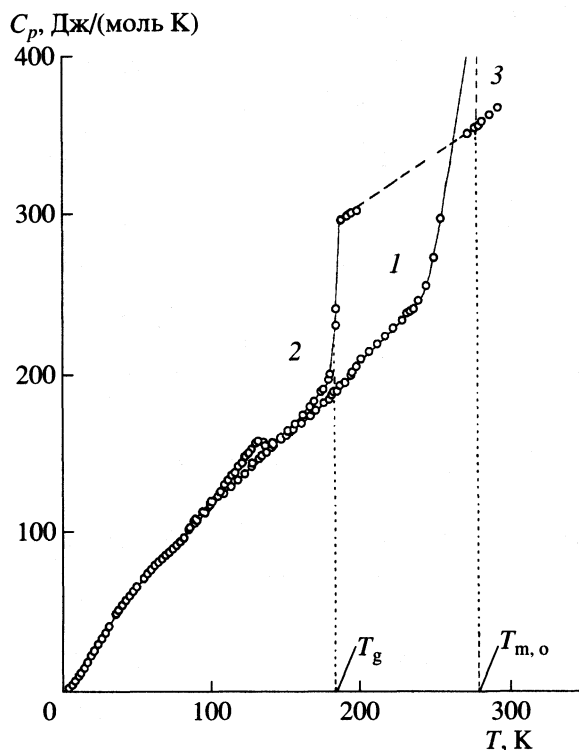


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости кристаллического (1), стеклообразного (2) и жидкого (3) (N,N-диметиламинотимил)ферроцена.

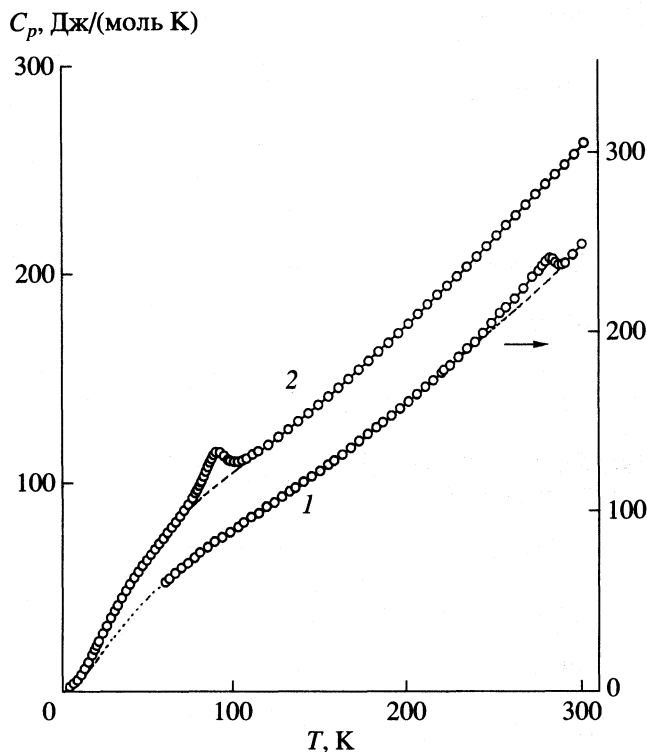


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости кристаллических формилферроцена (1) и ферроцен-нилукусусной кислоты (2).

нейной функцией температуры, что характерно для большинства жидкостей.

Для ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ определены термодинамические параметры плавления. Энтальпии плавления определяли методом непрерывного ввода энергии в калориметр. Температуры плавления изученных образцов и абсолютно чистых ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ находили по графику зависимости температуры равновесия твердой и жидкой фаз от обратной доли расплавленного вещества [12–14]. Значение температур, энтальпий и энтропий плавления указанных соединений приведены в табл. 1.

На кривых температурной зависимости теплоемкости кристаллических ДМАМФ, ФФ и ФУ наблюдали аномалии в интервалах 96–152 К, 217–291 К и 60–291 К соответственно проявляющиеся в виде характерных “горбов”. Такие переходы по классификации Мак-Каллафа [21] можно отнести к λ -переходам в твердом состоянии. По площади, заключенной между кривыми $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ с λ -переходом и соответствующими интерполяционными кривыми, рассчитали их энтальпию и энтропию. Термодинамические характеристики переходов приведены в табл. 1. Следует отметить, что аналогичные аномалии наблюдаются у ферроцена и почти у всех дициклопентадиенильных соединений переходных метал-

лов 3d-ряда [22]. Аномалия в температурном ходе кривой теплоемкости связана, вероятно, с тем, что сильно заторможенное внутреннее вращение вокруг связи железо–циклопентадиенил приво-

Таблица 1. Термодинамические характеристики переходов в изученных соединениях

Вещество	Тип перехода	T_{tr} , К	$\Delta_{tr}H$, Дж/моль	$\Delta_{tr}S$, Дж/(моль К)
ЭФ	I	273.90 ± 0.01	12285 ± 19	44.85 ± 0.02
<i>n</i> -БФ	I	281.97 ± 0.01	21433 ± 38	76.01 ± 0.04
ДМАМФ	II	(134)	320 ± 3	2.60 ± 0.02
	III	184.6 ± 0.5	–	–
	I	280.94 ± 0.02	15013 ± 20	53.44 ± 0.03
ФФ	II	(281)	365 ± 3	1.36 ± 0.02
ФУ	II	(90)	300 ± 3	3.4 ± 0.02

Обозначения типов переходов: I – плавление, II – λ -переход, III – стеклование; значения в скобках – температура, при которой C_p проходит через максимум.

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции изученных веществ при 298.15 К

Вещество	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
ЭФ(ж)	335.3 ± 1.0	59.50 ± 0.18	354.1 ± 1.1	46.07 ± 0.14
<i>n</i> -БФ(ж)	363.8 ± 1.1	69.58 ± 0.21	398.1 ± 1.2	49.10 ± 0.15
ДМАМФ(ж)	363.0 ± 1.1	62.80 ± 0.19	376.8 ± 1.1	49.53 ± 0.15
ФФ(к)	241.1 ± 0.7	36.37 ± 0.11	241.3 ± 0.7	35.59 ± 0.11
ФУ(к)	253.9 ± 0.8	40.26 ± 0.12	279.3 ± 0.8	43.02 ± 0.13

Таблица 3. Стандартные энтальпии сгорания и стандартные термодинамические функции образования производных ферроцена в конденсированном состоянии при 298.15 К

Вещество	$-\Delta_c H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль К)	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
Ферроцен*(к)	5905.3 ± 1.7	156.0 ± 1.7	521.5 ± 1.5	312.0 ± 6.0
ЭФ(ж)	7222.0 ± 7.6	126.6 ± 7.6	655.9 ± 1.1	322.2 ± 7.7
<i>n</i> -БФ(ж)	8507.7 ± 5.8	53.6 ± 6.2	884.5 ± 1.2	317.3 ± 6.3
ДМАМФ(ж)	8063.0 ± 1.1	145.4 ± 2.4	930.7 ± 1.1	422.9 ± 2.6
ФФ(к)	6152.6 ± 7.0	22.5 ± 7.0	604.4 ± 1.0	202.0 ± 7.1
ФУ(к)	6518.3 ± 4.9	-291.2 ± 4.9	805.2 ± 1.0	-51.1 ± 5.0

* Данные [5].

дит к переходу в указанной области температур от состояния с одной молекулярной конфигурацией к состоянию с двумя или более конфигурациями. Однако без ряда дополнительных экспериментальных исследований одних только калориметрических данных недостаточно для решения вопроса о природе перехода.

Расчет энтальпии нагревания и абсолютной энтропии ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ, ФФ и ФУ проводили численным интегрированием сглаженных кривых $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$; функцию $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Необходимые для этих расчетов данные о теплоемкости ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и ФУ от 0 К до температуры начала измерений получили экстраполяцией по уравнению $C_p = nD(\theta/T)$. Значения n и θ подбирались таким образом, что уравнение описывало экспериментальные значения теплоемкости кристаллических ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и ФУ в интервале $\approx$ на 10 К большем нижнего предела измерений погрешностью не более 1 %. Приняли, что и при более низких температурах это уравнение описывает теплоемкость изученных веществ с той же точностью [12–15].

Ввиду того, что для ФФ теплоемкость была измерена только от 60 К, экстраполяцию экспериментальной кривой к 0 К проводили по методу Келли–Паркса. В качестве вещества сравнения использовали ацетилферроцен, теплоемкость которого определена от 6 К [16]. По данным о зависимости $C_p = f(T)$ для стеклообразного и кристаллического ДМАМФ рассчитали разность нулевых энтальпий и нулевую энтропию стеклообразного ДМАМФ, которые оказались равными 6.65 Дж/моль и 17.0 Дж/(моль К) соответственно [12].

Результаты расчетов термодинамических функций жидких ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и кристаллических ФФ и ФУ при 298.15 К, а также усредненные значения теплоемкости при 298.15 К приведены в табл. 2. По полученным величинам абсолютных энтропий (Дж/(моль К)) изученных веществ при 298.15 К, а также по данным об абсолютных энтропиях графита (5.74 ± 0.13), кристаллического железа (27.15 ± 0.13), газообразного водорода (130.570 ± 0.033), азота (191.497 ± 0.054) и кислорода (205.037 ± 0.033) [23] вычислили стандартные энтропии образования жидких ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и кристаллических ФФ и ФУ при 298.15 К (табл. 3).

Энтальпия сгорания и образования. Энтальпии сгорания ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ, ФФ и ФУ определяли с помощью калориметрической установки В-08 со стационарной бомбой [24]. Поджигание навесок производили путем разряда батареи конденсаторов на платиновую проволоку, соединенную с навеской хлопчатобумажной нитью, энергия сгорания которой 16736 Дж/г. Емкость батареи составляла 8000 мкФ, а ее начальное напряжение во всех опытах 30 В. Подъем температуры в опытах измеряли платиновым термометром сопротивления ($R = 50$ Ом), включенным в мостовую схему. Энергетический эквивалент калориметра устанавливали по эталонной бензойной кислоте марки К-1 ($-\Delta_c U = 26460$ Дж/г при взвешивании на воздухе). Он составил 14847 ± 6 Дж/В.

Жидкие ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ сжигали в запаянных полиэтиленовых ампулах, кристаллические ФФ и ФУ – в виде таблеток массой ≈ 0.3 г в присутствии таблеток бензойной кислоты в тонкостенном кварцевом тигле, имеющем ряд отверстий на боковых стенках. Массы полиэтилена, пошедшего на изготовление ампул, и бензойной кислоты подбирались таким образом, чтобы обеспечить необходимый подъем температуры в опыте и полноту сгорания образца. Удельная энергия сгорания полиэтилена была определена равной 46396 Дж/г. Для сжигания применяли специально очищенный кислород (начальное давление 3×10^6 Па) [24]. В каждом опыте газообразные продукты сгорания анализировали на содержание диоксида углерода, по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества.

Полноту сгорания определяли по отсутствию монооксида углерода в продуктах сгорания, путем пропускания исследуемого газа через специальные индикаторные трубки. В пределах точности анализа (6×10^{-6} г) указанный оксид не был обнаружен. Кроме того, при визуальном осмотре внутренней поверхности бомбы после опытов никаких следов, указывающих на неполное сгорание вещества (например, темных пятен), не обнаруживалось. Для определения состава твердых продуктов сгорания использовали метод рентгенофазового анализа. Показано, что во всех опытах образуется в основном Fe_3O_4 с примесью (в среднем до 10 мас. %) Fe_2O_3 .

При расчете энтальпий сгорания изученных веществ учитывали соответствующие поправки на неполноту окисления исследуемого вещества, поправку Уошберна и поправку на изменение числа молей газа [12–16]. Стандартные энтальпии сгорания жидких ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и кристаллических ФФ и ФУ при 298.15 К приведены в табл. 3.

По величинам стандартных энтальпий сгорания (кДж/моль) и литературным данным о стандартных энтальпиях образования газообразного CO_2

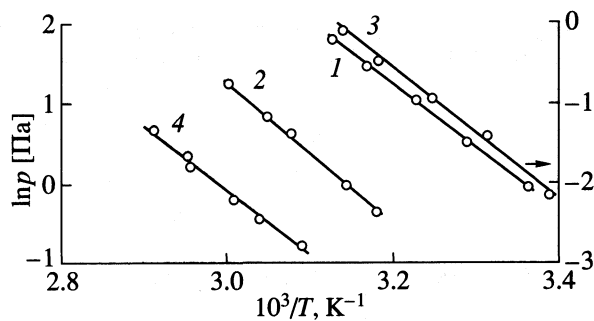


Рис. 4. Зависимость $\ln p$ (Па) = $f(10^3/T)$ этилферроцена (1), *n*-бутилферроцена (2), (N,N-диметиламинометил)ферроцена (3) и формилферроцена (4).

(-393.51 ± 0.13), жидкой воды (-285.830 ± 0.040) и кристаллического Fe_3O_4 (-1117.1 ± 2.1) [23] вычислили стандартные энтальпии образования изученных веществ в конденсированном состоянии при 298.15 К.

По величинам стандартных энтальпий и энтропий образования жидких ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и кристаллических ФФ и ФУ при 298.15 К по уравнению Гиббса–Гельмгольца вычислили их стандартные функции Гиббса образования при той же температуре. Стандартные термодинамические функции образования изученных веществ в конденсированном состоянии при 298.15 К приведены в табл. 3.

Давление пара. Температурные зависимости давления пара жидких ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и кристаллического ФФ изучали эффузионным методом Кнудсена. Подробное обсуждение эффузионного метода Кнудсена, описание установок и методик проведения измерений и калибровки, обеспечивающих получение надежных результатов изложено в работе [25].

Исследуемое вещество загружали в эффузионную ячейку из дюраля. Она представляет собой цилиндр, высотой от 10 до 20 мм, диаметром 5–10 мм. Сверху ячейки с помощью эпоксидной смолы приклеивали медную диафрагму с отверстием определенного размера в центре. Эффузионную ячейку на тонкой нити подвешивали к весам Мак-Бена. Весы изготовлены из молибденовой проволоки и прокалиброваны разновесами до 1 г через каждые 10 мг. Чувствительность весов составляла (1.05 ± 0.04) г на 1 мм шкалы катетометра (КМ-8). Ячейка и весы помещались в эффузионную камеру, верхняя часть которой находилась при комнатной температуре, а нижняя – термостатировалась с точностью ± 0.02 К. Эффузионная камера присоединялась к вакуумной системе (разрежение 1×10^{-4} – 1×10^{-3} Па).

Для того чтобы в ходе выполнения экспериментов избежать конденсации эффундирующего вещества на стенках камеры и на спирали, приво-

Таблица 4. Результаты опытов по определению давления пара жидких ЭФ, *n*-БФ, ДМAMФ и кристаллического ФФ

<i>T</i> , К	Δl	Δm , г	$p \times 10^2$, мм Hg	<i>p</i> , Па
Этилферроцен (<i>t</i> = 600 с)				
297.45	0.0023	0.0024	0.72	1.0
303.95	0.0040	0.0042	1.27	1.5
309.65	0.0068	0.0071	2.17	2.9
315.15	0.0100	0.0105	3.22	4.3
319.75	0.0137	0.0144	4.44	5.9
<i>n</i> -Бутилферроцен (<i>t</i> = 900 с)				
314.55	0.0026	0.0027	0.52	0.7
318.35	0.0036	0.0038	0.73	1.0
324.75	0.0069	0.0072	1.41	1.9
327.95	0.0084	0.0088	1.73	2.3
333.55	0.0126	0.0132	2.62	3.5
(N,N-диметиламинометил) ферроцен (<i>t</i> = 1800 с)				
295.45	0.0009	0.0009	0.09	0.1
301.75	0.0019	0.0020	0.19	0.3
307.85	0.0029	0.0030	0.29	0.4
314.35	0.0045	0.0047	0.45	0.6
318.75	0.0068	0.0071	0.69	0.9
Формилферроцен (<i>t</i> = 1200 с)				
323.75	0.0021	0.0022	0.35	0.5
329.15	0.0029	0.0030	0.48	0.6
338.55	0.0055	0.0058	0.92	1.2
332.55	0.0038	0.0040	0.63	2.0
338.75	0.0061	0.0064	1.02	0.8
343.55	0.0091	0.0096	1.53	1.4

Обозначения: *T* – температура опыта, *t* – время эффузии, Δl – изменение длины пружины весов Мак-Бена (мм, шкалы катетометра), Δm – изменение массы ячейки с веществом, *p* – давление пара исследуемого вещества.

длежащей к существенному искажению результатов опыта, в верхней части эффузионной камеры была изготовлена металлическая диафрагма толщиной 5 мм и диаметром отверстия 10 мм, которая охлаждалась холодной проточной водой. Значительное влияние на величину давления пара, измеряемого методом Кнудсена, оказывает ассоциация молекул в парах полярных соединений. Для исследования ассоциации в парах как правило применяется масс-спектрометрический метод. При определении давления пара изученных производных ферроцена анализ паровой фазы не проводили. Однако в работе [7] проведено подробное исследование давления пара ферроцена и показано, что в паровой фазе ассоциации молекул не происходит. Предположили, что изученные нами производные ферроцена ведут себя аналогично. Расчет термодинамических характеристик парообразования проводили для процессов испарения или сублимации в мономерный пар.

Давление пара рассчитывали по формуле:

$$p = 17.14 \frac{\Delta m}{Kst} \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2},$$

где *p* – давление пара исследуемого вещества, мм Hg, Δm – изменение массы ячейки с веществом, г, *s* – площадь эффузионного отверстия, см², *K* – коэффициент Клаузинга, *t* – время эффузии, с, *T* – температура опыта, К, *M* – молярная масса вещества, г/моль.

Непосредственное измерение площади эффузионного отверстия и последующее вычисление значения коэффициента Клаузинга, характеризующего сопротивление эффузионного отверстия потоку пара, представляет собой значительные трудности и в большинстве случаев приводит к большой погрешности. Поэтому для определения параметров отверстия использован косвенный метод. Калибровка проводилась по ферроцену (ч.д.а.), для которого имеются надежные литературные данные о давлении пара [26].

В ходе эффузионных измерений для ферроцена в интервале температур от 301 до 333 К устанавливали изменение массы ячейки с веществом. Температурная зависимость давления пара ферроцена для интервала от 280 до 320 К описывается уравнением $\lg p$ [Па] = 12.30 – 3830/*T* и $\Delta_s H(300) = 73.6 \pm 0.4$ кДж/моль. Зная значения давления пара ферроцена при данной температуре и время эффузии, рассчитали произведение $Ks = 1.13 \times 10^{-2}$ см².

С целью проверки надежности использованной методики нами измерено давление пара и рассчитана энтальпия сублимации ацетилферроцена, для которого имеются надежные литературные данные [10]. Температурная зависимость давления пара ацетилферроцена для интервала

Таблица 5. Температурные зависимости давления пара ($\ln p$ [Па] = $A - B/T$) и энтальпии (кДж/моль) фазовых переходов изученных соединений

Вещество	ΔT , К	A	B	R^2	$\Delta_f H(\bar{T})$
ЭФ(ж)	297.45–319.75	21.41	7830.32	0.998	65.1 ± 2.7
<i>n</i> -БФ(ж)	314.55–333.55	23.44	9019.64	0.995	75.0 ± 3.0
ДМАМФ(ж)	295.45–318.75	20.04	7975.32	0.991	66.3 ± 3.9
ФФ(к)	323.75–343.55	19.66	8218.03	0.998	68.3 ± 2.7

Обозначения: R^2 – величина достоверности аппроксимации.

322–345 К, измеренная нами, описывается уравнением $\ln p$ [Па] = $40.3 - 13787/T$, из которого следует $\Delta_s H(333) = 114.6 \pm 2.0$ кДж/моль. Литературные данные $\Delta_s H(298.15) = 115.6 \pm 2.5$ кДж/моль хорошо согласуются с нашими результатами.

Результаты опытов по измерению давления пара жидких ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и кристаллического ФФ приведены в табл. 4, рис. 4. Температурные зависимости их давления пара описывались уравнениями вида $\ln p = A - B/T$ (где p – давление пара, Па) с коэффициентом корреляции не менее 0.991. Коэффициенты A и B найдены методом наименьших квадратов с погрешностью не более 5%. По экспериментальным данным о давлении пара указанных веществ определены энтальпии испарения ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и энтальпия сублимации ФФ. Значения энтальпий испарения и сублимации отнесены к середине температурного интервала.

В табл. 5 приведены температурные зависимости давления пара и энтальпии фазовых переходов изученных веществ. Получить достоверные данные о давлении пара кристаллической ФУ не удалось в виду малых его величин. По данным о стандартных энтальпиях образования ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и ФФ в конденсированном состоянии при 298.15 К и определенным нами энтальпиям ис-

парения ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и сублимации ФФ рассчитали стандартные энтальпии образования их в газообразном состоянии при 298.15 К. При этом экспериментальные значения энтальпий сублимации были приближенно отнесены к 298.15 К.

По полученным нами значениям абсолютных энтропий ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и ФФ в конденсированном состоянии при 298.15 К вычислены их абсолютные энтропии в газообразном состоянии. Расчет проводили по формуле

$$S^\circ(298.15, г) = S^\circ(298.15, \text{кон.}) + \frac{\Delta_s H(298.15)}{298.15} + R \ln \frac{p(298.15)}{101325},$$

где $S^\circ(298.15, \text{кон.})$ – абсолютная энтропия вещества в конденсированном состоянии, Дж/(моль К); $p(298.15)$ – равновесное давление пара вещества при 298.15 К, Па.

Поправку на неидеальность пара при указанных условиях

$$[S^\circ(\text{ид. газ}) - S^\circ(\text{реал. газ}) = 27RT_{\text{кр}}^3 p/32p_{\text{кр}}(298.15)^3],$$

где $T_{\text{кр}}$ и $p_{\text{кр}}$ – критические температура и давление, не вводили из-за отсутствия данных о критических параметрах соответствующих соединений. Однако эта поправка мала и, как правило, не превышает 0.1 э.е. [27].

По величинам стандартных энтальпий и энтропий образования ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и ФФ в газообразном состоянии при 298.15 К по уравнению Гиббса–Гельмгольца вычислили их стандартные функции Гиббса образования при той же температуре.

Термодинамические функции образования ЭФ, *n*-БФ, ДМАМФ и ФФ в состоянии идеального газа при 298.15 К приведены в табл. 6.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33055) и ЦКП “Точная calorиметрия” (код проекта № 00-03-40136).

Таблица 6. Абсолютные энтропии и стандартные термодинамические функции образования изученных производных ферроцена в газообразном состоянии при 298.15 К

Вещество	S° , Дж/(моль К)	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль К)	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
ЭФ(ж)	525.3 ± 2.9	191.7 ± 8.1	484.7 ± 2.9	336.2 ± 8.6
<i>n</i> -БФ(ж)	586.3 ± 3.4	128.6 ± 6.7	696.4 ± 3.4	336.2 ± 7.5
ДМАМФ(ж)	536.6 ± 4.1	211.7 ± 4.6	770.7 ± 4.1	441.5 ± 6.2
ФФ(к)	398.1 ± 2.8	90.8 ± 7.5	909.3 ± 2.8	361.9 ± 8.0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леменовский Д.А. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 2. С. 64.
2. Bencivenni L., Ferro D., Pelino M., Teghil R. // J. Indian. Chem. Soc. 1980. V. 57. № 11. P. 1062.
3. MacGillary L.R., Spinney H.A., Ripmester J.R. // J. Chem. Crystall. 1999. V. 29. № 8. P. 865.
4. Fey N. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1999. V. 74. P. 852.
5. Ogasachara K., Sorai M., Suga H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 71. P. 189.
6. Sabbah R., Peraz J.A.G. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 17.
7. Torres L.A., Gudino R., Sabbah R., Guardado J.A. // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. № 11. P. 1261.
8. Tomassetti M., Curini R., D'Ascenzo G., Ortaggi G. // Thermochim. Acta. 1981. V. 49. P. 333.
9. Домрачева Л.Г., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 9. С. 1668.
10. Pelino M., Tomassetti M., Piacente V., D'Ascenzo G. // Thermochim. Acta. 1981. V. 44. P. 89.
11. Pelino M., Curini R., Tomassetti M. // Ibid. 1983. V. 61. P. 301.
12. Карякин Н.В., Шейман М.С., Козлова М.С. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1061.
13. Козлова М.С., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1068.
14. Козлова М.С., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 8. С. 1258.
15. Козлова М.С., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др. // Там же. 2003. Т. 77. № 1. С. 31.
16. Козлова М.С., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др. // Журн. общ. химии. 2002. В печати.
17. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
18. Малышев В.М., Милнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибаккин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
19. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
20. Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др. // Измерит. техника. 1974. № 7. С. 29.
21. Физика и химия твердого состояния органических соединений. / Под ред. Д. Фокса, М. Лейбса, А. Вайсбергера. М.: Мир, 1968. 738 с.
22. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соединений. Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 1995. 297 с.
23. Термические константы веществ. Справ. изд. / Под ред. В.П. Глушко. Вып. I-X. М.: ВИНТИ. 1965–1981.
24. Кирьянов К.В., Тельной В.И. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьковского ун-та. 1975. Вып. 4. С. 109.
25. Лебедев Ю.А., Мирошнеченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 214 с.
26. Andrews J.T.S., Westrum E.F. // J. Organometal. Chem. 1969. V. 17. № 2. P. 349.
27. Стал Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 809 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.783 + 548.0

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЕМАТИК–ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ КАЛАМИТНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

© 2003 г. Е. М. Аверьянов

Российская академия наук, Сибирское Отделение
Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск

E-mail: aver@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 15.10.2002 г.

Получена и для широкого круга каламитных жидких кристаллов различных химических классов подтверждена простая формула, с высокой точностью описывающая изменение температуры фазового перехода “нематик (холестерик)–изотропная жидкость” в гомологических рядах для всех известных типов (монотонных и немонотонных) зависимостей $T_c(n)$. Установлены и подтверждены связи между монотонными и немонотонными функциями $T_c(n)$ для гомологических рядов разных соединений.

Каламитные нематические (холестерические) жидкие кристаллы (ЖК) состоят из планкообразных молекул, имеющих относительно жесткий анизотропный остов и концевые алифатические цепи определенной длины. Установление аналитической зависимости температуры фазового перехода нематик (холестерик)–изотропная жидкость T_c от числа n метиленовых фрагментов в цепи представляет большой интерес, поскольку позволяет предсказывать значения T_c для новых гомологов исследуемого ряда, минуя стадию синтеза. Сложность этой задачи обусловлена большим разнообразием известных зависимостей $T_c(n)$ [1–4], которые можно классифицировать следующим образом.

1. Для каждого гомологического ряда имеются две ветви зависимостей $T_c(n_p)$, отвечающие четным (n_e , even) и нечетным (n_o , odd) гомологам. Выбор n_e (n_o) связан с направлением связей $C_{n-1}-C_n$ под большим (меньшим) углом к продольной молекулярной оси. Зависимость $T_c(n)$ характеризуется пилообразной четно-нечетной альтернативой.

2. Для гомологов одной четности зависимость $T_c(n_p)$ плавная и при возрастании n_p асимптотически приближается к предельному значению $T_l^{(p)} = T_c(n_p \rightarrow \infty)$.

3. Для монотонных зависимостей $T_c(n_p)$ ветвь $T_c(n_o)$ лежит выше ветви $T_c(n_e)$. При $T_c(n_p) > T_l^{(p)}$ [$T_c(n_p) < T_l^{(p)}$] функция $T_c(n_p)$ монотонно убывает (возрастает) с ростом n_p , а в области низ-

ких значений n_p зависимость $T_c(n_p)$ может иметь точку перегиба.

4. Немонотонная зависимость $T_c(n_p)$ может иметь один максимум или минимум.

5. Для небольшого числа ЖК [2, 4] со значениями $T_c(n_p) \approx T_l^{(p)}$ функции $T_c(n_p)$ имеют несколько точек перегиба или несколько чередующихся локальных максимумов и минимумов.

Существующие теории изменения $T_c(n)$ [5–11] различаются моделями гибких цепей и способами учета вкладов цепей в энергию стерического и дисперсионного межмолекулярных взаимодействий. Теории [5–7] не предсказывают наличия $T_l^{(p)}$ или точек перегиба на зависимости $T_c(n)$, и дают только монотонное снижение T_c с ростом n . Теория [8, 9] дает немонотонное изменение $T_c(n)$ с минимумом и неограниченный рост $T_c(n)$ при типичных для каламитных ЖК значениях $L/D > 5.2$ (L и D – продольный и поперечный размеры модельной молекулы цилиндрической формы) вместо наблюдаемого стремления $T_c(n_p) \rightarrow T_l^{(p)}$. Молекулярно-статистический подход [10, 11] хорошо объясняет четно-нечетную альтернативу $T_c(n)$ для монотонных зависимостей $T_c(n_p)$, но не описывает немонотонные зависимости $T_c(n_p)$ и не обеспечивает достаточно хорошего согласия рассчитываемых значений $T_c(n)$ с наблюдаемыми. Простая формула, описывающая монотонные зависимости $T_c(n_p)$ без точек перегиба, была получена и подтверждена в работе [12].

Таким образом, до сих пор было неясно, существует ли достаточно простая аналитическая зависимость $T_c(n_p)$, описывающая все наблюдаемые типы изменения $T_c(n_p)$ с точностью экспериментального определения T_c , и существует ли связь между зависимостями $T_c(n_p)$ для разных соединений с монотонным (немонотонным) изменением $T_c(n_p)$.

В настоящей работе получена простая формула, описывающая все отмеченные выше особенности изменения $T_c(n_p)$.

ОБЩАЯ ФОРМА ЗАВИСИМОСТИ $T_c(n)$

Учет особенностей формы мезогенных молекул и межмолекулярных взаимодействий в рамках модельных представлений осложнен конформационной подвижностью молекулярных остовов и алифатических цепей, которая зависит от температуры, характера и степени упорядоченности молекул в ЖК [13]. Поэтому для установления зависимости $T_c(n)$ естественно использовать феноменологический подход, не ограниченный модельными представлениями. В рамках такого подхода ранее была получена дробно-линейная функция [12]

$$T_c(n_p) = T_l^{(p)} \frac{a_p + n_p}{b_p + n_p}, \quad p = e, o, \quad (1)$$

хорошо описывающая монотонные зависимости $T_c(n_p)$. Более общую зависимость $T_c(n_p)$ следует искать среди нелинейных дробно-рациональных функций, соответствующих минимальному числу варьируемых параметров. Вид такой функции можно установить, заметив, что в нашем случае естественным малым параметром является $\epsilon = 1/n_p$ с интервалом изменения от 0 до 0.5 ($n = n_e$) или 1 ($n = n_o$). Тогда разложение функции $T_c(\epsilon)$ в степенной ряд по ϵ дает

$$T_c(n_p) = T_l^{(p)} + c_p/n_p + d_p/n_p^2 + \dots \quad (2)$$

Ограничение квадратичным приближением позволяет описать все отмеченные в пунктах 1–4 особенности изменения $T_c(n_p)$. Поскольку значение $T_l^{(p)}$ не должно зависеть от вида функции $T_c(n_p)$, функция (1) является паде-аппроксимацией функции (2) при условиях

$$c_p = T_l^{(p)}(a_p - b_p), \quad d_p = -c_p b_p. \quad (3)$$

Функция (2) монотонно убывает (возрастает) при $c_p, d_p > 0$ ($c_p, d_p < 0$) и имеет максимум (минимум) при $c_p > 0, d_p < 0$ ($c_p < 0, d_p > 0$). Из (3) видно, что монотонному убыванию функции (1) при $a_p > 0, b_p < 0$ и $b_p < a_p < 0$ соответствует монотонное убывание функции (2), тогда как при $a_p > b_p > 0$ функция (1) монотонно убывает, а функция (2) при малых n_p имеет максимум, который может быть недостижим в пределах исследуемого ряда и проявляться

в наличии точки перегиба на зависимости $T_c(n_p)$. Монотонному возрастанию функции (1) при $a_p < b_p < 0$ отвечает монотонное возрастание функции (2), тогда как при $b_p > a_p > 0$ и $a_p < 0, b_p > 0$ функция (1) монотонно возрастает, а функция (2) при малых n_p имеет минимум, который может быть недостижим и проявляться в наличии точки перегиба на зависимости $T_c(n_p)$.

Исходя из формул (1) и (2), можно установить связь между зависимостями $T_i(n_p) = T_c^{(i)}(n_p)$ для гомологических рядов разных соединений, нумеруемых индексами $i(j, k, \dots)$ и отличающихся значениями $T_{li}^{(p)}, a_{pi}, b_{pi}, c_{pi}$ и d_{pi} . Опуская для краткости индекс p , получаем из (1) для двух разных соединений следующее выражение:

$$T_i(n_p) - T_{li} = A_{ij}[T_j(n_p) - T_{lj}](1 - \kappa_1)^{-1} \quad (4)$$

с параметрами

$$A_{ij} = \frac{b_j(a_i - b_i)T_{li}}{b_i(a_j - b_j)T_{lj}}, \quad (5)$$

$$\kappa_1 = \frac{b_j(b_i - b_j)}{b_i(a_j - b_j)T_{lj}}[T_j(0) - T_j(n_p)].$$

При условии $\kappa_1 \ll 1$, которое должно лучше выполняться для первых гомологов с $T_j(n_p) \approx T_j(0)$ и пар соединений с $b_i \approx b_j$, из (4) следует связь

$$T_i(n_p) = A_{ij}T_j(n_p) + B_{ij}, \quad (6)$$

где $B_{ij} = T_{li} - A_{ij}T_{lj}$. С другой стороны, из (1) можно получить выражение

$$T_i(n_p) - T_i(0) = A_{ij}[T_j(n_p) - T_j(0)](1 + \kappa_2)^{-1} \quad (7)$$

с параметром

$$\kappa_2 = \frac{b_i - b_j}{(a_j - b_j)T_{lj}}[T_j(n_p) - T_{lj}]. \quad (8)$$

При условии $\kappa_2 \ll 1$, которое должно лучше выполняться для высших гомологов с $T_j(n_p) \approx T_{lj}$ и пар соединений с $b_i \approx b_j$, из (7) следует формула (6). Таким образом, связь (6) с неизменными коэффициентами выполняется для первых и высших гомологов двух рядов, и можно ожидать ее выполнения для всех гомологов этих рядов. Для соединений с $a_j \approx b_j$ и слабой зависимостью $T_j(n_p) \approx T_{lj}$ условия применимости формулы (6) не выполняются.

Для вывода соотношения между немонотонными зависимостями $T_i(n_p)$ для разных соединений перейдем в формуле (2) к функциям $\Delta_i(n_p) = T_i(n_p) - T_{li}$. Выражая функции $1/n_p$ и $1/n_p^2$ через

функции $\Delta_{j,k}(n_p)$ и подставляя их в (2), получаем связь

$$\Delta_i(n_p)\alpha_{jk} + \Delta_j(n_p)\alpha_{ki} + \Delta_k(n_p)\alpha_{ij} = 0 \quad (9)$$

с коэффициентами $\alpha_{ij} = d_i c_j - c_i d_j$, $\alpha_{jk} = d_j c_k - c_j d_k$, $\alpha_{ki} = d_k c_i - c_k d_i$. Соотношение (9) допускает наглядную геометрическую интерпретацию. Полагая $T_i(n_p) = x$, $T_j(n_p) = y$, $T_k(n_p) = z$, $T_{li} = x_0$, $T_{lj} = y_0$, $T_{lk} = z_0$, $\alpha_{jk} = A$, $\alpha_{ki} = B$, $\alpha_{ij} = C$, представим (9) в виде

$$A(x - x_0) + B(y - y_0) + C(z - z_0) = 0. \quad (10)$$

В ортогональной системе координат XYZ это есть уравнение плоскости P_{ijk} , проходящей через точку $M_0(x_0, y_0, z_0)$ и перпендикулярной вектору $N\{A, B, C\}$ с проекциями A , B и C на оси X , Y и Z . В векторной форме уравнение (10) имеет вид $\mathbf{NR} = 0$. Вектор $\mathbf{R}\{x - x_0, y - y_0, z - z_0\}$ с началом в точке M_0 лежит в плоскости P_{ijk} , а при изменении n_p его ко-

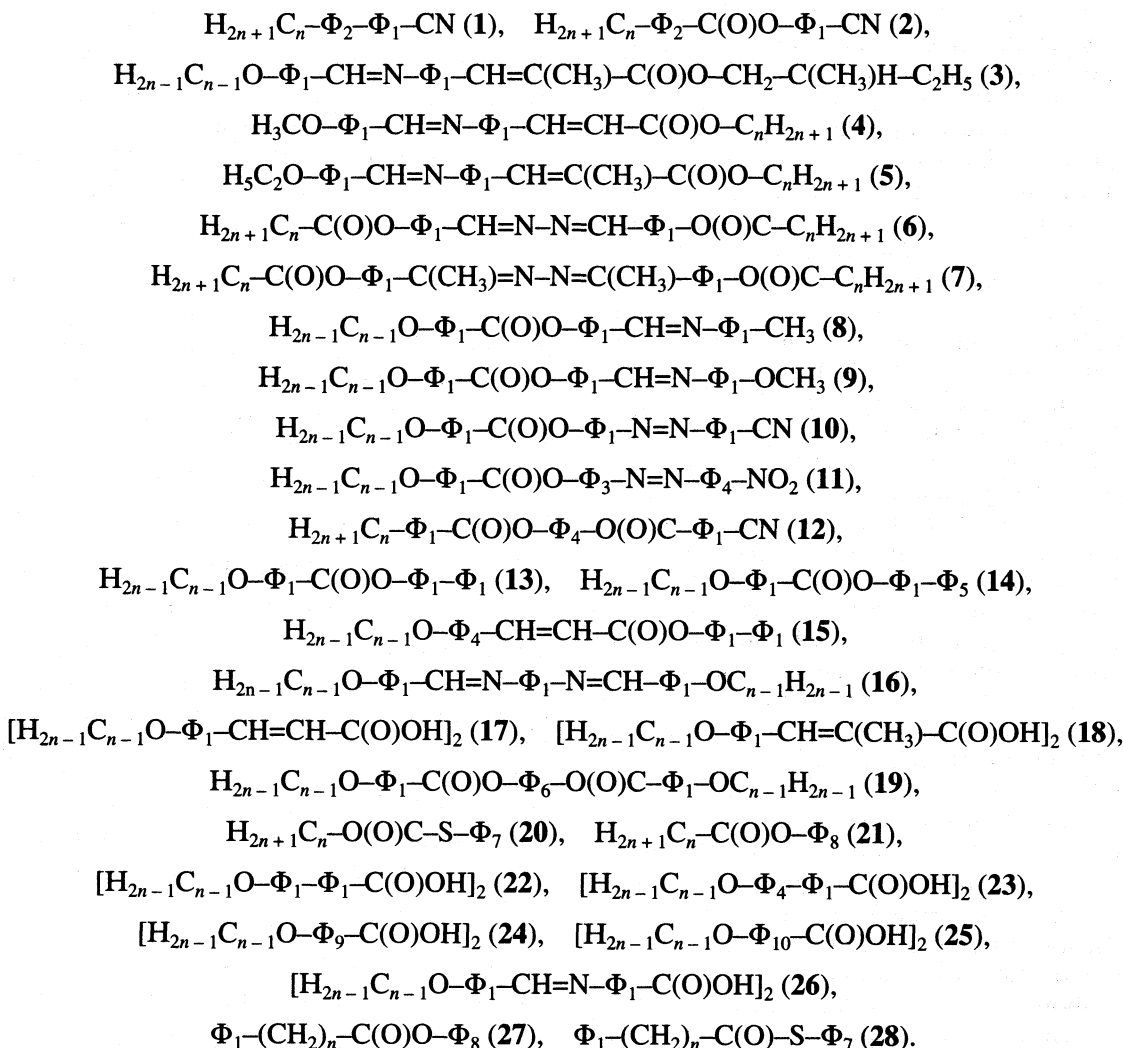
нец описывает в этой плоскости сложную траекторию. Для экспериментальной проверки удобна следующая из (9) линейная зависимость

$$\frac{\Delta_i(n_p)}{\Delta_k(n_p)} = C_{ijk} \frac{\Delta_j(n_p)}{\Delta_k(n_p)} + D_{ijk} \quad (11)$$

с коэффициентами $C_{ijk} = -\alpha_{ki}/\alpha_{jk}$, $D_{ijk} = -\alpha_{ij}/\alpha_{jk}$.

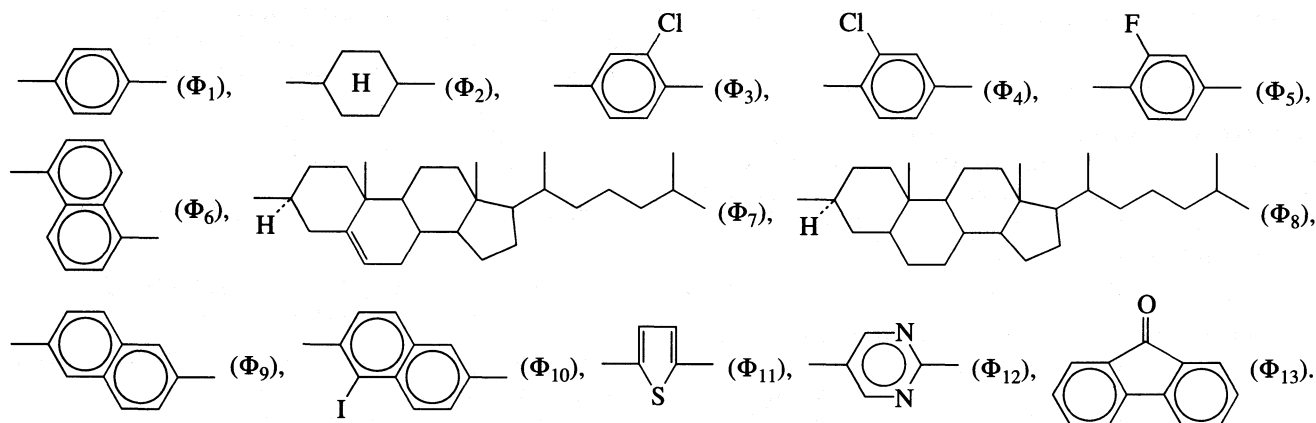
СОЕДИНЕНИЯ С МОНОТОННЫМ ИЗМЕНЕНИЕМ $T_c(n_p)$

Для проверки зависимостей (1), (2) и (6) были выбраны приведенные ниже 28 соединений [14, 15], которые отражают все существенные особенности молекул, образующих каламитные нематическую или холестерическую фазы с монотонным изменением $T_c(n_p)$:



Принятый здесь способ нумерации гомологов в алкоксильных цепях позволяет сравнивать четные ($n_e \leq 2$) или нечетные ($n_o \geq 3$) гомологи в ал-

кильных и алкоксильных цепях. Структурные формулы фрагментов Φ_n для указанных и рассматриваемых далее соединений представлены ниже:



Среди отобранных объектов присутствуют молекулы, осто́в которых содержит два (1–7), три (8–18), четыре (19–21) и пять (22–28) циклических фрагментов с учетом того, что в мезофазе молекулы 17, 18, 22–26 существуют в виде димеров за счет водородных связей между их концевыми группами COOH, образующими относительно устойчивый циклический фрагмент. Здесь присутствуют симметричные молекулы с двумя концевыми цепями (6, 7, 16–19, 22–26) и асимметричные молекулы с одной концевой цепью, причем для одних соединений цепи связаны с молекулярным остовом непосредственно, а для других – через переходные мостиковые фрагменты (4–7, 20, 21, 27, 28). Рассматриваемые соединения включают сильнополярные (1, 2, 10–12) и слабополярные молекулы; объекты с фенильными, нафталиновым (19, 24, 25) и ненасыщенными кольцами (1, 2, 20, 21, 27, 28); молекулы, содержащие в ароматическом остове различные простые и сложные мостиковые группы, передающие и разрывающие π -электронное сопряжение фрагментов осто́ва. Для большинства представленных молекул форма их ароматического осто́ва близка к линейной, однако для соединения 19 она включает один, а для димеров молекул 24, 25 – два зигзагообразных фрагмента. Ряд молекул имеют объемные латеральные заместители в фенильных кольцах (11, 12, 14, 15, 23, 25), в переходных концевых (3, 5) или центральных (7, 18) мостиковых группах. В молекулах 27, 28 алкильная цепь расположена между циклическими фрагментами.

В табл. 1 дано сопоставление результатов аппроксимации зависимостей $T_c(n_p)$ формулами (1) и (2) с использованием опции Curve Fit пакета Sigma Plot 1.02. Полученные параметры приведены в табл. 2. В формуле (1) используется абсолютная шкала температур, а коэффициенты разложения (2) не зависят от использования шкал Кельвина или Цельсия.

Наблюдаются возрастающие (1, 2) и убывающие (4–7, 13, 14, 21) зависимости $T_c(n_p)$ для четных и нечетных гомологов одного ряда, в том числе с

точкой перегиба (5, 6, 18) и максимумом (7) функции $T_c(n_p)$, а также разные типы зависимостей $T_c(n_p)$ для четных и нечетных гомологов одного ряда (14, 27, 28). Как видно из табл. 1, обе формулы (1) и (2) дают близкие значения $T_l^{(p)}$ для гомологов одной четности и высокоточную аппроксимацию изменения $T_c(n_p)$ в интервале от нескольких градусов (14) до 80–90° (1, 4, 28). Причем формула (2) хорошо описывает зависимости $T_c(n_p)$ с точкой перегиба (5, 6, 8) и максимумом (7). Значения $T_l^{(e)}$ и $T_l^{(o)}$, даваемые каждой из формул (1) и (2) для отдельного ряда, несколько различаются для зависимостей $T_c(n_p)$ с точкой перегиба (6) или максимумом (7) при малых n_p , а также для соединений с малым числом интерполируемых значений $T_c(n_p)$ (14) и соединений 27, 28 с фенильным кольцом вместо метильной группы на конце алкильной цепи. Причем для формулы (2) значения $T_l^{(e)}$ и $T_l^{(o)}$ различаются меньше, чем для формулы (1).

Из табл. 2 видно, что для каждого соединения характерно свое значение $T_l^{(p)}$, которое зависит от структуры и физико-химических свойств молекулярного осто́ва и для обсуждаемых объектов изменяется от 50 до 120°C. Вопреки распространенному мнению, не существует “магического” значения T_l [3, 4], разделяющего возрастающие и убывающие зависимости $T_c(n_p)$, хотя совершенно разные объекты могут иметь близкие значения $T_l^{(p)}$, а близкие по структуре молекулы характеризоваться различной величиной $T_l^{(p)}$. Так, для разных соединений 1, 5, 21 (6, 13) наблюдается одинаковое значение $T_l^{(p)}$, тогда как несущественное различие молекул 27 и 28 проявляется в противоположных соотношениях между $T_l^{(e)}$ и $T_l^{(o)}$.

Введение латерального объемного заместителя, приводящего к уширению молекулы (геомет-

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные по формулам (1), (2) значения $t_c(n)$ (°C) в гомологических рядах указанных ЖК

n	Опыт	(1)	(2)	Опыт	(1)	(2)	Опыт	(1)	(2)	Опыт	(1)	(2)
	1			2			4			5		
1	-25.0	-25.0	-25.0	—	—	—	181.7	181.8	181.7	146.3	—	146.3
2	4.0	4.1	4.2	33.0	33.0	33.0	138.5	138.5	138.4	123.0	123.0	123.0
3	46.0	46.5	46.5	69.5	69.5	69.5	134.0	133.4	133.8	121.8	121.8	121.5
4	41.0	39.4	39.2	67.9	68.2	68.3	109.0	109.6	109.9	100.6	100.7	100.7
5	55.0	54.3	54.5	79.2	79.2	79.2	115.0	116.0	115.6	100.5	100.3	101.0
6	47.0	49.5	49.5	77.0	76.1	76.2	105.5	104.1	104.0	91.2	91.0	90.9
7	59.0	57.3	57.3	82.5	82.5	82.5	107.0	107.0	106.9	90.2	90.5	90.6
8	54.0	54.3	54.4	79.0	79.6	79.5	101.5	101.8	101.7	85.3	85.5	85.5
9	57.0	58.9	58.7	—	—	—	102.0	101.5	101.8	85.1	84.9	84.5
10	57.5	57.2	57.2	—	—	—	100.0	100.5	100.6	82.1	82.0	81.1
	6			7			13			14		
1	187.4	—	187.4	151.4	—	151.4	—	—	—	—	—	—
2	194.9	194.9	194.9	164.9	164.9	164.9	145.3	145.1	145.2	—	—	—
3	184.7	184.7	184.4	155.9	156.0	156.8	157.5	157.3	157.4	—	—	—
4	158.4	158.5	158.8	135.9	135.8	136.0	136.2	136.8	136.8	—	—	—
5	158.6	158.5	159.1	135.9	135.4	134.9	142.4	143.1	143.2	97.0	96.9	96.9
6	145.4	145.6	145.6	121.6	121.7	121.5	132.3	132.2	131.9	86.0	86.0	86.0
7	145.4	145.7	145.7	121.4	121.2	121.7	135.3	135.2	135.0	95.5	95.8	95.8
8	139.7	138.9	138.9	113.5	113.4	113.3	130.0	129.2	129.1	90.0	90.0	90.0
9	138.2	138.1	137.7	113.4	113.0	114.2	130.8	130.1	130.0	95.0	94.8	94.7
10	134.4	134.9	134.9	107.9	107.9	108.1	127.5	127.2	127.3	92.0	92.0	92.0
11	—	—	—	—	—	—	127.0	126.6	126.6	94.0	94.0	93.9
12	—	—	—	—	—	—	125.0	125.7	125.6	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	124.0	124.0	124.1	—	—	—
	18			21			27			28		
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	145.6	145.6	145.6
3	—	—	—	83.0	82.9	82.9	90.0	90.0	89.9	—	—	—
4	138.8	—	138.8	—	—	—	—	—	—	109.3	109.5	109.8
5	143.0	143.1	143.0	73.0	73.4	73.5	67.9	68.3	68.5	—	—	—
6	132.1	132.1	132.0	—	—	—	—	—	—	92.4	92.6	92.3
7	132.0	131.6	131.8	69.0	70.0	70.0	61.7	61.2	61.2	36.3	36.2	36.2
8	123.6	123.7	123.8	—	—	—	32.5	32.5	32.5	83.6	82.8	82.5
9	123.0	123.2	123.1	71.0	68.2	68.2	58.4	57.7	57.6	42.7	43.0	43.0
10	117.5	117.4	117.4	—	—	—	37.9	37.8	37.8	76.3	76.5	76.4
11	116.5	116.8	116.7	67.0	67.1	67.1	55.1	55.6	55.5	48.3	48.2	48.2
12	112.5	112.5	112.5	—	—	—	42.3	42.3	42.4	71.6	72.0	72.1
13	112.1	111.8	111.9	65.0	66.4	66.3	53.2	54.2	54.2	52.8	52.4	52.3
14	—	—	—	—	—	—	46.2	46.2	46.3	68.8	68.7	68.9
15	—	—	—	—	—	—	53.8	53.2	53.2	55.3	55.6	55.6

Примечание. Для ЖК 4 и 5 приведены экспериментальные данные [14], для остальных – [15].

Таблица 2. Параметры интерполяционных формул (1), (2) для четных (*e*) и нечетных (*o*) гомологов указанных соединений

<i>N</i>	$T_l^{(e)}$ (1)	$T_l^{(o)}$	a_e	a_o	b_e	b_o	$T_l^{(e)}$ (2)	$T_l^{(o)}$	c_e	c_o	d_e	d_o
1	341.1	337.2	-0.6847	-0.6408	-0.3824	-0.5120	341.0	335.7	-101.42	-28.17	-51.82	-59.39
2	361.7	362.4	-1.0260	-1.0500	-0.8498	-0.9375	359.6	361.7	-38.36	-30.75	-137.02	-78.75
4	369.3	352.2	-0.9544	1.9050	-1.0620	1.2490	370.8	356.2	16.32	179.70	130.60	-80.80
5	339.4	337.7	1.6130	0.9203	1.0950	0.3497	340.7	333.8	155.20	231.20	-88.24	-145.50
6	391.6	381.7	0.6357	1.5703	0.2049	0.8087	391.7	378.9	167.30	313.30	-29.03	-231.60
7	354.3	335.5	2.6572	6.0551	1.7662	4.0791	358.3	357.8	247.82	291.31	-176.52	-224.61
13	389.0	380.3	3.4431	2.7662	3.0621	2.0942	392.2	382.5	90.32	207.73	-75.66	-190.32
14	371.2	354.1	-2.129	23.0502	-2.0004	21.8303	370.2	361.5	-26.00	76.65	-240.00	-161.02
18	347.4	343.3	7.7172	7.9341	5.7591	5.6662	353.6	352.5	461.33	489.43	-910.13	-853.28
21	—	335.8	—	-0.5833	—	-0.7211	—	335.8	—	45.44	—	46.33
27	370.5	320.4	10.4582	-0.7812	14.3682	-1.0432	352.7	321.1	-585.03	68.11	1671.63	173.78
28	319.4	359.1	2.5911	3.7562	1.5023	5.4862	322.3	354.8	292.42	-453.71	-199.03	950.92

рический эффект заместителя для пар 6–7, 22–23, 24–25) или одновременному изменению двугранного угла ϕ внутреннего вращения и π -электронного сопряжения между замещаемым фрагментом и связанным с ним молекулярным фрагментом

(стерический эффект заместителя для пар 4–5, 13–14, 17–18), сопровождается снижением $T_l^{(p)}$ на 20–30 К. Это значительно меньше суммарного снижения $T_c(n_p)$ за счет геометрического и стерического эффектов заместителей F, Cl и CH_3 в типичных мезогенах [17], что объясняет установленное ранее [17] снижение производной $dT_c(n)/dQ_i$ с ростом n при изменении средней по молекулярному ансамблю величины $Q_i = \langle \cos^2 \phi \rangle_i$ в изотропной фазе ЖК за счет стерического эффекта латеральных заместителей. Соответственно, с ростом n уменьшается и величина $\lambda(n) \sim dT_c(n)/dQ_i$, характеризующая взаимодействие параметра ориентационного порядка нематического ЖК с параметром конформационного порядка молекул в рамках феноменологической теории [13] или корреляцию между ориентационной и конформационной степенями свободы молекул в рамках молекулярно-статистической теории [18].

Для всех обсуждаемых соединений полученные параметры a_p и b_p в формуле (1) имеют одинаковый знак, причем для 1, 2, 14– n_e (4– n_e , 21, 27– n_o) соотношения $a_p < b_p < 0$ ($b_p < a_p < 0$) отвечают неравенствам $c_p, d_p < 0$ ($c_p, d_p > 0$) и монотонному возрастанию (убыванию) функции $T_c(n_p)$ в (2) с ростом n_p . Для соединений 4– n_o , 5–7, 13, 14, 18, 28– n_e (27– n_e , 28– n_o) соотношения $a_p > b_p > 0$ ($b_p > a_p > 0$) соответствуют неравенствам $c_p > 0, d_p < 0$ ($c_p < 0, d_p > 0$) и наличию максимума (минимума) на зависимости $T_c(n_p)$ в (2), который наблюдается для нечетных гомологов ряда 7 или недостижим в интервале изменения n_p и проявляется в виде точки перегиба на зависимости $T_c(n_p)$ при малых n_o для ряда 6 и

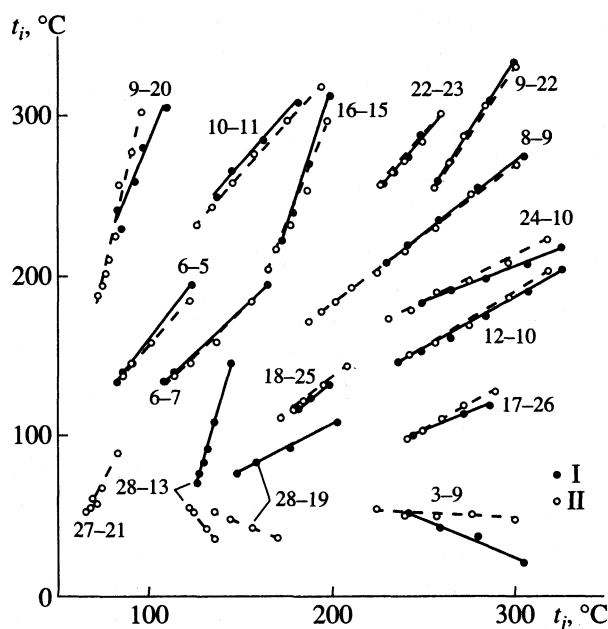


Рис. 1. Связь между зависимостями $t_i(n_p)$ и $t_j(n_p)$ для четных (I) и нечетных (II) гомологов в указанных цифрами i - j -парах соединений. Для соединений 3 (9), 17 в парах 3–9 (9–22), 17–26 приведены соответственно значения $t_c(n_p) - 50$ ($t_c + 30$), $t_c(n_p) - 70^\circ$. Сплошные и штриховые прямые – интерполяции формулой типа (6) для четных и нечетных гомологов.

Таблица 3. Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) по формуле (2) значения $t_c(n)$, °C, в гомологических рядах указанных ЖК

n	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
	29		30		32		33		34		35	
1	45.0	45.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	22.0	22.0	85.5	85.6	—	—	38.0	38.0	59.8	59.8	116.0	116.0
3	25.5	24.5	90.5	90.6	115.8	115.9	53.0	52.9	51.4	51.5	128.0	128.0
4	16.5	16.1	64.0	63.1	89.8	89.8	36.0	36.1	41.1	40.8	116.0	116.0
5	35.0	36.8	75.5	74.8	82.8	82.2	49.4	50.1	55.4	54.8	122.0	122.2
6	29.0	29.9	67.5	69.1	78.6	78.5	45.0	44.9	48.6	48.8	117.0	117.0
7	43.0	43.7	76.5	77.1	77.6	78.2	53.0	52.9	56.5	57.7	120.0	120.1
8	40.5	39.9	75.0	74.8	77.4	77.6	51.5	51.1	55.0	55.6	118.0	117.7
9	49.5	48.0	80.0	80.6	78.3	78.7	56.7	55.4	60.5	59.8	120.0	119.2
10	—	—	79.5	78.9	78.6	78.5	55.0	55.4	61.0	60.4	118.0	118.2
11	—	—	84.5	83.8	80.6	80.0	57.3	57.4	—	—	118.0	118.6
n	36		37		38		39		40		41	
1	65.0	65.0	127.0	127.0	190.0	189.9	80.0	80.0	213.5	213.5	—	—
2	62.0	62.1	128.0	128.0	208.0	207.9	70.0	70.0	225.0	225.0	89.0	89.1
3	78.0	77.1	129.0	128.4	203.0	204.9	97.0	97.0	243.5	244.2	119.5	119.5
4	57.0	55.8	121.0	121.0	198.0	199.1	80.0	79.8	234.0	234.0	100.0	99.3
5	70.5	71.7	123.0	123.9	198.0	194.5	90.4	90.4	231.0	229.0	104.8	105.1
6	57.9	58.9	120.0	120.1	195.0	192.5	80.2	80.5	224.5	224.5	94.0	95.1
7	67.5	68.5	121.0	121.5	190.0	188.6	86.2	86.5	219.0	220.3	97.5	97.4
8	60.0	61.5	120.0	119.9	187.0	188.5	80.6	80.4	—	—	91.5	91.5
9	66.5	66.6	121.0	120.1	182.0	185.0	—	—	—	—	93.2	92.8
10	63.6	63.4	—	—	—	—	—	—	—	—	89.5	89.0

Примечание. Для ЖК 29 приведены экспериментальные данные [16], для ЖК 35, 37, 39 и 41 – [14], для остальных – [15].

малых n_e для ряда 18. Таким образом, наличие точек перегиба при низких n_p на монотонных зависимостях $T_c(n_p)$, хорошо описываемых формулами (1) и (2) при больших n_p , является более общей чертой изменения $T_c(n_p)$, учитываемой формулой (2), и показывающей взаимосогласованность значений $T_c(n_p)$ во всей области изменения n_p .

На рис. 1 представлены зависимости $t_i(n_p)$ от $t_j(n_p)$ для пар соединений $i-j$, включающих близкие (8–9, 12–10, 27–21) и разные по структуре молекулы (6–5, 9–22, 16–15, 24–10, 28–13) с существенно разными значениями t_c (3–9, 9–20, 28–19), симметричные ассоциаты (17–26, 18–25) с разной структурой молекулярного остова, пары близких молекул с отсутствием и наличием латерального заместителя (6–7, 10–11, 22–23), нематические и холестерические ЖК (9–20, 28–13, 28–19). Как видно из рисунка, несмотря на все эти особенности, линейная связь (6) между $t_i(n_p)$ и $t_j(n_p)$ хорошо

выполняется в пределах всего интервала изменения n_p .

СОЕДИНЕНИЯ С НЕМОНОТОННЫМ ИЗМЕНЕНИЕМ $T_c(n_p)$

Для проверки зависимостей (2), (11) были выбраны приведенные ниже 14 соединений [14–16], для которых зависимости $T_c(n_p)$ имеют один экстремум:

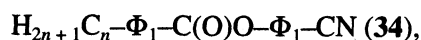
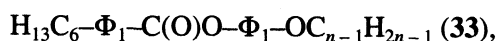
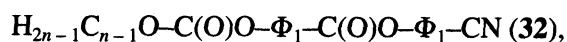
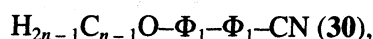
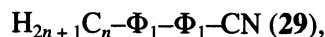
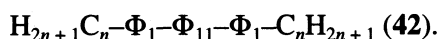
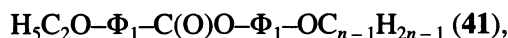
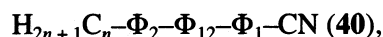
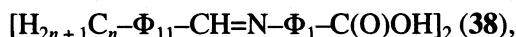
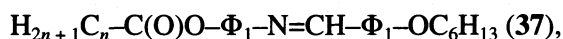
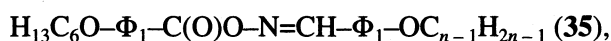


Таблица 4. Параметры интерполяционной формулы (2) для четных (*e*) и нечетных (*o*) гомологов указанных соединений

<i>N</i>	$T_l^{(e)}$	$T_l^{(o)}$	c_e	c_o	d_e	d_o
29	354.9	338.6	-405.56	-173.67	572.60	153.33
30	374.9	379.3	-276.86	-320.34	489.18	821.43
32	366.8	368.8	-241.52	-258.20	905.31	957.25
33	349.8	343.4	-246.61	-174.02	338.60	365.61
34	359.7	342.5	-312.03	-101.82	517.02	144.61
35	393.7	389.6	-26.72	20.15	35.36	43.88
36	346.4	331.8	-117.21	79.77	190.41	-73.37
37	393.8	387.4	-11.96	57.73	53.52	-44.90
38	446.9	443.2	134.91	145.61	-133.02	-126.11
39	351.2	347.4	30.55	99.87	-93.20	-94.04
40	460.0	466.0	301.52	220.91	-450.02	-200.31
41	348.3	347.6	165.73	180.31	-275.77	-135.66



Ароматический остов этих молекул включает два (29–37, 39, 41), три (40, 42) и пять циклических фрагментов (38) с учетом образования ассоциатов молекулами 38. Здесь присутствуют симметричные молекулы с двумя концевыми цепями (35, 37, 38, 42) и несимметричные молекулы с одной цепью, в том числе сильно полярные молекулы (29–32, 34, 36, 40), способные к образованию димеров с антипараллельными перекрытыми остовами. Форма молекулярного остова для большин-

ства соединений близка к стержнеобразной, а для соединения 42 – к изогнутой бананообразной [3]. В остов рассматриваемых молекул наряду с фенильными кольцами входят циклогексанный и другие циклические фрагменты с гетероатомами (38, 40, 42), а также различные простые и сложные мостиковые группы, передающие и разрывающие π -сопряжение молекулярных фрагментов.

Результаты аппроксимации зависимостей $T_c(n_p)$ для выбранных объектов формулой (2) приведены в табл. 3, 4. Распределение наблюдаемых и недостижимых экстремумов на зависимостях $T_c(n_p)$ указано в табл. 5. Как видно из табл. 3, формула (2) с высокой точностью описывает зависимости $T_c(n_p)$ для всех соединений, несмотря на различное сочетание максимумов и минимумов функций $T_c(n_p)$ для четных и нечетных гомологов этих соединений. Причем значения $T_l^{(e)}$ и $T_l^{(o)}$ для каждого объекта хорошо согласуются между собой, что свидетельствует о взаимосогласованном изменении $T_c(n_p)$ для всех значений n_p каждого ряда. Исключения составляют соединения 29 с большим разбросом экспериментальных значений $T_c(n_p)$ [15, 16], 34 с пересечением кривых $T_c(n_e)$ и $T_c(n_o)$, а также 36 с существенно разным типом зависимостей $T_c(n_p)$. Отметим, что среди представленных объектов значения $T_l^{(p)}$ занимают широкий интервал от 60 (29, 36) до 150 (42), 170 (38) и 190°C (40), подтверждая отсутствие “магического” значения T_l .

С другой стороны, переход от молекулы 29 к 34 (36) путем введения мостика COO ($\text{C}\equiv\text{C}$), разрывающего (передающего) сопряжение между

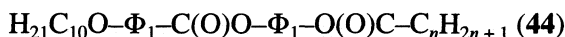
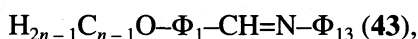
Таблица 5. Наличие наблюдаемых (+) и недостижимых ([+]) экстремумов на зависимостях $T_c(n_p)$ для четных (n_e) и нечетных (n_o) гомологов указанных соединений

<i>N</i>	29–33	34	35	36	37	38, 39	40	41	42
$n_e(\text{min})$	+	+	+	+	[+]				
$n_e(\text{max})$						[+]	+	+	
$n_o(\text{min})$	+	[+]							
$n_o(\text{max})$				+	+	+	+	[+]	[+]

фенильными кольцами, слабо влияет на $T_l^{(p)}$, как и перенесение мостика СОО из центра остова молекулы **35** на периферию остова молекулы **37**, или различие между мостиками $\text{CH}=\text{N}$ и СОО в молекулах **39** и **41**. Как видно из табл. 5, эти трансформации молекул сопровождаются изменениями характера зависимостей $T_c(n_p)$. Замена алкильной цепи на алкоксильную при переходе от **29** к **30**, как и увеличение числа циклических фрагментов в остова при последовательном переходе от **42** к **38** и **40**, сопровождаются повышением $T_l^{(p)}$. Замена заместителя CH_3 на H в молекуле **31** устраняет минимумы на зависимостях $T_c(n_p)$, приводит к возрастанию значений $T_c(n_p)$, монотонному снижению функции $T_c(n_p)$ с ростом n_p и повышению значений $T_l^{(p)}$ на 25 К, что согласуется с аналогичным изменением $T_l^{(p)}$ для рассмотренных выше соединений с монотонными зависимостями $T_c(n_p)$.

На рис. 2 представлены зависимости (11) для указанных троек $i-j-k$ соединений с одинаковыми (**33–30–31**) и разными типами немонотонных зависимостей $T_c(n_p)$, относящимися к разным столбцам табл. 5. Как видно из рисунка, с учетом разброса экспериментальных значений $T_c(n_p)$, для всех приведенных троек $i-j-k$ линейная связь (11) хорошо выполняется, в том числе для объектов **29–38–36**, **38–29–37**, **37–42–39** с существенно разными значениями $T_c(n_p)$ и $T_l^{(p)}$, а также для соединений **33–34–36** с несовпадающими значениями $T_l^{(e)}$ и $T_l^{(o)}$.

Увеличение числа учитываемых членов разложения (2) позволяет точно аппроксимировать зависимости $T_c(n_p)$ с несколькими чередующимися экстремумами. Для иллюстрации этого были выбраны два классических соединения [2, 4]:



с наиболее сложными типами изменения $T_c(n_p)$. Результаты аппроксимации зависимостей $T_c(n_p)$ формулой

$$t_c(n_p) = t_l^{(p)} + \frac{c_p}{n_p} + \frac{d_p}{n_p^2} + \frac{f_p}{n_p^3} + \frac{g_p}{n_p^4} \quad (12)$$

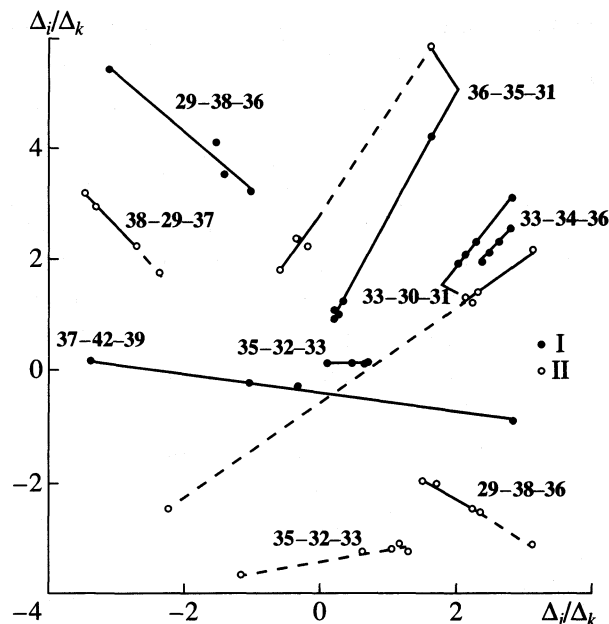


Рис. 2. Связь (11) между зависимостями $\Delta_i(n_p)/\Delta_k(n_p)$ и $\Delta_j(n_p)/\Delta_k(n_p)$ для четных (I) и нечетных (II) гомологов в указанных цифрами $i-j-k$ тройках соединений. Для нечетных гомологов соединений **36–35–31** (**35–32–33**) на рисунке графики смещены на 3 единицы вверх (вниз). Сплошные и штриховые прямые – линейные интерполяции для четных и нечетных гомологов.

представлены в табл. 6, 7. Для соединения **43** (**44**) по мере удлинения цепи убывающая (возрастающая) функция $t_c(n_e)$ последовательно проходит через локальные минимум и максимум (максимум и минимум), тогда как монотонно убывающая (осциллирующая) функция $t_c(n_o)$ имеет две точки перегиба (последовательно проходит через локальные максимум, минимум и максимум). Как видно из табл. 7, для обоих объектов зависимости $t_c(n_p)$ с высокой точностью описываются функцией (12), показывая ее универсальный характер.

В качестве обобщения формулы (9) отметим, что для совокупности соединений $i \{1, 2, \dots\}$, у которых зависимости $t_i(n_p)$ описываются функцией (12) с m отличными от нуля коэффициентами при степенях $1/n_p$, выполняется связь

$$\sum_{i=1}^{m+1} \Delta_i(n_p) \alpha_i = 0 \quad (13)$$

Таблица 6. Параметры формулы (12) для четных (e) и нечетных (o) гомологов **43**, **44**

N	$t_l^{(e)}$	$t_l^{(o)}$	c_e	c_o	d_e	d_o	f_e	f_o	g_e	g_o
43	124.9	106.8	254.98	562.92	-1351.58	-2675.70	1812.30	4262.02	–	–
44	126.7	86.9	-436.05	203.62	1698.07	-1509.21	-1912.02	3813.28	–	-2505.06

Таблица 7. Экспериментальные значения $t_c(n)$, °C, для ЖК 43, 44 и рассчитанные по формуле (12) с параметрами из табл. 6

n	43		44	
	t_c [2, 14]	t_c (12)	t_c [4, 19]	t_c (12)
1	—	—	89.50	89.50
2	141.0	141.0	94.15	94.15
3	155.0	155.0	97.35	97.35
4	132.5	132.5	93.90	93.90
5	146.5	146.5	93.80	93.71
6	138.0	138.2	92.30	92.30
7	145.0	145.1	94.85	95.23
8	139.5	139.2	94.95	94.95
9	142.0	142.2	96.40	95.71
10	138.5	138.7	—	—
11	139.5	139.1	95.05	95.60
13	136.0	136.2	95.40	95.25

с постоянными значениями α_i . Линейные зависимости $t_i(t_j)$, представленные на рис. 1 для соединений с монотонным изменением $t_{i,j}(n_p)$, являются частным случаем связи (13) при $m = 1$.

Таким образом, все многообразие известных зависимостей $T_c(n_p)$ для каламитных нематических (холестерических) ЖК описывается функцией (12) с небольшим числом слагаемых. Естественно ожидать того же для мезогенных молекул с алкильной цепью в качестве латерального заместителя или в качестве мостикового фрагмента, связывающего два концевых ароматических мезогенных фрагмента [3], а также для дискоидных нематиков. Формула (12) решает задачу прогнозирования значений T_c для отдельных членов нового гомологического ряда при наличии данных по $T_c(n_p)$ для нескольких синтезированных гомологов данного ряда.

Использование (12) дает параметры $T_l^{(p)}$ для известных гомологических рядов, позволяя исследовать зависимость $T_l^{(p)}$ от структурных и физико-химических свойств мезогенных молекул. Приведенные выше значения $T_l^{(p)}$ для трех десятков ЖК свидетельствуют об отсутствии “магического” значения T_l [3, 4], разделяющего возрастающие и убывающие зависимости $T_c(n_p)$. Установленное здесь влияние геометрического и стерического эффектов латеральных заместителей на $T_l^{(p)}$ объясняет снижение константы взаимодействия $\lambda(n) \sim dT_c(n)/dQ_l$ между параметрами ориентационного и конформационного порядка молекул с ростом n [17] и показывает, почему управление

значениями $T_c(n)$ за счет стерического эффекта заместителей [2, 17, 18] более эффективно для мезогенных молекул с короткой концевой цепью.

Описание зависимостей $T_c(n_p)$ с высокой точностью формулой (12) свидетельствует о взаимогласованном изменении $T_c(n_p)$ при малых и больших значениях n_p независимо от типа функций $T_c(n_p)$. Связь (13), установленная и подтвержденная здесь для большого числа ЖК с монотонным и немонотонным поведением $T_c(n_p)$, показывает наличие простых закономерностей в многообразии зависимостей $T_c(n_p)$ и отражает новую универсальную черту фазового перехода нематик–изотропная жидкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kast W. // *Angew. Chem.* 1955. В. 67. № 19/20. S. 592–601.
2. Gray G.W. // *Advances in Liquid Crystals* / Ed. by G.H. Brown, N.Y.–L.: Acad. Press, 1976. V. 2. P. 1–72.
3. Demus D. // *Handbook of Liquid Crystals* / Ed. by D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray et al. Weinheim: Wiley–VCH Publ., 1998. V. 1. Ch. VI. P. 133–187.
4. Neubert M.E. // *Liquid Crystals* / Ed. by S. Kumar. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2000. Ch. 10. P. 393–476.
5. Kaplan J.I. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. № 7. P. 3015.
6. Stenschke H. // *Sol. State Commun.* 1972. V. 10. № 10. P. 653.
7. Герасимов А.А. // *Хим. физика.* 1986. Т. 5. № 10. С. 1351.
8. Kimura H. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1974. V. 36. № 5. P. 1280.
9. De Jeu W.H., Van der Veen J. // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1977. V. 40. № 1. P. 1.
10. Marcelja S. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. № 9. P. 3599.
11. Luckhurst J.R. // *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals* / Ed. by J.W. Emsley. Dordrecht: Riedel Publ. Comp. 1985. Ch. 3. P. 53–83.
12. Аверьянов Е.М. // *Журн. физ. химии* 1985. Т. 59. № 9. С. 2145.
13. Аверьянов Е.М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999. 552 с.
14. Demus D., Demus H., Zashke H. *Flüssige Kristalle in Tabellen.* Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974. V. 1. 360 S.
15. Demus D., Zashke H. *Flüssige Kristalle in Tabellen.* Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984. V. 2. 468 S.
16. Collings P.J., Hird M. *Introduction to Liquid Crystals. Chemistry and Physics.* L.: Taylor and Francis Ltd., 1997, 298 p.
17. Aver'yanov E.M. // *Liq. Cryst.* 1987. V. 2, № 4. P. 491.
18. Aver'yanov E.M. // *Mol. Mats.* 2001. V. 14. № 1. P. 79.
19. Neubert M.E., Wildman P.J., Zawaski M.J. et al. // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1987. V. 145. P. 111.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7 : 541.128

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

© 2003 г. М. С. Сафонов, Б. Н. Окунев, П. А. Жатиков

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

Поступила в редакцию 12.11.2002 г.

Рассмотрен идеальный замкнутый цикл кислородного окисления метана с циркуляцией потока углекислого газа, включающий адиабатно-изотермическую стадию беспламенного каталитического окисления метана в сочетании с работой расширения газа, полную рекуперацию теплоты и изотермическое сжатие газа. Показано, что данный цикл определяет предельную термодинамическую эффективность химического окисления топлива при заданной высшей температуре цикла. Выведены уравнения адиабат-изотерм процессов углекислотной конверсии метана и кислородного окисления продуктов конверсии, проанализированы вопросы включения адиабатно-изотермических стадий ступенчатой конверсии в цикл окисления метана. Обсуждены проблемы реализации предельных циклов.

Ключевым вопросом развития энергетики на ближайшие десятилетия остается повышение эффективности использования химической энергии органического топлива. Для прямого, электрохимического преобразования энергии топлива в электрическую предельная величина работы химической реакции определяется изменением функции Гиббса. Эта величина теоретически достижима в обратимых электрохимических элементах при наложении компенсирующей внешней электродвижущей силы. Сложнее вопрос о предельной эффективности для основного типа энергоустановок с турбомашинами, осуществляющих последовательное преобразование химической энергии топлива в тепловую, механическую и затем электрическую форму энергии. Потери потенциальной работоспособности (эксергии) топлива обусловлены здесь как необратимым характером химического превращения топлива и передачи теплоты, так и процессами трения.

Согласно соотношению Де Донде [1], производство энтропии в ходе химической реакции и, следовательно, потери химической эксергии определяются величиной A/T (A – химическое сродство реакции). В работе [2] показано, что генерацию энтропии в процессе окисления метана можно существенно снизить, используя следующие способы воздействия на величину A/T в данном процессе.

1. Каталитический процесс окисления топлива осуществляется в сопряжении с механическим расширением реакционной смеси по адиабатно-изотермической траектории, отвечающей максимально доступной (технически) температуре. Предполагается, что катализаторные вставки или покрытия рабочих поверхностей турбомашины могут обес-

печить достаточно высокую скорость беспламенного окисления топлива в потоке инертного рабочего газа, так что тепловой эффект реакции окисления будет компенсировать снижение энтальпии газа при его адиабатическом расширении.

2. Процесс окисления ведется в избытке продуктов окисления топлива (H_2O и CO_2), что достигается путем их рецикла и использования стехиометрического количества чистого кислорода вместо воздуха в качестве окислителя.

3. В цикл включается промежуточная каталитическая паровая или углекислотная конверсия топлива под действием избытка конвертирующих агентов.

Отметим, что беспламенное каталитическое сжигание топлива привлекает в последние годы значительное внимание исследователей в связи с проблемой снижения выбросов NO_x газотурбинными установками [3, 4]. При этом имеется в виду применение катализаторов на стадии разогрева рабочего газа в камере сгорания (т. е. на стадии изобары газотурбинного цикла).

Значимый термодинамический эффект дает выполнение первого и третьего из указанных условий, причем углекислотная конверсия предпочтительнее, поскольку потери эксергии при окислении CO несколько ниже, чем при окислении H_2 [5]. Использование кислорода и рецикл продуктов окисления (второе условие) имеют, кроме того, значительные экологические преимущества, так как исключают образование оксидов азота и позволяют получать на выходе установки сконцентрированный CO_2 и водный конденсат.

В данной работе рассмотрены идеальные термодинамические циклы, в максимальной степени отвечающие выполнению сформулированных вы-

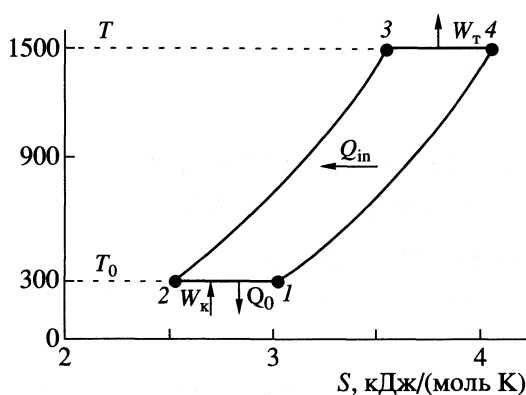
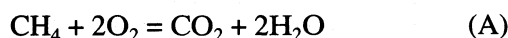


Рис. 1. Предельный цикл кислородного окисления метана.

ше условий окисления топлива и поэтому обеспечивающие минимальное производство энтропии за счет химической неравновесности. Идеальность этих циклов связана с тем, что не учитывается (или учитывается частично) генерация энтропии, обусловленная процессами трения. В итоге мы находим верхнюю границу термодинамической эффективности энергоустановок с химическим окислением топлива. Это тем более имеет смысл, что со времен работы Денбига по термодинамическому анализу процессов химической технологии [6] потери работоспособности, обусловленные необратимостью химических превращений, принято считать наиболее трудно устранимыми.

ИДЕАЛЬНЫЙ ЦИКЛ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Рассмотрим идеальный цикл, в котором в полной мере выполняются первые два из названных выше условий снижения генерации энтропии при окислении метана. T - S -Диаграмма цикла изображена на рис. 1. Рабочим веществом цикла служит углекислый газ. На стадии 1–2 производится изотермическое сжатие β молей CO_2 при температуре окружающей среды T_0 ; в точке 2 в систему вводится 1 моль CH_4 ; стадия 2–3 – изобарическое нагревание как потока смеси CO_2 и CH_4 , так и потока кислорода, подаваемого в количестве 2 молей; в точке 3 происходит смешение этих потоков; стадия 3–4 – каталитическое адиабатно-изотермическое окисление метана при максимальной температуре цикла T , протекающее по реакции



вплоть до полного завершения процесса окисления (ввод O_2 может быть распределенным вдоль траектории этого процесса); стадия 4–1 – изобарическое охлаждение смеси CO_2 и H_2O ; в точке 1 завершается конденсация паров воды, и из систе-

мы выводятся 2 моля конденсата и 1 моль CO_2 . Предполагается, что количество циркулирующего CO_2 значительно превышает количество топлива и окислителя, $\beta \gg 1$.

Сформулируем основные допущения, принимаемые при оценке характеристик идеального цикла. 1) В исследуемом интервале температур и давлений рабочее вещество проявляет свойства идеального газа. 2) В системе осуществляется полная рекуперация теплоты (внутрисистемный перенос теплоты Q_{in} на рис. 1), в результате чего нагрев газов на стадии 2–3 происходит за счет охлаждения газа на стадии 4–1. Согласно термодинамической теории противоточного теплообмена (см., например, [7]), полная рекуперация достигается при условии достаточно большой площади контакта в теплообменном устройстве и эквивалентности теплоемкостей нагреваемого и греющего потоков (последнее выполняется для идеального рабочего газа и $\beta \gg 1$). 3) Диссипация механической энергии в результате процессов трения отсутствует; в частности, пренебрежимо малы перепады давления в каждом из газовых потоков в рекуперативном теплообменнике.

При сделанных предположениях степень повышения давления на участке 1–2 соответствует степени его снижения на стадии 3–4: $p_2/p_1 = p_3/p_4$. Работа сжатия газа равна

$$W_{\text{к}} = \beta RT_0 \ln(p_2/p_1), \quad (1)$$

причем эта работа сопровождается передачей эквивалентного количества теплоты окружающей среде, $W_{\text{к}} = Q_0$. Эксергетическая ценность отдаваемой теплоты нулевая.

На стадии адиабатно-изотермического окисления топлива работа турбомшины равна энтальпии реакции (A),

$$W_{\text{т}} = -\Delta_r H. \quad (2)$$

Степень расширения газа, согласно выведенному в [8] уравнению адиабаты-изотермы отдельной реакции, определяется как

$$\ln \frac{p_3}{p_4} = \frac{(-\Delta_r H)}{\beta RT}. \quad (3)$$

Группируя уравнения (1)–(3), найдем суммарную работу цикла

$$W = W_{\text{т}} - W_{\text{к}} = (-\Delta_r H)(1 - T_0/T). \quad (4)$$

Отсюда термический к.п.д. цикла равен

$$\eta = \frac{W}{(-\Delta_r H)} = 1 - \frac{T_0}{T}, \quad (5)$$

т.е. построенный цикл эквивалентен циклу Карно. Принципиальным отличием данного цикла от цикла Карно является то, что он остается циклом внутреннего сгорания топлива, т.е. теплота вво-

дится в цикл за счет неравновесного химического процесса окисления топлива. Поэтому в качестве более объективного показателя эффективности цикла найдем его эксергетический к.п.д., который, конечно, не будет равен единице как в цикле Карно.

Располагаемая эксергия (разность эксергий поступающих в систему и отводимых из системы веществ) равна

$$\Delta E = -\Delta H_{\text{cr}}^{\circ} - T_0 [S_{\text{CH}_4}^{\circ} + 2S_{\text{O}_2}^{\circ} - 3R \ln p_2 - S_{\text{CO}_2}^{\circ} + R \ln p_1], \quad (6)$$

где $-\Delta H_{\text{cr}}^{\circ}$ – стандартная теплота сгорания метана (до $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$), S_i° ($i = \text{CH}_4, \text{O}_2, \text{CO}_2$) – стандартные энтропии компонентов. Слагаемые правой части (6), содержащие логарифмы давлений, учитывают механическую эксергию газов. Однако вклад этих членов при невысоких давлениях (<30 бар) очень мал, поэтому можно принять $\Delta E = 830\text{--}840$ кДж/моль.

Эксергетический к.п.д. цикла определим как [9]

$$\eta_E = W/\Delta E. \quad (7)$$

При реальной температуре $T = 1500$ К имеем $-\Delta H = 806$ кДж/моль и с учетом (4) и (6) получим $\eta_E = 0.79$. Найденное значение η_E в 1.5 раза превосходит лучшие показатели действующих энергоустановок с комбинированным (парогазовым) циклом. Отметим, что оба к.п.д. идеального цикла не зависят от параметра β , характеризующего степень разбавления топлива инертным газом. Этот параметр определяет удельную работу цикла и необходимую степень повышения давления. Из уравнения (3) найдем, что при $T = 1500$ К невысокие степени сжатия газа в цикле p_2/p_1 от 7 до 5 можно получить соответственно при значении β в интервале от 30 до 40.

Из изложенного ясно, что построенный цикл характеризует предельную термодинамическую эффективность химического окисления топлива при заданной максимальной температуре цикла. Высокая эффективность цикла есть прямое следствие его идеализации. Обсудим степень гипотетичности каждого из сделанных допущений.

Отклонения CO_2 от идеального газа, проявляющиеся в зависимости теплоемкости и энтальпии от давления, в области давлений до 30 бар начинают реально проявляться при температурах ниже 750 К, а для области изменения давления 1–10 бар ниже 550 К. Эти отклонения имеют двоякий эффект [10]. С одной стороны, вследствие повышения теплоемкости CO_2 с ростом давления нарушается тепловая эквивалентность газовых потоков на низкотемпературном участке рекуперативного теплообменника. Для того, чтобы восполнить дефицит теплоты для нагревания газов, в цикл требуется ввести адиабатический компрессор, до-

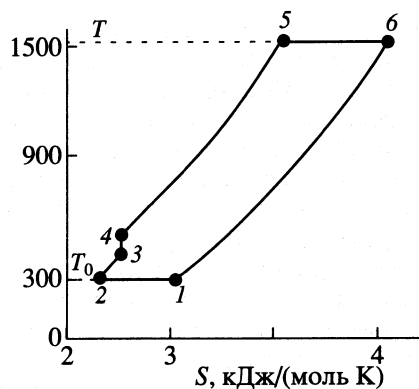


Рис. 2. Цикл окисления метана с включением стадии адиабатического сжатия.

водящий температуру сжимаемого газа до того критического уровня, выше которого теплоемкости нагреваемого и греющего газов практически совпадают (стадия 3–4 на рис. 2). С другой стороны, работа сжатия CO_2 в области $T \sim T_0$ существенно ниже работы сжатия идеального газа. Поэтому дополнительные затраты работы на повышение температуры газа будут скомпенсированы снижением работы изотермического сжатия. Для области давлений до 10 бар соответствующие поправки незначительны (речь идет о разности температур ~ 10 К), и необходимость в дополнительном компрессоре отпадает.

Нетрудно качественно учесть потери на трение при сжатии и расширении газов, вводя к.п.д. турбомашин. Степень снижения давления в реакторе-турбине выразится тогда формулой

$$\ln \frac{p_3}{p_4} = \frac{W_T}{\eta_T R T \beta}, \quad (8)$$

где η_T – адиабатный к.п.д. турбины. Соответственно работа изотермического компрессора будет равна

$$W_K = \frac{\beta R T_0}{\eta_K} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_0}{\eta_K \eta_T} W_T, \quad (9)$$

где η_K – к.п.д. компрессора. В итоге с учетом (2) имеем

$$W = W_T - W_K = (-\Delta_r H) \left(1 - \frac{T_0}{\eta_K \eta_T T} \right). \quad (10)$$

В силу значительной разности между работой турбины и компрессора в рассматриваемом цикле при реально достижимых к.п.д. турбомашин $\sim 0.85\text{--}0.90$ [10, 11] снижение общего к.п.д. системы будет невелико. Например, при $T/T_0 = 5$ величина термического к.п.д. η снизится с 0.80 до 0.74.

Серьезным допущением является предположение о незначительном газодинамическом сопротивлении рекуперативного теплообменного уст-

ройства. В этой связи уместно отметить наблюдаемый непрерывный прогресс в конструировании компактных теплообменников, сочетающих высокую интенсивность теплообмена с низким гидродинамическим сопротивлением. Наиболее просты в конструктивном отношении периодически действующие регенеративные теплообменники с теплоаккумулирующим твердофазным материалом, используемые, например, в двигателе внешнего сгорания Стирлинга [12]. В отличие от более распространенных противоточных теплообменников в теплообменных устройствах с теплоаккумулирующей насадкой необходимо создать только одну систему проточных каналов с развитой поверхностью теплообмена. При этом перспективны контактные системы с двухуровневой структурой транспортных каналов, сопротивление которых при той же удельной площади поверхности контакта может быть на 1–2 порядка ниже, чем в устройствах с обычной однородной структурой каналов [13, 14].

Наконец, остается гипотезой сама осуществимость адиабатно-изотермического режима (или близкого к нему) каталитического окисления топлива, суть которого заключается в синхронизации скоростей химического превращения и механического расширения газовой смеси. Смысл настоящей работы состоит в обосновании необходимости экспериментальных и теоретических исследований в этом направлении.

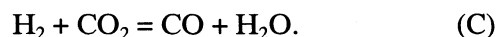
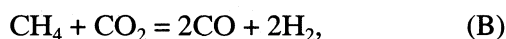
АДИАБАТЫ-ИЗОТЕРМЫ ПРОЦЕССА УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Отталкиваясь от анализа цикла прямого окисления метана, рассмотрим возможность использования третьего из перечисленных выше способов снижения химического сродства реакции окисления топлива. Первый из возникающих вопросов – каким образом включить стадию углекислотной конверсии метана в построенный цикл? Исходя из тех соображений, чтобы не нарушать идеальный температурный баланс потоков при рекуперативном теплообмене, конверсию целесообразно вести, как и окисление, в адиабатно-изотермическом режиме. При этом требуемая для эндотермической реакции энергия будет подводиться за счет адиабатного сжатия реакционной смеси.

Второй вопрос – на каком температурном уровне должна осуществляться конверсия? Анализ показывает, что для того, чтобы в целом приблизить условия проведения процесса к квазиравновесным и тем самым максимально снизить затраты эксергии на этой стадии, процесс целесообразно осуществлять ступенчато: на начальном этапе конверсия должна проводиться при возможно более низкой температуре, а завершение процесса – при

температуре, достаточной для получения высоких степеней конверсии. Прежде чем приступить к обоснованию оптимальной схемы включения каталитической конверсии в термодинамический цикл, дадим вывод уравнений для расчета адиабатно-изотермического режима конверсии.

Будем следить за изменением в циклическом процессе состояния элементарного индивидуального объема рабочей смеси, первоначально содержащего 1 моль CH_4 и β молей CO_2 . Процесс каталитической углекислотной конверсии метана описывается двумя независимыми химическими реакциями



Пусть n_i – текущее количество молей i -го компонента в выделенном объеме, где $i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$. Тогда глубину протекания реакций (B) и (C) можно охарактеризовать двумя переменными $\xi = 1 - n_{\text{CH}_4}$ (суммарная степень конверсии метана до H_2 и H_2O) и $\chi = n_{\text{H}_2\text{O}}$ (степень окисления метана до H_2O).

Известно, что реакция (C) протекает с гораздо более высокой скоростью, чем (B). К тому же ее тепловой эффект существенно ниже теплового эффекта реакции (B). Это дает основание принять, что реакция (C) протекает в квазиравновесном режиме относительно (B). Другими словами, переменная χ является зависимой от ξ и T . Каждой паре текущих значений ξ и T соответствует единственное значение χ , отвечающее равновесному соотношению концентраций компонентов $\text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CO}$ и H_2O , которое определяется константой равновесия реакции (C). Заметим, что в приближении идеальных газов константа равновесия этой реакции не зависит от переменной p .

В сопряженном адиабатно-изотермическом процессе конверсии повышение температуры в результате адиабатного сжатия реакционной смеси

$$d_1 T = \left(RT \sum_i n_i(\xi) / \sum_i n_i(\xi) c_{pi} \right) \frac{dp}{p} \quad (11)$$

компенсируется понижением температуры за счет протекания эндотермических реакций (B) и (C)

$$d_2 T = -[\Delta_r H_B d\xi + \Delta_r H_C d\chi] / \sum_i n_i(\xi) c_{pi}. \quad (12)$$

Здесь $\sum_i n_i(\xi)$ – суммарное число молей компонентов в выделенном элементарном объеме смеси; c_{pi} – молярная теплоемкость i -го компонента; $\sum_i n_i(\xi) c_{pi}$ – суммарная теплоемкость газов в вы-

деленном объеме; $\Delta_r H_B > 0$ и $\Delta_r H_C > 0$ – энтальпии реакций (B) и (C); R – газовая постоянная.

Полагая $d_2 T = -d_1 T$, имеем

$$\frac{dp}{p} = \frac{[\Delta_r H_B + \Delta_r H_C (\partial \chi / \partial \xi)_T] d\xi}{RT \sum_i n_i(\xi)} \quad (13)$$

Из стехиометрии реакций (B) и (C) следует линейная зависимость

$$\sum_i n_i(\xi) = 1 + \beta + 2\xi.$$

Пренебрегая зависимостью теплоемкостей и энтальпий реакций от давления, интегрированием (13) получаем уравнение для расчета требуемой степени сжатия смеси при изменении степени конверсии от $\xi = \xi_i$ до $\xi = \xi_j$:

$$\ln \frac{p(\xi_j)}{p(\xi_i)} = \int_{\xi_i}^{\xi_j} \frac{\Delta_r H_B + (\partial \chi / \partial \xi)_T \Delta_r H_C}{RT(1 + \beta + 2\xi)} d\xi. \quad (14)$$

Работа сжатия газов в адиабатно-изотермическом процессе составит соответственно

$$W_k = \int_{\xi_i}^{\xi_j} [\Delta_r H_B + (\partial \chi / \partial \xi)_T \Delta_r H_C] d\xi. \quad (15)$$

Повышение степени конверсии в ходе адиабатно-изотермического процесса возможно лишь до тех пор, пока переменная ξ не достигнет равновесного значения $\xi = \xi_{eq}(p, T)$. При этом значении ξ адиабата-изотерма пересечет на плоскости переменных (ξ, p) кривую, описывающую равновесия в системе реакций (B), (C) при фиксированной температуре и переменном давлении, что иллюстрируется конкретным примером на рис. 3. Для наглядности на рис. 4 изображен ход изменения в тех же условиях переменной χ вдоль адиабаты-изотермы.

ЦИКЛ ОКИСЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

T – S -диаграмма цикла с двухступенчатой конверсией представлена на рис. 5. Стадия 1–2, как и в предыдущем цикле, есть изотермическое сжатие углекислого газа при температуре окружающей среды; 2 – точка ввода метана; участки 2–3, 4–5 и 6–7 соответствуют нагреванию потока конвертируемой смеси, а также кислорода за счет утилизации теплоты горячего газа; 3–4 и 5–6 есть участки адиабатно-изотермической каталитической конверсии метана; 7 – точка смешения кислорода с конвертированной смесью; 7–8 – траектория адиабатно-изотермического окисления горючих компонентов; 8–1 – охлаждение газа, покидающего реактор-турбину; 1 – точка конденсации водяного

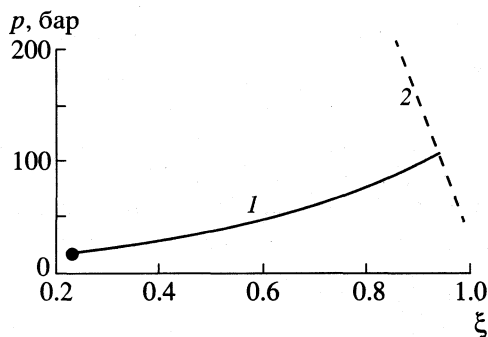


Рис. 3. Адиабата-изотерма процесса углекислотной конверсии метана для $T = 1100$ К, $\beta = 11$ и начальных условий $\xi = 0.22$, $p = 16.9$ бар (1) и кривая равновесия в системе реакций (B), (C) для той же температуры (2).

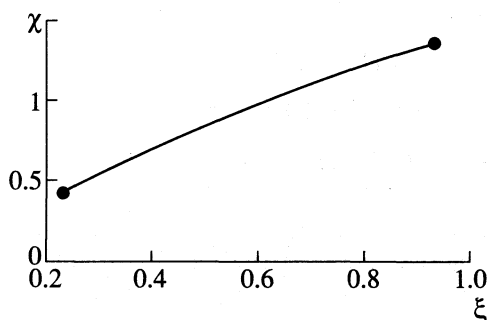


Рис. 4. Ход изменения переменной χ вдоль адиабаты-изотермы, изображенной на рис. 3.

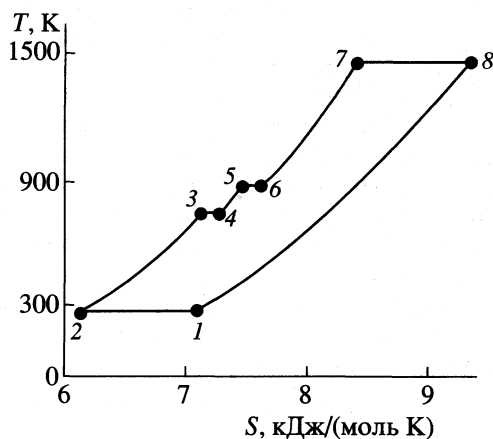


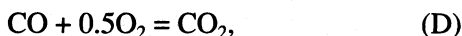
Рис. 5. Цикл кислородного окисления продуктов углекислотной конверсии метана.

пара и вывода конденсата и CO_2 . Как и при построении цикла прямого окисления метана, предполагается практически полная рекуперация теплоты в системе и не учитывается диссипация механической энергии.

Состав индивидуального объема смеси на входе в реактор-турбину характеризуется значениями

переменных: $n_{\text{CH}_4} = 1 - \xi$, $n_{\text{CO}_2} = \beta - \xi$, $n_{\text{CO}} = 2\xi + \chi$, $n_{\text{H}_2} = 2\xi - \chi$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = \chi$. Помимо конвертированной смеси, в реактор-турбину вводится стехиометрическое количество кислорода, необходимое для полного окисления смеси газов. Нетрудно показать, что это количество не зависит от степени конверсии и равно $n_{\text{O}_2} = 2$. Поэтому начальное значение суммы молей $\sum_i n_i$ равно $3 + \beta + 2\xi$.

В системе параллельно протекают реакции окисления, описываемые уравнением (A), а также



При полном окислении горючих газов суммарный тепловой эффект реакции составит

$$\Delta_r H = \Delta_r H_A(1 - \xi) + \Delta_r H_D(2\xi + \chi) + \Delta_r H_E(2\xi - \chi), \quad (16)$$

где $\Delta_r H_A$, $\Delta_r H_D$ и $\Delta_r H_E$ — соответственно энтальпии реакций (A), (D) и (E).

В качестве химической переменной в данном случае удобно выбрать степень расходования кислорода $\varphi = 1 - 0.5n_{\text{O}_2}$, $0 \leq \varphi \leq 1$. Строго говоря, при построении адиабаты-изотермы суммарного окислительного процесса необходимо учитывать различную скорость протекания реакций (A), (D), (E) и вследствие этого изменения дифференциальной энтальпии процесса вдоль его траектории. Однако поскольку нас более всего интересуют варианты схемы, в которых достигаются высокие степени конверсии метана ($\xi \rightarrow 1$) и в продуктах конверсии преобладает монооксид углерода ($\chi \rightarrow 2$), то для получения качественных результатов указанными кинетическими эффектами можно пренебречь и в термодинамическом анализе принять простую модель равномерного распределения освобождаемой теплоты окислительного процесса вдоль его траектории. Другими словами, дифференциальная энтальпия процесса принимается постоянной при изменении φ .

Аналогичным образом, учитывая незначительное изменение $\sum_i n_i(\varphi)$ вдоль траектории процесса от начального значения $\sum_i n_i(\varphi = 0) = 3 + \beta + 2\xi$ до конечного $\sum_i n_i(\varphi = 1) = 3 + \beta$, примем линейную зависимость $\sum_i n_i(\varphi) = 3 + \beta + 2\xi - 2\xi\varphi$. В указанных предположениях дифференциальное уравнение адиабаты-изотермы окисления продуктов конверсии принимает вид

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_r H}{RT(3 + \beta + 2\xi - 2\xi\varphi)} d\varphi, \quad (17)$$

где $\Delta_r H < 0$ дается выражением (16). Это уравнение легко интегрируется.

Компьютерное моделирование цикла проводили на основе уравнений (1), (2), (14)–(17). Термический и эксергетический к.п.д. цикла рассчитывали, как и выше, согласно определениям (5)–(7). При этом суммарная работа цикла равна $W = W_{78} - W_{12} - W_{34} - W_{56}$, где численные индексы указывают стадию цикла в соответствии с рис. 5.

Варьируемыми параметрами при моделировании цикла были β , число конвертеров (1 или 2), температурные уровни осуществления конверсии, а также минимальное давление в цикле p_1 . Температура первого конвертера выбиралась не ниже 773 К из соображений резкого уменьшения активности промышленных катализаторов конверсии при дальнейшем снижении температуры. Степень повышения давления в цикле однозначно определяется заданием β , p_1 и температур изотермических стадий. Расчеты выполнены в области невысоких степеней сжатия газа, поскольку снижение давления в системе благоприятствует как более полному протеканию конверсии метана, так и некоторому снижению потерь эксергии при окислении CO и H_2 [5].

Основные результаты расчетов для фиксированной высшей температуры цикла 1500 К представлены в таблице. Там же указаны рассчитанные потери эксергии D_n на каждой из реакционных стадий цикла (n — индекс стадии). Приведенные в таблице значения W_n , W , ΔE и D_n относятся к 1 моль окисляемого метана. Можно заметить, что сумма потерь эксергии по реакционным стадиям несколько ниже разности $\Delta E - W$. Это расхождение ~ 30 – 40 кДж приходится на эксергию смешения газов в точках 2 и 7 (15 кДж) и частичные потери термической эксергии греющего потока из-за неполной эквивалентности теплоемкостей нагреваемых и греющего потоков. Неполная эквивалентность теплоемкостей в приближении идеальных газов обусловлена стехиометрическим изменением химического состава циркулирующего потока.

Полученные данные показывают, что двухступенчатая углекислотная конверсия метана при $\beta = 30$ – 40 позволяет повысить эксергетический к.п.д. предельного цикла до значений 0.83–0.84. По-видимому, основное преимущество схемы с промежуточной конверсией метана может заключаться не столько в повышении к.п.д. цикла, сколько в получении гораздо более легко окисляемого, чем метан, топлива. Задача синхронизации скоростей каталитического окисления CO и H_2 и расширения рабочего газа в турбома-

Расчетные данные для цикла с промежуточной конверсией метана с одним (схема 1) и двумя (схема 2) конвертерами (индексы в таблице соответствуют точкам и стадиям цикла на рис. 5)

Параметр	Схема 1				Схема 2		
β	30	30	40	40	30	30	40
T_3, K	773	1100	773	1100	773	773	773
T_5, K					1100	1000	1100
$p_2 = p_3$, бар	10	10	10	10	10	10	10
p_5 , бар					19.7	19.7	18.85
p_7 , бар	19.7	27.8	18.85	21.9	36.1	38.0	27.1
$p_8 = p_1$, бар	2.08	2.09	3.17	2.96	2.60	2.77	3.55
p_7/p_8	9.45	13.3	5.94	7.40	13.85	13.74	7.65
ξ_4	0.431	0.936	0.532	0.936	0.431	0.431	0.532
ξ_6					0.9998	0.9962	0.9999
χ_4	0.677	1.661	0.848	1.71	0.677	0.677	0.848
χ_6					1.76	1.671	1.816
W_{12} , кДж	116.6	116.6	113.7	120.6	100.0	95.5	102.7
W_{34} , кДж	136.7	299	169.2	300	136.7	136.7	169.2
W_{56} , кДж					184.1	181.3	154.1
W_{78} , кДж	936	1095	967	1096	1114	1111	1116
W , кДж	683	677	684	675	693	697	690
ΔE , кДж	834	834	833	833	833	833	833
D_{34} , кДж	7.0	37.1	8.8	40.9	7.0	7.0	8.8
D_{56} , кДж					15.9	10.9	14.9
D_{78} , кДж	113.9	85.6	105.6	81.9	84.0	84.6	79.8
η	0.848	0.844	0.849	0.838	0.860	0.866	0.856
η_E	0.819	0.814	0.822	0.810	0.831	0.837	0.829

шине видится более простой, чем для исходного метана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. Пер. с англ. М.: Мир, 2002.
2. Сафонов М.С., Грановский М.С., Пожарский С.Б. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 850.
3. Vortmeyer N., Valk M., Kappler G. // Trans. ASME. J. Eng. Gas Turb. Power. 1996. V. 188. P. 61.
4. Cutrone M.B., Beebe K.W., Dalla Betta R.A. et al. // Catal. Today. 1999. V. 47. P. 391.
5. Сафонов М.С., Пожарский С.Б. // Российск. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1993. Т. 37. № 4. С. 56.
6. Denbigh K.G. // Chem. Eng. Sci. 1956. V. 6. № 1. P. 1.
7. Бродянский В.М., Фратшер В., Михалек К. Эксергетический метод и его приложения. М.: Энергоатомиздат, 1988.
8. Сафонов М.С., Пожарский С.Б. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 607.
9. Сафонов М.С. Избранные главы химической технологии. Критерии термодинамического совершенства технологических систем. М.: Химфак МГУ, 1998.
10. Елисеев Ю.С., Манушин Э.А., Михальцев В.Е. и др. Теория и проектирование газотурбинных и комбинированных установок. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2000.
11. Zheng D., Uchiyama Y., Ishida M. // Energy. 1986. V. 11. № 6. P. 631.
12. Девинс Д. Энергия. Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1985.
13. Сафонов М.С., Воскресенский Н.М., Бельнов В.К. // Теор. основы хим. технологии. 1991. Т. 25. № 4. С. 554.
14. Сафонов М.С., Воскресенский Н.М., Пожарский С.Б., Бельнов В.К. // Там же. 1997. Т. 31. № 5. С. 534.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.14

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОРАЗРЯДА
В ОЗОНАТОРЕ ТЕПЛОПРОВОДНЫМ СТЕРЖНЕМ**

© 2003 г. В. В. Лунин, М. П. Попович

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

Поступила в редакцию 5.12.2002 г.

Предложена новая модель охлаждения барьерного разряда. Отдельные микроразряды представлены теплопроводящими стержнями с постоянной температурой на концах, равной температуре электродов. Выведены формулы и произведен расчет температуры в зависимости от координаты стержня (микроразряда), времени его остывания и частоты тепловых импульсов, возникающих при образовании микроразрядов. Обнаружен нестационарный интервал времени, при котором температура от импульса к импульсу увеличивается, стремясь к стационарно-колебательному состоянию. Рассчитано распределение температуры по разрядному промежутку, а также температуры усредненной по времени и координате в зависимости от частоты тепловых импульсов. Барьерный разряд отождествлен с совокупностью рассмотренных выше микроразрядов. Показано, что существует некоторое критическое число импульсов (критическая мощность), в пределах которой средняя температура в озонаторе не меняется так, что образование озона ниже критической мощности происходит в изотермических условиях.

Разряд, возникающий в зазоре между двумя диэлектриками или между диэлектриком и проводником, называют барьерным разрядом. Он характеризуется относительно высоким давлением (~1 атм) и низкими температурами. Это делает его перспективным, например, при создании высокопроточных лазеров, хотя наиболее часто он применяется для получения озона из кислорода или воздуха. Разряд состоит из дискретных микроразрядов или искр, случайным образом возникающих между электродами. Структура барьерного разряда и основные параметры микроразрядов приведены в [1] и монографии [2]. Электрически микроразряд существует всего $(1-5) \times 10^{-8}$ с, но за ним остается “след” (канал), в котором существуют атомы кислорода, и температура в котором повышена по сравнению с температурой окружающего пространства. В канале протекают химические реакции образования озона, которые заканчиваются когда полностью израсходуются атомы кислорода; их характерное время $(1-10) \times 10^{-5}$ с. Далее наблюдается диффузия озона из канала и его охлаждение $(1-10) \times 10^{-3}$ с. Такая модель предложена и последовательно рассчитана в [3–5].

При значительных мощностях возможен альтернативный вариант [6, 7]: каналы расположены столь плотно, что диффузия не играет существенной роли, поскольку концентрация в канале незначительно отличается от концентрации в окружающем объеме.

В любом случае, как образование озона, так и нагрев газа происходят за счет локального пробоя скачками, а затем сглаживаются и усредняются по всей разрядной зоне. Одновременно уси-

ливаются обратные процессы: разложение озона и охлаждение канала, так что система через определенное время достигает стационарного состояния. Уровень концентрации и температуры, при прочих равных условиях зависит от мощности разряда. Однако, если “тонкая структура” в макрокинетики образования озона учтена в указанных выше работах достаточно подробно, то при расчете температуры она, насколько нам известно, никем не рассматривалась. Вероятно, это объясняется тем, что наряду с охлаждением торцов канала холодными электродами имеет место вынос тепла через боковую поверхность. Учесть одновременно оба эти процесса в озонаторе, где существуют множество искр, очень сложно. Кроме того, скачок температуры после пробоя определяется неточно и неоднозначно; тем самым неизвестна и средняя температура в канале микроразряда.

В ранних работах спектральным методом измерялась так называемая вращательная температура, которая отождествляется с температурой газа. Обзор по этому вопросу можно найти в [6]. Температура, в зависимости от условий эксперимента, составляет от 500 до 1000 К. Однако оценки показывают, что при такой температуре концентрация озона значительно ниже полученной в реальных озонаторах. С другой стороны, расчет, выполненный в работе [3] по специальной программе, учитывающей зависимость плотности возбужденных уровней от напряженности электрического поля, показывает, что сразу после импульса температура остается постоянной. Затем она быстро растет и ко времени $\sim 10^{-6}$ с достигает

максимальной величины ~ 10 К. Наоборот, в [8], в которой проводились измерения вращательной температуры, зарегистрирован резкий скачок при прохождении импульса, причем $T_{\text{вр}} = 550$ К. Затем температура падает и при $t = 10^{-6}$ с составляет от 340 до 350 К. Каков бы ни был механизм изменения температуры в интервале 10^{-8} – 10^{-6} с, к началу прохождения химических реакций и тем более к началу охлаждения канала температура в нем, вероятно, превышает среднюю температуру в разряде не больше чем на 20–30 К.

В [3–5] предложена простая формула, связывающая мощность электрического разряда со средним увеличением температуры в разрядной зоне

$$\Delta T = (l/12k)(P/S), \quad (1)$$

где P/S – мощность разряда на единицу поверхности электрода (Вт/см^2), l – ширина разрядного промежутка (см), k – коэффициент теплопроводности (Вт/(см К)).

Предполагается, что температура внутренней поверхности фиксирована, т.е. падение температуры на электродах пренебрежимо мало по сравнению с падением на газовом зазоре.

Распределение температуры по разрядному промежутку измерялось и рассчитывалось в [9–13]. В [9] предполагалось равномерное распределение тепловыделения по промежутку; в остальных найдено повышенное тепловыделение вблизи электродов. Все расчеты проводились для стационарного режима. Искровой характер разряда не учитывался.

Цель настоящей работы состоит в расчете температуры в зависимости от координаты, времени и частоты следования микроразряда в данный элемент объема.

Предпринята попытка распространить полученные уравнения на разряд в озонаторе в целом.

Постановка задачи; основные уравнения

Рассмотрим микроразряд, возникающий между электродами в одном и том же элементе объема. Как уже говорилось выше, поглощение энергии происходит в виде кратковременного импульса. В результате образуется скачок температуры, за которым следует более медленный процесс охлаждения. Предположим, что тепловыделение по всему каналу микроразряда равномерно и, что теплота отводится только на электроды. Последнее утверждение имеет известные основания: в реальном озонаторе рядом с данной искрой существуют другие, также нагревающие газ, так что температура в данном сечении разрядного промежутка примерно одинакова и теплопередача через боковую поверхность канала затруднена.

Ближе к электродам канал охлаждается быстрее, чем в середине так, что к моменту прихода

второго импульса канал нагрет неравномерно. Эта неравномерность сохранится при образовании второго температурного скачка, т.е. начальное распределение температуры после второго скачка будет также неравномерным. При следующих импульсах картина качественно не изменится, но рост начальной температуры будет замедляться, пока система не достигнет стационарно-колебательного состояния: максимальная температура в начальный момент цикла, охлаждение вплоть до времени $t = \tau$ и быстрый подскок к той же начальной температуре, откуда каждый раз начинается отсчет времени.

Достижение стационарного состояния физически понятно. Нагрев искры от импульса к импульсу постоянен, в то время как скорость отдачи тепла на электроды пропорциональна разности температур $T_0 - \tilde{T}_0$, где T_0 – начальная, а $\tilde{T}_0$ – температура электродов. Таким образом, неизбежно наступает момент, когда образование и выделение тепла сравниваются. Величина τ равна интервалу времени между импульсами, а обратная ей $1/\tau = \nu$ – частоте возникновения импульсов. Отношение $E/\tau = E\nu$ есть средняя мощность микроразряда. Для данного режима озонатора величина $E\nu$ постоянна. Мощность микроразряда изменяется за счет изменения частоты импульсов при постоянной энергии импульса. В этом существенная разница между искровым и однородным разрядами. В последнем случае изменение мощности происходит при изменении общей энергии. Таким образом, микроразряд в барьерном разряде моделируется тонким теплопроводящим стержнем с изолированной боковой поверхностью. Концы стержня поддерживаются при постоянной и равной температуре $\tilde{T}_0$. Стержень мгновенно нагревается тепловыми импульсами. Начальная температура стержня после каждого импульса, начиная со второго, является функцией координаты, времени и частоты.

Введем обозначения: T_0 и $\tilde{T}_0$ – начальная температура после первого импульса и температура на концах стержня соответственно, T_0 – постоянная по всей длине стержня, x – текущая координата стержня, l – его длина, τ – интервал между импульсами, t – время (отсчет времени начинается после каждого цикла так, что $0 \leq t \leq \tau$), k , c и ρ – теплопроводность, теплоемкость и плотность стержня соответственно.

Уравнение теплопроводности, в данном случае, имеет вид

$$\partial T / \partial t = (k/c\rho)(\partial^2 T / \partial x^2) \quad (2)$$

с граничными условиями

$$T|_{x=0} = T|_{x=l} = \tilde{T}_0. \quad (3)$$

Начальное условие после первого скачка запишется как

$$\Delta T_{0,1}(x) = T_0 - \tilde{T}_0. \quad (4)$$

Затем начинается охлаждение стержня, температура которого перед приходом второго импульса есть функция координаты x и времени $t = \tau$. После второго скачка начальное условие имеет вид

$$\Delta T_{0,2}(x) = (T_0 - \tilde{T}_0) + \Delta T_1(x, \tau),$$

где $\Delta T_1(x, \tau)$ находится путем решения (2) с граничными и начальными условиями (3) и (4) при $t = \tau$. Величина ΔT означает разность между данной температурой и температурой электродов. Метод решения подобных задач хорошо разработан и описан в руководствах по математической физике.

Подобным же образом можно найти $\Delta T_2(x, t)$, $\Delta T_3(x, t)$ и начальные условия после третьего, четвертого (и так далее) импульсов. Решение задачи, при котором после каждого импульса изменяются начальные условия, представляет характерную особенность настоящей работы. В результате простых, хотя и громоздких вычислений было получено уравнение

$$\Delta T(x, t, \tau) = \frac{4}{\pi} (T_0 - \tilde{T}_0) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sin((2m+1)\pi x/l)}{2m+1} \times \\ \times \left[\sum_{n=0}^{N-1} \exp[-n(2m+1)^2 a \tau] \right] \exp[-(2m+1)^2 a t], \quad (5)$$

где $a = \pi^2 k / l^2 c \rho$, N – номер импульса.

После первого импульса сумма по n превращается в один член, равный 1. В этом случае для $t = 0$ выражение (5) при всех x/l переходит в (4). Для двух, трех (и так далее) импульсов вторая сумма состоит из двух, трех (и так далее) членов, каждый из которых меньше предыдущего в $\exp[-(2m+1)^2 a \tau]$ раз, т.е. сумма по n есть сумма убывающей геометрической прогрессии. Следовательно, для больших N ($N \rightarrow \infty$) выражение (5) запишется

$$\Delta T(x, t, \tau) = \frac{4}{\pi} (T_0 - \tilde{T}_0) \times \\ \times \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sin[(2m+1)\pi x/l]}{2m+1} \frac{\exp[-(2m+1)^2 a t]}{1 - \exp[-(2m+1)^2 a \tau]}. \quad (6)$$

Уравнение (6) дает стационарно-колебательное изменение температуры между соседними импульсами ($0 \leq t \leq \tau$) в любом сечении теплопроводящего стержня. Интервал τ входит в уравнения как постоянный параметр, который можно менять.

Существенное значение имеет средняя по времени температура в стационарном режиме, т.е. средняя между $t = 0$ и $t = \tau$. Применяя к (6) теорему о среднем и подставляя вместо a его значение, получим:

$$\Delta \bar{T}(x, \tau) = \frac{4c\rho l^2}{\pi^3 k \tau} (T_0 - \tilde{T}_0) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sin[(2m+1)\pi x/l]}{(2m+1)^3}. \quad (7)$$

Значения суммы, вычисленные с точностью до четвертого знака для пяти значений x/l , приведены ниже:

x/l	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Σ	0.3488	0.6201	0.8139	0.9302	0.9689

Поскольку имеет место симметрия относительно середины стержня, то значение суммы для $x/l > 0.5$ также известно. Например, для $x/l = 0.6$ сумма такая же как для $x/l = 0.4$ и т.д. Далее можно усреднить температуру и по времени и по длине стержня ($\bar{\bar{T}}$). Простые преобразования приводят к формуле

$$\Delta \bar{\bar{T}} = \frac{8c\rho l^2}{\pi^4 k \tau} (T_0 - \tilde{T}_0) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^4} = \\ = \frac{c\rho l^2}{12k\tau} (T_0 - \tilde{T}_0). \quad (8)$$

Последнее равенство следует из того, что сумма в (8) равна $\frac{\pi^4}{96}$.

Расчеты и обсуждение результатов

Поскольку все температуры в уравнениях (5)–(8) пропорциональны скачку температуры в микроразряде, то все расчеты выполнены при $T_0 - \tilde{T}_0 = 1$; в других случаях полученные результаты необходимо умножить на величину скачка.

Увеличение температуры от импульса к импульсу, т.е. движение к стационарно-колебательному состоянию, рассчитывается по уравнению (5). Возьмем ширину разрядного промежутка $l = 0.1$ см. Учитывая, что для кислорода теплопроводность $k = 2.1 \times 10^{-4}$ Вт/(см К), теплоемкость $c = 0.918$ Дж/(г К), плотность $\rho = 1.3 \times 10^{-3}$ г/см³, имеем:

$$a, c^{-1} = \frac{\pi^2 k}{c\rho l^2} = 173.7.$$

Временные интервалы между импульсами 5.8×10^{-3} с представлены на рис. 1.

До прихода первого импульса канала микро-разряда еще не существует, и температуру вдоль разрядного промежутка будем считать равной температуре электродов. Она изображена на рис. 1 нижней горизонтальной линией $\tilde{T}_0$. Сразу после импульса ($t = 0$) начальная температура изображена горизонтальной линией $1'$. Затем канал микро-разряда охлаждается и к моменту времени $\tau = 5.8 \times 10^{-3}$ с распределение температуры дано кривой 1 . После второго импульса начальная температура описывается кривой $2'$, которая через время τ уменьшается до температуры, описываемой кривой 2 и так далее. Через некоторое число импульсов рост как начальной, так и конечной температур прекращается: происходят только колебания между верхней и нижней кривыми, обозначенные на рис. 1 символом ∞ . Такое колебательно-стационарное состояние описывается, как уже говорилось, уравнением (6).

Распределение температуры в стационарно-колебательном состоянии по разрядному промежутку при разных частотах $\nu = 1/\tau$ для времени $t = \tau$ приведено на рис. 2. Для получения начальных температур необходимо к данной температуре добавить 1 К. Любую температуру, находящуюся в интервале $0 \leq t \leq \tau$, легко вычислить по формуле (6).

На рис. 3 более подробно изображена зависимость температуры от частоты для $x/l = 0.5$. Линия 1 соответствует времени $t = \tau$, $2 - t = 0$, прямая между ними (3) – среднее по времени значение температуры, рассчитанной по (7). Средняя по времени для x/l от 0.1 до 0.5 температура в зависимости от частоты показана на рис. 4. Пунктиром изображена температура, усредненная по времени и ширине разрядного промежутка.

Поскольку озон в микро-разряде образуется, по крайней мере, на порядок быстрее чем начинается заметное охлаждение, то особый интерес представляет температура, установившаяся сразу после пробоя искры, т.е. в начальный момент времени. До сих пор расчет и рисунки выполнены для $T_0 - \tilde{T}_0 = 1$ К. На самом деле скачок температуры сразу после импульса можно оценить по уравнению

$$T_0 - \tilde{T}_0 = E/\rho c l s_u, \quad (9)$$

где E – энергия импульса, s_u – сечение канала.

Это выражение можно подставить в (5)–(8) и получить зависимость $T(x, t, \tau)$ от координаты x , времени t и интервала между импульсами. В частности формулы (7) и (8) запишутся в виде

$$T(x, \tau) = \frac{4l}{\pi^3 k \tau s_u} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sin[(2m+1)\pi x/l]}{(2m+1)^3}, \quad (7a)$$

$$T(\tau) = (1/12)(l/k)(E/\tau s_u), \quad (8a)$$

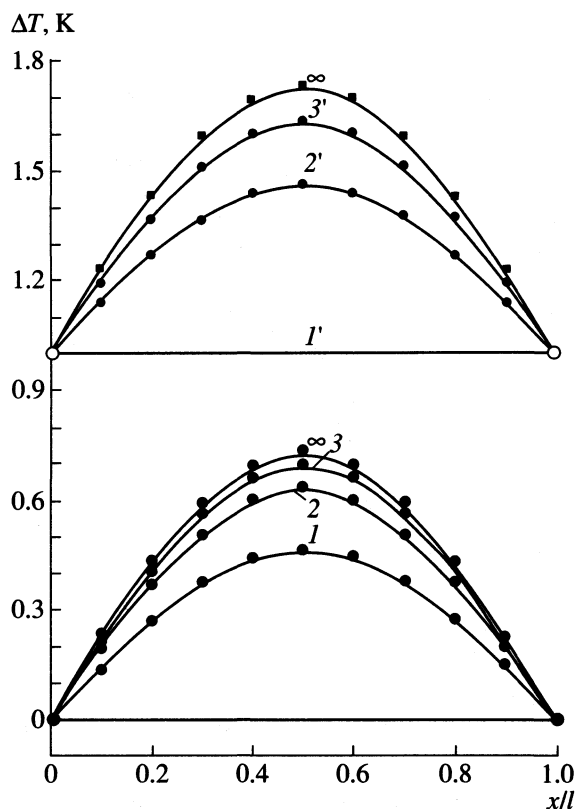


Рис. 1. Распределение начальных и конечных температур по ширине разрядного промежутка при $\tau = 5.8 \times 10^{-3}$ с. Номера импульсов обозначены цифрами.

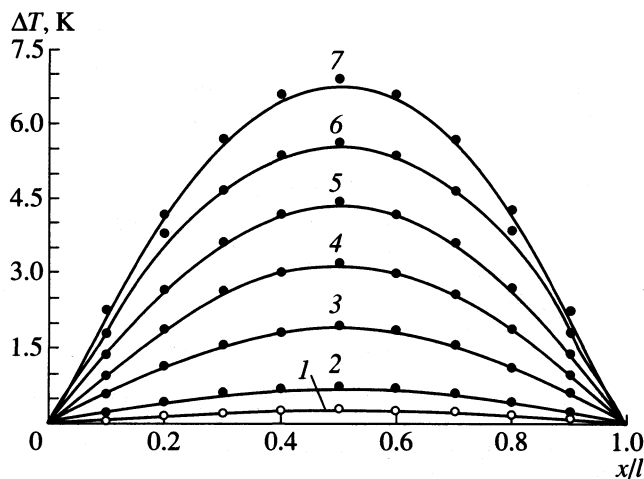


Рис. 2. Распределение температур по ширине разрядного промежутка в стационарном состоянии для разных частот: $1 - 10, 3, 2 - 172, 3 - 345, 4 - 517, 5 - 690, 6 - 862, 7 - 1034$ с $^{-1}$.

$E/\tau = P_u$ – средняя мощность микро-разряда, отношение $E/\tau s_u$ – мощность, отнесенная к сечению канала искры. Если отождествить эту величину с мощностью всего разряда, отнесенного к единице

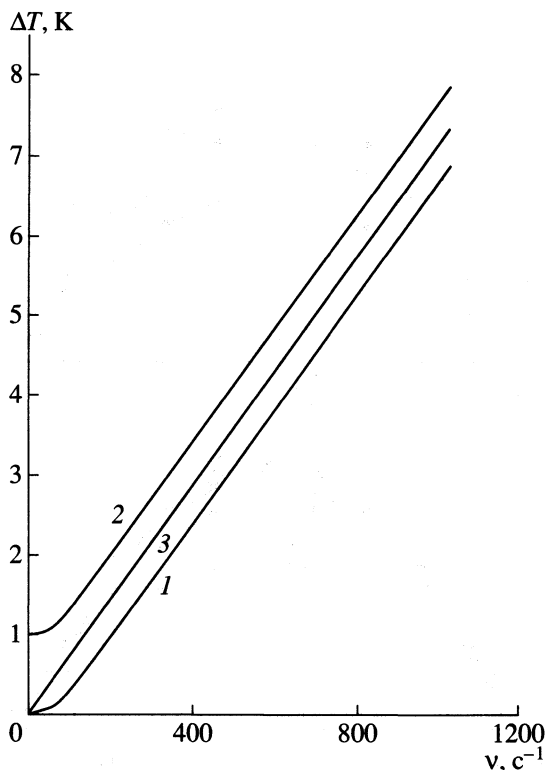


Рис. 3. Конечная (1), начальная (2) и средняя (3) температуры при $x/l = 0.5$ в зависимости от частоты следования импульсов.

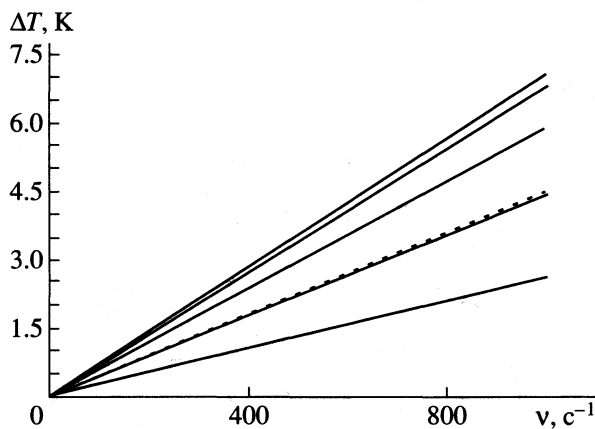


Рис. 4. Средняя по времени температура в зависимости от частоты следования импульсов для x/l от 0.1 до 0.5. Пунктирная линия – средняя по времени и ширине разрядного промежутка.

поверхности, то выражение (8а) полностью совпадает с (1).

Температура в барьерном разряде и образование озона

Как уже говорилось выше, барьерный разряд в целом состоит из микроразрядов, возникающих

случайно на разных участках поверхности. Увеличение мощности приводит к увеличению числа пробоев в единицу времени на единице поверхности, т.е. к росту их плотности; разрядный промежуток заполняется все более равномерным свечением. Можно представить себе, по крайней мере, два способа случайного распределения каналов микроразрядов на поверхности.

1) Пробои возникают с равной вероятностью на разных участках поверхности. Для максимальной вероятности заполнения вплотную каналами всей поверхности необходимо, чтобы за время τ в озонаторе возникало S/s_u искр, где S – поверхность электрода, а s_u – сечение канала.

2) При данной мощности искры закреплены на определенных микровыступах и дефектах поверхности; случайность распределения каналов означает случайное расположение микровыступов на поверхности. Возможно, закрепление микроразрядов связано с тем, что в ранее ионизированном газе пробой происходит легче. Предполагается, что при увеличении мощности включаются новые участки поверхности, но интервалы между импульсами, равно как и сечение канала, остаются постоянными.

В данном случае указанные возможности не противоречат друг другу; мы воспользуемся второй возможностью, как из-за большей простоты, так и из-за того, что фотографирование искр скорее говорит о том, что они закреплены в определенных местах поверхности [14]. Мощность всего разряда определяется суммой мощностей всех микроразрядов, возникающих с одинаковой частотой ν . Таким образом, по мере увеличения мощности растет число каналов и средняя температура разряда в целом, но температура в канале не изменяется; она только колеблется около некоторого положения равновесия.

Такая модель позволяет объяснить хорошо известный экспериментальный факт: кинетика образования озона в барьерном разряде при малых мощностях определяется, для данного озонатора, отношением P/ω , где P , Вт – мощность разряда, ω , л/ч – объемная скорость потока газа [15–17]. Изменение мощности и скорости потока в одинаковое число раз не меняет концентрации озона на выходе из озонатора. Озонатор имел следующие характеристики: рабочая поверхность 123 см², ширина разрядного промежутка $l = 0.1$ см, частота питания 1350 с⁻¹. Охлаждение осуществляется с помощью четыреххлористого углерода.

Из рисунка, приведенного в [16] можно сделать вывод, что максимальная мощность, при которой фактор P/ω еще описывает кинетику образования озона находится в пределах от 0.2 до 0.5 Вт/см². Для дальнейших расчетов мы приняли предельную мощность 0.34 Вт/см². Необходимо, однако, помнить, что при водяном охлаждении или при дру-

гой конструкции озонатора эта величина может сильно отличаться. Речь здесь может идти только о порядке величины.

Если игнорировать искровой характер разряда то, как видно из (1), рост средней температуры разряда пропорционален мощности и при малых скоростях потока, не зависит от скорости. С другой стороны увеличение температуры неизбежно приводит к падению концентрации озона. При таких условиях описание кинетики образования озона в разряде с помощью фактора P/ω не должно бы иметь места.

Иная картина наблюдается, когда в разрядной зоне сосуществует множество каналов микроразрядов. В отдельной искре средняя удельная мощность, для данного озонатора, равна $E/\tau s_u$ Вт/см² и может быть увеличена только уменьшением интервала между импульсами τ , поскольку E и s_u постоянны. При наличии нескольких каналов n за тот же интервал τ удельная мощность в разрядной зоне равна $nE/\tau s_u$.

С увеличением n растет средняя мощность и, следовательно, средняя температура в разрядной зоне, хотя средняя температура в отдельном микроразряде остается постоянной. Так будет продолжаться до тех пор, пока за время τ вся поверхность не заполнится каналами микроразрядов. Таким образом, средняя мощность всего разряда может быть выражена через параметры микроразряда

$$P/S = (n/m)(E/\tau s_u) = nE/S\tau, \quad (10)$$

где $m = S/s_u$ – число микроразрядов, полностью заполняющих поверхность S монослоем; n – число каналов при данной мощности. Если напряжение на электродах растет, то наступает момент, когда интервал между импульсами уменьшается, и температура в микроразрядах увеличивается. С этого момента универсальный фактор P/ω перестает описывать кинетику образования озона в разряде. Полагая $P/S \approx 0.34$ Вт/см² [16] и $n = m$ (максимальная мощность, при которой P/ω еще описывает кинетику образования O_3), $E \approx 4 \times 10^{-6}$ Дж, $s_u \approx 2 \times 10^{-3}$ см², находим что $m = 500$ и $\tau = 5.8 \times 10^{-3}$ с.

На рис. 5 наклонной линией показан рост средней температуры в зависимости от числа микроразрядов n , возникающих на единице поверхности электрода за время $\tau = 5.8 \times 10^{-3}$ с. Заштрихованная часть столбцов соответствует средней температуре в канале микроразряда, а полная высота – температуре сразу после возникновения канала, ($t = 0$) для середины разрядного промежутка. В последнем случае расчет проводился по уравнениям (6) и (9). Примерно при этой температуре происходит образование озона, поскольку за время $t \approx 10^{-5}$ с охлаждение канала незначительно.

Все расчеты, в которых используется сечение микроразряда, имеют только оценочный харак-

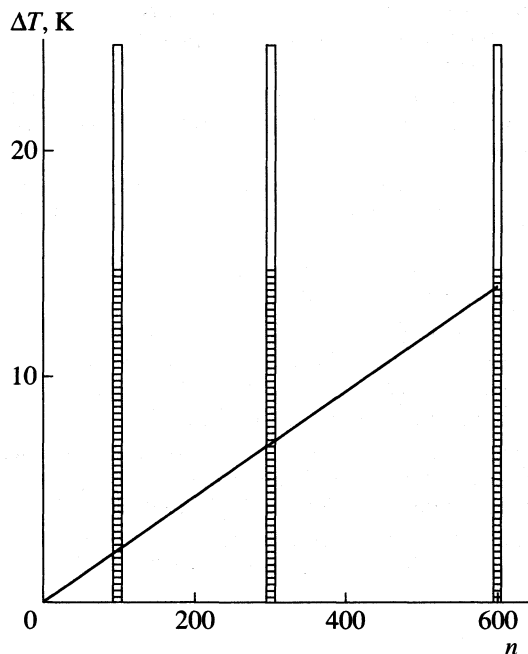


Рис. 5. Средняя температура в озонаторе (наклонная линия), заштрихованная часть столбца – средняя по времени и координате температура в канале микроразряда, полный столбец – температура сразу после возникновения канала при $x/l = 0.5$.

тер, поскольку его диаметр, с течением времени, может изменяться. В тоже время для подсчета средних температур достаточно знать не сечение, а соотношение $E/\tau s_u$ (см. (7а) и (8а)).

Несмотря на упрощения, предлагаемый подход позволяет выявить ряд особенностей, связанных с искровой структурой барьерного разряда. Он дает возможность проследить разогрев микроразрядов и показывает, что состояние обычно называемое стационарным, на самом деле является колебательным с частотой, пропорциональной мощности разряда. Видна также разница между средней температурой во всем разряде, средней температурой канала микроразряда, как функции координаты, и температурой в микроразряде, при которой образуется озон ($t \approx 0$).

Полученные соотношения позволяют найти температуру в любой точке разрядного промежутка и в любой момент времени при разном интервале импульсов энергии. Выдвинутые предпосылки позволяют объяснить наличие фактора P/ω , которой является основным при расчетах концентрации и выхода озона в озонаторе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozlov K. Hakone VII Proc. Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry. Greinswald. Germany. 2000. V. 2. P. 292.

2. *Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В.* Физическая химия барьерного разряда, М.: Изд-во МГУ, 1989. 172 с.
3. *Eliasson B., Kogelschatz U., Strässler S., Hirth M.* BBC, Brown Boveri Forschungszentrum CH-5405 Baden-Dättwil. 1983. P. 1.
4. *Eliasson B., Hirth M., Kogelschatz U.* BBC, Brown Boveri Forschungszentrum CH-5405 Baden-Dättwil. 1986. P. 1.
5. *Eliasson B., Hirth M., Kogelschatz U.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1987. V. 20. P. 1421.
6. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. Изд-во МГУ, 1998. 474 с.
7. *Попович М.П., Егорова Г.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1170.
8. *Vinogradov I.P., Bibinov N.K., Wiessmann K.* Hakone VI Proc. Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry. Cork. Ireland. 1998. P. 113.
9. *Pollo I., Ozonk J., Fijalkowski S., Proc.* VIII Int. Symp. on Plasma Chemistry, Eindhoven, 1985. P. 407.
10. *Козлов К.В., Горохов М.В., Семенов В.И., Самойлович В.Г.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 5. С. 435.
11. *Козлов К.В., Щегельская Т.Ю., Самойлович В.Г.* // Там же. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32. № 1. С. 19.
12. *Ли Пэйго, Верещагин И.П., Соколова М.В.* // Тез. докл. III Международного конгресса "Вода: экология и технология" Экватэк-98. М. 26–30 мая 1998. С. 661.
13. *Ли Пэйго, Верещагин И.П., Соколова М.В.* // Там же. С. 663.
14. *Kozlov K.* Hakone VI Proc. Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry. Cork. Ireland. 1998. P. 288.
15. *Филиппов Ю.В.* // Вестн. МГУ. 1959. № 4. С. 153.
16. *Филиппов Ю.В., Емельянов Ю.М.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 1. С. 181.
17. *Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И.* Электросинтез озона. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 134.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13

ВЛИЯНИЕ ГИДРОГЕНОЛИЗА ЭТИЛЕНА НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2003 г. М. Н. Якубович

Национальная академия наук Украины, Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Киев
Поступила в редакцию 18.06.2002 г.

Рассмотрена математическая модель, которая описывает молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша в условиях, когда процесс дополнительно усложняется в результате гидрогенолиза этилена с образованием метильных групп, превращающихся в метан и высшие углеводороды. Показано, что вероятность образования метильных групп в результате гидрогенолиза возрастает с повышением температуры и зависит от состава катализатора.

Ранее была предложена математическая модель, описывающая молекулярно-массовые распределения углеводородов, образующихся в результате синтеза Фишера–Тропша при повышенных давлениях. Такая модель выведена из кинетической схемы в соответствии с которой рост цепи С–С-связей протекает одновременно по двум различным механизмам, α_1 -углеводороды получают из алкильных интермедиатов, с первичным образованием в результате обрыва цепи олефиновых поверхностных соединений; включение этилена в рост цепи происходит после образования четырехуглеродного интермедиата из двух C_2 -фрагментов.

В исследовании механизма синтеза Фишера–Тропша (ФТ) все чаще используются математические модели, описывающие молекулярно-массовые распределения (ММР) продуктов, в которых содержатся кинетические коэффициенты, определяемые как вероятности участия или образования поверхностных интермедиатов в отдельных реакциях [1–6]. Такие модели, выведенные исходя из различных схем механизма синтеза ФТ, стали называться кинетическими [4] после того как авторы [7] показали, что известное к тому времени уравнение Андерсона–Шульца–Флори можно получить на основании схемы Херингтона [8] и закона действующих поверхностей при условии независимости констант скоростей стадий обрыва ($k_{t,n}$) и роста ($k_{p,n}$) цепи от ее длины¹. Если такие представления положены в основу механизма синтеза ФТ, то при разработке математических моделей не обязательно оперировать уравнения-

ми, полученными на основании закона действующих поверхностей. Вместо них можно использовать алгебраические уравнения, устанавливающие связь между молярными концентрациями продуктов или пропорциональными им величинами (количествами молей, эффективными скоростями и так далее) через независимую от длины цепи вероятность ее продолжения (α), которые были впервые предложены Фриделем и Андерсоном [9]. Переход от дифференциальных уравнений, описывающих зависимости скоростей отдельных стадий роста и обрыва цепи от поверхностных концентраций, к алгебраическим, может быть осуществлен, например, на основании следующих преобразований [6]

$$\begin{aligned} \frac{dc_m}{dt} \sum_{m+1}^{\infty} \frac{dc_i}{dt} / \frac{dc_q}{dt} \sum_{m+1}^{\infty} \frac{dc_i}{dt} = \\ = \left(\frac{k_t^{(m)} \theta_m \prod \theta_t}{k_p^{(m)} \theta_m \theta^*} \right) / \left(\frac{k_t^{(q)} \theta_q \prod \theta_t}{k_p^{(q)} \theta_q \theta^*} \right) = \frac{k_t^{(m)}}{k_p^{(m)}} / \frac{k_t^{(q)}}{k_p^{(q)}} = \\ = c_m \sum_{q+1}^{\infty} c_i / c_q \sum_{m+1}^{\infty} c_i = 1 \end{aligned}$$

и соотношения Херингтона [8]

$$c_n / \sum_{n+1}^{\infty} c_i = (1 - \alpha^{(n)}) / \alpha^{(n)},$$

где c_n, c_m, c_q – молярные концентрации углеводородов с числом атомов углерода, равным, а c_i , – большим n, m и q соответственно, θ_m, θ_q – степени покрытия поверхности интермедиатами (A_m и A_q), содержащими m и q атомов углерода, θ^* – степень покрытия поверхности одноуглеродными фраг-

¹ Или, что нетрудно показать, если для любых двух произвольно выбранных интермедиатов с числом атомов углерода $n = m, n = q$, то будет выполняться равенство $k_t^{(m)} / k_p^{(m)} = k_t^{(q)} / k_p^{(q)}$.

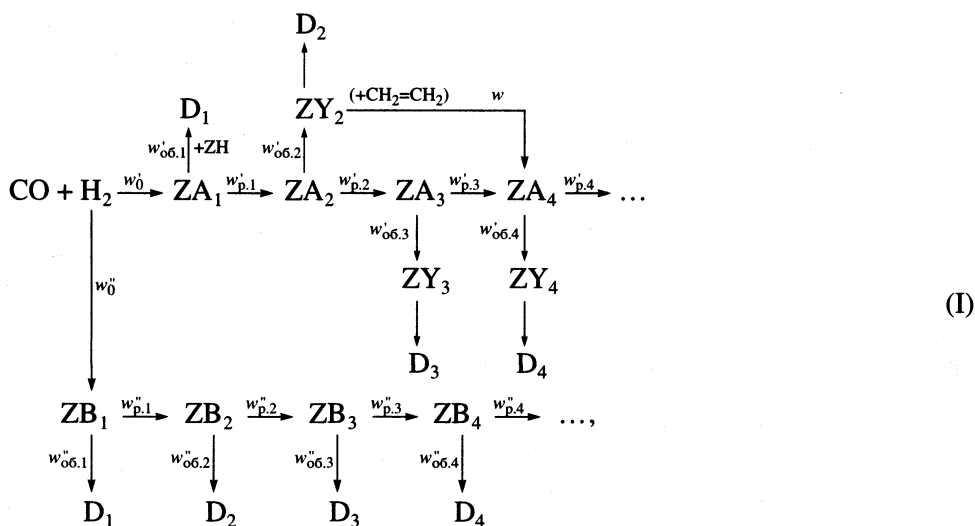
ментами, участвующими в стадиях роста цепи, $\Pi\theta$, – произведение степеней покрытия поверхности соединениями (кроме A_m - и A_q -интермедиатов), участвующими в стадиях обрыва цепи, $\alpha^{(n)}$ – вероятность продолжения цепи для интермедиата A_n .

В последние два десятилетия возрос интерес к исследованию нелинейных экспериментальных ММР углеводородов, образующихся в синтезе Фишера–Тропша на железных и кобальтовых катализаторах [1–6, 10–16]. Нелинейные молекулярно-массовые распределения углеводородов, образующихся на кобальтовых катализаторах [6, 10–12], как правило, имеют более сложную форму, по сравнению с ММР углеводородов, получающихся на железных катализаторах [13–16], которые обычно подчиняются уравнению Хаффа–Саттерфилда [13].

Ранее [17, 18] на основании анализа ММР углеводородов, образующихся на $\text{Co/SiO}_2 \cdot \text{Zr(IV)}$ -кобальтовом катализаторе, нанесенном на силика-

гель, в котором водород поверхностных гидроксильных групп заменен на катионы циркония (в скобках указана валентность катиона) – при 510–530 К, давлении 5 МПа и литературных данных был предложен следующий механизм синтеза ФТ. Рост цепи С–С-связей протекает одновременно по двум различным механизмам (в результате присоединения метиленовых групп к металлалкильным комплексам и через кислородсодержащие интермедиаты), обрыв цепи в алкильном механизме происходит с образованием в качестве первичных продуктов олефинов (предположительно, в виде гидридоалкеновых комплексов), при этом образующийся этилен включается в рост цепи С–С-связей. Различие в вероятности роста цепи для метильных групп и алкильных соединений, содержащих более одного атома углерода объяснялось различием в механизмах обрыва цепи с образованием метана и высших углеводородов.

Такой механизм синтеза ФТ может быть представлен в виде следующей схемы



где D_n , A_n , B_n – конечные продукты и поверхностные интермедиаты различных типов (алкильные и кислородсодержащие соединения соответственно), содержащие n атомов углеводорода, Z – активные центры поверхности катализатора, ZY_n – гидридоалкеновые комплексы, образующиеся при обрыве цепи из металлалкильных комплексов (ZA_n) w_0' , w_0'' , $w_{06.n}'$, $w_{06.n}''$, $w_{p.n}'$, $w_{p.n}''$ – эффективные скорости (в дальнейшем – скорости) соответствующих стадий инициирования, обрыва и роста цепи, w – скорость образования интермедиата A_4 в результате димеризации этилена, которая, предположительно, протекает за счет взаимодействия C_2H_4 из газовой фазы с гидридоэтиленовым ком-

плексом и (или) при взаимодействии двух поверхностных этиленсодержащих соединений.

Рост цепи С–С-связей через алкильные интермедиаты в схеме (I) протекает с меньшим значением α , что согласуется с данными, полученными другими авторами [19, 20] на Co-катализаторах. Схема (I) отличается от схем механизма, рассматриваемых в альтернативных кинетических моделях [20, 21], объясняющих аномально низкое содержание C_2 -углеводородов. Главное отличие состоит в том, что включение этилена в рост цепи происходит через образование четырехуглеродного интермедиата, получающегося в результате взаимодействия двух углеродных фрагментов, а



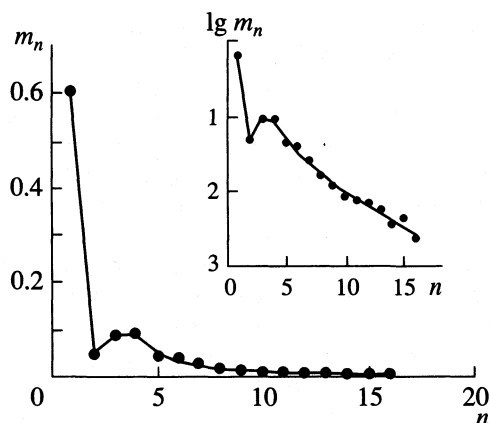


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные ММР углеводородов, образующихся на $\text{Co/SiO}_2 \cdot \text{V(V)}$ -катализаторе.

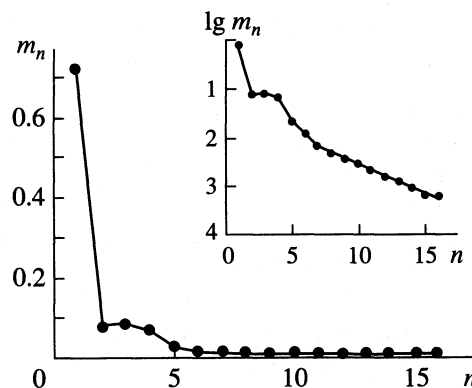


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные ММР углеводородов, образующихся на $\text{Co/SiO}_2 \cdot \text{Co(II)}$ -катализаторе.

однако при этом следует допустить обратимость реакции



так как гидрогенолизу может подвергаться этилен, вводимый в газовую фазу [22].

Из схем (I) и (V) следует, что скорости образования углеводородов с числом атомов углерода равным n (w_n), кроме C_2 , равны сумме скоростей обрыва цепи $w'_n + w''_n$, а $w_2 = w'_2 + w''_2 - 2w - w_r$. С учетом этого, используя те же подходы, что и в [6], можно записать следующие выражения для скоростей образования углеводородов

$$w_1 = (w'_0 + 2w_r)(1 - \omega\alpha_1) + (1 - \alpha_2)w''_0, \quad (6a)$$

$$w_2 = (w'_0 + 2w_r)(1 - \alpha_1)\omega\alpha_1 + (1 - \alpha_2)\alpha_2 w''_0 - 2w - w_r, \quad (6b)$$

$$w_3 = (w'_0 + 2w_r)(1 - \alpha_1)\omega\alpha_1^2 + (1 - \alpha_2)\alpha_2^2 w''_0, \quad (6b)$$

$$w_n = [(w'_0 + 2w_r)\omega\alpha_1^3 + w](1 - \alpha_1)\alpha_1^{n-4} + (1 - \alpha_2)\alpha_2^{n-1} w''_0. \quad (6r)$$

Произведя замены в уравнениях (6), исходя из соотношений

$$w_r = \mu w'_0/2, \quad (7)$$

$$w = \omega\alpha_1^3\gamma(1 + \mu)w'_0, \quad (8)$$

$$w'_0 + 2w_r = w'_0(1 + \mu), \quad (9)$$

получим следующую систему уравнений

$$w_1 = (1 - \omega\alpha_1)(1 + \mu)w'_0 + (1 - \alpha_2)w''_0, \quad (10a)$$

$$w_2 = (1 - \alpha_1)(1 + \mu)\omega\alpha_1 w'_0 + (1 - \alpha_2)\alpha_2 w''_0 - 2(1 + \mu)\omega\alpha_1^3\gamma w'_0 - 0.5\mu w'_0, \quad (10b)$$

$$w_3 = (1 - \alpha_1)(1 + \mu)\omega\alpha_1^2 w'_0 + (1 - \alpha_2)\alpha_2^2 w''_0, \quad (10b)$$

$$w_n = (1 - \alpha_1)(1 + \mu)(1 + \gamma)\omega\alpha_1^{n-1} w'_0 + (1 - \alpha_2)\alpha_2^{n-1} w''_0. \quad (10r)$$

В условиях гидрогенолиза уравнение (4) может быть записано в форме

$$x = w'_0/(w_0 + w - w_r). \quad (11)$$

Из (11) с учетом соотношений (7) и (8) легко получить выражение для суммарной скорости образования углеводородов

$$w_0 = (1/x)[1 - \omega\alpha_1^3\gamma x(1 + \mu) + 0.5\mu x]w'_0. \quad (12)$$

После деления уравнений (10) на (12) получаем модель, описывающую ММР углеводородов в условиях гидрогенолиза этилена

$$m_1 = c[(1 - \omega\alpha_1)(1 + \mu)x + (1 - \alpha_2)(1 - x)], \quad (13a)$$

$$m_2 = c[(1 - \alpha_1)(1 + \mu)\omega\alpha_1 x + (1 - \alpha_2)(1 - x)\alpha_2 - 2(1 + \mu)\omega\alpha_1^3\gamma x - 0.5\mu x], \quad (13b)$$

$$m_3 = c[(1 - \alpha_1)(1 + \mu)\omega\alpha_1^2 x + (1 - \alpha_2)\alpha_2^2(1 - x)], \quad (13b)$$

$$m_n = c[(1 - \alpha_1)(1 + \mu)\omega\alpha_1^{n-1} x + (1 - \alpha_2)\alpha_2^{n-1}(1 - x)], \quad (13r)$$

где

$$c = [1 - \omega\alpha_1^3\gamma x(1 + \mu) + 0.5\mu x]^{-1}.$$

Так же, как и B в уравнениях (1), c не является независимым коэффициентом и характеризует изменение количества молей образующихся угле-

водородов, однако, не только за счет димеризации этилена, но и в результате его гидрогенолиза.

На рис. 1–3 представлены ММР углеводородов, образующихся на кобальтовых катализаторах, нанесенных на силикагель, модифицированный катионами ванадия, кобальта и циркония, и кривые, рассчитанные по модели на основании данных, приведенных в табл. 1. Из рис. 1–3 видно, что предложенная модель хорошо описывает экспериментальные ММР по критерию минимума функции

$$\sum \left(\frac{m_{n\text{эксп}}}{m_{n\text{рас}}} - 1 \right)^2.$$

Значения коэффициентов, рассчитанные по модели, представлены в табл. 2. Следует обратить внимание на хорошее совпадение экспериментальных и расчетных величин мольных долей углеводородов C_2 , C_3 и C_4 , несмотря на различные соотношения между ними, а также на совпадение значений α_1 и α_2 , рассчитанных по модели для углеводородов C_{1+} и для фракции C_{4+} по методу, описанному ранее [23]. Из значений γ , приведенных в табл. 2, следует, что в про-

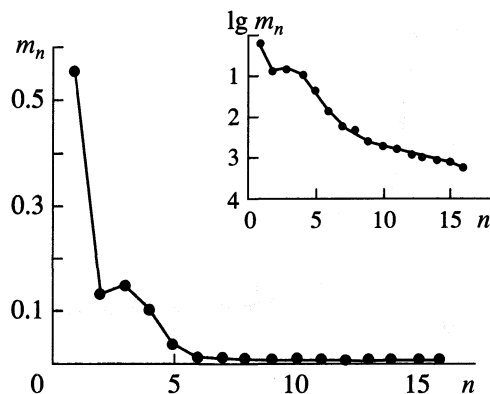


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные ММР углеводородов, образующихся на $\text{Co/SiO}_2 \cdot \text{Zr(IV)}$ -катализаторе, $T = 545 \text{ K}$.

цессе синтеза ФТ на $\text{Co/SiO}_2 \cdot \text{Co(II)}$ -катализаторе каждая шестая метильная группа получается в результате гидрогенолиза этилена, а в присутствии кобальтованадиевого катализатора из этилена

Таблица 1. Концентрации углеводородов (мол. %) на выходе из реактора

n	Co–V(V)	Co–Co(II)	Co–Zr(IV)			Co–Zn(II)
	530 K	530 K	545 K	530 K	510 K	530 K
1	2.73	10.86	5.67	2.92	1.70	0.47
2	0.51	1.16	1.31	0.69	0.60	0.22
3	0.86	1.22	1.51	0.91	0.77	0.18
4	0.79	0.98	0.99	0.82	0.70	0.21
5	0.147	0.335	0.425	0.290	0.232	0.064
6	0.075	0.166	0.127	0.132	0.126	0.043
7	0.047	0.104	0.052	0.058	0.101	0.041
8	0.031	0.065	0.047	0.026	0.044	0.029
9	0.024	0.050	0.024	0.012	0.016	0.026
10	0.020	0.038	0.018	0.008	0.012	0.024
11	0.0156	0.0294	0.0154	0.0072	0.0103	0.0212
12	0.0121	0.0231	0.0127	0.0063	0.0088	0.0183
13	0.0094	0.0180	0.0092	0.0062	0.0075	0.0157
14	0.0074	0.0127	0.0087	0.0059	0.0061	0.0129
15	0.0064	0.0095	0.0075	0.0049	0.0047	0.0110
16	0.0046	0.0086	0.0052	0.0041	0.0033	0.0081

Примечание. Подробнее опыты описаны в [11, 12].

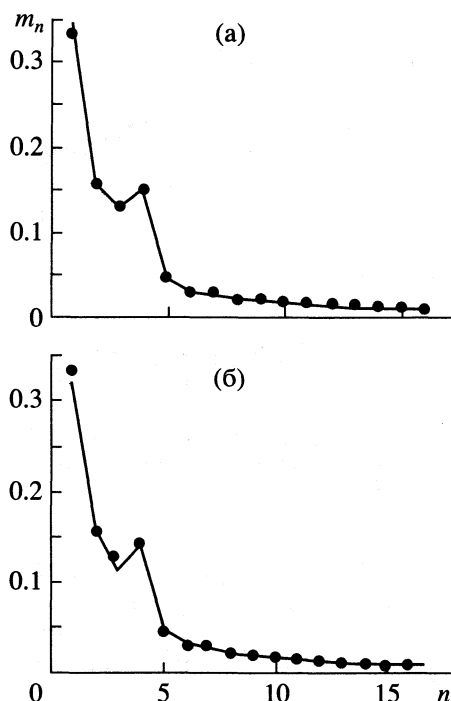


Рис. 4. Экспериментальные и расчетные ММР углеводородов, образующихся на $\text{Co/SiO}_2 \cdot \text{Zn(II)}$ -катализаторе: а – расчет по уравнениям (13), б – по уравнениям (1).

образуется ~80% метильных групп. В синтезе ФТ на кобальтовоциркониевом катализаторе при 545 К более половины образующихся метильных групп получается в результате гидрогенолиза

этилена, тогда как при понижении температуры на 15 К гидрогенолиз почти прекращается.

Молекулярно-массовое распределение углеводородов, образующихся на кобальтовых катализаторах, нанесенных на хромовую, железную и цинковую формы силикагеля, в полулогарифмических координатах Флори удовлетворительно описывалось уравнениями (1) [12]. При этом в первых двух случаях значения α_1 и α_2 , рассчитанные по уравнениям (1), (13) и во фракции C_{4+} по методу [23], практически совпадают. Значения коэффициента μ равны 0.00 и 0.06 соответственно. Однако в результате проведенного впоследствии расчета по концентрациям углеводородов C_{4+} , получившихся на кобальтовоцинковом катализаторе, было получено значение α_1 , в два с половиной раза ниже, чем по уравнениям (1) (табл. 3). В предположении, что такое расхождение обусловлено неучетом гидрогенолиза этилена, был проведен расчет по уравнениям (13). Из табл. 3 видно, что в этом случае значения α_1 , рассчитанные для углеводородов C_{1+} почти совпали со значениями, полученными при расчете для фракции C_{4+} , при этом отклонения экспериментальных мольных долей углеводородов $\text{C}_3\text{--C}_4$ от расчетных значений значительно уменьшились (рис. 4). Отмеченные выше расхождения обусловлены тем, что в присутствии кобальтовоцинкового катализатора весьма высок вклад гидрогенолиза в образование метильных групп (84%).

Таким образом, предлагаемая модель описывает ММР углеводородов, образующихся в синтезе ФТ при повышенных давлениях, в условиях, когда в результате вторичных реакций образуются

Таблица 2. Расчетные значения коэффициентов

Коэффициенты	Co-V(V)	Co-Co(II)	Co-Zr(IV)*		
	530 К	530 К	545 К	530 К	510 К
Расчет по уравнениям (13)					
α_1	0.15	0.27	0.33	0.38	0.46
α_2	0.78	0.77	0.83	0.94	0.86
x	0.68	0.88	0.95	0.97	0.95
γ	5.15	1.95	1.85	1.43	0.84
ω	4.73	1.19	1.46	1.49	1.41
μ	3.74	0.21	1.10	0.03	0.00
C	0.50	0.96	0.27	1.11	1.12
Расчет во фракции C_{4+} по методу [23]					
α_1	0.13	0.27	0.32	0.38	0.46
α_2	0.78	0.77	0.82	0.95	0.86

* После приработки катализатора не менее четырех суток.

Таблица 3. Значения коэффициентов, рассчитанных различными методами по ММР углеводородов, образующихся на кобальтовоцинковом катализаторе

α_1	α_2	x	γ	ω	μ	c
По уравнениям (13)						
0.10	0.86	0.27	12.61	7.90	5.44	0.64
По уравнениям (1)						
0.21	0.86	0.60	6.45	3.00	0	1.11*
Во фракции C_{4+}						
0.08	0.86					

* В данном случае $c = B$.

не только углеводороды, содержащие более трех атомов углерода, но и метильные группы, из которых могут получаться метан и углеводороды C_{2+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iglesia E., Raeyns S.C., Madon R.J., Soled S.L.* // *Adv. Catal.* 1993. V. 9. P. 221.
2. *Глебов Л.С., Клугер Г.А.* // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 2. С. 192.
3. *Kupers E.V., Scheper C., Wilson L.H. et al.* // *J. Catal.* 1996. V. 158. P. 228.
4. *Schulz H.* // *Applied Catal. A.* 1999. V. 186. P. 3.
5. *Schulz H., Clays M.* // *Ibid.* 1999. V. 186. P. 91.
6. *Якубович М.Н.* // *Кинетика и катализ.* 2002. Т. 43. № 1. С. 74.
7. *Novak S., Madon R.J., Suhl H.* // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. № 11. P. 6083.
8. *Herington E.F.G.* // *Chem. Ind.* 1946. P. 183.
9. *Friedel R.A., Anderson R.B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1950. V. 72. P. 1212, 2307.
10. *Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A.* // *J. Catal.* 1992. V. 137. P. 212.
11. *Якубович М.Н., Стружко В.Л.* // *Катализ и нефтехимия.* 2001. № 9–10. С. 113.
12. *Якубович М.Н., Стружко В.Л.* // *Нефтехимия.* 2001. В печати.
13. *Huff G.A., Sutterfield C.N.* // *J. Catal.* 1984. V. 85. P. 370.
14. *Tau L.-M., Dabbagh H., Bao S. et al.* // *Catalysis.* 1988. V. 87. P. 61.
15. *Tau L.-M., Dabbagh H., Bao S., Davis B.H.* / *Catalysis Letters.* 1990. V. 7. P. 127.
16. *Сливинский Е.В., Кузьмин А.Е., Абрамова А.В. и др.* // *Нефтехимия.* 1998. Т. 38. С. 243.
17. *Yakubovich M.N., Chernobaev I.I., Pavlenko N.V.* // *Theoret. Experim. Chem.* 1998. V. 34. № 5. P. 265.
18. *Yakubovich M.N., Chernobaev I.I., Pavlenko N.V.* // *Ibid.* 1999. V. 35. № 1. P. 45.
19. *Patzlaff J., Liu Y., Graffman C., Gaube J.* // *Applied Catal. A.* 1999. V. 186. P. 109.
20. *Patzlaff J., Liu Y., Graffman C., Gaube J.* // *Catalysis Today.* 2002. V. 71. P. 383.
21. *Schulz H., Clays M.* // *Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem.* 2000. V. 45. P. 206.
22. *Schulz H., Rao B., Elstner M.* // *Erdol Kohle Erdgas Petrochem.* 1970. V. 23. P. 651.
23. *Yakubovich M.N., Chernobaev I.I., Pavlenko N.V.* // *Theoret. Experim. Chem.* 1996. V. 32. № 5. P. 262.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 66.094.17

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА В КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2003 г. О. В. Лефедова

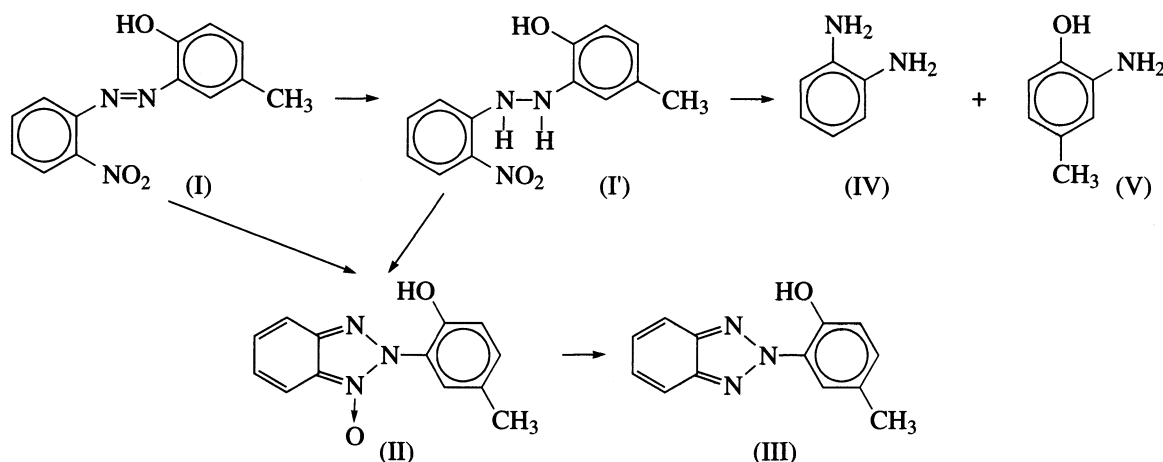
Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 30.07.2002 г.

Исследована кинетика жидкофазной гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле в 2-пропанол и его смесях с водой и гидроксидом натрия в квазистационарных условиях при дозированной подаче гидрируемого соединения в реактор. Установлено, что так же, как и при проведении процесса в статическом режиме и тех же составах растворителей, основными промежуточными продуктами реакции являются N-оксид 2,2'-гидрокси-5'-метилфенилбензтриазола, 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензол и ароматические амины. Показано, что наиболее высокая селективность реакции по целевому продукту – 2,2'-гидрокси-5'-метилфенилбензтриазолу может быть достигнута при низких концентрациях исходного соединения в хемосорбционном слое и высоких скоростях циклизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензола в N-оксид 2,2'-гидрокси-5'-метилфенилбензтриазола.

Основным методом получения 2Н-бензтриазолов [1] является жидкофазная каталитическая гидрогенизация 2-нитроазобензолов, имеющая наиболее высокие параметры селективности [2–4]. При нестационарном режиме проведения гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (I) на никелевых катализаторах подробно исследо-

дованы кинетические закономерности и последовательность превращений гидрируемого соединения [2, 4, 5]. В связи с тем, что молекула I имеет две реакционные группы – нитро- и азогруппы, его гидрогенизация протекает по многомаршрутной параллельно-последовательной схеме, основные элементы которой приведены ниже:



Авторами [6–8] на основании полученных экспериментальных данных сделано заключение о существенном влиянии на скорость и селективность реакции гидрогенизации I природы и состава растворителя, в том числе добавок воды и гидроксида натрия, вводимых в растворитель. Для достижения высоких выходов N-оксида 2,2'-гидрокси-5'-метилфенилбензтриазола (II) и целевого продукта реакции 2,2'-гидрокси-5'-метилфенил-

бензтриазола (III) необходимо поддержание высокой концентрации водорода на поверхности катализатора. Одним из способов поддержания высокой концентрации водорода в хемосорбционном слое является проведение гидрогенизации в квазистационарных условиях, т.е. при дозированной подаче I в реактор.

Цель настоящей работы – изучение кинетики гидрогенизации I на скелетном никеле в 2-пропа-

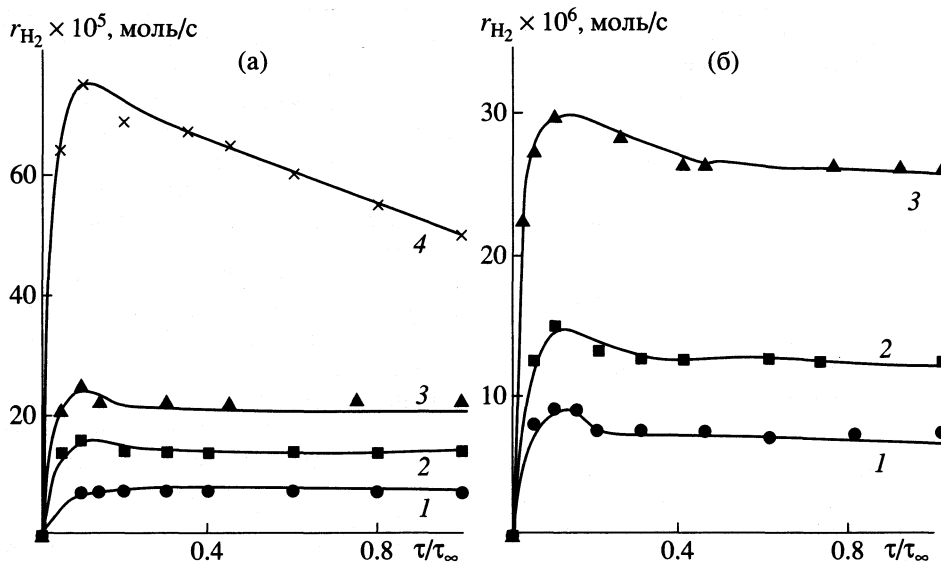


Рис. 1. Зависимости скорости поглощения водорода r_{H_2} при стационарном режиме гидрогенизации I на скелетном никеле в бинарном растворителе 2-пропанол–вода с $x_2 = 0.26$ от относительного времени τ/τ_{∞} при 333 К и $p_{H_2} = 1.0$; а – при $m_{cat}/V_p = 12.5$ кг/м³ и различных скоростях подачи I (1 – 2.7×10^{-6} , 2 – 6.7×10^{-6} , 3 – 17.1×10^{-6} , 4 – 43.3×10^{-6} М/с); б – при скорости подачи 6.7×10^{-6} М/с и различных значениях m_{cat}/V_p (1 – 6.25, 2 – 12.5, 3 – 31.25 кг/м³).

ноле и их смесях с водой и гидроксидом натрия при квазистационарном режиме проведения процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрогенизацию I проводили в термостатированном реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при 333 К дозированной подаче исходного соединения в реактор. Дозировочный раствор или пасту I заливали в шприц, из которого его с заданной постоянной скоростью подавали через дозировочную иглу в реактор. Изменение скоростей подачи раствора осуществляли с помощью системы шестеренок дозировочного устройства, приводимых в движение электродвигателем. Варьирование концентрации раствора I и система шестерен позволяли изменять скорости подачи реагента в реактор в пределах $(0.04\text{--}0.8) \times 10^{-3}$ моль/мин, а варьирование количеств катализатора – расширить диапазон значений удельных нагрузок на катализатор – $(0.01\text{--}2) \times 10^{-3}$ моль/(мин г). За начало реакции считали момент включения мешалки реактора с одновременным включением дозировочного устройства и секундомера. Во всех опытах количество I, поданное в реактор, было постоянным – $(9.5\text{--}0.5) \times 10^{-3}$ М. В ходе реакции скорость поглощения водорода измеряли волюмометрическим методом [9]. Для контроля за ходом гидрогенизации I использовали спектрофотометрический, полярографический методы анализа и тонкослойную хроматографию.

В качестве катализатора применяли скелетный никель, получаемый выщелачиванием 25%-ным водным раствором гидроксида натрия сплава состава Ni : Al : Fe (46.3 : 53.6 : 0.1 мас. %). Активный катализатор имел удельную поверхность 90 ± 5 м²/г Ni, пористость 0.5 [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При квазистационарном режиме проведения гидрогенизации I наблюдаемая скорость поглощения водорода из газовой фазы будет определяться нагрузкой на катализатор. В начальный момент реакции концентрация I в реакторе равна нулю, в ходе дозировки постепенно увеличивается, достигая постоянного максимального значения, отвечающего установлению квазистационарного состояния по гидрируемому соединению. Величина квазистационарной концентрации I, скорость реакции, а также время установления стационарного режима, будут определяться константой скорости реакции гидрогенизации, количеством катализатора и объемом растворителя. Конкретный вид зависимости скорости реакции от времени будет определяться видом кинетического уравнения.

На рис. 1 приведены скорости поглощения водорода в ходе гидрогенизации I в квазистационарном режиме в различные моменты времени реакции τ/τ_{∞} при варьировании скорости подачи I в реактор, количества катализатора и удельной нагрузки, а в табл. 1 – интегральная селективность реакции по II и III и конечным аминам – 2-фенилендиамину (IV)

Таблица 1. Влияние нагрузки (H , кмоль/(с кг)) на селективность гидрогенизации I по II и III (S_1) и по IV и V (S_2) в квазистационарном режиме проведения реакции в смеси 2-пропанол–вода с $x_2 = 0.26$ при 333 К

$H \times 10^5$	$S_1, \%$	$S_2, \%$
0.13	52 ± 2	—
0.33	49 ± 1	28 ± 1
0.58	42 ± 2	—
0.83	40 ± 2	30 ± 1
2.20	38 ± 1	35 ± 1
4.50	27 ± 1	39 ± 1

и 3-амино-4-гидрокситолуолу (V). В связи с тем, что количество продозированного I при варьировании скорости, а следовательно, и время его подачи в реактор было различным, для представления зависимостей в координатах скорость реакции – время по оси абсцисс откладывали относительное время τ/τ_∞ (τ – текущее значение времени реакции, τ_∞ – время, при котором подача I в реактор прекращалась). Время τ_∞ отвечало времени подачи одного и того же количества НАБ; удельная нагрузка H – скорость подачи в реактор гидрируемого соединения, отнесенная к единице массы скелетного никеля. Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что в квазистационарном режиме реакция протекала достаточно селективно по II и III.

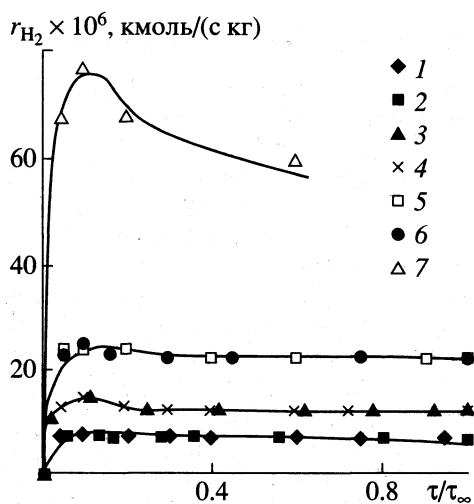


Рис. 2. Зависимости скорости поглощения водорода r_{H_2} в квазистационарном режиме гидрогенизации I на скелетном никеле в бинарном растворителе 2-пропанол–вода с $x_2 = 0.26$ от относительного времени реакции τ/τ_∞ при 333 К, $p_{H_2} = 1.0$ и различных нагрузках ($H \times 10^5$, кмоль/(с кг Ni)): 1 – 0.22, 2 – 0.55, 3 – 1.2, 4 – 4.5.

Экспериментальное исследование влияния количества катализатора на скорость поглощения водорода из газовой фазы свидетельствует о том, что определяющим является не абсолютное количество катализатора в опыте, а соотношение скорости подачи I и количества катализатора, т.е. величина нагрузки на катализатор H . Из данных рис. 2 следует, что в начале реакции наблюдаемые скорости поглощения водорода резко возрастали, достигая максимума через 20–40 с. При низких нагрузках максимум скорости отсутствовал. При нагрузках до 2.6×10^{-5} кмоль/(с кг Ni) скорости реакции после прохождения максимума не изменялись, а концентрации I в растворе были постоянны и не превышали 0.1–0.15 М. Наблюдаемые скорости возрастали пропорционально количеству катализатора и давлению водорода. В реакции образовывались в основном II и III, а также конечные амины IV и V. После прекращения подачи I наблюдаемые скорости снижались до нуля, а катализатор имел активность, близкую к начальной.

Повышение скорости подачи I при постоянной концентрации скелетного никеля или снижение количества катализатора при постоянной скорости подачи выше нагрузок 1.2×10^{-4} кмоль/(с кг Ni) приводило к тому, что после достижения максимума наблюдаемые скорости поглощения водорода непрерывно снижались, концентрации I возрастали во времени, а в растворе накапливались промежуточные продукты реакции. При прекращении подачи I промежуточные продукты превращались в IV и V. При высоких нагрузках процесс завершался необратимой дезактивацией катализатора.

Очевидно, нагрузки ниже 4×10^{-5} кмоль/(с кг Ni) обеспечивали квазистационарный режим проведения реакции, в котором концентрации I в растворе были низки и не изменялись во времени, были постоянными удельные скорости, а катализатор не терял свою активность. Снижение скорости в начале реакции может быть вызвано ростом концентраций промежуточных продуктов, участвующих в триазольной перегруппировке, а также установлением адсорбционных равновесий в поверхностном слое катализатора.

Результаты проведенных кинетических исследований свидетельствуют о том, что при низких нагрузках, соответствующих высоким поверхностным концентрациям адсорбированного водорода, независимо от состава растворителя достигались условия селективной гидрогенизации I до II и III. Рост нагрузки выше предельных значений вызывал рост концентраций I в ходе гидрогенизации и дезактивацию катализатора, что способствовало условиям реализации диссоциативного механизма протекания реакции.

На рис. 3 представлены зависимости селективности реакции по II и III на скелетном никеле в

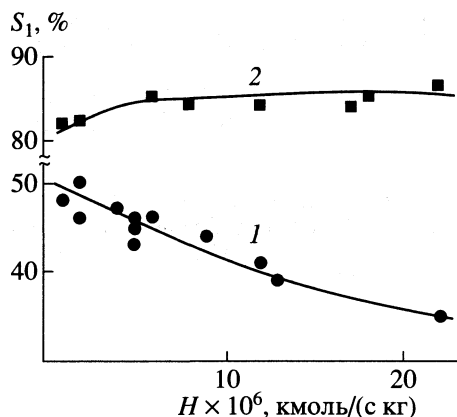


Рис. 3. Зависимости селективности гидрогенизации I по II и III на скелетном никеле в бинарном растворителе 2-пропанол–вода с $x_2 = 0.26$ (1) и в том же растворителе с добавкой 0.012 М NaOH (2) в квазистационарном режиме от нагрузки H при 333 К и $p_{H_2} = 1.0$.

водных растворах 2-пропанола и в щелочных средах от нагрузки при низких скоростях подачи гидролируемого соединения в реактор, а в табл. 2 – интегральные селективности реакции гидрогенизации I, проведенной в квазистационарном и нестационарном режимах.

Как показали результаты эксперимента, селективность реакции по II и III в водно-спиртовом растворе понижалась при увеличении нагрузки на катализатор. Добавки гидроксида натрия в бинарные растворители вызывали значительное (до 50%) увеличение селективности, которая с ростом нагрузки возрастала не более, чем на 8%. Следует отметить, что вид зависимостей селективности реакции по II и III от нагрузки в квазистационарном режиме и при начальной концентрации I в нестационарных режимах [11], был симбатен (рис. 3, 4).

Результаты исследований свидетельствуют о том, что режим проведения реакции не оказывает влияния на характер изменения селективности гидрогенизации I в растворителях различных составов. Данный вывод подтверждают симбатные

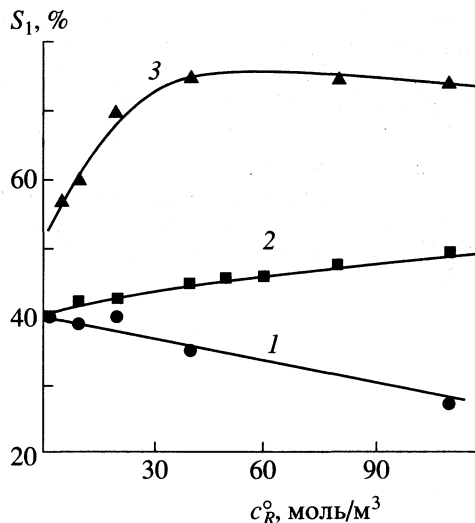


Рис. 4. Зависимости селективности гидрогенизации I по II на скелетном никеле в 2-пропанол-е, бинарном растворителе 2-пропанол–вода с $x_2 = 0.68$ (2) и в том же растворителе с добавкой 0.012 М гидроксида натрия (3) от начальной концентрации I при 333 К и $p_{H_2} = 0.55$.

зависимости скорости и селективности реакции от состава водно-спиртовых растворов и концентрации гидроксида натрия, а также одинаковая природа образующихся промежуточных и побочных продуктов в ходе гидрогенизации I (рис. 3, 4).

Таким образом, сопоставление кинетических параметров реакции гидрогенизации I на скелетных никелевых катализаторах в квазистационарном и нестационарном режимах свидетельствует о достоверности данных кинетического эксперимента и служит одним из доказательств общности стехиометрического механизма жидкофазной гидрогенизации I, независимо от условий проведения процесса. Знание стадийного механизма реакции необходимо для раскрытия причин влияния природы и состава каталитической системы на селективность реакции гидрогенизации I, разработки научных методов подбора оптимальных растворителей для селективного проведения гидрогенизационных процессов.

Таблица 2. Влияние состава бинарного растворителя 2-пропанол–вода на селективность гидрогенизации I на скелетном никеле в квазистационарном (А) и нестационарном (Б) режимах

x_2	$H \times 10^6$, кмоль/(с кг)	S_1 , %	$H^0 \times 10^4$, кмоль/кг	S_1 , %
А			Б	
0.025	2.8 ± 0.2	48 ± 1	3.7 ± 0.1	35 ± 2
0.26	2.6 ± 0.2	50 ± 1	3.8 ± 0.2	45 ± 2
0.66	2.7 ± 0.2	39 ± 2	3.8 ± 0.1	47 ± 1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. С. 431–433.
- Ефимов А.А., Попов Л.К., Звегинцева Г.Б. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 2. С. 3.
- Патент Великобритании 14948825. 1978 // БИ. № 9.
- Немцева М.П., Лефедова О.В., Гостикин В.П. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 547.

5. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В. // Там же. 1987. Т. 28. № 2. С. 345.
6. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1573.
7. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Немцева М.П. // Там же. 2001. Т. 75. № 1. С. 70.
8. Лефедова О.В., Немцева М.П., Атиф Аль Зиддин // Матер. Всерос. конф. "Катализ в биотехнологии, химии и хим. технологиях". Тверь, 1999. С. 83–85.
9. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева. М.: Химия, 1986. С. 214–223.
10. Нищенкова Л.Г., Тимофеева В.Ф., Гостикин В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 12. С. 1496.
11. Немцева М.П. Кинетические закономерности процесса жидкофазной гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 1998. 162 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 536.7

О ПРАВОМЕРНОСТИ НЕКОТОРЫХ ДОПУЩЕНИЙ В ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

© 2003 г. О. Ф. Шлёнский

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

Поступила в редакцию 03.09.2002 г.

Показан ограниченный характер некоторых допущений, принимаемых при описании процессов горения конденсированных систем. С учетом топологических и других физико-химических особенностей процессов терморазложения гетерогенных систем уточнены расчеты параметров фронта горения.

Решения многих задач в теории горения энергоемких однородных сплошных сред основаны на уравнениях тепло- и массопереноса [1, 2] вида:

$$c\rho\partial T/\partial t = \lambda\partial^2 T/\partial x^2 + F(T, \eta), \quad (1)$$

$$\partial\eta/\partial t = D\partial^2\eta/\partial x^2 + w(T, \eta), \quad (2)$$

где все обозначения традиционные. Указанные уравнения при $F = F(T)$ и $w = w(\eta)$ имеют решение типа бегущей волны [3]:

$$T = T(z), \quad z = x + u_{\tau}t; \quad \eta = \eta(y), \quad y = x + u_d t,$$

где u_{τ} и u_d – скорости движения тепловой и диффузной волн. Для конденсированных систем (КС) полагают $D = 0$ [4], и в системе координат, движущейся с постоянной скоростью u , уравнения (1), (2) приобретают вид:

$$\lambda d^2 T/dx^2 - c\rho u T/dx + F(T, \eta) = 0, \quad (3)$$

$$-u d\eta/dx + w(T, \eta) = 0. \quad (4)$$

При использовании уравнений (1), (2) в расчетах процессов горения КС принимают ряд допущений [4–8]. Рассмотрим далее, в какой мере правомерны некоторые из них.

РОЛЬ КОНВЕКТИВНОГО ПЕРЕНОСА ТЕПЛА

В расчетах скорости горения газовых смесей в уравнении (3), записанном для узкой зоны химической реакции, пренебрегают вторым слагаемым [1]. При горении газов зона реакции расположена вблизи точки экстремума профиля температуры, где градиенты температуры невелики. Для проверки возможности такого упрощения для КС, в которых зона реакции находится вблизи точки перегиба профиля температуры на удалении от ее экстремума, обратимся к известным опытным данным по измерениям температуры во фронте горения материалов различного химичес-

кого состава: пороха Н, перхлората аммония (I), октогена и полиметилметакрилата (II) [4–11]. В табл. 1–3 приведены экспериментальные данные и результаты расчетов, в которых были использованы характеристики КС по данным [4–10]:

Материалы	порох Н	I	октоген
c , кал/г	0.35	0.3	0.3–0.325
ρ , г/см ³	1.6	1.9	1.7
$\lambda \times 10^4$, кал/(мсК)	5.6	1.0	4.08
E/R , К	17500	15100 (13500)	16300

В табл. 4 приведены параметры терморазрушения ПММА при горении, при воздействии на поверхность образцов радиационного потока и при линейном пиролизе (в контакте с нагретой металлической пластиной) по данным [11, 12]. В расчетах использовано уравнение Аррениуса с кинетическими параметрами $E/R = 21300$ К, $B = 10^{12.47}$ с⁻¹ при $\rho = 1.2$ г/см³, $a = 1 \times 10^{-3}$ см²/с, $Q = 2200$ кДж/кг по данным работы [11].

Из приведенных данных следует, что допущение о малости конвективного слагаемого не всегда выполняется: второе слагаемое в уравнении (3) оказывается сопоставимым по величине с третьим (20–50%, а для I более 100%). Причиной этого могут быть эффекты, не учитываемые уравнением (3), а именно сложные химические превращения, фазовые переходы, фильтрация продуктов термораспада и высокие градиенты температуры. Такие же явления имеют место в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, где во фронте горения градиенты температуры также велики (по данным [13] свыше 1×10^6 К/см), и второе слагаемое может быть сопоставимым с третьим. К аналогичному выводу приводит анализ решения уравнения (3), проинте-

Таблица 1. Параметры волны горения пороха H при различных давлениях p

p , МПа	u , см/с	$F \times 10^{-4}$, кал/(см ³ с)	$ dT/dx \times 10^{-4}$, К/см	$(\text{ср} u dT/dx) \times 10^{-4}$, кал/(см ³ с)	$\text{иср}(T_w - T_0)$, кал/(см ³ с)	$q_w = -\lambda dT/dx$, кал/(см ³ с)	$t_{\text{п}} \times 10^3$, с	$t_x \times 10^3$, с
По данным [5.8]								
≈ 0	≈ 0.02	0.003	0	0	2.5	0	—	—
0.5	0.138	0.25	1.1	0.085	17.8	6.16	12	1300
1.0	0.25	0.35	1.8	0.252	32	10.1	8.3	350
3.0	0.5	1.2	2.9	0.812	84	16.2	2.1	12
7.5	0.8	5.0	4.5	2.02	179	25.2	0.9	2.1
По данным [6]								
0.1	0.08	—	—	—	—	—	25	23000
1.0	0.19	0.492	1.2	0.128	29.8	6.7	7.9	200
2.0	0.34	0.616	1.84	0.35	57.1	10.3	3.2	28
5.0	0.67	2.74	3.05	1.14	139	17.1	1.2	3.6
10.0	1.06	7.16	4.8	2.85	232	27.1	0.5	0.7

Таблица 2. Параметры волны горения перхлората аммония при различных давлениях p [4, 5, 7]

p	u	$F \times 10^{-4}$	$ dT/dx \times 10^{-4}$	$(\text{ср} u dT/dx) \times 10^{-4}$	$\text{иср}(T_w - T_0)$	q_w	$t_{\text{п}}$	t_x
0.1	0.02–0.03	—	—	—	—	—	8×10^{-2}	1.4×10^2 (0.34)
5.0	0.48	2.7	11.0	3.07	110	110	1.7×10^{-3}	1×10^3 (1.9)
10.0	1.0	4.1	8.3	4.83	180	83	1×10^{-3}	8×10^3 (40.1)
15.0	1.0	6.2	16.7	9.72	182	167	1.5×10^{-4}	2×10^4 (71)

Примечание. Значения t_x определены методом линейного пиролиза и по выделению $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ (в скобках). Размерности величин см. табл. 1.

Таблица 3. Параметры волны горения октогена при различных давлениях p [9]

p	u	$F \times 10^{-4}$	$ dT/dx \times 10^{-4}$	$(\text{ср} u dT/dx) \times 10^{-4}$	$\text{иср}(T_w - T_0)$	q_w
0.1	0.041	–0.171	2.06	0.043	10.0	8.4
0.5	0.159	0.485	3.53	0.286	51.3	14.4
1.0	0.282	1.31	4.41	0.634	96.8	18.0
2.0	0.412	2.27	6.18	1.34	148	25.2
4.0	0.764	5.34	7.75	3.12	289	31.6
6.0	0.941	7.15	8.5	4.35	361	34.7
10.0	1.29	10.1	11.06	4.88	508	45.1
20.0	2.0	20.2	14.3	15.8	793	58.3
30.0	2.59	40.1	14.7	21.0	1032	60.0
50.0	3.41	54.0	15.5	29.2	1362	63.2

Примечание. Размерности величин см. табл. 1.

Таблица 4. Параметры поверхностного терморазрушения образцов полиметил метакрилата (II) при высокоинтенсивных тепловых воздействиях (размерности см. табл. 1)

q_w	$u \times 10^2$	$F \times 10^{-4}$	$(c\rho u dT/dx) \times 10^{-4}$	T_w	T_δ	$\delta \times 10^3$	t_Π	t_x
Радиационный нагрев поверхности								
12.0	2.2	0.2	0.0264	740	715	1.04	4.3×10^{-2}	1.75
10.0	1.8	0.0628	0.0183	710	687	1.152	6.4×10^{-2}	6
7.0	1.4	0.039	0.0096	650	630	1.6	0.1	10
5.1	1.1	0.0025	0.0056	600	523	1.72	0.152	1.4×10^2
Линейный пиролиз								
70*	10	10.85	8.004	785	757	—	6.2×10^{-3}	4.39
70**	10	14.2	11.3	885	863	—	6.1×10^{-4}	2.7

* П с линейной структурой, ** — с сетчатой.

гированного в пределах от $x = 0$, где $T = T_w$ и $q_w = -\lambda dT/dx$, до $x = 0$, где $T = T_0$:

$$-\lambda dT/dx|_{x=0} - c\rho u(T_w - T_0) + \int_0^\infty F(T)dx = 0. \quad (5)$$

Как видно из табл. 1–3, второе слагаемое решения (5) в некоторых случаях оказывается сопоставимым с первым. Исключение конвективного слагаемого было принято Д.А. Франк-Каменецким для узкой зоны химических реакций при отсутствии фазовых переходов, фильтрации компонентов, с малыми градиентами температуры и аррениусовской кинетикой, что не всегда выполнимо для КС. В приближенных расчетах скорости горения конвективный член уравнения в зоне реакции в ряде случаев можно отбросить. Его следует учитывать только при аккуратном включении в расчет реальных процессов в зоне реакции.

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ В ЗОНЕ РЕАКЦИИ

В расчетах процессов горения обычно плотность полагают неизменной и равной начальной плотности: $\rho = \rho_0 = \text{const}$. Между тем, плотность КС изменяется как в процессе реакции, так и с ростом температуры в результате теплового расширения, при этом приращение плотности: $d\rho(T, t) = (\partial\rho/\partial t)_T dt + (\partial\rho/\partial T)_T dT$. В особенности существенное изменение ρ происходит при высокой температуре на границе фазового состояния (ГФС), где плотность в соответствии с уравнением состояния скачком снижается до плотности газовой фазы ρ_r (см. ниже). Такое изменение плотности, как показывает анализ, не может не влиять на скорость горения КС.

Рассмотрим сначала процесс, в котором интенсивность тепловыделения и плотность являются функциями только температуры: $F(T) = Q\rho w(T)$, $\rho(T)$, например, если $F(T) = Q\rho B \exp(-E/RT)$. Тогда

уравнение (1) имеет решение типа бегущей волны [1, 3]: $T = T(z)$, $z = x + u_\tau t$, и в решение (5) скорость u_τ войдет как параметр:

$$-\lambda dT/dx|_{x=0} - c\rho u_\tau(T_w - T_0) + \int_0^\infty F(T)dx = 0. \quad (6)$$

Примем закон изменения плотности в виде функции:

$$\rho(T) = (\rho_0 - \rho_r)(1 - \eta^\circ(T)) + \rho_r, \quad (7)$$

где функция $\eta^\circ(T)$ учитывает снижение плотности КС до плотности газа ρ_r (при $\eta^\circ(T) = 1$) в соответствии с уравнением состояния. Отсюда находим, что

$$u_\tau = \left[Q\rho_0 \left(\int_0^\infty w(T)dx - \int_0^\infty \eta^\circ(T)w(T)dx \right) - \right. \\ \left. - \lambda dT/dx|_{x=0} \right] / c\rho_0 \left(T_w - T_0 - \int_{T_w}^{T_0} \eta^\circ(T)dT \right). \quad (8)$$

Сопоставим найденное расчетное значение скорости движения тепловой волны с реальной скоростью движения фронта разрушения u . При этом учтем, что плотность КС зависит не только от температуры, но и от времени химического реагирования:

$$\rho = (\rho_0 - \rho_r)(1 - \eta(T, t)) + \rho_r, \quad \eta = \int_0^t w_i dt$$

и убывает до некоторого конечного значения η_k , определяемого прочностью материала. При $\eta = \eta_k$ каркас КС разрушается, образуя отдельные мелкие частицы непрореагировавшего вещества, удаляемые потоком газа. Отметим, что если считать плотность неизменной, положение начала осей координат остается не вполне определенным, и ес-

тественно связывать начало координат с η_k . Интегрированием уравнения (4) в пределах от $x = 0$, где $\eta = \eta_k$, получаем

$$u\eta_k = \int_0^{\infty} w_i(T) dx. \quad (9)$$

Подстановкой в (8) значения интеграла (9), устанавливаем искомую связь:

$$u_T = [Q\rho_0(\eta_k u - J_1) - q_w]/c\rho_0(T_w - T_0 - J_2) \neq u, \quad (10)$$

где

$$J_1 = \int_0^{\infty} \int_0^t w_i(T) dt w(T) dx, \quad J_2 = \int_{T_w}^{T_0} \int_0^t w_i(T) dt dT.$$

Только при $\rho = \rho_0 = \text{const}$ значение $J_1 = J_2 = 0$, и тогда $u_T = u$. Отсюда следует, что допущение $u_T = u$ приводит к потере важной информации об особенностях и устойчивости процесса горения, в частности об одной из возможных причин ускорения и затухания горения КС, наблюдаемого в опытах [4, 5]. Если q_w и Q малы, горение затормаживается или не возникает ввиду того, что при $u_T < u$ тепловая волна отстает от волны постоянной концентрации, во фронте горения вещество не успевает прогреться до необходимой температуры. Наоборот, при большом тепловом эффекте реакции и тепловом потоке q_w согласно (10) горение устойчиво, так как $u_T \geq u$, и тепловая волна обеспечивает нагрев зоны реакции. Воздействие большого теплового потока на поверхность $q_w > u_m c \rho (T_w - T_0)/u$ согласно (10) позволяет поддерживать горение. Такое следствие соответствует опытным данным [4–10]: при малых тепловых эффектах реакции Q горение не реализуется. Различие скоростей u_T и u может также служить причиной возникновения нестационарных режимов горения КС, которые следует анализировать на основании уравнений (1), (2).

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

Кинетические параметры, входящие в функции $w(T)$ и $F(T)$ в уравнениях (1) и (2), определяют обычно с помощью термогравиметрического, изотермического термогравиметрического, дифференциального термического анализов, манометрическими и другими методами [4, 5] при температурах ниже, чем температура в зоне горения КС. При более высоких температурах, в особенности при $T \rightarrow T_w$ время реакции разложения составляет малые доли секунды, на которые эти методы не рассчитаны. Рассмотрим, насколько правомерно использовать указанные параметры в расчетах температур в зоне горения.

В табл. 1–4 приведены значения времени пребывания вещества в зоне химической реакции толщиной δ и времени химической реакции, рассчитанные по уравнению Аррениуса. Толщины зоны реакции δ определены графически по опытным графикам тепловыделения вблизи поверхности горения [5–9]. Время химической реакции определено как $t_x = 1/w$, кинетические характеристики взяты из [4–6]. Для I расчет проводили по двум зависимостям $w(T)$, определенным различными методами: методом линейного пиролиза и по выделению газов $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$. Значения толщин зоны реакции δ в табл. 4 рассчитаны по измерениям теплового потока, поступающего к поверхности образца согласно пропорции $\delta = (T_w - T_\delta)/\varphi_s$, где $\varphi_s = dT/dx = q_w/\lambda$, температура T_δ на границе сопряжения реакционной зоны и зоны прогрева, на которой интенсивность тепловыделения Qw составляет 0.01 от Qw на поверхности. Указанное условие соответствует равенству $\exp(-E/RT_\delta) = 0.01 \exp(-E/RT_w)$, откуда $T_\delta = E/R(1 + 1.697E/RT_w)$.

Как видно из таблиц, время пребывания вещества в зоне реакции значительно (на порядки величины) меньше времени химической реакции терморазложения вещества в этой зоне. Таким образом, согласно опытным данным скорость реакции значительно превосходит рассчитанную по уравнению Аррениуса, параметры которого определены при температурах $T < T_w$. К такому же выводу приводят результаты расчета параметров во фронте горения других нелетучих КС. Отсюда следует вывод: использование данных низкотемпературных кинетических измерений приводит к существенным неточностям расчета времени t_x . Исключение составляют летучие взрывчатые вещества (см. табл. 3), температура поверхности которых при горении ограничена температурой их кипения.

Создание методов контактного термического анализа [14, 15] с разрешающей способностью по времени до нескольких микросекунд позволило провести кинетические измерения при более высоких температурах и приблизиться к температурам на ГФС. При высоких температурах вблизи ГФС графики зависимости $\lg w = F(1/T)$ отклоняются от прямой Аррениуса, экстраполирующей результаты низкотемпературных испытаний в область температур горения КС, показывают более высокие значения скоростей разложения, чем прогноз по уравнению Аррениуса. Это позволяет привести в соответствие расчетные и опытные данные табл. 1–4 (рисунок).

Отклонение результатов испытаний вполне объяснимо с позиций физической химии КС [16–18]. Прерывный характер физико-химического перехода КС в газообразные продукты разложения ($\Delta S \neq 0$, $\Delta V \neq 0$) исключает возможность превращения одновременно во всей массе вещества.

Превращение начинается в отдельных точках однородной КС, тогда рост новой фазы сопровождается убывлю термодинамического потенциала G . Возникновение и рост зародышей (нуклеация) и другие топологические особенности разложения КС учитываются при анализе процесса термоста-рения КС [16], но как правило не учитываются в расчетах процессов горения КС. Иными словами, горение КС рассматривают как процесс, протекающий в газовых смесях, где нуклеация отсутствует. В действительности скорость реакции во фронте горения КС связана не только со скоростью собственно химической реакции (k_x), но и с частотами образования гетерогенных зародышей $v_{\text{гет}}$ и гомогенных зародышей $v_{\text{гом}}$. Например, для одностадийного процесса нуклеации [16]

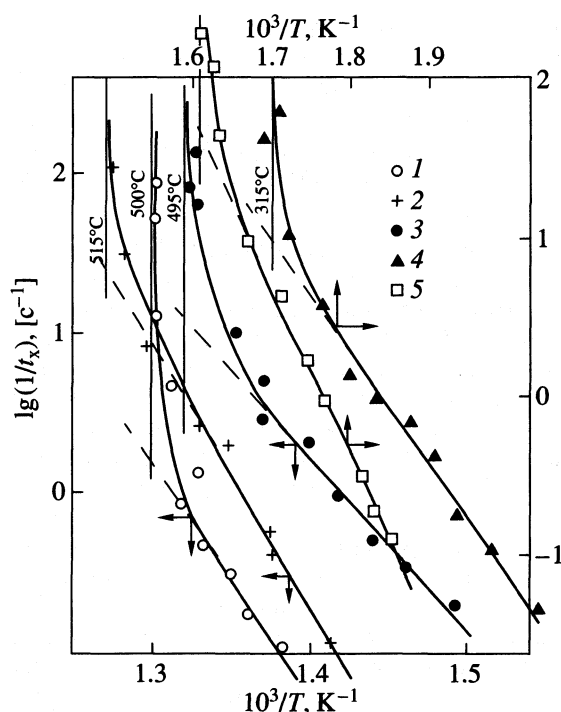
$$w = A(v_{\text{гет}} + v_{\text{гом}})^{\beta} k_x^{\lambda}, \quad (11)$$

где A , λ , β – параметры, $k_x = B \exp(-E/RT)$. Поскольку энергия активации гомогенного зародышеобразования выше энергии активации образования гетерогенных зародышей, при высоких температурах во фронте горения интенсифицируется гомогенная нуклеация, не возникающая во времени низкотемпературных испытаний. В результате гомогенной нуклеации возрастают эффективные значения B и E брутто-процесса.

Учет результатов указанных факторов позволяет отказаться от экстраполяции кинетических параметров и ввести в расчеты реальные скорости реакций, а следовательно, повысить точность их результатов.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ГРАНИЦА ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

В расчетах процессов горения КС обычно не учитывают параметры ГФС, которая определяет наибольшую температуру области фазового состояния КС и их существования при интенсивных тепловых воздействиях [18, 19]. ГФС (для летучих веществ – спинодаль) является фундаментальным понятием термодинамики. ГФС индивидуального вещества определяется уравнением состояния из равенства нулю второй вариации любого термодинамического потенциала, например, $\delta^2 G$ [18–22], или с помощью термодинамических функций [20]. Опытным путем определяют температуры достижимых перегревов веществ, которые мало (на 2–5 К) отличаются от температур на ГФС [14, 15, 19–21]. Процессы, протекающие вблизи ГФС, исследованы методами теплового зонда и методами контактного термического анализа, обеспечивающими высокие темпы нагрева вещества (свыше 10^4 К/с) [19–22]. На ГФС происходит потеря устойчивости колебаний ангармонических осцилляторов, определяющих межмолекулярное взаимодействие (МВ). Вблизи ГФС молекулы КС переходят



Результаты измерений методом КТА скорости газификации образцов $w(T)$ при высоких температурах; 1 – полиэтилен низкого давления, 2 – П, 3 – П, 4 – порошок Н, 5 – октоген; сплошные линии – аппроксимация экспериментальных точек уравнением (13).

дят в неассоциированное состояние с поглощением количества тепла, равного энергии ассоциации молекул $\Delta H_{\text{мв}}$. При постоянном давлении $\Delta H_{\text{мв}} \approx p \Delta V$, где ΔV – приращение мольного объема на ГФС. Например, для нитрамин $\Delta H_{\text{мв}} = 0.8$ –15 ккал/моль [23]. Поглощение тепла при горении пороха Н и I отчетливо видно (впадина) на графиках функции тепловыделения и (форма площадки) на профиле температуры [5, 7].

Ослабление МВ в окрестности ГФС вызывает резкое падение плотности КС (см. выше) и скачкообразное изменение всех теплофизических характеристик (c , ρ , λ , B , E и др.), причем теплоемкость стремится к бесконечности [19]. Кроме того, ослабление МВ вызывает резкое снижение энергии поверхностного натяжения, которое приводит к уменьшению работы образования зародышей и росту частоты нуклеации; увеличение скорости реакции терморазложения, поскольку скорость распада молекул в неассоциированном состоянии выше, чем ассоциированном и изменение механизма реакции разложения в результате освобождения (“размораживания”) колебательных и вращательных степеней свободы молекул (КС за пределами ГФС становится термодинамически неустойчивой – лабильной). Производная числа Гиббса W/kT (где W – работа образования зароды-

ша, k – постоянная Больцмана), характеризующего частоту возникновения зародышей, для различных веществ меняется от ≈ 4 до ≈ 20 , что соответствует росту частоты на два или на девять порядков с увеличением перегрева на 1 К. Вследствие этого в опытах ГФС отчетливо обнаруживается [19].

Опытным путем установлены ГФС как летучих, так и нелетучих веществ (олигомеров, полимеров, кристаллогидратов и др.) и процессы, протекающие вблизи ГФС [21, 22]. Поскольку при нагреве КВС температура не может превысить температуру на ГФС, при горении температура поверхности КС ограничена температурой достижимого перегрева наиболее термостойкого компонента. Например, температура поверхности составов основе I по данным [24], (см. рис. 4) не превышает температуры достижимого перегрева I ($\approx 500^\circ\text{C}$), определенной методом контактного термического анализа с точностью $\pm 1.5\%$ [14]. Изменение скорости горения образцов I в 7 раз (от 2 до 0.14 см/с) за счет изменения теплового эффекта Q путем введения добавок не приводило к существенному изменению температуры поверхности.

Другой пример – температура поверхности горения различных составов на основе нитроклетчатки. При нормальном давлении изменение состава или величины подводимого теплового потока температура поверхности горения обычно не превышает 320°C – температуры достижимого перегрева нитроклетчатки [14].

Необходимость учета ГФС при анализе процессов горения КС, по-видимому, впервые была показана в [5]. На основании большого опыта экспериментальных исследований автор пришел к выводу, что “максимальная температура конденсированной фазы ограничивается некоторым пределом, применительно к кипящим ВВ этот предел принимается равным температуре кипения, применительно к диспергирующимся ВВ можно представить некоторый аналог этой температуры”. В той же работе приведен пример расчета скорости горения с учетом предельной температуры $T_{\text{п}}$ (по современной терминологии – температуры достижимых перегревов). Однако такой вывод не получил широкого применения в расчетах процессов горения КС.

В качестве “ограничителя” роста температуры поверхности была принята температура $T_{\text{п}}$ [5], а скорость протекания процесса диспергирования, при этом был введен параметр $\eta_{\text{к}}$. Однако следует отметить, что процесс диспергирования является не первопричиной, а следствием процесса зародышеобразования, которое активизируется в окрестности ГФС. В него входит помимо возникновения и развития зародышей, смыкание их стенок, стадии разделения и уноса образовавшихся частиц непрореагировавшего вещества пото-

ком газообразных продуктов разложения исходного вещества. В многокомпонентных КС возникновение дополнительной пористости и диспергирование развиваются в результате газификации легколетучих компонентов.

Примеры учета ГФС в расчетах индукционного периода задержки вспышки КС, воспламенения КС и других процессах горения КС рассмотрены в [25–28]. Несмотря на подробное термодинамическое обоснование ГФС КС, разработку экспериментальных методов определения параметров ГФС веществ различного состава и строения, в расчетах процессов горения эту границу, за редким исключением [29], необоснованно не учитывают.

ПРОЦЕСС ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Коэффициент $\eta_{\text{к}}$, вводимый для учета незавершенности реакции и процесса диспергирования, не является константой. Если не ввести этот параметр, температура поверхности горения КС станет равной адиабатической температуре или превысит ее. Расчеты по данным табл. 1–4 и результаты [4, 8, 10] свидетельствуют о том, что коэффициент $\eta_{\text{к}}$ зависит от условий протекания процесса горения, давления, начальной температуры, q_{w} , Q , u ; его величина колеблется в пределах 0.3–0.809. В [27] показана связь процесса диспергирования со скоростью реакции. Описание такого сложного процесса диспергирования не может быть исчерпано введением одного подгоночного коэффициента. В то же время, как отмечено выше, естественным “ограничителем” температуры в зоне горения КС является ГФС, поэтому во введении других ограничителей нет особой необходимости. Если в КС протекает несколько реакций, остается неясным, к какой реакции относить коэффициент $\eta_{\text{к}}$. Поэтому введение постоянного подгоночного коэффициента для учета незавершенности реакции разложения и диспергирования при горении КС не всегда достаточно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показал анализ, некоторые допущения и упрощения в теории горения КС не всегда выполняются. Ряд допущений сделан с целью получения простых и наглядных формул, удобных для учебного процесса, но мало природных для технических целей. Несовершенство вычислительной техники в свое время было причиной введения ряда упрощений для выполнения численных расчетов. Некоторые ограничения связаны с трудностями опытного определения кинетических и других характеристик КС. По мере совершенствования экспериментальной и компьютерной техники, методов прикладной и вычислительной математики необходимость ряда упрощающих предпо-

сылкок постепенно отпадает. Снятие ограничений и упрощений позволяет понять и описать многие до сих пор необъясненные эффекты при горении КС. Развитие новых расчетных методов позволило получить более простые выражения для параметров фронта горения КС, имеющие физический смысл, которые удобны в учебной практике и могут быть использованы для описания и оптимизации процессов горения. Поэтому от ряда допущений оказалось возможным отказаться. Критический анализ и обсуждение рассмотренных проблем с позиций физической химии будет способствовать развитию теории процессов горения КС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. Сполдинг Д.Б. Горение и массообмен. М.: Машиностроение, 1985.
3. Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Справочник по дифференциальным уравнениям с частными производными. М.: Междунар. программа образования, 1996.
4. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1996.
5. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
6. Зельдович Я.Б., Лейпунский О.И., Либрович В.Б. Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975.
7. Боболев В.К., Глазкова А.П., Зенин А.А., Лейпунский О.И. // Прикл. механика и техн. физика. 1964. № 3. С. 153.
8. Новожилов Б.В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973.
9. Зенин А.А., Пучков В.М., Финяков С.В. // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34. № 2. С. 59.
10. Струнин В.А. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 2. С. 433.
11. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
12. Новиков Н.П., Перминов В.П., Холодилов А.А. // Инж.-физ. журн. 1972. Т. 23. № 2. С. 257.
13. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд-во "БИНОМ", 1999.
14. Шленский О.Ф., Афанасьев Н.В., Шапков А.Г. Терморазрушение материалов. М.: Энергоатомиздат, 1996. 196 с.
15. Шленский О.Ф. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 636.
16. Браун Н., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983.
17. Шленский О.Ф., Соколов-Бородкин Е.В., Чечко В.Н. // Физика горения и взрывов. 2001. Т. 37. № 1. С. 120.
18. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
19. Скрипов В.П., Синицын Е.Н., Павлов П.А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980.
20. Шленский О.Ф. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 211.
21. Павлов П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск: Наука, 1988.
22. Скрипов П.В., Рютин С.Б., Бегишев В.Н. и др. // Инж.-физ. журн. 1992. Т. 62. № 2. С. 226.
23. Пятаков Н.Ф., Шляпников В.А., Черская Н.О. // Тр. 21 Междунар. пиротехнического семинара. М.: ИХФ РАН, 1995. С. 698–712.
24. Powling J., Smith W.A. // Combustion and Flame. 1963. V. 7. № 9. P. 269.
25. Шленский О.Ф. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 6. С. 54.
26. Шленский О.Ф., Антонов С.И., Зеленов Ю.В. // Материаловедение. 2001. Т. 50. № 5. С. 27.
27. Шленский О.Ф., Зеленов Ю.В. // Докл. АН. 2002. Т. 385. № 4. С. 275.
28. Shlensky O.F. // Combust. Sci. and Technology. 1996. V. 120. P. 383.
29. Гусаченко Л.К., Зарко В.Е. // Тр. 21 Междунар. пиротехнического семинара. М.: ИХФ РАН, 1995. С. 298–311.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.1

КИНЕТИКА ГЕМИНАЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ПОЛОСТИ

© 2003 г. И. В. Григорьев*, Ю. А. Махновский*, А. М. Бережковский**, В. Ю. Зицерман***

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

**Национальный институт здравоохранения США, Бетесда

***Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

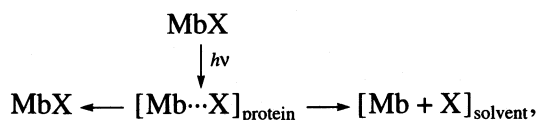
Поступила в редакцию 06.09.2002 г.

Предложена теория геминальной рекомбинации в полости, которая содержит реакционный центр и стохастически открывающееся и закрывающееся отверстие. Частица, оторвавшаяся от реакционного центра, диффундирует в полости до тех пор, пока она либо выйдет через отверстие в объем, либо рекомбинирует. Модель отражает на качественном уровне специфику ряда биологически важных процессов, в частности рекомбинацию лигандов в миоглобине. Показано, что при малых размерах реакционного центра и отверстия расчет диффузионного процесса сводится к решению простых кинетических уравнений, с помощью которого можно определить вероятность рекомбинации и кинетику процесса в виде явных функций параметров модели.

Задача о рекомбинации геминальной пары – одна из ключевых в теории диффузионно-контролируемых реакций (ДКР) [1–3]. Обычно она рассматривается в бесконечном объеме, без каких-либо пространственных ограничений на движение реагентов. Настоящая работа посвящена анализу кинетики геминальной рекомбинации в ограниченном объеме (полости). В обсуждаемой ниже модели предполагается, что подвижен лишь один из двух партнеров, который может не только рекомбинировать, но и покинуть полость через малое отверстие в ее стенке, открывающееся и закрывающееся по случайному закону.

Постановка данной задачи связана с попыткой проанализировать в рамках относительно простой модели, допускающей аналитическое решение, особенности кинетики ряда биологически важных реакций, в которых образование и разрыв химических связей происходят в матрице макромолекулы (белка, ДНК и др.) [4]. Скорость таких реакций зависит от конформации макромолекулы, а влияние растворителя проявляется через его воздействие на распределение по конформациям [4] и скорость переходов между ними [5]. При этом наблюдается совокупность эффектов, аномальных для традиционной кинетики, описывающей реакции с участием низкомолекулярных веществ: неэкспоненциальная кинетика, снижение скорости с ростом температуры (“антиарениусовское” поведение), дробно-степенная зависимость константы скорости от вязкости растворителя [4]. С более общей точки зрения, эти реакции относят к “процессам с динамическим беспорядком” [6], особенность которых в том, что некий параметр, определяющий их скорость, зависит от времени.

Наиболее известным примером реакций такого рода является рекомбинация лиганда ($X = \text{CO}$, O_2 , NO) с гемом миоглобина (Mb) после фотодиссоциации связанного состояния MbX под действием лазерного импульса. Поскольку гем находится внутри белка, освобожденный лиганд вновь связывается с гемом (рекомбинирует) или выходит на поверхность молекулы и практически навсегда уходит в объем. Упрощенно этот процесс описывается следующей кинетической схемой:



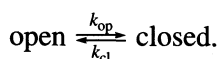
в которой $[\text{Mb}\cdots\text{X}]_{\text{protein}}$ обозначает промежуточное состояние, когда оторванный от гема лиганд мигрирует внутри белка. Анализ рентгеноструктурных данных показал, что лиганд не может покинуть макромолекулу в отсутствие конформационных флуктуаций [7]. Поэтому доля лигандов, рекомбинирующих с гемом миоглобина, в низкотемпературном эксперименте равна единице. При повышении температуры у лиганда благодаря конформационным флуктуациям появляется возможность выйти в раствор, что приводит к снижению доли рекомбинировавших лигандов. Простейший способ учета влияния конформационных флуктуаций на кинетику ДКР связан с введением “ворот” (gate), случайное движение которых (получившее в литературе название “stochastic gating”) меняет доступность реакционных центров. Различные реализации этого подхода неоднократно применялись при описании ДКР, когда по тем или иным причинам флуктуирует реакционная способность реагентов [4–13].

Предложенная в данной работе модель расширяет это описание на случай геминальной рекомбинации в полости с той особенностью, что флуктуирует не реакционная способность, а состояние отверстия, которое меняет свою пропускную способность. Безусловно, модель сильно упрощена и ни в коей мере не претендует на описание сложного биологического процесса. Наша цель – прояснить лишь некоторые аспекты такого рода процессов и сопутствующих им аномальных (для традиционной кинетики) эффектов в максимально простой постановке. Следует отметить, что сходная модель геминальной рекомбинации в полости развивалась в работе [14], где выход из полости предполагался возможным в любой точке ее поверхности, и флуктуационные эффекты игнорировались. Вопрос об особенностях кинетики реакций при наличии пространственных ограничений подробно обсуждался в недавнем обзоре [13].

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

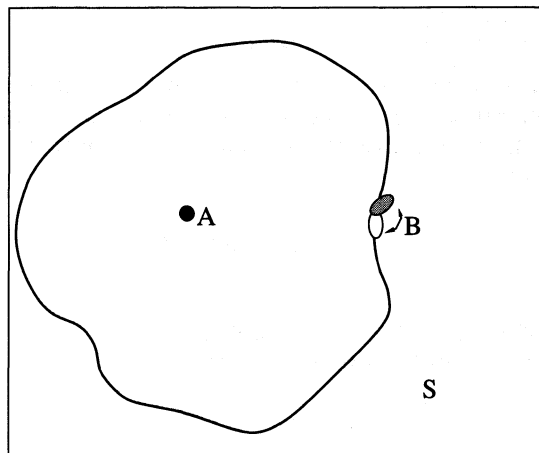
Рассмотрим частицу (условно лиганд), которая в момент $t = 0$ за счет фотовозбуждения теряет связь с неподвижным реакционным центром (гем белка), расположенным в объеме полости произвольной формы, и диффундирует в этой полости. В конечном итоге частица либо рекомбинирует при первом же контакте с реакционным центром, либо уходит в окружающий раствор через имеющееся в стенке полости отверстие. Будем считать, что реакционный центр представляет собой поглощающую сферу радиуса b , а отверстие – круглое пятно радиуса a (рис. 1), причем радиусы a и b малы по сравнению с размерами полости. Данное обстоятельство играет принципиальную роль в нашей модели. В частности, оно позволяет считать, что диффузионное “размазывание” частицы по объему полости происходит гораздо быстрее, чем ее рекомбинация или выход в раствор.

Будем считать, что под влиянием конформационных флуктуаций белка отверстие случайным образом переходит из открытого в закрытое состояние, причем динамика этих переходов представляет собой стационарный марковский процесс, описываемый схемой



Согласно этой схеме, среднее время пребывания отверстия в открытом (закрытом) состоянии равно k_{op}^{-1} (k_{cl}^{-1}), а равновесная вероятность обнаружить отверстие открытым (закрытым) определяется соотношениями

$$p_{\text{op}}^{\text{eq}} = \frac{k_{\text{cl}}}{k_{\text{op}} + k_{\text{cl}}}, \quad p_{\text{cl}}^{\text{eq}} = \frac{k_{\text{op}}}{k_{\text{op}} + k_{\text{cl}}}. \quad (1)$$



Схема, иллюстрирующая модель; A – реакционный центр, B – флуктуирующие ворота, S – окружающий раствор.

Состояние системы в момент времени t полностью характеризуется парой функций $f_{\text{op}}(\mathbf{x}, t)$ и $f_{\text{cl}}(\mathbf{x}, t)$, представляющих собой плотности вероятности обнаружить диффундирующую частицу в точке $\mathbf{x}$ (внутри полости объемом V_c) при открытом или закрытом отверстии соответственно. Эти функции удовлетворяют системе уравнений

$$\begin{aligned} \partial f_{\text{op}} / \partial t &= D_c \Delta f_{\text{op}} - k_{\text{op}} f_{\text{op}} + k_{\text{cl}} f_{\text{cl}}, \\ \partial f_{\text{cl}} / \partial t &= D_c \Delta f_{\text{cl}} + k_{\text{op}} f_{\text{op}} - k_{\text{cl}} f_{\text{cl}} \end{aligned} \quad (2)$$

и начальным условиям $f_{\text{op}(\text{cl})}(\mathbf{x}, t = 0) = p_{\text{op}(\text{cl})}^0 / V_c$ (как пояснено выше, при $t = 0$ частица с равной вероятностью может находиться в любой точке полости). Здесь и ниже D_c – коэффициент диффузии частицы в полости, который может отличаться от коэффициента диффузии частицы в растворе D_s , а $p_{\text{op}(\text{cl})}^0 = \int_{V_c} f_{\text{op}(\text{cl})}(\mathbf{x}, t = 0) d\mathbf{x}$ – вероятность обнару-

жить отверстие открытым (закрытым) в начальный момент времени. Функции $f_{\text{op}}(\mathbf{x}, t)$ и $f_{\text{cl}}(\mathbf{x}, t)$ удовлетворяют “поглощающему” граничному условию на поверхности реакционного центра и “отражающему” граничному условию на стенках полости, не содержащих отверстия. В области, занятой отверстием, функция f_{cl} также удовлетворяет “отражающему” условию. Поскольку диффузионный перенос частицы имеет место и в окружающем растворе, в области отверстия функция f_{op} , вообще говоря, должна удовлетворять условиям сшивки (непрерывность функции и потока) с решением внешней диффузионной задачи. Однако, как будет показано ниже, эти условия можно

эффективно учесть, введя конечную вероятность выхода достигшей отверстия частицы.

Задача состоит в том, чтобы, решив уравнения (2), найти вероятность обнаружения несвязанной частицы в полости при открытом (закрытом) отверстии

$$P_{\text{op}(\text{cl})}(t) = \int_{V_c} f_{\text{op}(\text{cl})}(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}, \quad (3)$$

полную вероятность того, что частица за время t не рекомбинирует и не покинет полость

$$P(t) = P_{\text{op}}(t) + P_{\text{cl}}(t), \quad (4)$$

и долю рекомбинировавших реакционных пар Q .

ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ

В общем случае сформулированная задача не имеет точного решения. Подход, предложенный в [15], позволяет свести вычисление вероятностей $P_{\text{op}}(t)$ и $P_{\text{cl}}(t)$ к решению уравнений формальной кинетики и аналитически найти приближенное решение системы уравнений (2) при достаточном общих условиях, не прибегая к решению краевой задачи. Дело в том, что, когда реакционная сфера и отверстие малы, частица прежде чем добраться до них совершает длительное блуждание внутри полости. При этом как вероятность избежать рекомбинации, так и вероятность не просочиться частице сквозь отверстие, спадают со временем по экспоненциальному закону, поскольку оба этих процесса связаны с преодолением высокого энтропийного барьера [16]. Формально такое упрощение оказывается возможным благодаря тому, что спектр диффузионной задачи (в полости) изменяется универсальным образом под влиянием малых (по размеру) возмущений [15].

Следуя подходу [15], вначале, проинтегрировав уравнения (2) по объему полости, получим

$$\begin{aligned} \frac{dP_{\text{op}}}{dt} &= \int_{V_c} [D_c \Delta f_{\text{op}}] d\mathbf{x} - k_{\text{op}} P_{\text{op}} + k_{\text{cl}} P_{\text{cl}}, \\ \frac{dP_{\text{cl}}}{dt} &= \int_{V_c} [D_c \Delta f_{\text{cl}}] d\mathbf{x} + k_{\text{op}} P_{\text{op}} - k_{\text{cl}} P_{\text{cl}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Интеграл по объему в правой части второго из этих уравнений есть просто поток вероятности P_{cl} на поверхность поглощающей сферы при условии, что отверстие закрыто. Эта величина (приближенно) равна $-k_b P_{\text{cl}}$, в силу отмеченного выше экспоненциального затухания вероятности выживания частицы в полости при наличии в ней малой ловушки, где k_b – константа скорости этого процесса. Аналогично интеграл по объему в пер-

вом уравнении можно записать как $-(k_a + k_b)P_{\text{op}}$, где k_a – константа скорости, характеризующая выход частицы через отверстие. Таким образом, исходная краевая задача (2) сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} dP_{\text{op}}/dt &= -(k_a + k_b + k_{\text{op}})P_{\text{op}} + k_{\text{cl}}P_{\text{cl}}, \\ dP_{\text{cl}}/dt &= -(k_b + k_{\text{cl}})P_{\text{cl}} + k_{\text{op}}P_{\text{op}}, \end{aligned} \quad (6)$$

при начальном условии $P_{\text{op}(\text{cl})}(t=0) = P_{\text{op}(\text{cl})}^0$.

Константы скорости k_a и k_b нетрудно выразить через основные параметры модели, воспользовавшись известными результатами теории ДКР и малостью величин a и b . Согласно [1, 2], вероятность того, что неподвижная сфера радиуса b избежит контакта с диффундирующими (с коэффициентом диффузии D) частицами, концентрация которых равна c , равна $\exp(-4\pi b c D)$. В нашем случае $D = D_c$, $c = 1/V_c$ и, следовательно,

$$k_b = 4\pi b D_c / V_c. \quad (7)$$

Для оценки константы скорости k_a , характеризующей приход частицы к отверстию, воспользуемся ранее полученным результатом для вероятности выживания частицы в полости, имеющей малое круглое отверстие радиуса a [15]:

$$P(t) = \exp(-k'_a t), \quad (8)$$

где $k'_a = 4aD_c/V_c$. В отличие от модели, рассмотренной в [15], здесь частица, достигшая отверстия, не гибнет, а выходит в раствор с некоторой вероятностью λ . Оценка λ следует из принципа детального равновесия. Приравнивая потоки частиц из полости в раствор и обратно в условиях термодинамического равновесия, когда в полости и растворе устанавливается одинаковый уровень концентраций c , имеем $4acD_c\lambda = 4acD_s(1-\lambda)$. При этом поток из раствора на отверстие оценивается по известной формуле [17, 18], согласно которой, для диска, расположенного на отражающей плоскости, вероятность избежать контакта с диффундирующими частицами в течение времени t определяется константой скорости $4aD_s$. Отсюда следует, что $\lambda = D_s/(D_s + D_c)$, а константа скорости

$$k_a = k'_a \lambda = \frac{4aD_cD_s}{(D_s + D_c)V_c}. \quad (9)$$

Решая систему уравнений (6) с помощью преобразования Лапласа, получим для лаплас-образов вероятностей $P_{\text{op}}(t)$ и $P_{\text{cl}}(t)$ соотношения

$$\hat{P}_{\text{op}}(s) = \int_0^\infty P_{\text{op}}(t) \exp(-st) dt =$$

$$= \frac{k_{cl}p_{cl}^0 + (s + k_b + k_{cl})p_{op}^0}{(s + k_a + k_b + k_{op})(s + k_b + k_{cl}) - k_{op}k_{cl}}, \quad (10)$$

$$\hat{P}_{cl}(s) = \int_0^\infty P_{cl}(t) \exp(-st) dt =$$

$$= \frac{k_{op}p_{op}^0 + (s + k_a + k_b + k_{op})p_{cl}^0}{(s + k_a + k_b + k_{op})(s + k_b + k_{cl}) - k_{op}k_{cl}}.$$

Переходя от лаплас-образов (10) к оригиналам, легко найти временную зависимость вероятности выживания частицы в полости $P(t)$ (4) и другие величины, представляющие интерес, в частности, вероятность геминальной рекомбинации Q , определяемую соотношением

$$Q = k_b \int_0^\infty P(t) dt = k_b \hat{P}(0) = k_b [\hat{P}_{op}(0) + \hat{P}_{cl}(0)]. \quad (11)$$

Формулы принимают более компактный вид, если использовать безразмерное время $\tau = k_b t$, величину $\Delta p = p_{op}^0 - p_{cl}^0$ (как характеристику начальных заселенностей открытого и закрытого состояний) и безразмерные параметры:

$$\xi = \frac{k_a}{k_b} = \frac{a}{\pi b} \frac{D_s}{D_s + D_c}, \quad (12)$$

$$v = \frac{k_{op} + k_{cl}}{k_b}, \quad \delta = \frac{k_{op} - k_{cl}}{k_b}.$$

Величина ξ характеризует соотношение размеров отверстия и реакционного центра и подвижностей частицы в полости и в растворе, а v и δ – частоту и асимметрию переходов между открытым и закрытым состояниями отверстия. В этих обозначениях вероятность (4) обнаружить не прореагировавшую частицу в полости в момент времени τ имеет вид

$$P(\tau) = \alpha_1 \exp(-\lambda_1 \tau) + \alpha_2 \exp(-\lambda_2 \tau), \quad (13)$$

где $\alpha_{1,2} = [1 \pm (v - \xi \Delta p)(\xi^2 + v^2 + 2\delta\xi)^{-1/2}]/2$ и $\lambda_{1,2} = 1 + [\xi + v \mp (\xi^2 + v^2 + 2\delta\xi)^{1/2}]/2$. Вероятность геминальной рекомбинации (11) может быть записана как

$$Q = 1 - \frac{\xi}{2} \frac{1 + \Delta p + v - \delta}{1 + v + \xi[1 + (v - \delta)/2]}. \quad (14)$$

Формулы (13) и (14) дают решение поставленной в работе задачи и являются одним из основных результатов данной работы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы проанализируем зависимости (13), (14) лишь для тех предельных случаев, которые наиболее ярко иллюстрируют особенности кинетики, присущие предложенной модели.

Начнем с рассмотрения вопроса о влиянии скорости переходов между открытым и закрытым состояниями отверстия на протекание реакции. Если характеризующий эту скорость параметр v (см. (12)) мал, ($v \ll 1$, и, следовательно, $|\delta| \ll 1$), то формула (13) существенно упрощается и принимает вид

$$P(\tau) = p_{op}^0 \exp[-(1 + \xi)\tau] + p_{cl}^0 \exp(-\tau). \quad (15)$$

Эта ситуация, когда конформационные флуктуации фактически заморожены (“статический беспорядок” в терминологии Цванцига [6]), характеризуется ярко выраженным неэкспоненциальным затуханием $P(\tau)$. Физический смысл (15) прост. Каждая из (невзаимодействующих) частей ансамбля распадается со своей скоростью: в закрытых полостях распад идет только за счет связывания со скоростью 1 (в безразмерных величинах), тогда как в открытых полостях – за счет связывания и выхода в раствор со скоростью $(1 + \xi)$. Вероятность рекомбинации, как это следует из (14), в данном случае описывается выражением

$$Q = p_{cl}^0 + p_{op}^0/(1 + \xi), \quad (16)$$

которое также легко интерпретировать: в закрытых полостях вероятность рекомбинации равна единице, а в открытых – $(1 + \xi)^{-1} = k_b/(k_a + k_b)$.

С увеличением частоты флуктуаций эффект неэкспоненциального поведения ослабевает. В предельном случае, когда частота переходов $v \rightarrow \infty$ (при $v \gg \max(1, \xi)$), согласно (13), имеет место экспоненциальная кинетика

$$P(\tau) = \exp[-(1 + \xi p_{op}^{eq})\tau], \quad (17)$$

где $p_{op}^{eq} = (1 - \delta/v)/2$ – равновесная вероятность обнаружить отверстие открытым (см. (1)). Как и следовало ожидать, в режиме быстрых флуктуаций память о начальном состоянии отверстия выпадает из рассмотрения, и кинетика определяется равновесными характеристиками. Поэтому формула (17) может быть получена непосредственно из уравнений (6), если учесть, что в равновесии $k_{op}P_{op}(t) = k_{cl}P_{cl}(t)$. Отметим также, что вероятность рекомбинации (14) в рассматриваемом пределе принимает вид

$$Q = 1/(1 + \xi p_{op}^{eq}). \quad (18)$$

Обсудим теперь влияние параметра ξ , который определяется соотношением констант скорости k_a и k_b . Ситуация, когда $\xi \rightarrow 0$, отвечает реально ($a \rightarrow 0$) или эффективно ($D_s \rightarrow 0$) закрытому отверстию. При этом частица может только рекомбинировать, и общее выражение (13) сводится к простой формуле $P(\tau) = \exp(-\tau)$, а величина Q (14) обращается в единицу.

В обратном пределе $\xi \rightarrow \infty$ ($k_b \rightarrow 0$) рекомбинации нет, $Q = 0$, и частица может лишь покинуть полость. Анализируя эту ситуацию, удобно записать выражение, следующее из (13) в пределе ($k_b \rightarrow 0$), в размерных переменных:

$$\begin{aligned}
 P(t) = & \frac{1}{2} \left(1 + \frac{k - 2k_a p_{\text{оп}}^0}{(k^2 - 4k_a k_{\text{cl}})^{1/2}} \right) \times \\
 & \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} [k - (k^2 - 4k_a k_{\text{cl}})^{1/2}] t \right\} + \\
 & + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{k - 2k_a p_{\text{оп}}^0}{(k^2 - 4k_a k_{\text{cl}})^{1/2}} \right) \times \\
 & \times \exp \left\{ -\frac{1}{2} [k + (k^2 - 4k_a k_{\text{cl}})^{1/2}] t \right\},
 \end{aligned} \quad (19)$$

где введено обозначение $k = k_a + k_{\text{оп}} + k_{\text{cl}}$. Зависимость (19) описывает кинетику выхода частицы из полости, когда отверстие флуктуирует между открытым и закрытым состояниями. Она обобщает формулу (8), полученную в [15] при рассмотрении задачи о выходе броуновской частицы из полости через постоянно открытое отверстие. Сопоставление (8) и (19) показывает, что благодаря флуктуациям имеет место неэкспоненциальная кинетика.

Формула (19) сводится к (8) как в пределе очень медленных, ($k_{\text{оп}} + k_{\text{cl}} \ll k_a$), так и в пределе очень быстрых ($k_{\text{cl}} \gg k_a$) флуктуаций, при $D \ll D_s$ и некоторых дополнительных условиях. В первом случае, согласно (15), частицы, локализованные в полостях с закрытым при $t = 0$ отверстием, живут там бесконечно долго, в то время как частицы, оказавшиеся в первоначально открытых полостях, покидают их, следуя зависимости (8). Таким образом, в случае статического беспорядка прежний результат (8) следует из (19), если $p_{\text{оп}}^0 \approx 1$. Если же скорость перескоков много больше скорости выхода, то, согласно (15), функция $P(t)$ затухает по экспоненциальному закону со скоростью $k_a p_{\text{оп}}^{\text{eq}}$. Эта зависимость совпадает с (8), когда $k_{\text{cl}} \gg k_{\text{оп}}$, т.е. доминирует основное состояние, $p_{\text{оп}}^{\text{eq}} \approx 1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена кинетика рекомбинации геминальной пары в полости с флуктуирующим отверстием. Как для рекомбинации, так и для выхода из полости, частица должна преодолеть высокий энтропийный барьер, поскольку размеры отверстия и реакционного центра малы по сравнению с размерами полости. Учет этого обстоятельства позволил решить задачу аналитически и найти зависимость от времени вероятности пребывания в полости несвязанной частицы (13) и вероятность рекомбинации (14). Подчеркнем, что модель, несмотря на свою предельную простоту, позволяет прояснить происхождение таких особенностей биохимических реакций, как например, неэкспоненциальный распад или влияние вязкости растворителя на внутрибелковые процессы. В то время как структуру и динамику модели определяют семь характеристик, результаты представлены в виде функций трех безразмерных параметров (12). Прежний результат для выхода броуновской частицы [15] обобщен на случай, когда отверстие закрывается и открывается случайным образом (см. (14)).

Предложенный в работе подход может быть использован и в случае, когда реакционный центр моделируется круглым пятном на стенке полости, а не сферической ловушкой, как это сделано здесь, или когда имеется несколько отверстий. Еще одна возможность обобщения модели связана с выходом за рамки диффузионного описания, основанном на результатах моделирования ланжевенской частицы в полости [19].

Авторы благодарны А.В. Смирнову за полезные обсуждения различных аспектов кинетики связывания лигандов с миоглобином. Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32658).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986.
2. Rice S.A. Diffusion-limited reactions. Amsterdam: Elsevier, 1985.
3. Kotomin E., Kuzovkov V. Modern Aspects of Diffusion-Controlled Reactions. Amsterdam: Elsevier, 1996.
4. Karplus M. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 104, № 1. P. 11.
5. Zwanzig R. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 5. P. 3587.
6. Zwanzig R. // Acc. Chem. Res. 1990. V. 23. № 5. P. 148.
7. McCammon J.A., Harvey S.C. Dynamics of proteins and nucleic acids. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1987.
8. McCammon J.A., Northrup S.H. // Nature. 1981. V. 293. P. 316.

9. Szabo A., Shoup D., Northrup S.H., McCammon J.A. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 9. P. 4484.
10. Berezhkovskii A.M., Yang D.-Y., Lin S.H., et al. // Ibid. 1997. V. 106. № 17. P. 6985.
11. Makhnovskii Yu.A., Berezhkovskii A.M., Sheu S.-Y., et al. // Ibid. 1998. V. 108. № 3. P. 6985.
12. Shushin A.I. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 12. P. 1704.
13. Barzykin A.V., Seki K., Tachiya M. // Adv. Coll. Interface Sci. 2001. V. 89–90. P. 47.
14. Nadler W., Stein D.L. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 5. P. 1918.
15. Grigoriev I.V., Makhnovskii Yu.A., Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu. // Ibid. 2002. V. 116. № 22. P. 9574.
16. Zhou H.-X., Zwanzig R. // Ibid. 1991. V. 94. № 9. P. 6147.
17. Hill T.H. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1975. V. 72. № 12. P. 4918.
18. Berg H.C., Purcell E.M. // Biophys. J. 1977. V. 20. № 2. P. 193.
19. Grigoriev I.V., Makhnovskii Yu.A., Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu. // J. Chem. Phys. In press.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124+541.126+521.128[546.21+541.11]

ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА ОТ ПРИРОДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В МОЛЕКУЛАХ ИНГИБИТОРОВ

© 2003 г. В. В. Азатын, В. И. Калачев, В. В. Масалова

*Российская академия наук, Институт структурной макрокINETИКИ
и проблем материаловедения, Черноголовка Московской области*

Поступила в редакцию 10.12.2002 г.

Путем изучения влияния малых добавок пропилена и паров изопропилового спирта на закономерности горения смесей водорода с воздухом при атмосферном давлении установлено, что эффективность тормозящего действия этих веществ на горение определяется их способностью обрывать реакционные цепи процесса окисления водорода. Показано, что подбор соответствующих функциональных групп в молекулах добавок позволяет эффективно регулировать закономерности горения и взрыва. Установлено, что в изученных реакционных системах ингибитор расходуется лишь в результате реакций с активными промежуточными продуктами горения H_2 .

В работах [1–3] обращено внимание на ряд общих закономерностей процессов газозафазного горения при атмосферном и повышенных давлениях, которые не объяснимы без учета определяющей роли цепного механизма, конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей. В качестве примеров таких закономерностей приведены экспериментальные данные по влиянию малых добавок определенного типа соединений на концентрационные пределы распространения пламени (КПРП) и на максимальное повышение давления смесей водорода и метана с воздухом в ходе развивающегося горения. Этот рост давления соответствует среднему по объему реактора максимальному повышению температуры, вызванному тепловыделением в ходе реакции в зоне горения. Отмечено также, что влияние на указанные характеристики горения зависит от химических свойств добавки.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального изучения влияния на кинетику реакции горения смесей водорода с воздухом, протекающей при атмосферном давлении, малых добавках соединений, близких по своим термическим характеристикам и горючести, но различающихся определенной функциональной группой в молекуле. Целью работы является выяснение того, в какой мере эффективность влияния на кинетические закономерности развивающегося горения (в условиях, важных для практики) зависит от способности добавки обрывать реакционные цепи, какую роль при этом играют определенные функциональные группы молекул добавки в конкуренции разветвления и обрыва цепей.

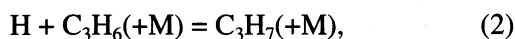
Изучено горение смесей водорода с воздухом в присутствии малых добавок (не более 2%) пропилена и изопропилового спирта в качестве ингибиторов. Выбор этих соединений определяется тем, что они характеризуются практически одинаковой теплотой сгорания (2058 ± 15 кДж/моль) [4, 5], почти одинаковой скоростью распространения пламени (50 ± 1 см/с), очень близкими по величине нижним и верхним КПРП, равными соответственно $2.2 \pm 0.2\%$ и $10.5 \pm 0.5\%$ для пропилена, 2.1 ± 0.2 и 12.8 ± 0.8 для изопропилового спирта [4, 6]. Одним и тем же является также число молей O_2 , расходуемых на моль горючего при окислении до CO_2 и H_2O . Вместе с тем, элементарные реакции C_3H_6 и паров изопропилового спирта реагируют с атомарным водородом по своему характеру различны и протекают с разной скоростью. Как известно [4, 7], в процессе горения H осуществляет размножение активных промежуточных частиц по реакции



В стехиометрических и богатых горючим смесях скорость реакции (1) равна скорости разветвления цепей, поскольку практически все атомы O и радикалы OH реагируют с H_2 , регенерируя активные частицы – носители реакционных цепей [8], т.е. реализуют разветвление. Помимо различия реакций пропилена и изопропилового спирта с атомарным водородом разными являются также механизмы окисления этих веществ, что в свою очередь должно сказываться на их влиянии на горение H_2 .

Рассмотрим реакции пропилена и изопропилового спирта в смеси водорода с воздухом. Молекула пропилена, благодаря наличию в ней π -связи,

способна почти без энергетического барьера присоединить к себе атомарный водород



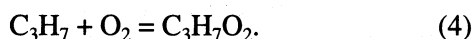
где М – третья частица, отбирающая избыток энергии у радикала C_3H_7 , образующегося в этой реакции рекомбинации. Реакция (2), приводящая к замене свободных атомов Н на C_3H_7 , в значительной мере выступает в качестве обрыва реакционных цепей, поскольку радикалы C_3H_7 , по сравнению со свободными атомами Н, О и радикалами ОН, гораздо меньше способны регенерировать активные промежуточные частицы процесса горения H_2 .

При атмосферном давлении, благодаря большой частоте тройных столкновений, реакция (2) протекает по второму кинетическому порядку. Приводимые в литературе величины константы ее скорости обнаруживают значительный разброс: от $1.3 \times 10^{13} \exp(-820/T)$ [9] до $4.6 \times 10^{14} \times \exp(-2568/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ [10]. Вместе с тем, из сравнения даже наименьшей из этих величин с константой скорости (1), равной $1.8 \times 10^{14} \times \exp(-8350/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ [11, 12], следует, что при наличии в водородно-воздушной смеси даже десятых долей процента пропилена реакция (2), в качестве обрыва цепей, эффективно конкурирует с реакцией разветвления (1).

В отличие от (2), реакция атомов Н с изопропиловым спиртом, в молекуле которого нет π -связи, протекает по пути отрыва атома Н с образованием H_2



Замена атомарного водорода на малоактивный радикал и в этом случае означает обрыв цепей. Однако, поскольку в этой реакции происходит отрыв атома Н от молекулы с разрывом σ -связи, то для ее протекания требуется преодоление значительно большего энергетического барьера ($\approx 33 \text{ кДж/моль}$) [13, 14], чем для протекания (1). Отсюда следует, что при одинаковых величинах добавок пропилена и паров изопропилового спирта реакция (3) значительно медленнее (2). Не менее важным является то, что за реакцией (2) следует быстрая стадия образования алкилпероксидного радикала



Известно, что радикалы $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ в основном изомеризуются с последующим распадом



приводящим к образованию малоактивного радикала HO_2 и молекулы олефина [15, 16]. Таким образом, в рассматриваемой реагирующей смеси эффективный ингибитор – пропилен после реакции (2) в значительной мере регенерируется.

Образование радикалов HO_2 в реакции алкильного радикала с O_2 зарегистрировано методом лазерного магнитного резонанса непосредственно в пламени при ингибировании горения водорода углеводородом [17, 18]. В этом эксперименте введение небольшого количества ингибитора в стационарное пламя водорода сопровождается снижением интенсивности горения, падением концентраций атомов Н, О и радикалов ОН, регистрируемых по их ЭПР-спектрам, и вместе с тем, повышением концентрации радикалов HO_2 . В отличие от пропиловых радикалов, радикалы $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, образующиеся в (3), в силу наличия в них атома кислорода реагируют по механизму, не приводящему к образованию соединения с π -связью, способного служить таким же эффективным ингибитором, как C_3H_6 .

На основании сказанного выше о различии кинетики и механизмов влияния, использованных нами двух веществ на горение H_2 , следовало ожидать, что пропилен по ингибирующей способности превосходит изопропиловый спирт. Вместе с тем, поскольку, как было отмечено выше, теплоты сгорания и скорости горения пропилена и пропанола практически равны и, кроме того, при сгорании одного моля каждого из этих ингибиторов до образования CO_2 и H_2O приходится одинаковое число молей O_2 , то ожидаемое различие их воздействия на горение невозможно объяснить теплотой их сгорания или дополнительным расходом O_2 на окисление добавки, как это иногда предполагают некоторые авторы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию горения проводили в цилиндрическом сосуде из нержавеющей стали диаметром 12.6 см и высотой 25.2 см. Рабочие смеси составляли в самом реакторе по парциальным давлениям компонентов с точностью 1% относительно концентраций H_2 и воздуха, 3% относительно концентраций ингибиторов. Компоненты напускались в реактор в следующей последовательности: малая добавка, водород, воздух. В ряде опытов перед напуском водорода в реактор вводилась заранее приготовленная смесь определенного состава добавки с водородом. Зажигание смеси производили с помощью искры энергией 0.941 Дж спустя время после набора в реактор, необходимое для полного перемешивания компонентов (20 мин). Регистрация давления смеси и хемилюминесценции начиналась синхронно одновременно с началом инициирования горения. Давление регистрировали с помощью пьезокварцевого датчика, сигнал с которого проходил через усилитель и регистрировался на запоминающем двухлучевом осциллографе С9-8 со временем дискредитации 2 мс. Хемилюминесценция пламени в диапазоне длин волн от 300 до 600 нм с использованием ФУЭ-39 также регистрировалась на осциллографе. После

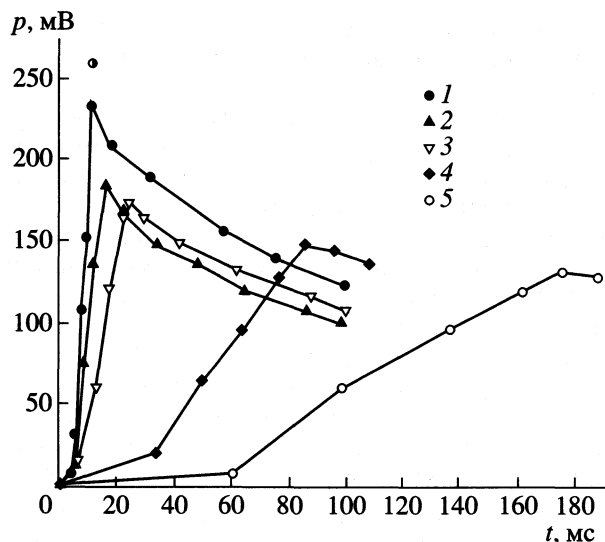


Рис. 1. Влияние добавок пропилена на кинетику изменения давления в ходе горения смеси $3.17\text{H}_2 + \text{O}_2$. Содержание пропилена: 0 (1), 0.7 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 об. % (5); (40 мВ соответствует 1 бар).

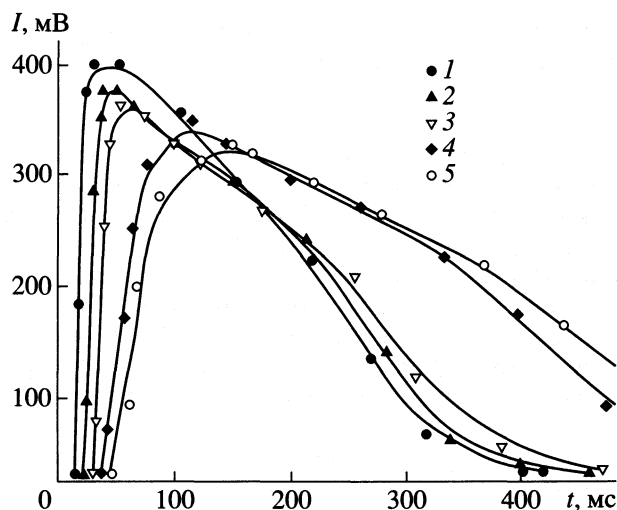


Рис. 2. Влияние добавок пропилена на кинетику изменения интенсивности интегральной хемилюминесценции при горении смеси $3.17\text{H}_2 + \text{O}_2$ в присутствии различных добавок пропилена. Обозначения см. рис. 1.

каждого опыта реактор откачивали до ≈ 2 Па. Систематически проверялась воспроизводимость результатов измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые давления и интенсивности хемилюминесценции при разном содержании пропилена в смеси водорода с воздухом. Начальное отношение концентраций H_2 и O_2 составляет 3.17. Поскольку окисление водорода протекает с монотонным уменьшением числа молей смеси, то наблюдаемое повышение давления в реакторе в ходе развивающегося горения – результат только роста температуры газовой смеси. Очевидно, что повышение температуры не равномерно по объему реактора и максимально в зоне продвигающегося пламени, в которой и происходит тепловыделение. Рост давления (Δp) характеризует среднее по объему реакционного сосуда повышение температуры (и усредненную температуру). Этот рост температуры определяется соотношением скоростей тепловыделения, сопровождающего реакцию горения, и теплоотвода из реактора. Он тем больше и ближе к температуре зоны горения, чем меньше характерное время реакции (τ_p) по сравнению с характерным временем теплоотвода (τ_T). В предельном случае, когда $\tau_p \ll \tau_T$, усредненная температура практически равна температуре пламени.

Таким образом, величина Δp показывает интенсивность тепловыделения и соответственно интенсивность реакции горения. Этим и обусловлено то, что интенсивность хемилюминесценции

и давление каждой данной смеси возрастают с ускорением и достигают своих максимумов практически одновременно, как это видно из приведенных кинетических кривых (рис. 1, 2). Из рис. 1 и 2 видно также, что наличие даже долей процента C_3H_6 приводит к снижению интенсивности развития реакции горения: с самого начала реакции при наличии добавок кинетические кривые в течение всего процесса горения более пологие, чем в их отсутствие. Темп самоускорения реакции снижается тем сильнее, чем больше содержание углеводорода (RH) в смеси. С увеличением содержания добавки монотонно уменьшаются максимальные величины интенсивности хемилюминесценции (I_m) и роста давления (Δp_m), т.е. максимального повышения температуры (рис. 1, 2). При наличии пропилена сильно сокращаются конечные степени расходования кислорода и водорода, т.е. происходит раннее прекращение горения.

Таким образом, при введении очень небольших количеств пропилена в смесь водорода с воздухом процесс горения тормозится по всем параметрам. Поскольку с введением добавки и увеличением ее количества скорость теплоотвода из реактора не возрастает, то наблюдаемое замедление горения является результатом торможения самой химической реакции под воздействием добавки. Объяснить тормозящее действие увеличением теплоемкости смеси из-за присутствия RH невозможно, поскольку добавки очень малы, и, кроме того, такие же по величине добавки паров спирта тормозят реакцию горения гораздо меньше. Из этих данных, очевидно, что тормозящее действие пропилена на реакцию горения имеет

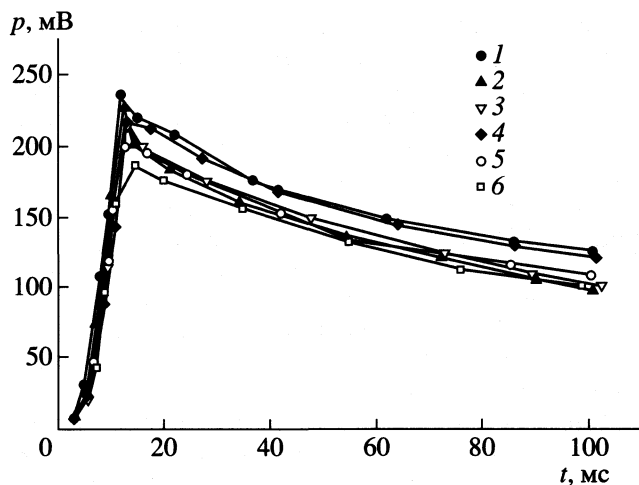


Рис. 3. Влияние добавок изопропилового спирта на кинетику изменения давления в ходе горения смеси $3.17\text{H}_2 + \text{O}_2$. Содержание паров спирта: 0 (1), 0.7 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 об. % (5).

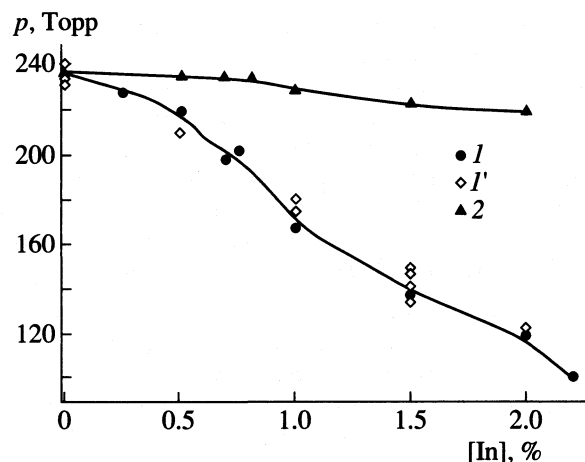


Рис. 4. Зависимости Δp_m от содержания пропилена (1, 1') и изопропилового спирта (2) в смеси $3.17\text{H}_2 + \text{O}_2$; 1' – результаты получены в специальной серии опытов для проверки воспроизводимости.

химическую природу. Но торможение невозможно объяснить гипотезой о параллельном расходовании O_2 в независимой реакции с пропиленом. Это очевидно уже из того, что добавки не ускоряют горение, а тормозят, причем, пропилен подавляет сильнее, чем пары спирта (см. ниже).

Рассмотрим теперь характер химических реакций, обуславливающих тормозящее действие пропилена. Использованное в описанных выше экспериментах максимальное содержание пропилена меньше, чем его концентрация на нижнем пределе распространения пламени в смесях с воздухом (2.2%). В изучаемых в данной работе смесях горение пропилена без участия промежуточных продуктов горения водорода тем более исключено, поскольку он находится в смеси водорода с воздухом, где содержание воздуха (и, значит, O_2) меньше, чем в пропилено-воздушной смеси. Поскольку часть воздуха заменена на водород, содержание O_2 даже меньше, чем на верхнем концентрационном пределе по горючему, т.е. меньше критического минимума.

Участие пропилена в изучаемом процессе горения происходит лишь по мере его реакций с активными промежуточными продуктами окисления водорода, прежде всего с атомарным водородом, концентрация которого значительно больше, чем концентрации атомов O и радикалов OH . С учетом хорошо известных констант скорости реакций атомарного водорода, реакция (2), приводящая в итоге к обрыву реакционных цепей, способна эффективно конкурировать с реакцией размножения активных частиц (1). Тем самым уменьшают-

ся интенсивность цепной лавины и, соответственно, темп ускорения реакции.

Для проверки определяющей роли реакции (2) с участием π -связи молекулы пропилена в эффективном ингибировании горения проведены аналогичные опыты со смесями с тем же отношением концентраций H_2 и O_2 и с такими же по величине добавками паров изопропилового спирта вместо пропилена. Сравнение результатов этих опытов, приведенных на рис. 3, с данными рис. 1 показывает, что тормозящее действие $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ значительно слабее, чем действие пропилена. Действительно, в присутствии паров спирта наклоны кинетических кривых горения отличаются от наклона кинетической кривой смеси без добавки значительно меньше, чем в присутствии таких же добавок пропилена. При добавках пропилового спирта существенно меньше различие наклонов кинетических кривых между собой. Другим проявлением более слабого воздействия пропанола на горение H_2 является значительно более слабая зависимость максимальных величин Δp_m , I_m (рис. 4) и конечной степени расходования кислорода от содержания добавки.

В смеси 40% H_2 в воздухе в отсутствии пропилена в области максимума на кинетической кривой давления наблюдается резкий скачок продолжительностью ≈ 1 мс, обозначенный на рис. 1 кружком. Различие эффективности влияния C_3H_6 и $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ на горение H_2 проявляется также во влиянии на этот узкий пик давления. При наличии более 0.7% пропилена в связи со снижением интенсивности горения этот скачок давления не наблюдается. Для устранения же этого пика при помощи паров спирта требуется более 1% добавки.

Различная эффективность влияния пропилена и изопропилового спирта на горение водорода проявляется также в сужении области распространения пламени под воздействием одинаковых добавок этих веществ. Например, при введении 3% пропилена в исходную смесь водорода с воздухом верхний КППР снижается от 75% до 37%. При наличии такой же добавки изопропилового спирта верхний КППР снижается лишь до 60%.

Таким образом, каждая из рассмотренных закономерностей показывает, что пропилен и пропанол, характеризующиеся практически одинаковой теплотой сгорания, скоростью распространения пламени, очень близкими по величине КППР, одинаковой стехиометрией реакции окисления до одних и тех же продуктов (одним и тем же коэффициентом избытка воздуха α), но различающиеся способностью обрывать реакционные цепи, тормозят горение H_2 с различной эффективностью. Из этих данных очевидно, что тормозящее действие как пропилена, так и изопропилового спирта, вызвано обрывом реакционных цепей. Причем, в эффективности этого обрыва решающую роль играет химическая природа определенной функциональной группы в молекуле ингибитора. Более эффективным является пропилен, который легко присоединяет атомарный водород раскрытием π -связи и, благодаря этому, уводит эти активные частицы из реакционной системы значительно интенсивнее по сравнению с изопропиловым спиртом. Сказывается также рассмотренное выше различие механизмов окисления этих двух ингибиторов.

Описанные результаты являются демонстрацией также регулирования макрокинетики процессов газозафазного горения и взрыва в условиях, важных для практики, на молекулярном уровне малой добавки. Регулирование осуществляется путем целенаправленного варьирования лишь отдельной функциональной группы в молекуле ингибитора.

Приведенные выше результаты находятся в хорошем согласии с данными [19] по разрушению детонационной волны смесей H_2 с воздухом малыми добавками пропилена. В этой связи заметим, что в [20] утверждается, будто разрушение детонации является следствием не ингибирования, а возникновения недостатка O_2 (уменьшения коэффициента избытка воздуха α) при введении C_3H_6 . Из представленных выше результатов очевидно, что это утверждение противоречит экспериментальным данным, в том числе, самому факту торможения горения H_2 под воздействием добавки. Действительно, уменьшение α , вызванное наличием C_3H_6 в смесях H_2 с воздухом, возможно только при заметном *дополнительном* расходовании O_2 в реакции с этой добавкой. Но если бы

O_2 параллельно с реакцией с H_2 реагировала и с C_3H_6 со сколько-нибудь заметной скоростью без участия промежуточных продуктов окисления водорода, то в присутствии этой добавки саморазогрев и рост хемилюминесценции должны были ускоряться сильнее, чем в ее отсутствии. Между тем, как показывают рис. 1–3 настоящей работы и рис. 2 [19], при наличии углеводорода горение с самого начала развивается медленнее, чем в ее отсутствии, т.е. добавка тормозит реакцию. Причем, чем больше количество добавки, тем слабее развивается реакция, тем сильнее ее торможение. Утверждение автора [20] противоречит также описанным выше закономерностям, однозначно показывающим, что тормозящее действие добавки определяется практически полностью ее способностью обрывать реакционные цепи.

Попытка объяснить обнаруженное в [19] торможение горения H_2 не ингибированием, а расходом O_2 в независимой реакции окисления пропилена, находится в противоречии также с рядом известных в литературе данных, показывающих, например, что скорость реакции горения C_3H_6 в десятки раз меньше скорости реакции горения H_2 . Одним из проявлений этого является то, что нормальная скорость распространения пламени в смеси C_3H_6 с воздухом в пять с лишним раз меньше нормальной скорости распространения пламени в смеси H_2 с воздухом (например, [4, 6]). И поскольку скорость реакции горения пропорциональна квадрату скорости распространения пламени [21, 22], то таким образом, реакция горения C_3H_6 почти в 30 раз медленнее реакции горения H_2 . Это показывают также наши измерения. Время достижения максимальной интенсивности хемилюминесценции в смеси 30% водорода в воздухе составляет 9–10 мс. В смеси же 3% пропилена с воздухом это время превышает 200 мс. В смесях, где часть воздуха (и значит O_2) заменена водородом, это различие было бы еще больше, если бы активные промежуточные частицы горения H_2 не участвовали в окислении C_3H_6 .

Невозможность горения C_3H_6 и, тем более, его детонации в водородно-воздушных смесях без участия активных промежуточных частиц процесса горения H_2 , иллюстрируют также результаты следующих наших опытов. Смесь 40% H_2 в воздухе хорошо горящая без пропилена, не воспламеняется при наличии более 3% этого углеводорода, т.е. пропилен предотвращает горение указанной смеси (хорошо согласуется с [3]). Поскольку горение даже не начинается, то расходования O_2 нет. Смесь 30% H_2 в воздухе в присутствии 3% пропилена горит, но значительно медленнее, чем в его отсутствии. При замене H_2 на равное количество азота горение протекает еще медленнее, увеличивается период задержки воспламенения; время достижения максимумов хеми-

люминесценции и давления составляет 390–400 мс, что почти в 40 раз больше времени задержки воспламенения H_2 . Ослабевает хемилюминесценция. Таким образом, как и следовало ожидать, за времена, характерные для горения водорода, горение пропилена без участия активных промежуточных частиц пламени H_2 фактически не протекает.

В пламени водорода пропилен, так же как и другие органические соединения, расходуются лишь в той мере, в какой они реагируют с активными промежуточными частицами процесса окисления H_2 , приводя к замене этих носителей цепей на малоактивные радикалы, образующиеся из молекул добавок и не способные развивать реакционные цепи. Этим и вызвано торможение горения, которое в данной работе и в [19], вопреки утверждению автора работы [20], как по своему механизму, так и по феноменологии полностью соответствует определению ингибирования (известному, например, из курсов химической кинетики).

Известно, что углеводороды ингибируют также самовоспламенение смесей водорода с кислородом, снижая давление второго предела смеси при данном соотношении концентраций H_2 и O_2 (например [18, 23, 24]). Очевидно, что объяснить это тормозящее действие на втором пределе самовоспламенения изменением α невозможно: во-первых, при этом состав и соответственно α остаются неизменными; во-вторых, самовоспламенение достигается лишь благодаря *снижению* давления и, следовательно, концентрации O_2 . И нет никаких оснований считать, что реакции (2) и (3), приводящие к предотвращению самовоспламенения и воспламенения, перестают протекать в начавшемся и развивающемся горении.

Ингибируемость цепных процессов, как известно, является их неотъемлемым и характерным свойством. Поэтому отрицание ингибирования горения H_2 является по существу отрицанием цепной природы этого процесса. При этом в [20] неоправданно игнорируются хорошо известные в литературе данные о реакциях активных промежуточных частиц горения водорода с RH , о величинах констант их скоростей и, в том числе, о реакциях (1) и (2). В качестве единственного довода утверждается, будто полученные в [19] экспериментальные значения пределов детонации, описываются эмпирическим правилом Ле Шателье о пределах воспламенения смесей горючих веществ. Однако из рис. 3 работы [19] легко убедиться, что все измеренные верхние пределы меньше, чем рассчитанные по этому правилу. Отклонение достигает 32%. Известно, что это не строгое правило находится в противоречии со многими экспериментальными данными. Примером является описанное выше сильное различие влияния на верхний КППП водорода добавок пропилен и паров спирта, верхние КППП которых в

воздухе очень близки. Отклонения от этого правила особенно велики в смесях соединений, относящихся к разным гомологическим рядам (см. например [25, 26]).

Очевидно, что реакции активных промежуточных частиц горения водорода с ингибитором, наряду с обрывом цепей процесса окисления H_2 , приводят и к частичному окислению самого ингибитора. Это окисление промотировано, индуцировано горением H_2 .

Авторы выражают благодарность Фонду фундаментальных исследований при Президиуме Российской академии наук (программа “Фундаментальные основы энергохимических технологий”) и Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32993) за поддержку данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азатян В.В., Андреева Н.В., Эльнатов А.И. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 6. С. 821.
2. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 3. С. 512.
3. Азатян В.В. // Там же. 1999. Т. 40. № 6. С. 818.
4. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.–L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
6. Пожаро-взрывобезопасность веществ и материалов и средства пожаротушения. Справочник. Т. 1 / Под ред. А.Я. Корольченко, А.Н. Баратова. М.: Химия, 1990.
7. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
8. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 18. № 2. С. 282.
9. Tsang W. // Ind. Eng. Chem. 1992. V. 31. P. 3.
10. Peters N., Rogg B. Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems. Heidelberg. Germany: Springer-Verlag, 1993. 360 p.
11. German T.C., Muller W.H. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 6358.
12. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al. // Comb. Flame. 1994. V. 98. № 1. P. 59. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. № 2. P. 411.
13. Оганесян К.Т., Налбандян А.Б. // Изв. АН Арм. ССР. 1965. Т. 18. № 2. С. 237.
14. Химия горения / Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988.
15. Fish A. // Proc. of International Oxidation Symp. Stanford Research Institute. 1967. V. 1. P. 431.
16. Лордкипанидзе Д.Н., Азатян В.В., Дзоценидзе З.Г., Мусеридзе М.Д. // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15. № 1. С. 73.

17. Азатян В.В., Гаганидзе К.И., Колесников С.А., Трубников Г.Р. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 22. № 1. С. 244.
18. Denisov E.T., Azatyan V.V. Inhibition of Chain Reactions. 2000. London. England. Foundation for International Scientific and Education Cooperation. 337 p.
19. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г. и др. // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 1. С. 55.
20. Гельфанд Б.Е. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 101.
21. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.Б., Махвиладзе Г.М., Либрович В.Н. Математическая теория горения. М.: Наука, 1981. 419 с.
22. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
23. Baldwin R.R., Jackson R.R., Walker R.W., Webster C.Y. 10-Symp. (International) Comb. Pittsburgh. 1965. P. 423.
24. Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969. С. 72.
25. Baldwin R.R., Jackson R.R., Melvin D. et al. // J. Chemical Kinetics. 1972. V. 4. P. 277.
26. Бунев В.А., Бабкин С.С. // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9. № 4. С. 605.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕДНОРЕНИЕВЫХ НАНЕСЕННЫХ НА СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ДЕГИДРИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2003 г. З. В. Псху*, М. А. Ряшенцева**, Т. В. Ягодковская***, В. Д. Ягодковский*,
О. В. Егорова*

*Российский университет дружбы народов, Москва

**Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

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

Поступила в редакцию 10.12.2002 г.

Показано, что 2%-ные медные и меднорениевые нанесенные на сибунит катализаторы, содержащие 0.25–2.0% рения, при 450–600 К являются селективными в реакции дегидрирования изопропилового спирта в ацетон и водород. Установлено, что выход ацетона после обработки в плазме тлеющего разряда в кислороде медносибунитного катализатора снижается, а меднорениевсибунитных – растет. Многократное повышение активности наблюдается в результате плазмохимической обработки, проведения серий опытов превращения изопропилового спирта и восстановления катализаторов водородом. Высказано предположение, что каталитически активные центры представляют собой кластеры типа Cu_xRe_y , в состав которых входит атом Н и реализуются связи Cu–Re.

В последние годы применяют модифицирование поверхности различных катализаторов действием плазмы для улучшения их свойств [1]. Ранее [2–5] использовали плазму тлеющего разряда в кислороде, а также в аргоне и водороде при обработке поверхности оксидных, цеолитных и металлических катализаторов, которая увеличивала их активность и улучшала другие параметры. Низкотемпературная плазма тлеющего разряда в кислороде содержит достаточно большие количества активных частиц (электронов, ионов, возбужденных атомов и молекул) и отличается мягкостью воздействия, при котором сохраняется структура катализатора. Данный метод применяется также при синтезе и регенерации катализаторов.

Есть основание предполагать, что модифицирующее действие плазмы связано с образованием дефектов структуры на поверхности и в приповерхностном слое, способствующее созданию новых каталитически активных центров, их стабилизации и изменению других свойств [6]. Обнаружено повышение активности и селективности иридиевого и медно-иридиевого катализаторов после их обработки в плазме тлеющего разряда в кислороде в реакции дегидроциклизации н-гексана в бензол [7].

Представляется интересным продолжить изучение роли плазмохимического модифицирования на других каталитических системах и реакциях. В качестве модельной реакции в данной работе использовали дегидрирование изопропилового спирта на медно-рениевых нанесенных на угольный носитель–сибунит катализаторах; эта реак-

ция была подробно изучена ранее, и было показано, что данные катализаторы обладают высокой дегидрирующей активностью. Введение рения в нанесенный на сибунит медный катализатор приводит к повышению его активности и стабильности [8, 9].

В настоящей работе изучено влияние плазмы тлеющего разряда в кислороде на дегидрирующие свойства медного и медно-рениевых катализаторов в превращении изопропилового спирта в ацетон и водород.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носителем для катализатора служил сибунит (sib), т.е. гранулированный пироуглерод с насыпной массой 0.6 г/см³. Его удельная поверхность, измеренная по адсорбции азота, составляла 680 м²/г, а по адсорбции фенола – 230 м²/г; размер гранул носителя – от 2 до 3 мм [10].

Катализаторы готовили методом пропитки сибунита растворами NH_4ReO_4 и уксуснокислой меди. Образцы, высушенные при 120°C перед опытом, восстанавливали в токе водорода при 400°C. Всего было приготовлено пять таких образцов, содержащих 2% Cu: один без добавки, а остальные с добавкой 0.25, 0.5, 1.0 и 2.0% Re.

Приготовленные катализаторы исследованы в реакции превращения изопропилового спирта в проточной установке при температурах от 453 до 600 К. Установлено, что после двух часов работы при указанных выше температурах образцы ка-

Таблица 1. Глубина превращения изопропилового спирта (мол. %) и селективность (мол. %) для исходных катализаторов состава 2% Cu x % Re/sib при различной температуре

$x, \%$	Активность			Селективность		
	470 K	510 K	570 K	500 K	550 K	600 K
0	8.0	17.5	51	62	88	84
0.25	36	41	47.5	53	66	81
0.5	12.8	27.0	57.0	72	84	–
1	33	38	50.0	50	38	40.0
2	12.0	48	–	37.0	70	–

катализаторов не теряли первоначальной активности. Непосредственно перед опытами образцы восстанавливали в водороде в течение 20 мин при 573–593 K.

Часть приготовленных катализаторов подвергалась обработке в плазме тлеющего разряда в кислороде с использованием проточной вакуумной газоразрядной установки (переменный ток 50 Гц). В зону горения тлеющего разряда помещали на кварцевой лопатке порошок катализатора толщиной от 2 до 3 мм. Электроды охлаждались водой и находились вне зоны реакции; схема установки описана в [3]. Проточный режим работы обеспечивал отвод газообразных продуктов и последующую их конденсацию в ловушке охлаждаемой жидким азотом. Образец откачивали до давления 10^{-4} мм рт. ст.; ток разряда от 150–200 мА, напряжение между электродами 1.6 кВ, давление плазмы 0.5–1.0 мм рт. ст., температура образца ≈ 550 K, время горения разряда от 15 до 20 мин. После выключения разряда образец охлаждали до комнатной температуры при откачке до 10^{-4} мм рт. ст.

Реакцию дегидрирования изопропилового спирта изучали в установке проточного типа, совмещенной с хроматографом. В кварцевый реактор (диаметр – 12 мм, высота – 10 мм) на фильтр, изготовленный из стекла “пирекс”, помещали 30 мг катализатора. Изопропиловый спирт марки “х.ч.” подавали с помощью сатуратора в потоке гелия. В опытах использовали одну и ту же порцию катализатора, изменяя температуру реакции. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на колонке с 5% полиэтиленгликоля на диатомите (1 м $\times$ 3 мм). И на колонке с полисорбом-1 (1 м $\times$ 3 мм). Выход продуктов реакции выражали в ммольях на 1 г нанесенного металла за 1 ч (ммоль/(г ч)). Предварительно хроматограф калибровали по изопропиловому спирту, ацетону и воде. Среднее значение относительной ошибки определения спирта составляло 3%, а ацетона – 7%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Каталитические опыты проводили в интервале от 450 до 600 K, в продуктах реакции найден ацетон и водород, вода не была обнаружена. Максимальная степень превращения изопропилового спирта достигала 80%.

Каталитические характеристики образцов до плазмохимической обработки

В табл. 1 приведены значения глубины превращения изопропилового спирта (мол. %) для всех изученных катализаторов при трех температурах, а также селективности в отношении выхода ацетона (выход ацетона/количество прореагировавшего изопропилового спирта).

Глубина превращения до 510 K у всех медно-рениевых катализаторов выше, чем у медного, а при 570 K эти величины практически одинаковы. Общая активность характеризуется глубиной превращения изопропилового спирта ($Y, \%$), а активность в направлении образования ацетона – его выходом. Наиболее высокая селективность наблюдается для медного катализатора (62–88%), близкое к ней значение у катализаторов, содержащих 0.25% и 0.5% Re; образцы с более высоким содержанием рения имеют более низкую селективность – от 37 до 70%. Из табл. 1 следует, что при более высоком содержании рения (1% и 2%) активность и селективность исходных катализаторов несколько уменьшается.

На рис. 1 показаны зависимости выхода ацетона от содержания Re в образце при 550 K. Аналогичные зависимости были получены и для других температур изученного диапазона. Самый низкий выход у образца с 0.25% Re, а наиболее высокий у медного катализатора и образца с 0.5% Re.

Экспериментальные значения энергии активации (E_a) и предэкспоненты (n_0) для образцов 2% Cu/sib и 2% Cu 0.25% Re/sib, найденные из температурной зависимости выхода (n) в координатах уравнения Аррениуса $\ln n - T^{-1}$, близки: $E_a = 38.7$ кДж/моль, $\ln n_0 = 14.1$ и $E_a = 34.9$ кДж/моль, $\ln n_0 = 12.3$. Для образцов с более высоким содержанием Re (0.5%, 1%, 2%) значения E_a существенно выше: 48.4, 51.7, 57.5 кДж/моль соответственно. На рис. 2 в качестве примера приведены аррениусовские зависимости для медных образцов, содержащих 1 и 2% Re.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в трех последних случаях число активных центров (пропорциональное n_0) значительно. Их реакционная способность, связанная со структурой этих центров и отражаемая в величине E_a отличается от реакционной способности первых двух катализаторов. Более высокий выход ацетона на катализаторе с 0.5%-ым содержанием рения обусловлен довольно большим значением $\ln n_0$.

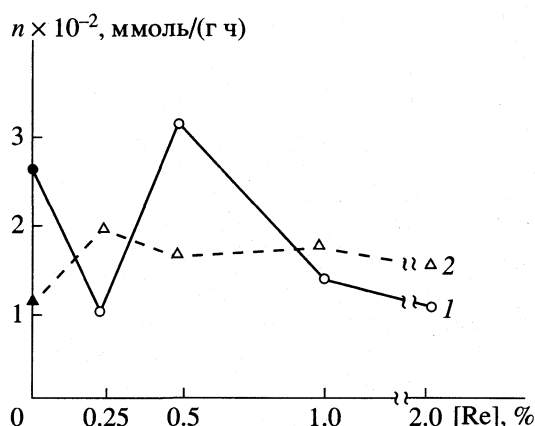


Рис. 1. Зависимости выхода ацетона от содержания Re в катализаторе (550 K): 1 – исходные катализаторы после восстановления водородом, 2 – катализаторы, обработанные в плазме с последующей обработкой водородом.

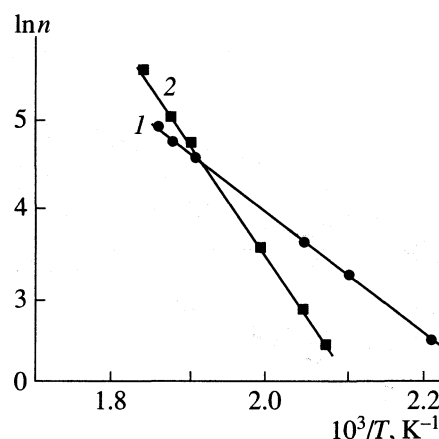


Рис. 2. Зависимости выхода ацетона от температуры в координатах уравнения Аррениуса для исходных образцов: 1 – 2% Cu 1% Re/sib, 2 – 2% Cu 2% Re/sib.

Таким образом, показано, что число активных центров и их каталитическая активность зависят от содержания рения в катализаторе.

Влияние плазмохимической обработки поверхности катализаторов на их активность

Из рис. 1 следует, что после обработки образцов в плазме с последующим восстановлением водородом (рис. 1) выход на медном катализаторе существенно снижается, а на катализаторе, содержащем 0.25% Re – увеличивается; на образце с 0.5%-ным содержанием Re – уменьшается, а в остальных образцах наблюдается незначительный рост.

Общая активность, характеризующая глубиной превращения изопропилового спирта, зависит не только от обработки в плазме, но и от обработки водородом перед опытом, а также от числа проведенных подряд каталитических опытов с последующей завершающей обработкой в H_2 . Применялись различные режимы обработок: I – обработка водородом, II – обработка водородом, серия каталитических опытов, обработка водородом; III – обработка в плазме и последующая обработка водородом; IV – обработка в плазме; V – обработка в плазме, серия каталитических опытов, обработка водородом. Влияние различных режимов обработки катализаторов на глубину превращения изопропилового спирта показаны на рис. 3. На рис. 3 приведены проценты превращения изопропилового спирта для катализаторов 2% Cu/sib (а) и 2% Cu 0.25% Re/sib (б), отнесенные к $Y_0 = 8\%$ (при 450 K) на исходном медном катализаторе после его обработки в водороде и отнесенные к $Y_0 = 36\%$ (при 470 K) для исходного катализатора Cu 2% Re 0.25% после его восстановления в водороде. Из рис. 3 видно, что в случае медного катализатора при

низких температурах до 510 K плазменная обработка увеличивает глубину превращения в ~2 раза, а работа в режиме II в 1.4–2.5 раза в диапазоне до 570 K. В случае медно-рениевого катализатора при низкой температуре работа в режиме II и чисто плазменная обработка (режим IV) снижает глубину превращения; обработки в режимах III и V с участием плазмы увеличивают глубину превращения в 1.8–3 раза.

Медно-рениевые катализаторы, содержащие 0.5%, 1%, и 2% Re и работающие в режиме II, обладают более высокой общей активностью по сравнению с активностью исходного медного катализатора. Глубина превращения на катализаторе с 2% Re слабо зависит от температуры и составляет 45–55% в интервале от 450 до 600 K на катализаторах с 0.5 и 1% Re до 520 K – от 5 до 40%, а выше 520 K – от 70 до 80%.

В таблице 2 приведены средние по температуре значения селективности по ацетону, полученные при различных режимах обработки катализаторов.

Из полученных данных следует, что наибольшая селективность связана с обработкой катализаторов водородом (режим II). После обработки образцов в плазме наблюдается тенденция к некоторому снижению селективности для медных катализаторов с 0.25%-ным и 0.5%-ным содержанием рения.

На рис. 4 показано влияние различных режимов обработок медного и медных, содержащих 0.25 и 0.5% Re, катализаторов на выход ацетона в интервале от 450 до 600 K. После обработки V в плазме с последующим восстановлением водородом выход ацетона на медном катализаторе падает; обработка II, напротив, существенно увеличивает выход. Другие зависимости наблюдаются в случае катализатора 2% Cu 0.25 Re/sib: неболь-

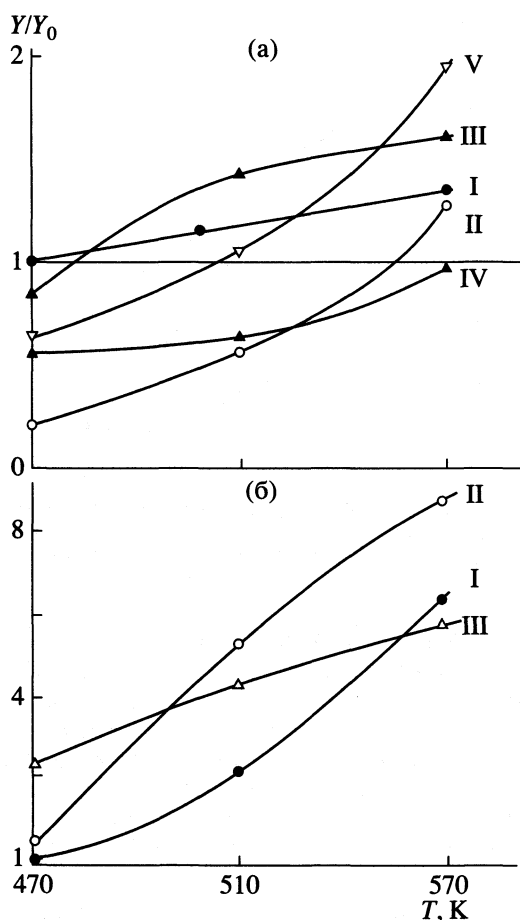


Рис. 3. Зависимости превращения изопропилового спирта (отн. %) от температуры: а – катализатор 2% Cu 0.25% Re/sib, $Y_0 = 36\%$ при 470 K (исходный катализатор после восстановления водородом), б – катализатор 2% Cu/sib, $Y_0 = 8\%$ при 450 K (после восстановления водородом); I–V – режимы обработок.

шое увеличение выхода после плазменной обработки (IV), более существенный рост выхода ацетона после обработки в плазме и затем водородом (III), еще большее увеличение выхода после обра-

Таблица 2. Средние по температуре значения селективности (мол. %) при различных режимах обработки (I–V) катализаторов состава 2% Cu $x\%$ Re/sib

x , %	I	II	III	IV	V
0	72	66	52	–	–
0.25	63	65	53	40	–
0.5	79	84	76	55	40
1	45	–	51	40	44
2	50	77	–	74	–

ботки II и резкое увеличение в 4–5 раз после плазменной обработки, серии каталитических опытов и обработки водородом (режим V). В случае катализатора 2% Cu 0.5% Re/sib обработки в плазме III и IV снижают выход, а обработки II и V увеличивают выход ацетона, хотя этот рост существенно менее резкий, чем в случае катализатора с 0.25%-ным содержанием рения. На катализаторе с 1%-ным содержанием Re получены результаты, которые близки к найденным для образца с 0.5%-ым содержанием рения, выход ацетона на катализаторе Cu 2% Re 2% понижен по сравнению с выходом для 0.5%-го и 1%-го катализаторов.

Для выявления причин изменения активности изученных катализаторов от различных обработок построили температурные зависимости выходов ацетона (при малых степенях превращения) в координатах уравнения Аррениуса. В табл. 3 сопоставлены параметры этого уравнения для исходных катализаторов и подвергавшихся обработке в режиме IV.

На катализаторе 2% Cu 0.25 Re/sib рост активности после плазменной и водородной обработки (режим IV) связан с увеличением $\ln n_0$, т.е. с увеличением числа активных центров, мало отличающихся по своей структуре от исходных центров (небольшой рост величины E_a). Более резкие изменения значений E_a и $\ln n_0$ для катализатора 2% Cu 0.5% Re/sib обусловлены существенным изменением структуры центров (энергия активации уменьшается в ~ 3 раза), число центров также значительно уменьшается, это компенсирует влияние первого фактора и в результате увеличение выхода ацетона незначительно по сравнению с катализатором 2% Cu 0.25% Re/sib. Для катализатора 2% Cu 1% Re повышение выхода ацетона связано только с уменьшением энергии активации, поскольку $\ln n_0$ уменьшается. Параметры E_a и $\ln n_0$ катализатора 2% Cu 2% Re изменяются незначительно.

Наблюдаемые различия в изменении активности, нанесенных на сибунит медного и медно-рениевых катализаторов при обработках в различных режимах I–V (рис. 1, 4) позволяют предположить, что медно-рениевые катализаторы представляют собой биметаллические кластеры состава Cu_xRe_y , в которых реализуются связи Cu–Re. Сложное действие плазмы, приводящее как к увеличению, так и к снижению общей активности вероятно связано с тем, что в процессе бомбардировки поверхности металла активными частицами плазмы рвутся и образуются связи различных типов, и с участием упомянутых кластеров формируются каталитически активные центры.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что в состав активного центра катализатора входит атом водорода, поскольку самая высокая активность обеспечивается сочетанием

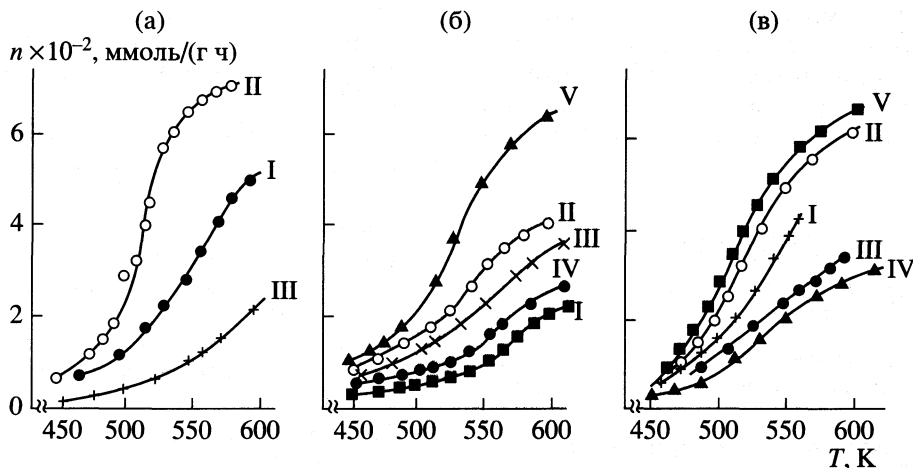
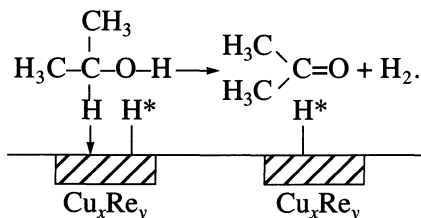


Рис. 4. Влияние различных режимов обработок (I–V) катализаторов: 2% Cu/sib (а), 2% Cu 0.25% Re/sib (б) и 2% Cu 0.5% Re/sib (в) на выход ацетона в интервале температур от 450 до 600 К.

сначала плазменной обработки с проведением последовательных опытов и обработкой водородом. Напротив, незначительное увеличение активности после обработки в плазме без последующей обработки водородом и даже ее снижение возможно связано с удалением части водорода, входящего в состав активного центра.

Если допустить наличие связей Cu–Re в активных центрах, на поверхности катализатора, то роль атомов рения как в исходных, так и в образовавшихся после плазмохимической обработки структурах можно свести к следующему. Во-первых, это стабилизация структуры активных центров, как указывалось в [8, 9, 11] и подтвердилось нашими опытами, которые показали, что постоянная активность медно-рений/сибунит-катализатора сохраняется дольше, чем активность катализатора 2% Cu/сибунит. Во-вторых, совместное действие атомов Re и водорода, входящих в состав активного центра, можно объяснить, если принять во внимание, что работа выхода электрона для рения – 5 эВ, а для меди – 4.4 эВ [12] и возможно представить основную стадию реакции на поверхности катализатора в виде



Поэтому при контакте атомов Re и Cu атом меди поляризуется положительно, это может облегчить смещение электрона от атома С в группе СН изопропилового спирта к атому меди в активном центре и его дальнейшее смещение к атому H^* ; в свою очередь, это должно способствовать взаи-

модействию атома H^* с положительно поляризованным атомом водорода гидроксильной группы. Более низкая активность катализатора 2% Cu 2% Re/sib возможно связана с тем, что при избытке рения его значительная часть не образует структур, характерных для активных центров.

Известно, что в металлических катализаторах, приготовленных пропиткой, металл взаимодействует с носителем. Сила взаимодействия зависит от природы носителя и исходных соединений металла [13]. В нанесенных металл-углеродных катализаторах, в отличие от металл-оксидных, взаимодействие металла с носителем ослаблено, что облегчает восстановление металла на поверхности [14–16]. При изучении реакции дегидрирования 1,1,3-триметилциклогексана на биметаллических катализаторах состава 2% Pt 1.9% Re показано, что скорость дегидрирования монотонно убывает с увеличением содержания рения [17]. Предполагается, что на поверхности катализатора находятся либо индивидуальные атомы Pt и Re, либо слабо связанные друг с другом в кластеры. Наряду с этим могут существовать атомы Pt и Re с элек-

Таблица 3. Экспериментальные энергии активации (E_a , кДж/моль) и логарифмы предэкспонента ($\ln n_0$) для изученных катализаторов (2% Cu x % Re/sib) до (I) и после обработки IV

$x, \%$	E_a	$\ln n_0$	E_a	$\ln n_0$
	I		V	
0.25	34.9	12.3	40.1	14.7
0.5	48.4	16.5	13.4	9.2
1	51.7	16.3	38.1	13.4
2	57.5	17.7	46.5	16.2

тронной структурой, модифицированной присутствием атомов второго металла. Числа таких “активированных” атомов возрастает при увеличении содержания рения в катализаторе. Результаты этой работы хорошо согласуются с полученными нами данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягодковская Т.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 41. № 6. С. 775.
2. Дадашова Е.А., Ягодковская Т.В., Бейлин А.А. и др. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 31. № 6. С. 1507.
3. Дадашова Е.А., Ягодковская Т.В., Плахотник В.А. // Там же. 1991. Т. 31. № 6. С. 1511.
4. Дадашова Е.А., Ягодковская Т.В., Харламов А.Н., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1391.
5. Satio T., Watanabe K., Koishi M. // J. Soc. Powder Technol. 1984. V. 99. № 2. P. 498.
6. Мартыненко Ю.В. // Итоги науки и техники. Физика плазмы. 1982. Т. 3. С. 119.
7. Псху З.В., Ягодковская Т.В., Ягодковский В.Д. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 437.
8. Ряшенцева М.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 11. С. 2381.
9. Ряшенцева М.А. // Там же. 2002. № 9.
10. Семиколенов В.А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 320.
11. Ряшенцева М.А. // Там же. Т. 66. № 2. С. 175.
12. Справочник. Физические величины. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 568.
13. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. // Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука. 1983. С. 219.
14. Миначев Х.М., Аваев В.И., Шпиро Е.С. и др. // Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Тез. Всесоюзного совещ. Новосибирск: Наука, 1978. С. 131.
15. Shpiro E.S., Avaev V.I., Antoshin G.V. et al. // J. Catal. 1978. V. 55. P. 402.
16. Ряшенцева М.А., Аваев В.И. // Изв. РАН. Сер. хим., 1999. С. 1006.
17. Betizeav C., Leclercq G., Maurel R. et al. // J. Catal. 1976. V. 45.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА, РАСТВОРЕННОГО В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

© 2003 г. В. В. Тимофеев*, Д. А. Леменовский*, Ю. Н. Житнев*, В. В. Лунин*, М. В. Авдеев**,
В. К. Попов**, В. Н. Баграташвили**

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

**Российская академия наук, Институт проблем лазерных и информационных технологий,
Московская область, г. Троицк

Поступила в редакцию 20.12.2002 г.

Исследована кинетика разложения озона в газовой смеси с CO_2 и в сверхкритической среде диоксида углерода. Найдены константы скорости разложения озона в диапазоне температур 295–324 К. Определена энергия активации деструкции озона в этих системах. Показано, что с ростом давления (плотности) CO_2 происходит уменьшение скорости термического разложения O_3 в смесях с CO_2 и процесс распада озона в обеих системах имеет гетерогенную природу.

Озон – уникальный окислитель, все более широко используемый в различных областях человеческой деятельности. К настоящему времени проведено много экспериментальных исследований физико-химических свойств и процессов с участием озона как в газовой фазе (см., например, обзор [1]), так и в жидких растворителях (см. монографию [2]). Одним из важнейших свойств озона – термодинамическая неустойчивость соединения – является его склонность как к гомогенному, так и к гетерогенному термическому разложению с образованием молекул кислорода даже при умеренных температурах [3]. При давлениях чистого озона выше 50 мм рт. ст. его разложение может протекать со взрывом. Доминирующий механизм термического разложения (гибели) озона определяется многими физико-химическими факторами (размер реактора и материал его стенок, концентрация озона, химический состав смесей, содержащих O_3 , давление, температура и полярность растворителя и др.), однако, в значительной степени он определяется физическим состоянием (фазой) растворителя. Если в газопазных растворителях (буферах) при умеренных температурах ($t < 70^\circ\text{C}$) доминирует, как правило, гетерогенный механизм гибели озона, то в жидких растворителях при повышенных температурах существенный вклад в распад O_3 может вносить процесс гомогенного термического разложения.

Гибель озона в реакторе за счет темновой реакции термического разложения является важным фактором при анализе процессов окисления озона органических соединений. Как правило, химические процессы с участием органических соединений (в том числе и окисления озона) реализуются в жидких растворителях [2]. В то же время в

последние года наметилась тенденция перехода к *сверхкритическим* (СК) растворителям, в первую очередь СК- CO_2 (как неполярному растворителю) и СК- H_2O (как полярному растворителю) для осуществления многих важных химических процессов [4–6]. Сверхкритический CO_2 является неплохим растворителем для многих органических соединений, и благодаря большому “свободному объему” – эффективным растворителем для газов. В связи с этим весьма привлекательным представляется проведение окислительных реакций между растворенными в СК- CO_2 озоном и органическими соединениями. Переход к СК-растворителям может способствовать существенно повышению селективности взаимодействия озона с различными функциональными группами. В то же время, насколько нам известно, таких исследований до сих пор не проводилось.

Очевидно, что при проведении окислительных реакций между озоном и органическими соединениями, растворенными в СК- CO_2 , важно учитывать темновые реакции гибели озона. *Сверхкритические среды* (в англоязычной литературе – *supercritical fluids*) сочетают в себе свойства жидкости и газа, как с точки зрения их кластерной микроструктуры, так и транспортных свойств, которые зависят и от температуры, и от давления. Поэтому заранее невозможно предсказать, какой механизм может быть доминирующим (гомогенный или гетерогенный) при термическом разложении озона, растворенного в СК- CO_2 ; в литературе такие данные отсутствуют. Цель данной работы – исследование кинетики и определение доминирующего механизма термического разложения озона, растворенного в суб- и сверхкритическом CO_2 .

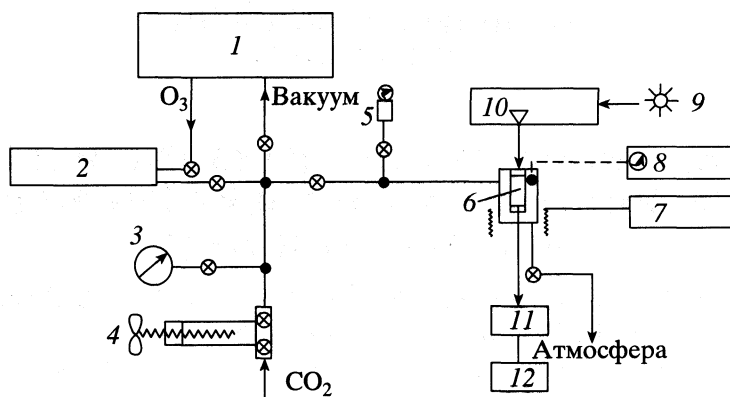


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки; 1 – вакуумная установка и установка электролиза озона, 2 – смеситель $O_3 + CO_2$, 3 – манометр высокого давления, 4 – шприцевой пресс, 5 – цифровой датчик высокого давления D-100, 6 – оптическая кювета высокого давления, 7 – блок нагревателя, 8 – датчик термпары, 9 – ртутная лампа низкого давления ДРГС-12, 10 – монохроматор, 11 – ФЭУ-57, 12 – самописец КСП-4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка для исследования термического разложения озона в суб- и сверхкритическом CO_2 состоит из двух систем (рис. 1). Первая система – вакуумная стеклянная установка для электролиза озона из кислорода в барьерном разряде при 77 К, позволяющая получать высококонцентрированный озон (98%) [7]. Подробная методика получения, очистки, хранения озона и методы безопасной работы с ним приведены в монографии [3].

Вторая система, соединенная с первой, – система высокого давления, в которой приготавливались смеси озона с “особо чистым” (99.99%) диоксидом углерода и спектрофотометрически исследовалась кинетика разложения озона. Цилиндрический смеситель из нержавеющей стали (размеры “рабочего” объема: внутренний диаметр 20 мм, длина 108 мм) откачивался до $p_{ост} = 10^{-2}$ мм рт. ст., и в него из вакуумной системы напускался озон (50 мм рт. ст.). Затем в смеситель из баллона при помощи шприцевого пресса через систему капиллярных трубок и запорных вентилей добавлялся CO_2 , давление которого варьировалось прессом и контролировалось цифровым датчиком давления D-100.

Приготовленная таким образом смесь озона с диоксидом углерода из смесителя напускалась в специальную оптическую кювету высокого давления. Кювета имела кожух с программируемым нагревателем и была снабжена окнами из оптического кварца марки КУ для детектирования озона по поглощению УФ-излучения в области полосы Хартли [8] на длине волны $\lambda = 254$ нм. Температура в кювете фиксировалась термпарой, введенной во внутренний объем кюветы. Конструкция кюветы подробно описана в [9]. Проведенная нами модернизация кюветы давала возможность работать как со смесями озона с диоксидом углерода при высоких давлениях CO_2 (до 200 атм), так и при низ-

ких давлениях “чистого” озона ($p_{O_3} \leq 60$ мм рт. ст.), проводя предварительное вакуумирование “рабочего” объема кюветы до $p_{ост} = 10^{-2}$ мм рт. ст.

Источником зондирующего излучения служила ртутная лампа низкого давления (ДРГС-12). УФ-излучение лампы, выделенное монохроматором (СФ-4А), через кварцевые окна проходило сквозь кювету и попадало на фотоумножитель (ФЭУ-57), сигнал с которого подавался на вход самописца (КСП-4). Длина оптического пути в кювете 17 мм, внутренний объем кюветы 4.3 см³, площадь внутренней поверхности 3.5 см² (поверхность кварцевых окон 3.5 см², поверхность нержавеющей стали 0.8 см²). Необходимое давление в кювете создавалось сжатием CO_2 шприцевым прессом. Вся система высокого давления предварительно тщательно промывалась органическими растворителями, и ее внутренняя поверхность пассивировалась многократными заполнениями “чистым” озоном. Для определения концентрации озона в ходе эксперимента была проведена калибровка оптической системы “чистым” (98%) O_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Чистый диоксид углерода имеет следующие критические параметры [10]: критическая температура $T_c = 304.1$ К, критическое давление $p_c = 72.9$ атм, критическая плотность $\rho_c = 0.466$ г/см³. При $T > T_c$ и $p > p_c$ среда находится в сверхкритическом состоянии, при $T > T_c$ и $p < p_c$ – в газовой фазе, а при $T < T_c$ и $p < p_c$ – в жидкой.

Для озона $T_c = 261.1$ К, $p_c = 54.6$ атм, $\rho_c = 0.437$ г/см³. Поскольку в наших экспериментах использовались в основном сильно разбавленные смеси озона в CO_2 ($(4-9) \times 10^{-4}$ мол. доли O_3), то сдвиг (понижение) критических параметров смеси по сравнению с чистым CO_2 был невелик: $\Delta T < 0.2$ К, $\Delta p < 0.1$ атм. В наших экспериментах ки-

нетические зависимости термического разложения O_3 измерялись как для “чистого” озона, так и для его смесей с CO_2 в газовой фазе и сверхкритической среде CO_2 .

Термическое разложение “чистого” озона. На рис. 2 приведен ряд кинетических данных по распаду “чистого” (98%) газообразного O_3 в температурном диапазоне 298–324 К. Кинетика распада “чистого” озона имела “формально” первый кинетический порядок в пределах наблюдаемой в реальном времени степени деструкции O_3 (см. рис. 2).

Наблюдавшаяся температурная зависимость константы скорости распада O_3 позволила нам определить “эффективную” энергию активации этого процесса. На рис. 3 приведена температурная зависимость константы скорости $k(O_3)$ в координатах уравнения Аррениуса. Найденная энергия активации разложения озона $E_a = 11.5 \pm 0.9$ ккал/моль хорошо согласуется с энергией активации гетерогенного распада концентрированного озона (≈ 12 ккал/моль), приведенной в работе [11] для кварцевого реактора при более высоких температурах ($> 100^\circ C$) и давлениях порядка единиц мм рт. ст.

Выражение для температурной зависимости константы скорости разложения O_3 в интервале 298–324 К в отсутствие добавок CO_2 имеет вид

$$k(O_3), \text{ c}^{-1} = A \times 10^4 \exp(-E_a/RT). \quad (I)$$

Таким образом, в случае “чистого” озона доминирующим процессом его разложения в условиях нашего эксперимента, является гетерогенная гибель O_3 на внутренней поверхности кюветы, где $A = 7.3 \pm 1.0 \text{ c}^{-1}$, $E_a = 11.5 \pm 0.9$ ккал/моль.

Термическое разложение озона в смесях с диоксидом углерода. На рис. 4 представлены кинетические зависимости (часть из более чем 70) по распаду озона в смеси с CO_2 в кювете. Во всем исследованном интервале давлений смеси озона с CO_2 (~ 4.6 –160 атм) и температур (22.0 – $50.8^\circ C$) разложение озона описывается кинетическим уравнением первого порядка. Константы скорости разложения озона, найденные из большого массива экспериментальных данных, равны $k(O_3) = n \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, где численный коэффициент n меняется в пределах 6.0–0.9. Для газовых смесей озона с CO_2 при температуре выше критической ($T \geq 305 \text{ K}$) и давлении $p < 74$ атм константы скорости, как правило, выше в ~ 2 –3 раза, чем для сверхкритической области. В СК- CO_2 при давлениях $p(CO_2) \geq 100$ атм в интервале температур $T_c < T < 313 \text{ K}$ наблюдается заметное снижение n (в ~ 1.5 –2 раза) по сравнению с полученным при более низких давлениях смеси ($p_c < p < 100$ атм). И, наконец, заметный рост константы скорости распада озона в сверхкритической среде CO_2 наблюдается при 318–324 К даже при $p(CO_2) \geq 100$ атм, что связано с зависимостью константы скорости от температуры.

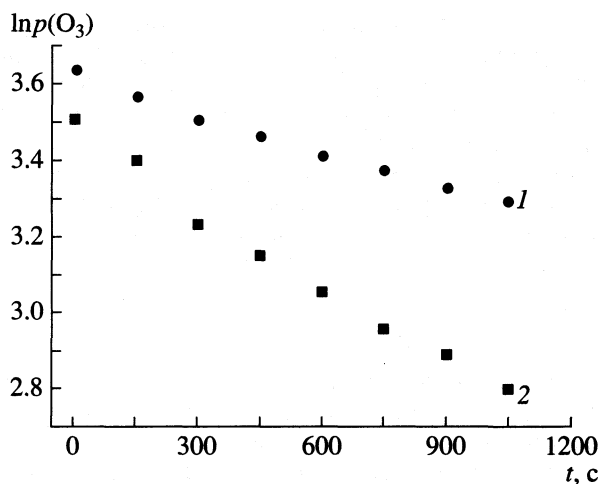


Рис. 2. Зависимость логарифма давления “чистого” озона от времени при 298 (1) и 313 К (2).

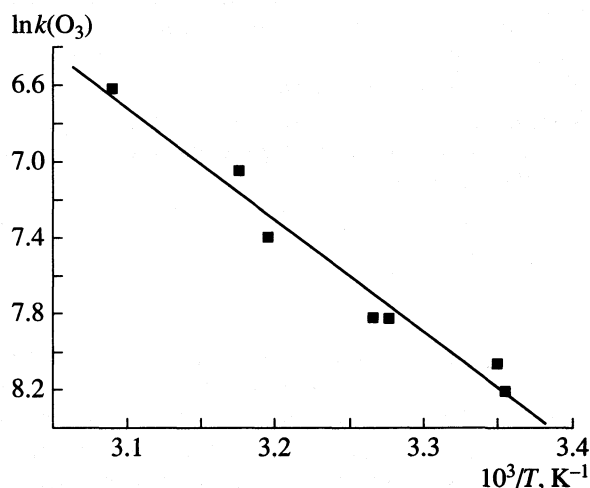


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости разложения “чистого” озона от обратной температуры.

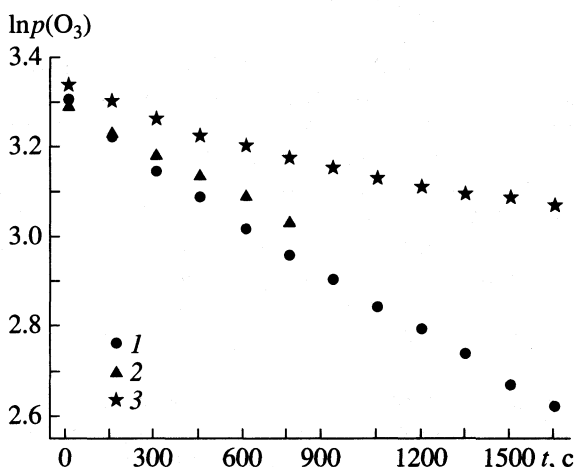


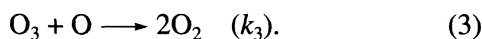
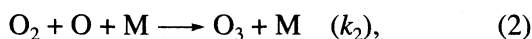
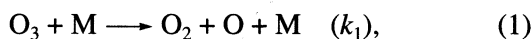
Рис. 4. Зависимости логарифма давления озона в смесях O_3/CO_2 от времени при 313 К и различных давлениях диоксида углерода: 1 – 4.7, 2 – 58, 3 – 115 атм.

По найденным в эксперименте константам скорости распада озона в газовых смесях O_3/CO_2 для диапазона температур 295–313 К было получено выражение (I) для температурной зависимости константы скорости с $A = 0.29 \pm 0.06 \text{ с}^{-1}$ и $E_a = 9.9 \pm 2.0 \text{ ккал/моль}$. Аналогичным образом для смесей с CO_2 в сверхкритической среде в интервале температур 305–324 К были получены $A = 0.27 \pm 0.05 \text{ с}^{-1}$ и $E_a = 10.2 \pm 1.0 \text{ ккал/моль}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже отмечалось выше, разложение озона в области низких температур может протекать как гомогенно, так и гетерогенно [3]. Скорость гомогенного разложения озона в смеси определяется химическим составом, парциальными давлениями компонентов и температурой смеси. Для гетерогенного разложения озона помимо этих факторов определяющую роль играют форма, размеры реактора, а также материал стенок, включая качественный состав и количество активных центров на внутренней поверхности реактора [3].

Механизм гомогенного термического разложения озона хорошо описывается известной кинетической схемой С. Бенсона [12]:



Эффективная энергия активации реакции гомогенного разложения озона по данным различных авторов [3, 13, 14] составляет $E_a = 18\text{--}24 \text{ ккал/моль}$.

Применяя к атомарному кислороду принцип стационарных концентраций для совокупности реакций (1)–(3) можно выразить скорость разложения озона:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_3[M]}{k_2[O_2][M] + k_3[O_3]}[O_3]^2 = k_s[O_3]^2. \quad (II)$$

Величина k_s представляет собой “нестационарную” константу скорости гомогенного распада озона, который имеет второй кинетический порядок. Используя экспериментальные данные по концентрациям компонентов газовой смеси и ее температуре, можно рассчитать k_s . Для того, чтобы затем перейти к константе k гомогенного распада озона по первому порядку, достаточно величину k_s умножить на концентрацию озона $[O_3]$ в начальный момент времени процесса разложения озона.

Мы провели расчет k , вводя данные по составу, температуре смесей O_3/CO_2 в ходе проведенных нами экспериментов и используя наиболее достоверные значения констант скорости элементарных реакций (1)–(3) [15–18]:

$$k_1(O_3), \text{ см}^3 \text{ с}^{-1} = 1.65 \times 10^{-9} \exp(-11400/RT),$$

$$k_1(O_2), \text{ см}^3 \text{ с}^{-1} = 0.726 \times 10^{-9} \exp(-11400/RT),$$

$$k_1(CO_2), \text{ см}^3 \text{ с}^{-1} = 1.75 \times 10^{-9} \exp(-11400/RT),$$

$$k_2(O_3), \text{ см}^6 \text{ с}^{-1} = 1.55 \times 10^{-34} \exp(635/RT),$$

$$k_2(O_2), \text{ см}^6 \text{ с}^{-1} = 6.8 \times 10^{-35} \exp(635/RT),$$

$$k_2(CO_2), \text{ см}^6 \text{ с}^{-1} = 1.64 \times 10^{-35} \exp(635/RT),$$

$$k_3, \text{ см}^3 \text{ с}^{-1} = 1.9 \times 10^{-11} \exp(-2300/RT).$$

Следует заметить, что согласно [10], $[M] = ([O_3] + [O_2] + [CO_2])$. Поэтому в формуле II произведение $k_1[M] = k_1(O_3)[O_3] + k_1(O_2)[O_2] + k_1(CO_2)[CO_2]$. Аналогично произведение $k_2[M] = k_2(O_3)[O_3] + k_2(O_2)[O_2] + k_2(CO_2)[CO_2]$.

Расчет значений k гомогенного разложения озона был выполнен по программе, составленной в базисе языка QB45. Результаты расчета константы скорости k показывают, что для низких температур ($T < 323 \text{ К}$) значения k на 2–3 порядка меньше найденных экспериментально. Только для $\sim 323 \text{ К}$ константа k была меньше экспериментальных на 1–1.5 порядка.

Таким образом, вклад гомогенного канала в распад озона в наших условиях как в газовой фазе, так и в СК- CO_2 , ничтожен по сравнению с гетерогенным распадом O_3 на внутренней поверхности кюветы.

Гетерогенный механизм. Расчет константы скорости гетерогенного разложения O_3 в нашем случае невозможен, так как нет информации о состоянии внутренней поверхности кюветы, о природе, количестве и эффективности активных центров на ней. Отметим, что отношение поверхности s к объему V в нашем реакторе составляет $s/V = 14.4 \text{ см}^{-1}$. В [19] показано, что в сильно разбавленных смесях озона с кислородом ($\sim 0.001 \% O_3$) при температурах, близких к комнатной, доминирующим является гетерогенный канал разложения озона, и энергия активации этого процесса составляет 6–10 ккал/моль. В [20, 21] показано, что энергия активации гетерогенной гибели озона на поверхности разных металлов и их производных составляет от 2 до 13 ккал/моль. По данным [11], на тренированной озоном кварцевой поверхности энергия активации гибели озона составляет $\sim 12 \text{ ккал/моль}$. Все эти данные неплохо согласуются с результатами нашего исследования и позволяют сделать вывод о гетерогенном механизме распада озона в СК- CO_2 .

Полученные нами константы скорости гетерогенного распада озона позволяют рассчитать более объективный параметр гетерогенного процесса: γ – коэффициент гибели молекул озона на поверхности [3]:

$$\gamma = 4k_{\text{гет}} V_{\text{кюв}}/s_{\text{кюв}} u, \quad (III)$$

где u – тепловая скорость молекул озона. Расчет по уравнению (II) для газовой системы O_3/CO_2 позволил получить значение $\gamma(O_3) = (1-3) \times 10^{-9}$, а для смеси O_3 –СК– CO_2 значение $\gamma(O_3) = (2-5) \times 10^{-9}$. По данным [3] коэффициент $\gamma(O_3)$ для многих инертных материалов типа стекла, нержавеющей стали и т.д. составляет 10^{-6} – 10^{-9} . Лишь хорошо “тренированный” кварц имеет $\gamma(O_3) = 1.5 \times 10^{-11}$. Как видно, полученные из наших экспериментальных данных значения $\gamma(O_3)$ удовлетворительно согласуются с известными из литературы.

В пользу гетерогенного механизма гибели озона в СК– CO_2 свидетельствует анализ величин энергии активации, приведенных выше для “чистого” озона, для газовой смеси озона с CO_2 и для O_3 в СК– CO_2 , E_a которых существенно ниже, чем для реакции гомогенного распада озона ($E_a = 18$ – 24 ккал/моль). Близость полученных величин E_a в указанных случаях указывает на схожесть процессов термического разложения O_3 . Поскольку в газовой смеси с CO_2 и тем более в “чистом” озоне доминирует гетерогенная гибель озона на стенках реактора, то и в СК– CO_2 гетерогенная гибель озона, очевидно, является доминирующей.

Интересно проследить характер зависимости от давления CO_2 константы скорости распада озона $k(O_3)$ при фиксированной температуре смеси $T = 313$ К. Эта зависимость была получена из кинетических данных при различных давлениях CO_2 в диапазоне 4.6–160 атм и различных температурах в диапазоне 295–324 К путем приведения всех измеренных констант $k(O_3)$ к фиксированной температуре $T = 313$ К с помощью температурных зависимостей (I). Прежде всего, выделяется значительный разброс величин $k(O_3)$, особенно в газовой фазе при $p < 70$ атм. На наш взгляд, этот разброс как раз и связан с гетерогенным механизмом гибели озона на стенках кюветы.

Действительно, вследствие слабой контролируемости от напуска к напуску степени пассивации стенок реактора (определяющей количество и эффективность активных центров разложения озона) абсолютные величины $k(O_3)$ могут иметь определенный разброс, что и видно из эксперимента. Ясно, что в случае гомогенного механизма гибели озона степень пассивации стенок реактора не должна сильно влиять на величину константы скорости термического разложения озона. Несмотря на значительный разброс точек на рис. 5, все же наблюдается отчетливая тенденция некоторого уменьшения $k(O_3)$ с ростом давления CO_2 . Так, при $p(CO_2) \sim 150$ атм величина $k(O_3) \approx 1.4 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, в то время как для “чистого” озона $k(O_3) = 6.15 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Наблюдаемое нами уменьшение скорости гибели озона с ростом давления (плотности) CO_2 , очевидно, связано с замедлением

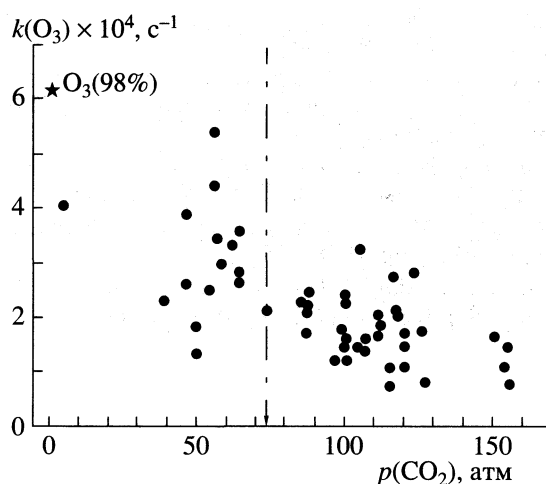


Рис. 5. Зависимость константы скорости разложения озона $\{k_1(O_3)\}$ в смесях с диоксидом углерода от давления CO_2 при 313 К; слева – CO_2 (газ), справа – СК– CO_2 .

транспорта озона к стенкам кюветы, на которой происходит гетерогенное разложение озона.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32134) и Фонд поддержки ведущих научных школ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Atkinson R., Carter W.P.L. // Chem. Rev. 1984. V. 84. № 5. P. 437.
2. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 371 с.
3. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
4. Chemical synthesis using supercritical fluids / Ed. by P.G. Jessop and Walter Leitner. N.Y. etc.: Wiley-VCH, 1999. 480 p.
5. Поляков М., Баграшвили В.Н. // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1999. Т. 43. № 2. С. 93.
6. Леменовский Д.А., Баграшвили В.Н. // Соросский образовательный журн. 1999. № 107 С. 36.
7. Griggs M. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 2. P. 857.
8. Окабе Х. Фотохимия малых молекул / Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 504 с.
9. Poliakov M., Howdle St.M., Kazarian S.G. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. P. 1278.
10. McHugh Mark A., Krukonis Val. J. Supercritical Fluid Extraction. 2nd Ed. Boston etc.: Butterworth-Heinemann, 1997. 512 p.
11. Егорова Г.В., Мордкович Н.Ю., Попович М.П. и др. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1756.

12. Бенсон С. Основы химической кинетики / Пер. с англ. М.: Мир, 1964. 603 с.
13. Каменецкая С.А. Механизм и кинетика разложения озона: Дис. ... докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1969. Ч. 3. 123 с.
14. Попович М.П., Егорова Г.В., Филиппов Ю.В. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 2. С. 273.
15. Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы / Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 375 с.
16. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. № 6. P. 1125.
17. Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F. et al. // Ibid. 1994. V. 23. № 6. P. 853.
18. Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F. et al. // Ibid. 1982. V. 11. № 2. P. 327.
19. Трубников Д.Н., Самойлович В.Г., Филиппов Ю.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1973. № 6. С. 634.
20. Schwab G.M., Hartman C.Z. // J. Phys. Chem. 1956. V. (B). 6. P. 72.
21. Емельянова Г.И., Страхов Б.В. // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1968. Т. 2. С. 149.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.64

ОБРАТИМЫ ЛИ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ФЕРМЕНТ-СУБСТРАТНОМ КОМПЛЕКСЕ? ОПЫТ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ В ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЯХ

© 2003 г. А. Л. Бучаченко

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

Поступила в редакцию 20.12.2002 г.

Показано, что необратимое химическое превращение в фермент-субстратном комплексе сопровождается таким изотопным фракционированием, которое лишь имитирует термодинамически равновесное, но определяется кинетическим изотопным эффектом. Сделан вывод о необратимости элементарного химического превращения в фермент-субстратном комплексе.

Знания о механизмах ферментативных реакций сильно ограничены, если не сказать больше, – что эти механизмы вообще мало известны. Под механизмом здесь понимается преобразование химических связей в фермент-субстратном комплексе – предшественнике продуктов; речь идет о событии, которое происходит на поверхности потенциальной энергии реагентов в окрестности точки перевала из долины реагентов в долину продуктов. В этой точке конфигурация атомов реагирующей системы является переходным состоянием. Оно соответствует границе между реагентами и продуктами: до этой границы конфигурация атомов реагирующей системы ближе к реагентам, после нее эта конфигурация ближе к продуктам. В строгом определении переходное состояние соответствует точке на поверхности потенциальной энергии реагирующей системы и, значит, время жизни его равно нулю; фактически эту точку система проходит без остановки, по инерции атомного движения. Однако обычно под переходным состоянием понимают совокупность конфигураций атомов реагирующей системы в точке перевала и ее ближайшей окрестности.

Современная химия создала экспериментальные методы, способные детектировать реагирующую систему в переходном состоянии и зондировать спектроскопически сами события – преобразование реагентов в продукты. Характеристический пространственный масштаб этих преобразований порядка ангстрема; при тепловых скоростях движений атомов (перемещения и колебания) он соответствует временам 10^{-13} – 10^{-15} с. Совокупность кинетических методов детектирования реагирующих систем в этом диапазоне составляет фемтохимию – новую область современной химии (1 фемтосекунда составляет 10^{-15} с), а спектроскопический мониторинг атомного движения в переходном

состоянии называют спектроскопией переходного состояния [1].

Более того, разработаны методы дифракции рассеяния электронов на атомах реагирующей системы в момент прохождения ею переходного состояния; характеристические времена этих методов порядка фемтосекунд, так что они позволяют детектировать не только спектроскопию, но и геометрию реагирующей системы в переходном состоянии [2].

Конечно, эти новые, элитарные методы фемтохимии освоены пока в простейших, хотя и типичных, химических реакциях, но продвижение их в сторону более сложных реакций, включая биохимические, неуклонно и стремительно; блестящие работы Зевайла, создателя фемтохимии, ясно указывают эту тенденцию к прорывам фемтохимии в исследовании молекулярно-биологических процессов [2].

Но даже эти блестящие методы не всегда будут адекватны в исследовании ферментативных реакций, поскольку они обязательно предполагают стимулирование реакций импульсом света, который определяет начальную точку отсчета мониторинга временной эволюции реагирующей системы. Для темновых ферментативных реакций (а их большинство) участие света в превращениях фермент-субстратного комплекса может искажать “нативный” ферментативный процесс. Это замечание не означает, что новые кинетические методы фемтохимии недостойны применения в науке о ферментах; это лишь означает, что классические методы, и особенно методы исследования изотопного фракционирования в ферментативных реакциях, сохраняют свое постоянное значение.

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ

Фракционирование изотопов (^{13}C , ^{18}O , $^{17}\text{O} < ^{15}\text{N}$, ^{33}S , ^{34}S и др.) между реагентами и продуктами почти с самого момента открытия изотопов активно использовалось для установления механизмов химических реакций [3, 4]. Ферментативные реакции не были исключением: выполнено огромное число работ по исследованию изотопного состава природных биохимических компонентов – липидов, аминокислот, белков, углеводов, других продуктов “ферментативного” происхождения. Наиболее полная сводка и анализ результатов этих работ представлена в обстоятельных монографиях Галимова [5, 6], одного из лидеров мировой биохимической изотопии.

Обобщив многочисленные результаты, Галимов обнаружил неожиданную закономерность: для большинства молекул ферментативного происхождения изотопное распределение таково, что оно близко к термодинамически равновесному, т.е. фракционирование изотопов определяется термодинамическим β -фактором – отношением статистических сумм Q двух химически тождественных, но изотопно различающихся молекул AX и AX^* (звездочкой отмечена молекула с тяжелым изотопом, например, ^{13}C)

$$\beta = Q_{\text{AX}^*}/Q_{\text{AX}}. \quad (1)$$

Оказывается, что чем больше термодинамический β -фактор молекулы продукта, тем выше в ней содержание тяжелого изотопа.

Существование корреляции (правда, далеко не всегда строгой) между изотопным составом биомолекул и их термодинамикой (т.е. β -фактором) привело автора [5, 6] к заключению, что изотопное фракционирование в ферментативных реакциях определяется термодинамическим изотопным эффектом. Источником его, по предположению автора [5, 6], “является микроскопическая обратимость химической перестройки субстратов в фермент-субстратном комплексе” [6, с. 152]. Такой вывод не совместим с понятием жизни как фундаментального явления; в этой статье мы покажем, что этот вывод ошибочен.

КИНЕТИКА ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Превращение в фермент-субстратном комплексе обратимо

Равновесное распределение изотопов хорошо описывается следующей кинетической схемой ферментативной реакции:



Здесь S – субстрат, обратимо образующий с ферментом E субстрат-ферментный комплекс SE , в котором происходит химическое преобразование S в продукт P ; последующее высвобождение P из комплекса PE регенерирует фермент.

Экспериментально наблюдаемое равновесное (термодинамическое) распределение изотопов между исходными и конечными продуктами S и P , а также между продуктами P (если их образуется несколько) заставило Галимова [6] ввести микроскопическую обратимость превращения $\text{SE} \rightleftharpoons \text{PE}$.

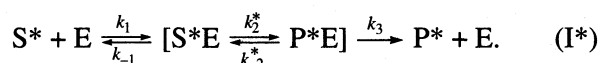
Кинетический анализ схемы (I) при условии квазистационарности по концентрациям ферментных комплексов (SE) и (PE) (это условие надежное и всегда выполняется, исключение могут составлять лишь экзотические случаи) дает следующее полное и точное выражение для скорости ферментативной реакции

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{P})}{dt} &= \\ &= \frac{k_1 k_2 k_3 (\text{S})(\text{E})}{(k_3 + k_{-2})[(k_{-1} + k_2) - k_2 k_{-2}/(k_3 + k_{-2})]} = \\ &= k_{\Sigma}(\text{S})(\text{E}) \end{aligned} \quad (2)$$

с эффективной константой скорости

$$k_{\Sigma} = \frac{k_1 k_2 k_3}{(k_3 + k_{-2})[(k_{-1} + k_2) - k_2 k_{-2}/(k_3 + k_{-2})]}. \quad (3)$$

Для изотопной молекулы S схема (I) принимает вид



Здесь принимается, что изотопно-селективными являются лишь стадии химического превращения в фермент-субстратном комплексе; стадии образования и распада комплексов SE и PE изотопно-независимы (во всяком случае изотопный эффект в этих стадиях настолько мал, что его можно игнорировать). Это обстоятельство убедительно доказано экспериментом [6].

Из схемы (I*) получаем точное выражение для скорости реакции (опять, как и при анализе схемы (I), с учетом квазистационарности по (S^*E) и (P^*E)):

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{P}^*)}{dt} &= \\ &= \frac{k_1 k_2^* k_3 (\text{S}^*)(\text{E})}{(k_3 + k_{-2}^*)[(k_{-1} + k_2^*) - k_2^* k_{-2}^*/(k_3 + k_{-2}^*)]} = \\ &= k_{\Sigma}^*(\text{S}^*)(\text{E}) \end{aligned} \quad (4)$$

с эффективной константой скорости

$$k_{\Sigma}^* = \frac{k_1 k_2^* k_3}{(k_3 + k_{-2}^*)[(k_{-1} + k_2^*) - k_2^* k_{-2}^*/(k_3 + k_{-2}^*)]} \quad (5)$$

Теперь можно получить точное выражение для коэффициента одностадийного изотопного фракционирования α (это фундаментальная характеристика изотопного эффекта, независимо от его происхождения – термодинамического или кинетического); она определяется приведенным отношением скоростей

$$\alpha = \left[\frac{d(P^*)}{(S^*)dt} \right] / \left[\frac{d(P)}{(S)dt} \right] = \frac{k_{\Sigma}^*}{k_{\Sigma}} \quad (6)$$

откуда имеем

$$\alpha = \frac{k_2^*[(k_{-1} + k_2)(k_3 + k_{-2}) - k_2 k_{-2}]}{k_2[(k_{-1} + k_2^*)(k_3 + k_{-2}^*) - k_2^* k_{-2}^*]} \quad (7)$$

Чтобы убедиться, что все приведенные выражения точно описывают кинетику, произведем тест на предельный случай. Примем, что $k_{-1} = 0$; тогда из (7) следует, что $\alpha = 1$ и изотопное фракционирование, как и следовало ожидать, отсутствует. Физически это означает, что для субстрата S, независимо от его изотопного состава – S или S*, имеется только один, входной канал и весь субстрат перерабатывается ферментом в продукт без изотопной селекции.

Предположение о микроскопической обратимости $SE \rightleftharpoons PE$ (напомним, оно было необходимо Галимову, чтобы объяснить термодинамически равновесное распределение изотопов между S и P) означает, что химические реакции в ферментных комплексах SE и PE происходят быстро, т.е. равновесие $SE \rightleftharpoons PE$ устанавливается раньше, чем оба комплекса распадаются и высвобождают S и P (с регенерацией фермента). Это ключевое обстоятельство, которое накладывает строгие и физически точные кинетические ограничения на схемы (I) и (I*):

$$k_2 \gg k_{-1}, \quad k_{-2} \gg k_3, \quad (8a)$$

$$k_2^* \gg k_{-1}, \quad k_{-2}^* \gg k_3. \quad (8б)$$

При этих вынужденных условиях выражения для k_{Σ} и k_{Σ}^* (уравнения (3) и (5)) упрощаются:

$$k_{\Sigma} = (k_1/k_{-1})Kk_3, \quad (9)$$

$$k_{\Sigma}^* = (k_1/k_{-1})K^*k_3, \quad (10)$$

где $K = k_2/k_{-2}$, $K^* = k_2^*/k_{-2}^*$; ясно, что K и K^* – константы равновесий $SE \rightleftharpoons PE$ и $S^*E \rightleftharpoons P^*E$. Фактически мы получили физически и кинетически строгую формулировку обратимости реакций в ферментном комплексе.

В условиях обратимости $SE \rightleftharpoons PE$ для коэффициента изотопного разделения α_G (α по Галимову) имеем из уравнений (6), (9) и (10):

$$\alpha_G = k_{\Sigma}^*/k_{\Sigma} = K^*/K, \quad (11)$$

т.е. изотопное фракционирование определяется только термодинамическим равновесием $SE \rightleftharpoons PE$.

Ограничения термодинамической модели

Итак, экспериментально наблюдаемое термодинамически равновесное изотопное распределение формально описывается схемами (I) и (I*). Однако эти схемы не могут выполняться физически: кинетические ограничения (8a) и (8б) нереалистичны и, следовательно, предположение о микрообратимости превращения $SE \rightleftharpoons PE$ является искусственным, не соответствующим физическому смыслу.

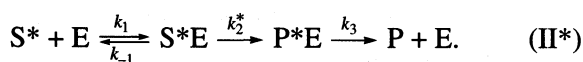
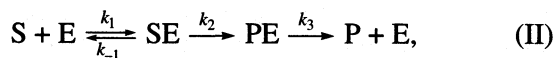
Во-первых, схемы (I) и (I*) описывают равновесное изотопное распределение лишь при условии, что лимитирующими стадиями должны быть распады комплексов SE и PE (и их изотопных аналогов S*E и P*E), а не их химическое превращение в комплексах (см. ограничения (8a) и (8б)). Физически это означает, что движение реагентов вдоль координаты реакции $SE \rightarrow PE$ в распадом одних химических связей и образованием других должно происходить быстро, тогда как “сход” с координаты реакции на координату распада комплексов, для которого достаточно уже небольших конформационных изменений или распада одной-двух водородных связей в окрестности активного центра, является медленным процессом. Фактически это значит, что химические стадии вообще ничего не определяют в ферментативном процессе: все управляется молекулярными процессами связывания и распада комплексов с ферментом. Тогда абсолютно необъяснимой и парадоксальной становится *химическая специфичность* ферментов – универсальное и широко известное явление в биологическом мире.

Во-вторых, необъяснимо быстрое обратное превращение $PE \rightarrow SE$; утверждение, что PE для этого “немедленно” использует энергию прямого превращения $SE \rightarrow PE$ [6, гл. 5], не выдерживает даже мягкой критики, ибо известно, что времена энергетической релаксации в многоатомных молекулярных системах составляют от 10^{-11} до 10^{-13} с, так что предположение об отсутствии диссипации энергии, запасенной в акте $SE \rightarrow PE$ и об использовании ее в акте $PE \rightarrow SE$ [6, гл. 5] физически нереалистично. А для эндоэргических ферментативных процессов (например, синтез АТФ) оно вообще неприемлемо.

Превращение в фермент-субстратном комплексе необратимо

Итак, схемы с обратимым химическим превращением в фермент-субстратном комплексе объ-

яняют термодинамически равновесное распределение изотопов, но физически нереалистичны. Рассмотрим теперь альтернативу – схемы с необратимым химическим превращением в фермент-субстратном комплексе:



Скорости ферментативных реакций имеют вид:

$$\frac{d(P)}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} (S)(E), \quad (12)$$

$$\frac{d(P^*)}{dt} = \frac{k_1 k_2^*}{k_2^* + k_{-1}} (S^*)(E), \quad (13)$$

а коэффициент изотопного фракционирования как отношение приведенных скоростей образования P и P^* равен

$$\alpha = \frac{k_2^*}{k_2} \frac{k_2 + k_{-1}}{k_2^* + k_{-1}}. \quad (14)$$

При $k_{-1} = 0$ (открыт только входной канал для поступления S в комплекс) имеем $\alpha = 1$, т.е. изотопное фракционирование отсутствует (как и следовало ожидать из физических и кинетических аргументов).

При условии $k_{-1} \gg k_2$ (и, соответственно, $k_{-1} \gg k_2^*$) уравнение (14) преобразуется

$$\alpha = k_2^* / k_2. \quad (15)$$

Оба уравнения (14) и (15), демонстрируют, что изотопное фракционирование происходит в химически необратимой реакции и определяется кинетическим изотопным эффектом.

Термодинамический или кинетический изотопный эффект?

Итак, имеется определенный парадокс: схема с равновесием $SE \rightleftharpoons PE$ объясняет наблюдаемое экспериментально термодинамически равновесное распределение изотопов, но нереалистична физически, кинетически и химически. Альтернативная схема с необратимой стадией $SE \rightarrow PE$ приписывает изотопное фракционирование кинетическому изотопному эффекту. В первой схеме коэффициент изотопного разделения управляется отношением констант равновесия

$$\alpha_G = K^* / K, \quad (16)$$

во второй схеме он определяется отношением кинетических констант

$$\alpha = k_2^* / k_2. \quad (17)$$

Теперь покажем, что вторая схема приводит к такому изотопному распределению, которое ими-

тирует термодинамически равновесное и, следовательно, нет никакой нужды следовать нереалистичной гипотезе о химическом равновесии $SE \rightleftharpoons PE$ в фермент-субстратном комплексе.

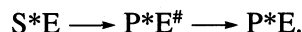
Выразим коэффициенты изотопного распределения по обеим схемам, α_G и α , через статистические суммы (или, что то же самое, через β -факторы, см. (1)). Константы равновесия K и K^* определяются статистическими суммами Q комплексов SE и PE (и, соответственно, S^*E и P^*E)

$$K = Q_{PE} / Q_{SE}, \quad K^* = Q_{P^*E} / Q_{S^*E}. \quad (18)$$

Тогда из (16) и (18) следует, что

$$\alpha_G = (Q_{P^*E} / Q_{PE}) / (Q_{S^*E} / Q_{SE}). \quad (19)$$

В рамках второй схемы на пути $SE \rightarrow PE$ имеется переходное состояние $PE^\ddagger$:



Константы скорости k_2 и k_2^* выражаются через статистические суммы переходных состояний $PE^\ddagger$ и $P^*E^\ddagger$:

$$k_2 = Q_{PE^\ddagger} / Q_{SE}, \quad k_2^* = Q_{P^*E^\ddagger} / Q_{S^*E}. \quad (20)$$

Тогда из (17) и (20) следует, что

$$\alpha = (Q_{P^*E^\ddagger} / Q_{PE^\ddagger}) / (Q_{S^*E} / Q_{SE}). \quad (21)$$

Коэффициенты α_G и α отличаются только одним: вместо отношения (Q_{P^*E} / Q_{PE}) в выражении для α_G в формуле для α стоит отношение статсумм переходного состояния $(Q_{P^*E^\ddagger} / Q_{PE^\ddagger})$. Однако богатый опыт химической кинетики и химической физики реакций [9–11] демонстрирует, что эти отношения с высокой степенью точности почти тождественны. И это означает, что кинетический изотопный эффект в неравновесном химическом превращении $SE \rightarrow PE$ создает такое изотопное распределение, которое имитирует термодинамически равновесное.

Физическая причина этого явления состоит в том, что высокочастотные степени свободы переходного комплекса (в основном, колебательные) обычно имеют характеристики, близкие к характеристикам аналогичных степеней свободы продуктов. Именно эти степени свободы определяют изотопные эффекты, обязанные прежде всего различию в энергиях нулевых колебаний. К этому можно добавить, что переходное состояние на координате низкоэнергетической ферментативной реакции лежит близко к продуктам, так что комплекс PE наследует почти без изменений свойства своего предшественника – переходного состояния $PE^\ddagger$. Все это хорошо известная и многократно проверенная наука [7–9], и мы здесь не будем воспроизводить ее заново. Напомним лишь,

что всюду здесь речь идет об элементарном химическом превращении в фермент-субстратном комплексе и относится ко всем ферментам, включая и те, которые работают макроскопически обратимо (например, креатинкиназа, которая в зависимости от условий синтезирует АТФ из АДФ и креатинфосфата, либо воссоздает креатинфосфат и АДФ из АТФ и креатина).

Таким образом, в работе дан полный кинетический анализ двух альтернативных схем ферментативных реакций – с равновесием в фермент-субстратном комплексе $SE \rightleftharpoons PE$ и с необратимым превращением $SE \rightarrow PE$. Получены кинетические уравнения для констант скоростей и коэффициентов изотопного фракционирования. Показано, что схема с обратимостью и равновесием $SE \rightleftharpoons PE$ нереалистична; изотопное фракционирование осуществляется в необратимой химической реакции $SE \rightarrow PE$ за счет кинетического изотопного эффекта. Создаваемое при этом изотопное

распределение имитирует термодинамически равновесное.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zewail A.H. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 1270.
2. Zewail A.H. // Ibid. 2000. V. A104. P. 5660.
3. Рогинский С.З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
4. Меландер Л. Изотопные эффекты в скоростях реакций. М.: Мир, 1964.
5. Галимов Э.М. Феномен жизни. М.: УРСС, 2001.
6. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981.
7. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
8. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976.
9. Кондратьев В.Н. Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1958.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИАМИНОВ, МОНОЭТАНОЛАМИНА И ДИОЛОВ

© 2003 г. В. Н. Карцев*, М. Н. Родникова**, С. Н. Штыков*, Й. Бартел***

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

**Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

***Институт теоретической и физической химии Университета г. Регенсбурга, Германия

Поступила в редакцию 28.02.2002 г.

Рассмотрено применение внутреннего давления раствора и его температурного коэффициента для изучения трансформации пространственной сетки Н-связей в бинарных водных растворах диолов, моноэтанолamina и диаминов. Показано, что изгиб на концентрационной зависимости температурного коэффициента внутреннего давления является областью интенсивного преобразования пространственно ассоциированных растворов. Предположено, что состав раствора, отвечающий началу изгиба является предельным, в котором еще существует не нарушенная сетка Н-связей воды в целом, а состав, отвечающий концу изгиба, соответствует наиболее устойчивому ассоциату вода–неэлектролит.

Несмотря на значительные успехи в развитии представлений о жидком состоянии веществ, поиск новых подходов к анализу строения жидкостей до сих пор является актуальным. Это обусловлено тем, что надмолекулярная структура жидкостей чрезвычайно сложна и многообразна и формируется слабыми межмолекулярными связями. Изменение энергии этих связей сопровождается сверхтонкими эффектами, обнаружение которых требует уникального оборудования и большого экспериментального мастерства. В то же время не потерял значения и поиск относительно простых параметров, эффективно отражающих структурные изменения в жидкофазных системах.

Одним из параметров жидкофазных систем является внутреннее давление p , жидкости, которое отличается от молекулярного давления Лапласа [1]. На примере широкого класса индивидуальных жидкостей нами показано, что температурный коэффициент внутреннего давления весьма чувствителен к структурной организации жидкостей [2]. Ранее обсуждена возможность использования этого параметра для анализа структур растворителей с пространственной сеткой водородных связей [3]. К таким растворителям относятся вода, диамины, аминоспирты и диолы.

Сетка Н-связей растворителя характеризуется их энергией и числом дефектов [3]. Дефекты мешают функционированию сетки, т.е. это разрушающий фактор. Ему противостоит величина энергии Н-связей. Для сопоставления сеток Н-связей различных жидкостей введем понятие “степени совершенства сетки”, которое определим отношением величины энергии Н-связей к числу дефектов сетки. По данным [3] степень совершенства

сетки Н-связей убывает в ряду: вода > этиленгликоль > моноэтанолaмин > диамины. Известно, что растворители с пространственной сеткой Н-связей смешиваются с водой во всех соотношениях. Ясно, что при смешивании сетки Н-связей обоих компонентов должны эволюционизировать, т.е. изменять степень своего совершенства.

Цель настоящей работы – выяснить, какова чувствительность температурного коэффициента внутреннего давления к эволюции сетки Н-связей воды при растворении в ней диаминов, аминоспиртов и диолов. Экспериментальной основой работы явились измерения изотермической сжимаемости и термического коэффициента объемного расширения указанных водных растворов неэлектролитов [4, 5].

ХАРАКТЕРИСТИКА ВНУТРЕННЕГО ДАВЛЕНИЯ ГОМОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

Обсудим определение понятия p для гомогенных систем и способ его расчета из результатов эксперимента. Термин “внутреннее давление” появился в термодинамике гомогенной однокомпонентной системы с постоянным числом частиц [6]:

$$p_i = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = p - \frac{\alpha T}{\beta_T}, \quad (1)$$

где U – внутренняя энергия, V – объем системы, p – давление в системе, $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ – термический коэффициент объемного расширения,

$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ – изотермическая сжимаемость.

Распространяя определение (1) на закрытую гомогенную многокомпонентную систему, можно записать

$$p_i = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,x}, \quad (2)$$

где нижний индекс x означает, что равенство (2) имеет место для системы с фиксированным составом компонентов.

Фундаментальное уравнение v -компонентной гомогенной системы, записанное в молярных величинах, имеет вид:

$$TdS = dU + pdV - \sum_{i=1}^v \mu_i dx_i, \quad (3)$$

где μ_i – химический потенциал i -го компонента, x_i – его молярная доля. Если состав системы фиксирован ($dx_i = 0$), то уравнение (3) примет вид основного уравнения термодинамики для равновесных процессов простой системы. Тогда, применяя рассуждения, аналогичные проведенным для гомогенной однокомпонентной системы, приходим к заключению, что уравнение для вычисления p_i в гомогенной v -компонентной системе сохранит математический вид (1).

Следует подчеркнуть, что закрытость системы, ее гомогенность и постоянство состава являются обязательными условиями применимости равенства (1) для расчета p_i . Материально изолированные водные растворы диаминов, аминокспиртов и диолов удовлетворяют этому условию¹. Кроме того, для жидкофазных систем при атмосферном давлении ($p = p_{\text{атм}}$) отношение $\left[p / \left(\frac{\alpha T}{\beta_T} \right) \right] \leq 1 \times 10^{-3}$.

В связи с этим первым слагаемым правой части уравнения (1) можно пренебречь и получить более простое (хотя и приближенное) равенство:

$$p_i \approx -\alpha T / \beta_T. \quad (4)$$

РАСЧЕТ p_i и $\Delta p_i / \Delta T$

Результаты расчета внутреннего давления по уравнению (1) для двух температур (10 и 60°C) водных растворов этилендиамина (I), 1,3-диами-

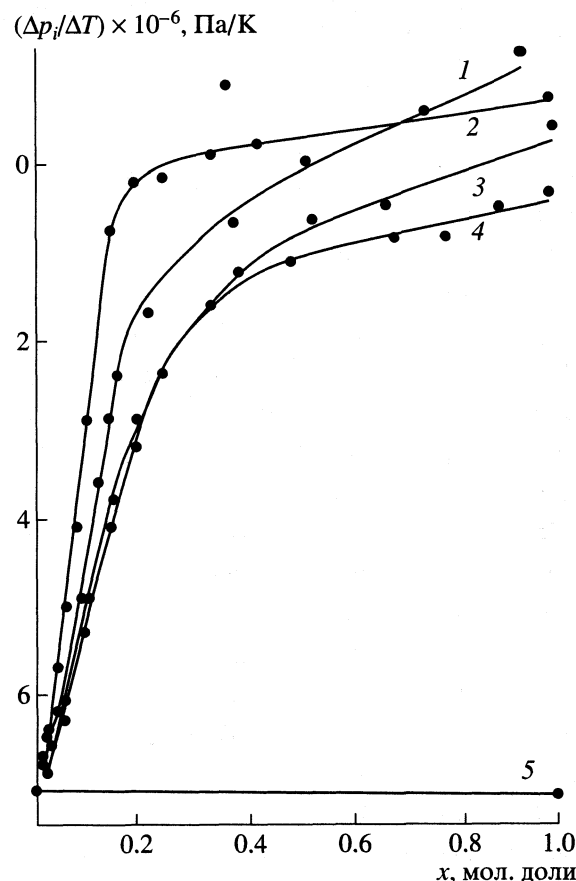


Рис. 1. Концентрационные зависимости $\Delta p_i / \Delta T$ водных растворов: I (I), II (II), III (III), V (V) в интервале 10–60°C; 5 – $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$.

нопропана (II), 1,2-диаминопропана (II'), моноэтаноламина (III), этиленгликоля (IV), 1,3-пропандиола (V) и 1,2-пропандиола (V') приведены в таблице. Погрешность расчета ~3%. Из таблицы видно, что концентрационные зависимости p_i всех водных растворов имеют минимум, глубина которого уменьшается с ростом температуры.

Нами рассчитан температурный коэффициент внутреннего давления ($\Delta p_i / \Delta T$) при $\Delta T = 50$ К для систем, представленных в таблице. На рис. 1 в качестве примера приведены характерные концентрационные зависимости $\Delta p_i / \Delta T$ для водных растворов I, II, III, V. Видно, что все функции $(\Delta p_i / \Delta T) = f(x)$ имеют по две области с практически линейными зависимостями, но разными углами наклона к оси состава и область изменения вида функции $\Delta p_i / \Delta T = f(x)$. Обсудим причины, по которым концентрационная зависимость температурного коэффициента $\Delta p_i / \Delta T$ имеет вид, представленный на рис. 1.

¹ Растворение диаминов и аминокспиртов в воде сопровождается химическими реакциями (протонирование, комплексобразование), но они протекают чрезвычайно быстро, после чего в системе устанавливается химическое равновесие. Поэтому после завершения процесса растворения состав системы не изменяется. В связи с этим мы изучаем свойства равновесных смесей, компоненты которых задаются прошедшими реакциями.

Внутреннее давление ($-p_i \times 10^{-6}$, Па) бинарных водных растворов диаминов, моноэтаноламина и диолов

x	10°C	60°C	x	10°C	60°C
I			II'		
0.013	72	414	0.018	109	452
0.021	100	426	0.040	201	516
0.043	167	479	0.059	317	566
0.088	330	576	0.080	429	641
0.122	456	638	0.100	541	691
0.143	545	692	0.130	662	745
0.159	607	728	0.168	742	776
0.204	686	778	0.854	519	461
0.386	815	848	IV		
0.525	780	780	0.019	91	430
0.754	710	684	0.050	153	468
0.940	659	597	0.096	247	500
0.945	657	597	0.140	325	533
II			0.192	385	558
0.015	109	442	0.248	459	569
0.023	134	454	0.973	524	547
0.040	210	496	V		
0.060	302	550	0.020	82	426
0.080	413	616	0.052	148	461
0.100	515	660	0.100	262	508
0.151	714	751	0.150	315	540
0.198	769	780	0.202	416	563
0.254	806	815	0.340	487	569
0.347	785	782	0.493	497	550
0.435	739	748	0.692	481	524
0.995	595	562	0.793	471	513
III			0.894	468	494
0.015	81	426	0.993	460	479
0.029	110	441	V'		
0.057	169	474	0.020	94	444
0.093	251	516	0.050	181	503
0.147	369	572	0.102	344	569
0.195	449	611	0.150	457	604
0.249	519	637	0.196	514	616
0.393	615	673	0.295	542	613
0.541	637	670	0.494	520	571
0.678	632	657	0.704	485	530
1.000	621	603	0.987	449	472

Обозначения: x – концентрация органического компонента, мол. доли; I – этилендиамин, II и II' – 1,3- и 1,2-диаминопропан, III – моноэтаноламин, IV – этиленгликоль, V и V' – 1,3- и 1,2-пропандиол.

ИЗГИБ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТА $\Delta p_i/\Delta T$

Для выявления характера изменения вида функции $\Delta p_i/\Delta T = f(x)$ воспользуемся приемом усиления резкости излома [7, 8]. Для этого на примере водных растворов I, III и V представим графическую зависимость в координатах $(\Delta p_i/\Delta T)/x$ от x (рис. 2). Видно, что мы имеем дело не с изломом функции $(\Delta p_i/\Delta T) = f(x)$, а с ее изгибом в некоторой области концентраций. Граница этой области со стороны малых значений x достаточно четко определена: $x_{\min} = 0.08-0.1$. Со стороны больших x пограничная область более размыта, однако, она не превышает $x_{\max} < 0.35$. Таким образом, концентрационная область изгиба коэффициента $\Delta p_i/\Delta T$ довольно значительна: 0.08–0.35 мол. доли.

Из рис. 1 следует, что для водных растворов диолов $\Delta p_i/\Delta T < 0$ во всей области изменения состава. Максимальное значение $\Delta p_i/\Delta T$ водных растворов III приближается к нулю при $x \rightarrow 1$. Для растворов диаминов при достаточно больших x зависимость $\Delta p_i/\Delta T = f(x)$ меняет знак, т.е. наблюдается инверсия температурного коэффициента внутреннего давления. Отрицательное значение коэффициента $\Delta p_i/\Delta T$ – признак систем с наиболее ярко выраженной пространственной сеткой Н-связей [2]. Отсюда мы заключаем, что рассматриваемые растворы пространственно ассоциированы во всей области изменения состава (растворы диаминов при больших x требуют особого рассмотрения).

Температурный коэффициент внутреннего давления представляет собой частную производную p_i (см. уравнение (4)) по температуре:

$$\frac{\partial p_i}{\partial T} = p_i \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T} - \frac{1}{\beta_T} \frac{\partial \beta_T}{\partial T} \right). \quad (5)$$

Видно, что знак $\partial p_i/\partial T$ определяется знаками множителей правой части уравнения (5). Внутреннее давление, как правило [2], величина отрицательная; выражение, стоящее в круглых скобках, знакопеременное.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости средних значений функций $\gamma = \left\langle \frac{1}{T} + \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta \alpha}{\Delta T} \right\rangle$ и

$\left\langle \frac{1}{\beta_T} \frac{\Delta \beta_T}{\Delta T} \right\rangle$ бинарных водных растворов I и II в интервале 10–60°C. Следует отметить, что суммирование кривых 1 и 2 на этих рисунках приводит к концентрационным зависимостям коэффициента $\Delta p_i/\Delta T$, представленным на рис. 1. Поэтому логично, что изломы функций γ , $\left\langle \frac{1}{\beta_T} \frac{\Delta \beta_T}{\Delta T} \right\rangle$ и $\Delta p_i/\Delta T$

находятся в одних и тех же концентрационных областях.

Водные растворы диаминов, аминспиртов и диолов – это ассоциированные жидкости с трехмерной сеткой водородных связей. Поэтому можно предположить, что вид зависимости $\Delta p_i/\Delta T = f(x)$ для рассматриваемых водных растворов есть отражение изменения сетки Н-связей или изменения степени ее совершенства.

Причинами увеличения дефектов сетки водородных связей воды или другой подобной жидкости могут быть как тепловые разрушения, так и появление молекул растворенного вещества. В таком случае зависимости функций γ и $(1/\beta_T)\Delta\beta_T/\Delta T$ от состава и от температуры должны иметь качественное сходство. Температурные зависимости этих функций для воды, I и V представлены на рис. 4. Сопоставляя их с концентрационными зависимостями рис. 3, можно прийти к заключению, что часть кривой $\Delta p_i/\Delta T = f(x)$ до изгиба – “водоподобная”, а после изгиба – конкурирующего растворителя.

Вопрос о встраивании молекул диаминов, аминспиртов и диолов в пространственную сетку воды решался различными методами: диэлектрической спектроскопии [9–11], изотермической сжимаемости [4, 5], рассеяния света [12, 13], квантовой механики [14] и т.д. В итоге автором [15] сделано заключение о том, что имеется концентрационная граница минимального возмущения сетки Н-связей воды, равная ~ 0.1 мол. доли другого растворителя. Это заключение полностью совпадает с отмечаемой нами “водоподобностью” растворов при $x < x_{\min}$.

Тогда наиболее “драматические” изменения сетки Н-связей должны происходить в области изгиба концентрационной зависимости температурного коэффициента внутреннего давления. Согласно разбиваемой концепции, функция $\Delta p_i/\Delta T = f(x)$ не будет иметь изгибов только в случае максимальной близости силовых полей молекул, образующих раствор. В этом случае различия в степени совершенства сеток Н-связей компонентов будут минимальны (близки к нулю).

Самый простой пример такого раствора – система $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ [16]². Энергия Н-связей в D_2O несколько больше, чем в H_2O [17], поэтому степень совершенства сетки Н-связей D_2O больше по сравнению с H_2O , однако эти различия невелики. Об этом свидетельствует подобность структур H_2O и D_2O [18], граничащая с тождественностью. Раствор $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ – это в то же время классический пример реального жидкофазного раствора, весьма близкого к идеальному [16, 19, 20]. Зако-

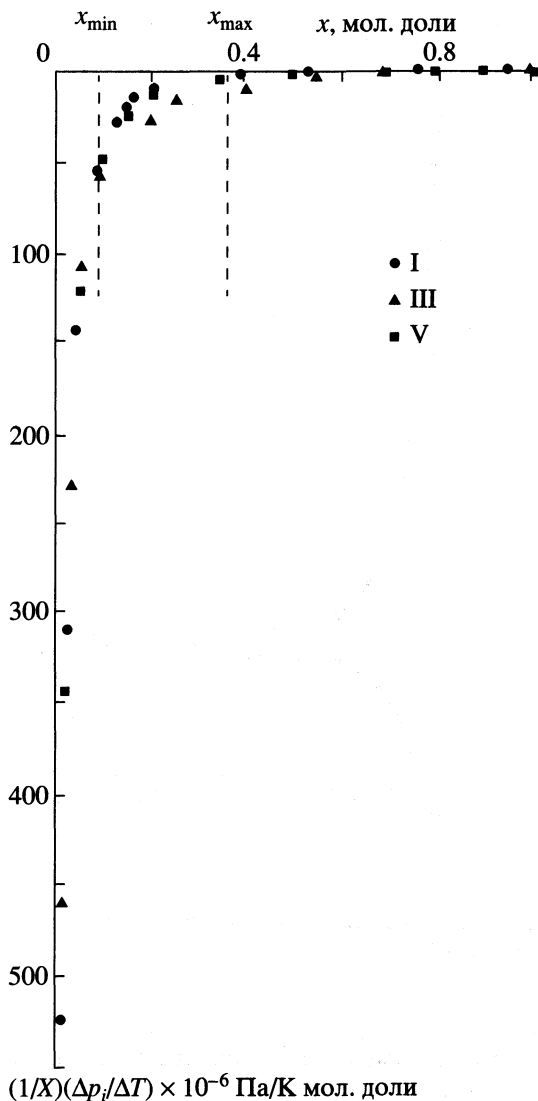


Рис. 2. Концентрационные зависимости функции $\frac{1}{X}(\Delta p_i/\Delta T)$ водных растворов I, II и V в интервале 10–60°C.

номерно, что идеальные растворы могут быть образованы жидкостями с одинаковой степенью совершенства сеток Н-связей³.

Внутренняя энергия идеального бинарного раствора равна

$$U^{\text{ид}} = U_1x_1 + U_2x_2. \quad (6)$$

Комбинируя (6) с уравнением (1), получим

$$p_i^{\text{ид}} = p_{i,1}x_1 + p_{i,2}x_2, \quad (7)$$

³ Равенство $p_i^E = 0$ для раствора $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ означает, что система не выведена из состояния равновесия, характерного для совершенного или идеального раствора (изменение степени совершенства сетки Н-связей минимально).

² В [16] сформулированы положения об условиях, которым должны удовлетворять молекулы для того, чтобы они могли образовать идеальный раствор. Их анализ показывает, что идеальные растворы образуют жидкости с идентичной надмолекулярной структурой. Но такие жидкости имеют одинаковую степень совершенства сеток Н-связей.

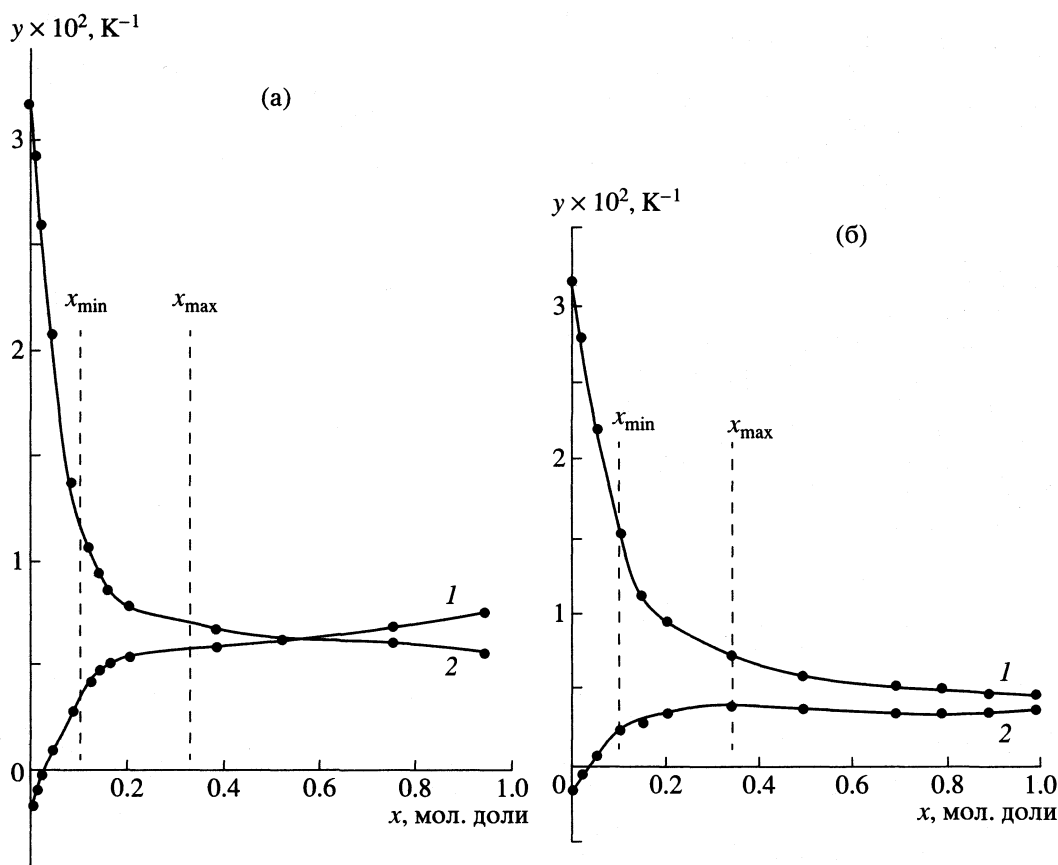


Рис. 3. Концентрационные зависимости функции y водного раствора I (а) и V (б) в интервале 10–60°C; $y = \gamma$ (1) и $(1/\beta_T)\Delta\beta_T/\Delta T$ (2).

где $p_{i,1} = -(\partial U_1/\partial V)_{T,x}$, $p_{i,2} = -(\partial U_2/\partial V)_{T,x}$. Тогда температурный коэффициент внутреннего давления принимает вид

$$\frac{dp_i^{\text{ид}}}{dT} = x_1 \frac{dp_{i,1}}{dT} + x_2 \frac{dp_{i,2}}{dT}. \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что концентрационная зависимость коэффициента $\Delta p_i^{\text{ид}}/\Delta T$ бинарного идеального раствора не имеет изгиба (рис. 1, система $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$, расчет выполнен по данным [17, 21, 22]). Внутреннее давление такого раствора (равенство (7)) является линейной функцией состава, выраженного в мольных долях. Подчеркнем, что идеальный раствор $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ представляет собой раствор жидкостей с идентичной надмолекулярной структурой. Если же надмолекулярная структура компонентов раствора различна, то неизбежно отклонение $p_i(x)$ от идеальной (линейной) зависимости как результат конкуренции степени совершенства сеток Н-связей воды и неэлектролита. Таким образом, величина $p_i^{\text{ид}}$ является удобным стандартом при изучении эволюций сетки Н-связей в растворах. В качестве

меры отклонения p_i от $p_i^{\text{ид}}$ выберем избыточное внутреннее давление: $p_i^E = p_i - p_i^{\text{ид}}$.

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости p_i^E бинарных растворов I, II, III и V при 10°C; все они имеют минимум. Для растворов $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ величина $p_i^E = 0$. Выше отмечалось, что степень совершенства сеток Н-связей убывает в ряду: вода > диолы > моноэтаноламин > диамины. В этой же последовательности возрастает и глубина минимума p_i^E (рис. 5). Рост температуры, увеличивая число дефектов сеток Н-связей за счет теплового движения молекул, нивелирует различия в степени совершенства сеток. По этой причине с повышением температуры минимум $p_i(x)$ становится менее выраженным (таблица) и, как следствие, уменьшается глубина минимума p_i^E .

Положение минимума p_i^E на оси состава соответствует верхней концентрационной границе области изгиба коэффициента $\Delta p_i/\Delta T$, т.е. x_{max} . Так, минимум p_i^E (рис. 5) находится при $x = 0.30-0.33$

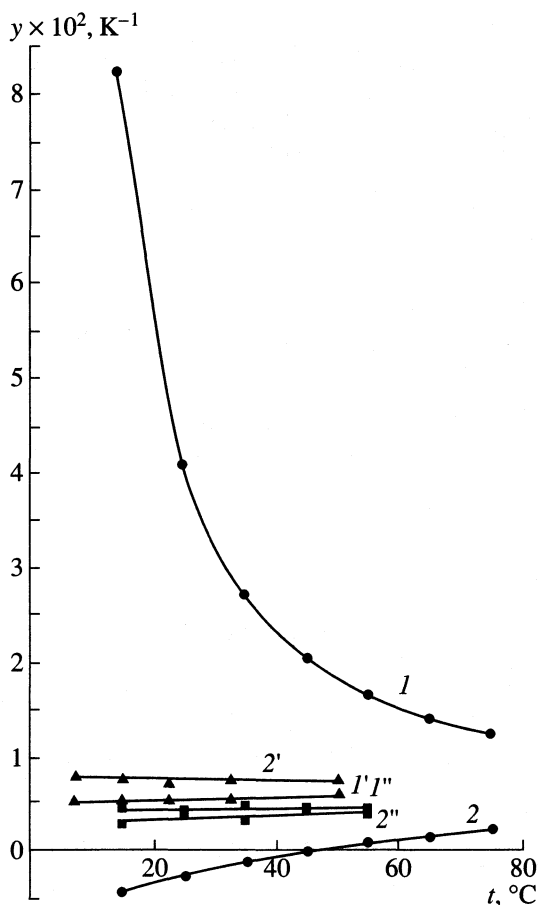


Рис. 4. Температурные зависимости функции y для H_2O (1, 2), I (1', 2') и V (1'', 2'') при $\Delta T = 10$ К; $y = \gamma(I-I'')$ и $(1/\beta_T)\Delta\beta_T/\Delta T$ (2-2'').

(состав 1 : 2) для водных растворов I, III, V и при $x \sim 0.25$ (состав 1 : 3) для водного раствора II. Указанным составам водных растворов I, II, III в твердой фазе отвечают соединения [14, 23, 24]. Диолы не образуют соединений в твердой фазе [25].

Следует отметить, что внутреннее давление создается отрицательными силами, т.е. силами, стремящимися сблизить, объединить структурные единицы конденсированных сред [2, 6]. Эти силы, являясь функциями состава, проходят через минимум. Изменение их энергии (по сравнению с совершенной смесью) в расчете на одну частицу в единицах kT определяет отношение $\Delta p_i^E / nkT$, где n – концентрация частиц в единице объема. При 10°C это отношение в минимуме p_i^E равно $-13.8, -8.2, -4.6, -4.5$ и 0 соответственно для растворов I, II, III, V и D_2O в H_2O .

Таким образом, максимальное значение p_i^E / nkT имеет водный раствор I. Следовательно, в этой двухкомпонентной системе супрамолекулярные эффекты должны быть наиболее яркими. Действ-

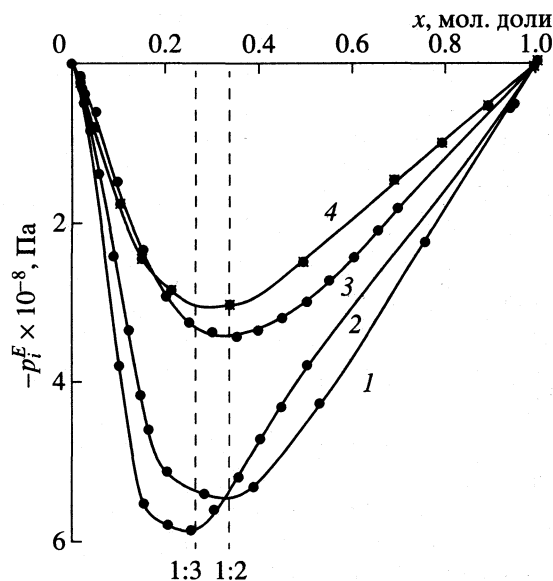


Рис. 5. Концентрационные зависимости функции p_i^E водных растворов: I (1), II (2), III (3) и V (4) при 10°C .

вительно, водный раствор I при $x = 0.30-0.33$ имеет максимальную плотность [4, 23], максимальную вязкость [23], максимальное отклонение показателя преломления от аддитивности [26], минимальный коэффициент самодиффузии протононосителей [13] и, наконец, в жидком растворе обнаружено соединение $\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15, 27].

Заметим, что чрезвычайно большое отношение $(p_i^E / nkT)_{\text{max}}$ для раствора H_2O –I не может быть объяснено увеличением только универсальных межмолекулярных взаимодействий. Следовательно, этот факт можно рассматривать как еще одно подтверждение существования соединения $\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в жидкой фазе.

Все изложенное указывает на то, что концентрационная область изгиба функций $\Delta p_i / \Delta T = f(x)$ – область интенсивного преобразования пространственно ассоциированных растворов. Состав раствора, отвечающий нижней границе области изгиба, является предельным для существования индивидуальной сетки Н-связей воды, а отвечающий концу изгиба функции $\Delta p_i / \Delta T = f(x)$, соответствует наиболее устойчивому ассоциату вода–неэлектролит.

Привлекает внимание еще одна значимая точка на функциональной зависимости $\Delta p_i / \Delta T = f(x)$ – точка инверсии температурного коэффициента внутреннего давления (рис. 1). Причины этого явления будут обсуждены в следующем сообщении.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32073, № 01-03-32649 и № 02-03-33029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И., Кротов В.В. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 1. С. 191.
2. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й., Штыков С.Н. // Там же. 2002. Т. 76. № 6. С. 1016.
3. Родникова М.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
4. Карцев В.Н., Цепулин В.В., Родникова М.Н., Дудникова К.Т. // Там же. 1988. Т. 62. № 8. С. 2233.
5. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Маркова В.Г. // Там же. 1988. Т. 62. № 8. С. 2236.
6. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1148 с. L.; N.Y., Paris: Pergamon Press, 1961.
7. Михайлов В.А., Киргинцев А.Н. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 9. С. 2085.
8. Михайлов В.А. Физико-химический анализ: Сб. ст. Новосибирск: СО АН СССР, 1963. С. 291.
9. Родникова М.Н., Ястремский П.С., Харькин В.С., Дудникова К.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 5. С. 1157.
10. Родникова М.Н., Спивак Г.В., Ястремский П.С., Маркова В.Г. // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 3. С. 148.
11. Вольковская Т.М., Родникова М.Н., Самигуллин Ф.М., Спивак Г.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 614.
12. Родникова М.Н., Ланишина Л.В., Чабан И.А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 1. С. 148.
13. Ланишина Л.В., Родникова М.Н., Чабан И.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 204.
14. Родникова М.Н., Исаев А.Н., Засыпкин С.А. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 11. С. 1467.
15. Родникова М.Н. Особенности растворителей с пространственной сеткой водородных связей: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИОНХ, 1998. 50 с.
16. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
17. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с.
18. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. 184 с.
19. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. школа, 1982. 455 с.
20. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987. 246 с.
21. Millero F.J., Lepple F.K. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 3. P. 946.
22. Fine R.A., Millero F.J. // Ibid. 1973. V. 59. № 10. P. 5529.
23. Эльгорт М.С. // Журн. Рус. физ.-хим. общества. 1929. Т. 61. № 6. С. 947.
24. Guien R., Rosso J., Carbonnel L. // Compt. rend. C. 1978. V. 287. № 13. P. 497.
25. Миронов К.Е., Дерябина Л.Д. // Физико-химический анализ. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1963. С. 283.
26. Усть-Качкинцев В.Ф. // Журн. физ. химии. 1935. Т. 6. № 1. С. 67.
27. Родникова М.Н., Ланишина Л.В., Цветков В.Г. и др. // Тез. Всесоюз. симп. "Межмолекулярные взаимодействия и конформация молекул". Пушкино, 1986. С. 33.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В РАСТВОРАХ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОННЫХ ПАР И ТРОЙНИКОВ

© 2003 г. О. Н. Калугин, В. Г. Панченко

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

E-mail: Oleg.N.Kalugin@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 26.09.2002 г.

Предложен метод обработки кондуктометрических данных для растворов 1–1-электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью с учетом образования ионных пар и тройников. В качестве базового уравнения концентрационной зависимости электропроводности предложено использовать расширенное уравнение Ли–Уитона. Продемонстрированы преимущества предложенного метода для одновременного определения констант ассоциации ионных пар и тройников, а также предельных молярных проводимостей ионов и ионных тройников.

Впервые концепция образования ионных тройников в растворах 1–1-электролитов была введена Фуоссом и Краусом в 1933 г. [1] для объяснения минимума на концентрационной зависимости молярной электрической проводимости нитрата тетраизо-амиламмония в смесях диоксана с водой. По Фуоссу и Краусу, ионная ассоциация 1–1-электролита KtAn с учетом образования ионных тройников может быть описана следующим набором равновесий:



где K_a , K_T^+ и K_T^- – термодинамические константы образования соответствующих ионных агрегатов.

В настоящее время концепция образования ионных тройников и агрегатов более высокого порядка широко используется для описания зависимости молярной электропроводности (Λ) электролитных растворов от концентрации в растворителях как с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon < 15$ [1–5]), так и со средней ($15 < \epsilon < 36$ [6–8]). Однако вопрос о получении количественных характеристик ионных ассоциатов в таких растворах, в первую очередь, констант соответствующих равновесий, остается открытым. С одной стороны, несомненно, Λ – одно из наиболее чувствительных свойств растворов электролитов, определяемым с высокой точностью. С другой стороны, Λ не является свойством, избирательным по отношению к проводящим частицам – ионам

одинакового заряда, но разного строения, что порождает целый ряд проблем при обработке кондуктометрических данных в средах с низкой ϵ .

Описанные в литературе методы определения предельных молярных электропроводностей (Λ°) и констант ассоциации ионов до ионных пар и тройников обладают рядом недостатков. В работе [2] расчеты Λ_T° для тройников и констант ассоциации K_T до ионных тройников были выполнены после предварительного расчета Λ° для простых ионов и константы ассоциации до ионных пар K_a , что не является строгим с математической точки зрения. Авторы [4, 5], хотя одновременно и оптимизировали три параметра (Λ° , K_a , K_T), однако, вслед за Фуоссом [1], фиксировали отношение $\Lambda_T^\circ / \Lambda^\circ = 2/3$. В [6–8] для учета влияния межйонных взаимодействий на электрическую проводимость ограничились простейшим уравнением Онсагера. В [2] использовали уравнение Шидловского. Применение этих уравнений, основанных на модели “точечные ионы (твердые заряженные шарики) в диэлектрическом континууме”, для описания концентрационной зависимости электрической проводимости в средах с низким значением ϵ весьма спорно. Кроме того, используемые в литературе уравнения концентрационной зависимости Λ изначально выведены в предположении о наличии в растворе ионов только двух сортов – простых катионов и анионов [9].

Таким образом, неоднозначность трактовки кондуктометрических данных для растворов 1–1-электролитов в средах с низкой величиной ϵ делает актуальной разработку обоснованной методики ин-

терпретации экспериментальных данных с учетом образования ионных тройников.

Наиболее общий подход к описанию концентрационной зависимости электрической проводимости 1–1-электролитов в средах с низкой величиной ϵ должен основываться на химической модели электролитного раствора, позволяющей адекватно учесть два важнейших явления в электролитных растворах: ионную ассоциацию и короткодействующие ион-молекулярные взаимодействия (ионную сольватацию). При этом модель должна допускать наличие ассоциативных равновесий любой сложности и учитывать образование, по крайней мере, ионных пар и тройников согласно равновесиям (I) и (II).

В свою очередь, уравнение концентрационной зависимости Λ должно быть изначально выведено в предположении о возможности существования в растворе произвольного количества сортов проводящих частиц (ионов, тройников и т.д.). Корректное описание сольватационных эффектов предполагает, что модель электролитного раствора учитывает не только конечный собственный размер ионов, но и наличие у них сольватных оболочек. Сольватационные эффекты в межионных взаимодействиях при этом должны быть учтены в выражениях как для термодинамических свойств (коэффициенты активности), так и для транспортных (уравнение электрической проводимости).

До настоящего времени существует лишь одно уравнение концентрационной зависимости Λ , удовлетворяющее перечисленным выше критериям – расширенное уравнение Ли–Уитона [10, 11]. В [12] был сформулирован общий алгоритм совокупного метода обработки кондуктометрических данных, основанный на расширенном уравнении Ли–Уитона и применимый для электролитов любой симметрии, зарядности и для случая многоступенчатой ассоциации. В настоящей работе совокупный метод обработки кондуктометрических данных развит для случая 1–1-электролитов в средах с низкой ϵ с ассоциацией электролита до ионных пар и тройников.

С математической точки зрения, обработка набора кондуктометрических данных $\{\Lambda_k^{\text{exp}}; c_k\}_k^N$ для сложноассоциированного электролита может быть сведена к задаче многомерной минимизации (оптимизации) суммы квадратов отклонений Q экспериментальных значений эквивалентной электропроводности электролита $\Lambda_{\text{eq}}^{\text{exp}}$ от теоретически рассчитанных $\Lambda_{\text{eq}}^{\text{theor}}$ [12]

$$Q = \sum_{k=1}^N (\Lambda_{\text{eq},k}^{\text{theor}}(\mathbf{X}) - \Lambda_{\text{eq},k}^{\text{exp}})^2 \Rightarrow \min. \quad (1)$$

При этом набор оптимизируемых параметров $\mathbf{X}$ определяется зависимостью $\Lambda_{\text{eq}}^{\text{theor}}$ от стехиометрической эквивалентной концентрации электролита $c_{\text{eq}}^{\text{st}}$ [11]

$$\Lambda_{\text{eq}}^{\text{theor}} = \frac{1}{c_{\text{eq},i}^{\text{st}}} \sum_{i=1}^s |z_i| c_i \lambda_{\text{eq},i}(I; \lambda_1^\circ, \dots, \lambda_i^\circ, \dots, \lambda_s^\circ; R), \quad (2)$$

где z_i , c_i , $\lambda_{\text{eq},i}$ – заряд, молярная равновесная концентрация и эквивалентная электропроводность i -го сорта ионов из совокупности s заряженных частиц. Величина $\lambda_{\text{eq},i}$ согласно расширенному уравнению Ли–Уитона, представляет собой функциональную зависимость от ионной силы (I), совокупности предельных эквивалентных электропроводностей отдельного сорта ионов (λ_i°) и параметра наибольшего сближения ионов (R).

Расчет равновесных концентраций всех форм электролита в растворе целесообразно проводить по методу Бринкли, адаптированному для систем химических реакций в растворах с учетом коэффициентов активности [12]. Тогда совокупность уравнений (1), (2) следует дополнить набором выражений для материального баланса, закона действующих масс и индивидуальных коэффициентов активности ионов в каждой k -й экспериментальной точке:

$$c_{kl}^{\text{st}} = \sum_{i=1}^m \nu_{il} c_{ki}, \quad (3)$$

$$K_i = c_{ki} y_{ki} \prod_{l=1}^q a_{kl}^{-\nu_{il}}, \quad (4)$$

$$\ln y_{ki} = -\frac{1}{2} \frac{\kappa l}{(1 + R\kappa)}, \quad (5)$$

где κ и l – обратная длина дебаевской ионной атмосферы и длина Ландау ионной подсистемы соответственно, m и q – общее количество сортов частиц в растворе и количество так называемых базисных частиц, K_i – константа образования i -й частицы. При этом для коэффициентов активности заряженных частиц (y) в растворе, с успехом может быть использовано второе приближение Дебая–Хюккеля (уравнение (5)).

С учетом уравнений (2)–(5) вектор оптимизируемых параметров будет включать предельные проводимости заряженных частиц и константы образования всех ионных агрегатов, не входящих в перечень базовых частиц, плюс параметр наибольшего сближения ионов

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}(\lambda_1^\circ, \dots, \lambda_s^\circ; \lg K_{q+1}, \dots, \lg K_m; R). \quad (6)$$

Для случая 1–1-электролитов с учетом образования ионных тройников могут быть сделаны следующие упрощения и модификации.

1. Согласно равновесиям (I), (II), все ионы, существующие в растворе 1–1-электролита в растворителе с низкой ϵ , имеют единичный заряд. Следовательно, в (2) заряды могут быть опущены (приравнены единице), а все эквивалентные величины заменены на молярные.

2. Как показали многочисленные исследования 1–1-электролитов электрометрическими [1–8, 13] и спектральными [14–17] методами, константы образования катионных и анионных тройников (равновесия (IIa) и (IIб)), могут быть приняты равными друг другу в пределах точности их определения (при условии, что между ионами отсутствуют специфические взаимодействия наподобие ковалентной или водородной связи), $K_T^+ = K_T^- = K_T$. В этом случае равновесные молярные концентрации простых катионов и анионов (Kt^+ и An^-) и ионных тройников (Kt_2An^+ и $KtAn_2^-$) будут попарно равны друг другу, т.е. $c_k(Kt^+) = c_k(An^-)$ и $c_k(Kt_2An^+) = c_k(KtAn_2^-)$, а вектор X будет содержать семь оптимизируемых параметров:

$$X = X(\lambda^\circ(Kt^+), \lambda^\circ(An^-), \lambda^\circ(Kt_2An^+), \lambda^\circ(KtAn_2^-); \lg K_a, \lg K_T; R). \quad (7)$$

Предварительное тестирование описанного выше метода по модельным данным для близких к 1–1-электролитам в метилформиате ($\epsilon = 8.90$) [4] и метилацетате ($\epsilon = 6.67$) [5], позволило установить следующие закономерности. Предельные молярные электрические проводимости простых ионов ($\lambda^\circ(Kt^+)$) и ($\lambda^\circ(An^-)$) оказываются сильно коррелированными между собой. Аналогичная корреляция установлена также для предельных ионных проводимостей ионных тройников ($\lambda^\circ(Kt_2An^+)$ и $\lambda^\circ(KtAn_2^-)$). Надежное их раздельное определение оказалось возможным только в том случае, если уровень “случайного” шума в “идеальных” экспериментальных данных не превышает 0.005%, что представляется практически недостижимым в реальном эксперименте.

В силу принятого допущения о равенстве констант образования катионных и анионных тройников ($K_T^+ = K_T^- = K_T$), имеем $c(Kt^+) = c(An^-) \equiv c_k^{ion}$, $c_k(Kt_2An^+) = c_k(KtAn_2^-) \equiv c_k^T$ и, следовательно,

$$\lambda_k^{theor} = \frac{1}{c_{st}} \{ c_k^{ion} (\lambda_k(Kt^+) + \lambda_k(An^-)) + c_k^T (\lambda_k(Kt_2An^+) + \lambda_k(KtAn_2^-)) \}. \quad (8)$$

Запишем далее аналитическое выражение (2) для электропроводности отдельного сорта ионов в виде

$$\lambda_{ki} = \lambda_i^\circ (1 + \Delta\lambda_{rel}) - \Delta\lambda_{el},$$

где $\Delta\lambda_{rel}$ и $\Delta\lambda_{el}$ – релаксационная и электрофоретическая концентрационно-зависимые поправки. Для большинства 1–1-электролитов в средах с низкой ϵ константы ассоциации ионов до ионных пар лежат в пределах 10^4 – 10^{12} , тогда как константы ассоциации образования ионных тройников $K_T \leq 10^3$ [1–5, 14–15]. Такой порядок констант ассоциации приводит к тому, что равновесные концентрации ионов (c^{ion}) и ионных тройников (c^T) оказываются значительно ниже стехиометрической концентрации электролита в растворе, а, следовательно, различие в релаксационных и электрофоретических поправках для катионов и анионов в первых и вторых скобках уравнения (8) оказываются небольшими. Это и является причиной высокой попарной корреляции оптимизируемых параметров ($\lambda^\circ(Kt^+)$ и $\lambda^\circ(An^-)$; $\lambda^\circ(Kt_2An^+)$ и $\lambda^\circ(KtAn_2^-)$).

Чтобы избежать установленной корреляции, вектор искоемых параметров модифицировали введением условных чисел переноса для простых ионов и ионных тройников

$$t^+ = \lambda^\circ(Kt^+) / [\lambda^\circ(Kt^+) + \lambda^\circ(An^-)] = \lambda^\circ(Kt^+) / \Lambda^\circ, \quad (9)$$

$$t^+ = \lambda^\circ(Kt_2An^+) / [\lambda^\circ(Kt_2An^+) + \lambda^\circ(KtAn_2^-)] = \lambda^\circ(Kt^+) / \Lambda_T^\circ. \quad (10)$$

С учетом этого, вектор искоемых параметров приобретает вид

$$X = X(\Lambda^\circ, \Lambda_T^\circ; t^+, t^+_T; \lg K_a, \lg K_T; R). \quad (11)$$

Хотя набор параметров в векторе (11) и эквивалентен набору (7), однако, он позволяет значительно повысить устойчивость оптимизационного алгоритма за счет того, что: а) корреляция между ионными предельными проводимостями автоматически элиминирована; б) условные числа переноса являются малочувствительными параметрами и могут быть зафиксированы после нескольких пробных шагов на некотором физически разумном значении. Следует также отметить, что в отличие от существующих в литературе допущений и приближений [1–8], совокупность параметров (11) не требует дальнейших упрощений в уравнении (8), т.е. позволяет сохранить преимущества расширенного уравнения Ли–Уитона в описании концентрационной зависимости электропроводности электролитов с ассоциацией до ионных пар и тройников.

Результаты обработки кондуктометрических данных для 1–1-электролитов в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью без учета и с учетом образования ионных тройников при 25°C

Электролит-растворитель	ϵ	Равновесия	$c_{\max} \times 10^4$	Λ°	t^+	Λ°_T	t^+_T	$\lg K_a$	$\lg K_T$	R	$\sigma_\Lambda \times 10^3$
LiBr–октанол	9.85	I	3.1	4.046 ± 0.016	–	–	–	4.788 ± 0.004	–	1071	1.9
		I + II	34.4	3.943 ± 0.029	0.40	2.15 ± 0.94	0.45	4.750 ± 0.011	1.88 ± 0.30	1071	1.3
		I + II [2]	41.8	3.9479	–	1.698	–	4.757	1.903	2845	1.0
LiBF ₄ –1,2-диметоксиэтан	7.153	I	8.9	54.4 ± 3.7	–	–	–	6.54 ± 0.06	–	992	6.3
		I + II	96	62.2 ± 4.2	0.35	55.3 ± 36.3	0.40	6.66 ± 0.06	1.40 ± 0.290	992	3.9
		I + II [3]	96	76.13	–	46.43	–	7.360	1.4899	–	–
LiClO ₄ –метилформиат	8.9	I	19.7	128.8 ± 4.0	–	–	–	5.646 ± 0.027	–	900	15
		I + II	126	142.1 ± 3.5	0.35	107.5 ± 5.5	0.40	5.729 ± 0.022	1.291 ± 0.040	900	13
		I + II [4]	170	157.0	–	104.3	–	5.82	1.34	3148	13
Bu ₄ NClO ₄ –метилформиат	8.9	I	5.5	152.6 ± 1.9	–	–	–	4.823 ± 0.014	–	734	120
		I + II	23.5	159.15 ± 0.22	0.40	117.02 ± 0.28	0.45	4.875 ± 0.002	1.885 ± 0.013	734	59
		I + II [4]	103.7	156.8	–	104.5	–	4.862	1.818	3148	140
NaClO ₄ –метилацетат	6.67	I	9.35	49.4 ± 99	–	–	–	6.83 ± 0.17	–	971	4.7
		I + II	288.7	190.5 ± 3.6	0.379	129.4 ± 3.0	0.45	1.994 ± 0.016	1.697 ± 0.014	971	2.9
		I + II [5]	323	191.9	–	127.9	–	8.00	1.71	4201	3.0
NaBPh ₄ –метилацетат	6.67	I	71.3	145.6 ± 1.2	–	–	–	4.670 ± 0.006	–	1211	140
		I + II	71.3	147.5 ± 2.1	0.555	122.8 ± 5.0	0.45	4.622 ± 0.016	2.653 ± 0.083	1211	180
		I + II [5]	264	133.5	–	89.0	–	4.568	1.14	2754	160
Bu ₄ NClO ₄ –метилацетат	6.67	I	8.2	56.5 ± 1.74	–	–	–	5.694 ± 0.026	–	734	8.8
		I + II	23.6	190.2 ± 16.8	0.341	126.9 ± 13.8	0.40	6.752 ± 0.076	2.213 ± 0.081	734	13.0
		I + II [5]	300	190	–	126.7	–	6.741	2.126	3936	40.0

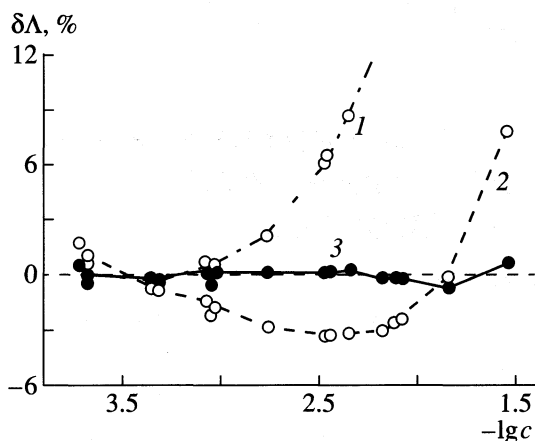
Примечание. Значения Λ° и σ_Λ даны в См см²/моль, констант ассоциации – в дм³/моль, параметра наибольшего сближения ионов – в пм, $c_{\max}$ – в моль/дм³.

Апробация описанного выше метода была выполнена по литературным данным для LiBr в октанолу ($\epsilon = 9.85$) [2], LiBF₄ в 1,2-диметоксиэтаноле ($\epsilon = 7.153$) [3], а также для 1–1-электролитов в метилформиате ($\epsilon = 8.9$) [4] и метилацетате ($\epsilon = 6.67$) [5]. В таблице представлены результаты расчета Λ° и констант ассоциации соответствующих равновесий без учета образования тройников (первая строка для каждого электролита) и с учетом образования последних (вторая строка). Для сравнения в третьей строке приведены литературные данные, полученные с использованием тех ограничений, которые обсуждены выше. В своих расчетах для всех электролитов и растворителей параметр наибольшего сближения мы задавали по модели Бартела для простых ионов [16], $R = r(Kt^+) + r(An^-) + nd_s$, где d_s – диаметр молекулы растворителя, вычисленный из молярного объема, а n приравнивали единице для солей щелочных металлов и нулю для тетраалкиламмониевых солей.

Этот параметр, равно как и условные числа переноса (t^+ , t^+_T), являются малочувствительными параметрами, и их значения существенно не влияют на качество описания экспериментальной зависимости Λ° и величины остальных искомых параметров. По этой причине значения условных чисел переноса t^+ были выбраны для каждой системы электролит–растворитель исходя из правила Вальдена–Писаржевского с использованием известных литературных данных по λ_i ионов [17], а величины t^+_T были зафиксированы после нескольких пробных шагов оптимизации исходя из критерия минимума дисперсии аппроксимации (σ_Λ).

Анализ таблицы позволяет сделать следующие выводы.

Во-первых, учет образования ионных тройников позволяет расширить концентрационный интервал адекватного описания экспериментальных значений Λ . В качестве примера на рисунке при-



Отклонения расчетной молярной электропроводности NaClO_4 в метилацетате при 25°C от экспериментальной по результатам обработки кондуктометрических данных с учетом образования только ионных пар (1, 2, равновесие I) и с учетом образования ионных пар и тройников (3, равновесия I + II) с использованием расширенного уравнения Ли–Уитона в различных концентрационных интервалах; $c_{\text{max}} = 9.4 \times 10^{-4}$ (1) и 2.9×10^{-2} моль/дм³ (2, 3).

ведены отклонения величины $\delta\Lambda, \% = [(\Lambda^{\text{теор}} - \Lambda^{\text{эксп}})/\Lambda^{\text{эксп}}] \times 100$ по результатам обработки кондуктометрических данных для NaClO_4 в метилацетате без учета образования тройников в узком и широком интервалах концентраций, а также с учетом образования тройников. Из рисунка видно, что только совместный учет равновесий (I) и (II) позволяет адекватно описать концентрационную зависимость Λ вплоть до концентраций 3×10^{-2} моль/дм³.

Во-вторых, в том случае, когда константа ассоциации ионных пар (K_a) достигает $\approx 10^6$ дм³/моль, обработка экспериментальных кондуктометрических данных в предположении об образовании только ионных пар даже в самой разбавленной области концентраций дает сильно заниженные значения Λ° для простых ионов, что противоречит правилу Кольрауша [4, 5].

И, наконец, полученные нами результаты с использованием расширенного уравнения Ли–Уитона и совокупного (совместного) определения важнейших параметров модели Λ° , Λ_T° , K_a и K_T , свидетельствуют о том, что в ряде случаев использование дополнительных ограничений на искомые параметры, например, $\Lambda_T^\circ = (2/3)\Lambda^\circ$, или применение простейших уравнения электропроводности приводит к значительному искажению искомых параметров.

Следует особо подчеркнуть, что предложенный в настоящей работе метод, в отличие от всех известных в литературе, может быть обобщен и на случай, когда константы образования катионных (равновесие (IIa)) и анионных (равновесие (IIб)) тройников существенно различаются. Как было отмечено выше, расширенное уравнение Ли–Уитона, равно как и используемый нами метод расчета равновесного состава, не имеют ограничений ни на количество рассматриваемых равновесий, ни на количество и зарядность проводящих частиц. В действительности ограничением служит количество экспериментальных точек в наборе $\{\Lambda_k^{\text{эксп}}; c_k\}_k^N$ (их должно быть, по-видимому, больше 50) и погрешность определения экспериментальной электропроводности (она должна быть меньше 0.01%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuoss R.M., Kraus C.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 6. P. 2387.
2. Beronius P., Linback T. // Acta Chem. Scand. Ser. A. 1978. V. 32. № 5. P. 423.
3. Barthel J., Gerber R., Gores H.-H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. B. 88. № 7. S. 616.
4. Plichta E., Salomon M., Slane S., Uchiyama M. // J. Sol. Chem. 1987. V. 16. № 3. P. 225.
5. Salomon M., Slane S., Plichta E., Uchiyama M. // Ibid. 1989. V. 18. № 10. P. 977.
6. Hojo M., Miyauchi Y., Tanio A., Imai Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 24. P. 3847.
7. Miyauchi Y., Hojo M., Moriyama H., Imai Y. // Ibid. 1992. V. 88. № 21. P. 3175.
8. Hojo M., Hasegawa H., Hiura N. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 891.
9. Justise J.-C. // Compr. Treat. Electrochem. N.Y.; L.: Plenum Press, 1983. V. 5. Ch. 3. P. 233.
10. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 4. P. 743.
11. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1978. V. 74. № 8. P. 1456.
12. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 7. С. 1633.
13. Hojo M., Hagai H., Hagiwara M., Imai Y. // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 1770.
14. Regis A., Corset J. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 32. P. 462.
15. Delsignore M., Farber H., Petrucci S. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 1. P. 66.
16. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. // Modern. Aspects. Electrochem. N.Y.; L.: Plenum Press, 1979. V. 13. Ch. 1. P. 1.
17. Krumgalz B.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 79. № 3. P. 571.

ОЦЕНКА СТРУКТУРНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КРИТИЧЕСКОГО
СОСТОЯНИЯ НА ОСНОВЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ
УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ

© 2003 г. Г. Н. Саркисов

*Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики,
Пушкино Московской области*

Поступила в редакцию 02.10.2002 г.

Показано, что критическая точка и ее окрестность могут характеризоваться возникновением структуры ближнего порядка, описываемой структурными критическими показателями. Оценка структурных критических показателей выполнена для системы леннард-джонсовских частиц с помощью уравнения Орнштейна–Цернике. Рассчитаны термодинамические функции в близкой окрестности критической точки и дается сравнение с данными численных экспериментов.

Известно, что многие термодинамические величины ведут себя сингулярно при приближении к критической точке, принимая в самой критической точке нулевые или бесконечные значения [1]. Характер стремления к предельным значениям описывается в критической окрестности критическими показателями, например теплоемкость $C_V = \text{const}|T - T_c|^{-\alpha}$, где α – критический показатель теплоемкости; сжимаемость $\chi = \text{const}|T - T_c|^{-\gamma}$, где T_c – температура в критической точке; давление $p - p_c = \text{const}|\rho - \rho_c|^{-\delta}$, где ρ_c – плотность в критической точке.

Методы интегральных уравнений теории жидкостей в настоящее время становятся эффективным средством исследования критической окрестности, так как помимо возможности вычисления термодинамических величин и соответствующих критических показателей они обладают возможностью непосредственного предсказания тонких структурных особенностей в критической окрестности на основе анализа решений интегральных уравнений, т.е. различных корреляционных функций описывающих структуру. Как показано ниже, на этой основе можно определить структурные критические показатели ближнего порядка, так же характеризующие критическую точку, как и критический показатель дальнего порядка, описывающий стремление к бесконечности радиуса корреляции.

Отметим, что решения приближенных уравнений Орнштейна–Цернике (ОЦ) уже применялись для исследования критической окрестности. Наиболее интересными здесь являются работы [2, 3], в которых взаимодействия между молекулами описаны потенциалом Юкавы в сочетании с моделью твердых сфер (HCYF Hard Core Yukawa Fluid) и исследовались в среднесферическом приближении уравнения (ОЦ) (MSA mean spherical approxi-

mation) в одном случае, и потенциалом притягивающихся твердых сфер (AHSF Adhesive Hard Sphere Fluid) в приближении Перкуса–Йевики – во втором. Для этих моделей были найдены аналитические решения. Однако для более реалистических потенциалов взаимодействия аналитических решений не существует. С другой стороны, степенные законы поведения термодинамических функций справедливы лишь в непосредственной близости к критической точке, где радиусы корреляции резко возрастают. Это обстоятельство, а также то, что мы всегда оперируем с теми или иными приближенными уравнениями ОЦ, приводит к вычислительным проблемам, которые становятся принципиальными в адекватном описании критической точки и ее окрестности.

Исходные выражения

Уравнение Орнштейна–Цернике имеет вид

$$h(r_{12}) = C(r_{12}) + \rho \int C(r_{13})h(r_{23})d(3), \quad (1)$$

где $h(r)$ парная корреляционная функция, $C(r)$ прямая корреляционная функция, ρ – плотность. Для замыкания уравнения (1) необходимо установить связь $C(r) = f(h(r))$. Парную корреляционную функцию можно записать как

$$h(r) = g(r; T, \rho) - 1 = \exp[-\beta\Phi(r) + \omega(r; T, \rho)], \quad (2)$$

где $\Phi(r)$ потенциал взаимодействия между молекулами, $\beta = 1/kT$, $g(r)$ – радиальная корреляционная функция, $\omega(r)$ термический потенциал (непря-

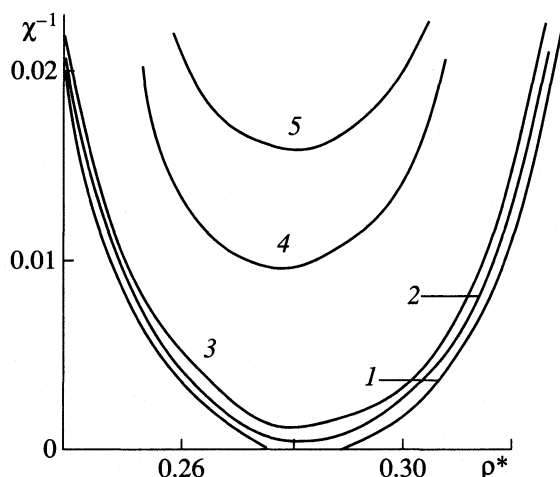


Рис. 1. Кривые обратной сжимаемости χ^{-1} в окрестности критической точки при $T^* = 1.308$ (1), 1.309 (2), 1.310 (3), 1.315 (4), 1.320 (5); критическая температура $T_c^* \approx 1.3087$.

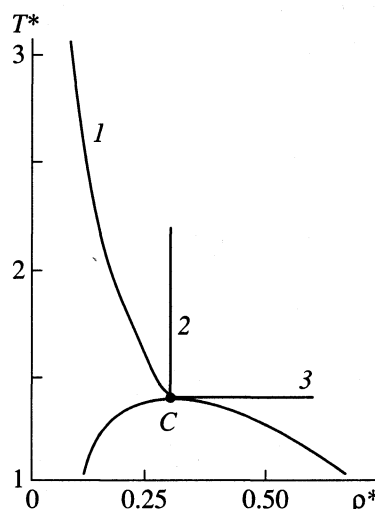


Рис. 2. Окрестность критической точки: линия вдоль которой $h_{\min} = 0$ (1), критическая изохора (2), критическая изотерма (3).

мая часть потенциала средней силы). С другой стороны [4, 5]

$$\omega(r) = h(r) - C(r) + B(r) = \gamma(r) + B(r) \quad (3)$$

(не путать потенциал $\gamma(r)$ с критическим показателем γ). Это означает, что поиск замыкания сводится к определению бридж-функционала $B[\gamma(r)]$ или $B[\omega(r)]$. Нами предложено замыкание [5, 6]

$$B = -1/2\Omega^2 = (1 + 2s)^{1/2} - s - 1, \quad (4)$$

где $\Omega(r) = \omega(r) - \rho\beta\Phi_{\text{att}}$, $s(r) = \gamma(r) - \rho\beta\Phi_{\text{att}}$, $\Phi(r)_{\text{att}}$ соответствует части потенциала, ответственной за притяжение между молекулами. Такое приближение с высокой точностью описывает систему Леннарда-Джонсовских частиц в регулярной области включая фазовые равновесия и метастабильные состояния [6, 7].

Термодинамические величины

Для изотерм вблизи критической точки нами получены численные решения вплоть до изотермы $T^* = kT/\epsilon = 1.309$ для всех плотностей, где ϵ – параметр потенциала Леннарда-Джонса $\Phi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$. Однако уже при $T^* = 1.308$ численное решение исчезало при плотностях, близких к плотности в критической точке. Таким образом температура $T^* = 1.309$ принимается нами как критическая. (Экстраполяция вдоль некоторых линий приводит к величине $T^* \approx 1.3087$, однако последний знак достоверным считать нельзя). Обычные оценки T_c^* лежат в интервале от 1.28 до 1.32.

Локализовать критическую точку по плотности можно исходя из поведения обратной сжимаемости на изотерме, ближайшей к критической (рис. 1). В таблице даны рассчитанные термодинамические параметры для изотермы $T^* = 1.310$. Экстраполяция этих результатов приводит нас к плотности $\rho_c^* = \rho_c\sigma^3 = 0.282$, что также лежит в интервале известных оценок $\rho_c^* = 0.275\text{--}0.310$. Из таблицы видно очень хорошее согласие с данными численных экспериментов [8]. Фактор сжимаемости Z , энергия E^* и приведенная сжимаемость χ определялись из известных выражений

$$Z = \frac{P}{\rho kT} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3kT} \int_0^\infty g(r) \frac{d\Phi}{dr} r^3 dr, \quad (5)$$

$$\chi = kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(r) r^2 dr = \left[1 - 4\pi\rho \int_0^\infty C(r) r^2 dr \right]^{-1}, \quad (6)$$

$$E^* = E - \frac{3}{2}NkT = 2\pi\rho N \int_0^\infty \Phi(r) g(r) r^2 dr. \quad (7)$$

Для избыточного химического потенциала справедлива формула [6]

$$\beta\mu^* = \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\left(\frac{1}{2}h^2 - \frac{1}{2}hC - C \right) + B + h\frac{2B}{3} \right] dr. \quad (8)$$

Термодинамические параметры вдоль изотермы $T^* = 1.310$ ($Z_{\text{эксп}}$, $E_{\text{эксп}}^*$, $\mu_{\text{эксп}}$ – результаты численных экспериментов [8])

ρ^*	Z	$-E^*$	$-\mu^*$	$Z_{\text{эксп}}$	$-E_{\text{эксп}}^*$	$-\mu_{\text{эксп}}^*$
0.05	0.843	0.306	0.317	0.845	0.304	0.314
0.10	0.699	0.608	0.615	0.705	0.602	0.605
0.15	0.571	0.904	0.892	0.579	0.893	0.874
0.20	0.458	1.133	1.146	0.475	1.172	1.115
0.25	0.365	1.468	1.374	0.391	1.434	1.326
0.26	0.349	1.521	1.416	0.376	1.485	1.364
0.27	0.334	1.572	1.457	0.363	1.535	1.402
0.28	0.321	1.620	1.496	0.350	1.584	1.438
0.29	0.309	1.666	1.533	0.337	1.633	1.473
0.30	0.298	1.709	1.569	0.327	1.681	1.507
0.31	0.288	1.752	1.604	0.316	1.728	1.540
0.32	0.279	1.794	1.638	0.306	1.776	1.572
0.35	0.255	1.921	1.735	0.279	1.915	1.662
0.40	0.229	2.138	1.875	0.249	2.142	1.791
0.45	0.232	2.364	1.979	0.238	2.369	1.891
0.50	0.276	2.599	2.034	0.256	2.602	1.949
0.55	0.338	2.843	2.018	0.331	2.842	1.945
0.60	0.556	3.089	1.911	0.477	3.089	1.851
0.65	0.830	2.335	1.684	0.726	4.374	1.635
0.70	1.222	3.575	1.308	1.104	3.584	1.265
0.75	1.755	3.804	0.748	1.634	3.816	0.711
0.80	2.456	4.017	-0.038	2.334	4.027	-0.062

Структурные критические показатели

Возможность структурного описания окрестности критической точки связана с тем [6, 7], что на фазовой диаграмме в закритической области существует линия, исходящая из критической точки и асимптотически стремящаяся к линии $\rho = 0$ с ростом температуры, вдоль которой первый нетривиальный минимум парной корреляционной функции равен нулю $h_{\min}(r) = 0$ ($g_{\min}(r) = 1$). На рис. 2 эта линия (1) разделяет газовую область и область флюида, в которой возникают первые структурные элементы. Действительно, только при достижении первым минимумом функции $h(r)$ нулевого значения становятся осмысленными представления о первом координационном числе.

Таким образом критическая точка – это такая точка, в которой на критической изотерме возникают первые элементы структуры ближнего порядка, что находится в полном соответствии с представлениями о возникновении порядка в точке Кюри в магнитных системах. Вдоль критической изохоры (рис. 2, 2) стремление $|h_{\min}|$ к нулю можно описать критическим показателем $|h_{\min}| = \text{const} \cdot |T - T_c|^{\lambda_T}$. Стремление $|h_{\min}|$ к нулю вдоль критической изотермы (рис. 2, 3) описывается как $|h_{\min}| = \text{const} \cdot |\rho - \rho_c|^{\lambda_\rho}$.

На рис. 3, 4 даны значения $h_{\min}$ вдоль критической изохоры и критической изотермы. Определить критические показатели λ_T и λ_ρ можно с помощью приема [1], в котором величины $1/\lambda$ устанавливают линейную зависимость $|h_{\min}|^{1/\lambda} = \text{const} \cdot |\Delta T|$. Полученные таким образом значения $-\lambda_T \approx 1$, $\lambda_\rho \approx 0.6$.

Представления о том, что критические явления и связанные с ними сингулярности термодинамических величин обусловлены ростом радиуса корреляции ($R_c \rightarrow \infty$) возникли давно, когда Орнштейн и Цернике [9] предложили асимптотическую форму парной корреляционной функции

$$h(r) \rightarrow A \exp(-kr)/r, \quad r \rightarrow \infty. \quad (9)$$

Тогда при приближении к критической точке $k \rightarrow 0$, $R_c = 1/k \rightarrow \infty$, что и объясняет критическую опалесценцию как рассеяние на структурных элементах, имеющих размер порядка длины волны рассеиваемого света (6).

Действительно, рост сжимаемости $\chi \rightarrow \infty$ может быть объяснен именно ростом радиуса корреляции функции $h(r)$, так как эта функция на

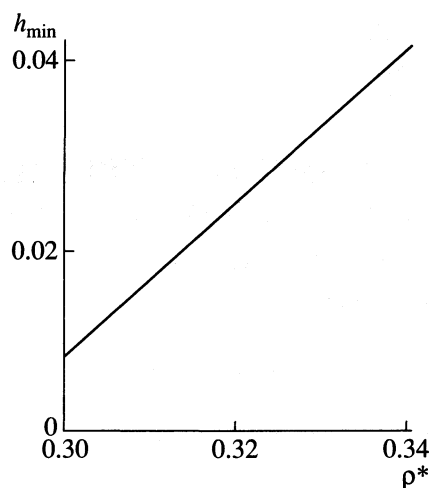


Рис. 3. Зависимость $h_{\min}$ от плотности вдоль критической изотермы.

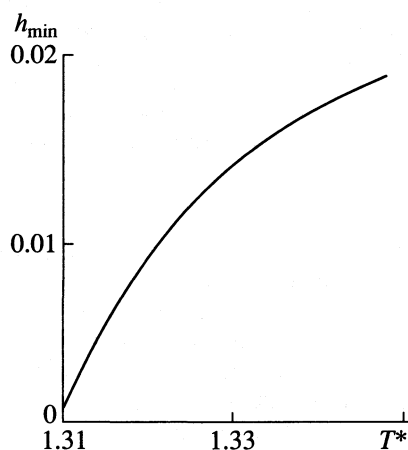


Рис. 4. Зависимость $h_{\min}$ от температуры вдоль критической изохоры.

всем интервале расстояний конечна. Если теперь обратиться к точной формуле для теплоемкости

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\rho = \frac{3}{2}kN + 2\pi\rho N \int_0^\infty \Phi(r) \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_\rho r^2 dr, \quad (10)$$

то мы обнаружим, что стремление C_V к бесконечности можно объяснить только тем, что расходится производная $(\partial g / \partial T)_\rho$. Из-за наличия сомножителя $\Phi(r)$ и непрерывности функции g производная функции g также стремится к бесконечности и в близкой области значений r , что связано с изменениями структуры ближнего порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stanley H. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford: Clarendon Press, 1971.
2. Cummings P.T., Monson P.A. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 9. P. 4303.
3. Monson P.A., Cummings P.T. // Int. J. Thermophys. 1985. V. 6. № 6. P. 573.
4. Martynov G.A. Fundamental Theory of Liquids: Method of Distribution Functions. Bristol: A. Hilger, 1992.
5. Martynov G.A., Sarkisov G.N., Vompe A.G. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 8. P. 3961.
6. Sarkisov G.N. // Ibid. 2001. V. 114. № 21. P. 9496.
7. Саркисов Г.Н. // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. № 6. С. 647.
8. Johnson J.K., Zollweg J.A., Gubbins K.E. // Mol. Phys. 1993. V. 78. № 3. P. 591.
9. Ornstein L.S., Zernike F. // Proc. Sect. Sci. Kmed. Acad. Wet. 1914. V. 17. № 4. P. 793.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.34'73-31:537.621.4

ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ($0 < x \leq 0.1$)

© 2003 г. В. В. Каичев*, Н. В. Косова**, Е. Т. Девяткина**,
В. И. Бухтияров*, Д. Г. Келлерман***

Российская академия наук

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

**Сибирское отделение, Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск

***Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

E-mail: kosova@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.10.2002 г.

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения и магнитных измерений исследованы образцы $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$), приготовленные традиционным керамическим методом. Показано, что сверхстехиометрические оксиды характеризуются однородной кристаллической структурой со статистически распределенными вакансиями в слоях кобальта и повышенной ковалентностью связи Co–O. Установлено, что избыточное содержание лития приводит не к восстановлению ионов Co^{3+} до Co^{2+} , а к появлению нового состояния кислорода (O^-), отличного от оксидного (O^{2-}). Сделан вывод, что возникновение ионов кислорода с необычно низкой электронной плотностью непосредственно связано с образованием кислородных позиций с меньшим координационным числом; магнитные свойства $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ определяются обменно-связанными парами ($\text{Co}^{3+}\text{--O}^-$).

Сложные оксидные соединения с общей формулой LiMO_2 , где М – трехвалентный переходный 3d-металл, активно изучаются на протяжении последних 15 лет в связи с их использованием в качестве интеркаляционных катодных материалов для современных литий-ионных аккумуляторов. Они характеризуются высоким положительным потенциалом и стабильностью кристаллической структуры в процессах электрохимического циклирования, что позволило создать новое поколение аккумуляторов с превосходными эксплуатационными характеристиками [1].

Процессы заряда–разряда аккумуляторов зависят от кристаллической и электронной структуры интеркаляционных соединений, используемых в качестве электродных материалов. Особый интерес у исследователей вызывает соединение LiCoO_2 , способное к практически полной обратной деинтеркаляции (экстракции) лития. Структура ромбоэдрического LiCoO_2 может быть рассмотрена как результат регулярного упорядочения ионов кислорода, щелочного и переходного металлов в чередующихся плоскостях (111) решетки каменной соли [2]. При этом наблюдается практически полное разделение катионов по металлическим позициям в отличие, например, от LiNiO_2 , где параметр структурного порядка может изменяться от нуля до единицы (т.е. от неупорядоченных структур со статистическим распределением катионов до сверхструктур) [3].

Ранее было установлено, что LiCoO_2 способен образовывать устойчивые соединения с избыточным содержанием лития $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ($0 < x \leq 0.1$) [4–6]. Детальное исследование методами рентгеновской и нейтронной дифракции не выявило явных отличий в кристаллической структуре стехиометрического и сверхстехиометрического оксидов [4]. В то же время избыточное содержание лития отражается на электрохимических свойствах и электропроводности соединения. Наиболее очевидным доказательством вхождения сверхстехиометрического количества лития в структуру соединения является наблюдаемое увеличение емкости при первичном заряде [4]. С формальной точки зрения, компенсация избыточного положительного заряда в процессе допирования литием должна приводить к восстановлению части ионов Co^{3+} до Co^{2+} . В противоположность этому мнению, Чедер с соавторами на основании квантово-химических расчетов предположили значительное участие кислородной подрешетки в процессах переноса заряда [7]. Однако детальное изучение особенностей электронного строения сложных оксидов $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ отсутствует.

В настоящей работе представлены результаты исследования ряда оксидов $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$) комплексом взаимодополняющих спектроскопических методов. Особое внимание уделено изучению электронного состояния ионов кобальта и кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1$) получали традиционным керамическим методом из Li_2CO_3 и Co_3O_4 при 800°C с последующим медленным охлаждением. Анализ структуры и электронного строения оксидов осуществляли методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и измерения магнитной восприимчивости. Порошковые дифрактограммы получали на дифрактометре ДРОН-3.0 (CuK_α -излучение), ИК-спектры – на FTIR-спектрометре фирмы “Bruker” в диапазоне $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, спектры диффузного отражения – на UV-VIS-спектрофотометре Shimadzu-4501 в диапазоне $11000\text{--}50000\text{ см}^{-1}$, РФЭ-спектры – на спектрометре VG ESCALAB-NP (AlK_α -излучение). Магнитную восприимчивость измеряли методом Фарадея в температурном интервале $77\text{--}300\text{ К}$ в полях $1\text{--}10\text{ кЭ}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным РФА все исходные образцы $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ были однофазными и соответствовали высокотемпературной модификации НТ- LiCoO_2 (слоистая структура $\alpha\text{-NaFeO}_2$ с чередованием слоев ABCABC, пространственная группа $R\bar{3}m$ [2]) с параметрами ячейки $a = 2.813(2)$; $c = 14.03(1)$. В пользу этого утверждения свидетельствовало наличие расщепления рефлексов (006) и (012), (018) и (110), а также соотношение параметров решетки $c/a = 4.99$. Для низкотемпературной модификации LT- LiCoO_2 расщепление этих рефлексов отсутствует в результате снятия гексагонального искажения, и $c/a = 4.90$ [6]. Полученные данные совпадают с результатами нейтронографических исследований [4] и свидетельствуют, что допирование литием не приводит к заметному изменению кристаллической структуры оксида. В образцах, синтезированных с $1 + x < 1$, наблюдали появление примесной фазы Co_3O_4 , а в образцах с $x > 0.1$ – следов Li_2CO_3 .

В ИК-спектре стехиометрического оксида проявляются две интенсивные полосы поглощения с максимумами 598 и 273 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям $\nu(\text{CoO}_6)$ и $\nu(\text{LiO}_6)$ (рис. 1). Слабые линии в районе 524 и 640 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям $\delta(\text{O-Co-O})$ [8]. Для сверхстехиометрических образцов наблюдаются уширение и уменьшение интенсивности указанных полос, что указывает на неоднородность ближайшего структурного окружения ионов Co и Li и может быть связано с образованием дефектов вакансионного типа, статистически распределенных в объеме оксида:

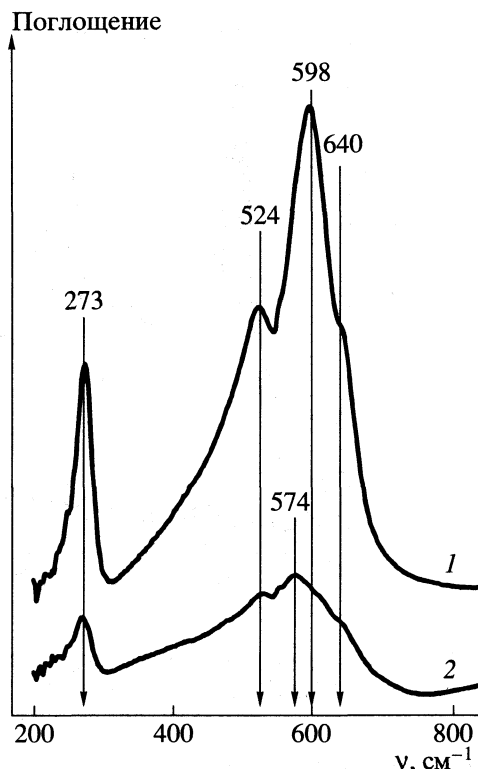
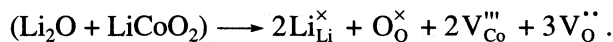


Рис. 1. ИК-спектры исследованных оксидов: 1 – LiCoO_2 , 2 – $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$.



Максимум полосы валентных колебаний $\nu(\text{CoO}_6)$ сдвигается на $\sim 20\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область, что свидетельствует об уменьшении прочности связи Co-O . Учитывая стабильность параметров кристаллической структуры, можно считать, что уменьшение прочности связи Co-O в сверхстехиометрическом оксиде определяется увеличением ее ковалентности.

РФЭ-спектры $\text{Co}2p$ исследованных образцов практически идентичны (рис. 2а). Положение линии $\text{Co}2p_{3/2}$ (780 эВ), а также тонкая структура спектра (величина спин-орбитального расщепления, равная 15 эВ , и наличие слабых линий shake-up сателлитов, расположенных на 10 эВ выше по шкале энергий связи от основных линий $\text{Co}2p_{3/2}$ и $\text{Co}2p_{1/2}$), характерны для ионов Co^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении [9–12]. Отсутствие дополнительных линий в спектре $\text{Co}2p$ (хорошо видно в разностном спектре 2–1 на рис. 2а) свидетельствует о том, что избыточное содержание лития не приводит к восстановлению ионов Co^{3+} до Co^{2+} . Для соединений двухвалентного кобальта характерны близкие значения положения линии $\text{Co}2p_{3/2}$, однако, в спектрах наблюдаются интенсивные пики shake-up сателлитов, расположенные на $5\text{--}6\text{ эВ}$ выше основных линий, и значи-

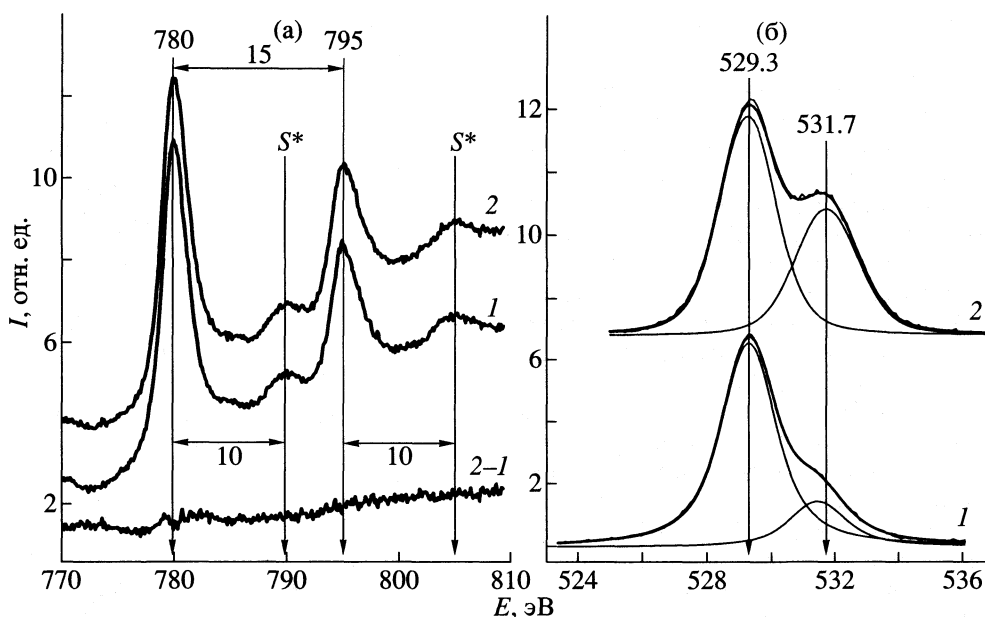


Рис. 2. Спектры $\text{Co}2p$ (а) и $\text{O}1s$ (б) исследованных образцов: 1 – LiCoO_2 , 2 – $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$, 2–1 – соответствующий разностный спектр, S^* – линии shake-up сателлитов, E – энергия связи.

тельно большая величина спин-орбитального расщепления: 15.5–16.0 эВ [11,12]. Положение линии $\text{Li}1s$ ($E = 53.8$ эВ) характерно для ионов лития в кислородном окружении.

Наиболее явно отличия стехиометрического и сверхстехиометрического образцов проявляются в спектрах $\text{O}1s$ (рис. 2б). Линии $\text{O}1s$ состоят из двух компонент с энергиями связи 529.3 и 531.7 эВ. Первый пик, несомненно, относится к кислороду O^{2-} в составе идеальной кристаллической решетки LiCoO_2 . Природа второй компоненты не столь очевидна [13, 14]. Известно, что примеси карбонатов и гидроксидов лития и кобальта могут приводить к появлению линий $\text{O}1s$ с близкими значениями энергии связи: LiOH и Li_2CO_3 – 531.1 эВ [15, 16], Co(OH)_2 – 531.3 эВ [12]. Однако условия синтеза исследуемых образцов (отжиг при 800°C на воздухе) и их предварительная обработка в камере РФЭ-спектрометра (прокаливание в вакууме при 450°C в течение 10 ч) позволяют исключить присутствие гидроксидов лития и кобальта, а также и пероксида лития Li_2O_2 . При наличии карбонатов в спектрах $\text{C}1s$ должна проявляться характерная линия в районе 288–289 эВ. Для Li_2CO_3 значение энергии связи $\text{C}1s$ составляет 289.4 эВ [15]. Количественный анализ относительных интегральных интенсивностей линий $\text{C}1s$ ($E = 289$ эВ) и $\text{O}1s$ ($E = 531$ эВ) с учетом сечений фотоионизации подтвердил, что дополнительное состояние кислорода в стехиометрическом образце соответствует группам CO_3 (атомное отношение $[\text{O}]/[\text{C}] = 3$). Однако для сверхстехиометрических оксидов наблюдается более высокое атомное отношение $[\text{O}]/[\text{C}] > 10$.

Таким образом, на основании данных РФЭС можно сделать вывод, что избыточное содержание лития приводит к образованию нового состояния кислорода с $E = 531.7$ эВ, не относящегося к поверхностным примесям. Поскольку данные ионы кислорода характеризуются большей энергией связи электронов на уровне $\text{O}1s$, то их формальная степень окисления выше – O^{1-} (большее значение энергии связи соответствует меньшей электронной плотности на атоме кислорода [17]). Следует отметить, что появление линии $\text{O}1s$ с $E = 531$ эВ в спектрах оксидов переходных металлов связывают с дефектами структуры – ионами кислорода с низким координационным числом [18].

В спектре ЭСДО стехиометрического оксида (рис. 3) отчетливо проявляются две линии поглощения с максимумами при 17000 cm^{-1} (2.1 эВ) и 29000 cm^{-1} (3.6 эВ). В структуре LiCoO_2 ионы Co^{3+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Основное состояние ${}^1A_{1g} (t_{2g}^6 e_g^0)$. Соответственно в оптическом диапазоне следует ожидать проявление двух разрешенных по спину переходов в состояния ${}^1T_{1g}$ и ${}^1T_{2g}$ [10]. Например, в спектрах Co(en)_3^{3+} наблюдаются две линии поглощения в районе 20000 cm^{-1} (${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$) и 30000 cm^{-1} (${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$) [19]. Первая полоса соответствует $d-d$ -переходу между связывающими и разрыхляющими $3d$ -орбиталями кобальта, а вторая является полосой с переносом заряда (ППЗ). Согласно квантово-химическим расчетам электронной структуры LiCoO_2 [20, 21], линия поглощения в районе 2.1 эВ соответствует переходу электронов с уровня Фер-

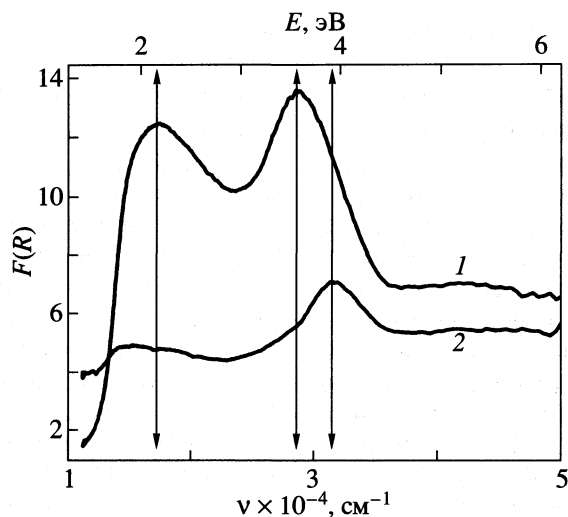


Рис. 3. Спектры диффузного отражения исследованных образцов: 1 – LiCoO_2 , 2 – $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$.

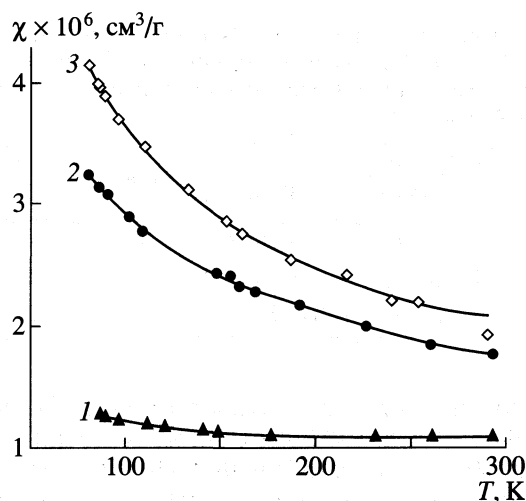


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости исследованных образцов: 1 – LiCoO_2 , 2 – $\text{Li}_{1.05}\text{CoO}_2$, 3 – $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$.

ми (орбиталь $\text{Co}3d-t_{2g}$ в валентной зоне) в зону проводимости (орбиталь $\text{Co}3d-e_g^*$). Вторая полоса поглощения (3.6 эВ), вероятнее всего, соответствует переходу электрона с уровня t_{1u} (в основном, $\text{O}2p$ электроны) на орбиталь $\text{Co}3d-e_g^*$. Действительно, методом эмиссионной спектроскопии было показано, что расщепление занятых орбиталей $\text{Co}3d$ и $\text{O}2p$ для LiCoO_2 составляет 1.6 эВ [22]. Слабая линия в районе 44000 cm^{-1} (5.5 эВ), скорее всего, связана с запрещенным $d-d$ -переходом $\text{Co}3d-e_g \rightarrow e_g^*$. Ранее поглощение в этой области приписывали переходу $\text{Co}3d-t_{2g} \rightarrow \text{Co}4s a_{1g}^*$ [23]. Однако квантово-химические расчеты предсказывают существенно большее расщепление $3d$ - и $4s$ -уровней кобальта [20].

Избыточное содержание лития в LiCoO_2 приводит к уменьшению интенсивности и сдвигу линии ППЗ в высокочастотную область (31500 cm^{-1}), что отчетливо видно в спектре $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$ (рис. 3). Это может быть связано с уменьшением заселенности $\text{O}2p$ -орбиталей и увеличением ковалентности связи $\text{Co}-\text{O}$. Интенсивность полосы $d-d$ -перехода также уменьшается. В соответствии с дипольными правилами отбора, переход $\text{Co}3d-t_{2g} \rightarrow e_g^*$ запрещен по четности и становится разрешенным при учете взаимодействия с нечетными колебаниями системы. Действительно, фактор-групповой анализ структуры LiCoO_2 свидетельствует, что в ИК-спектрах активны только несимметричные моды колебаний: A_{2u} и E_u [8]. Следовательно, наблюдаемое уменьшение интенсивности поглощения в ИК-области (рис. 1) объясняет и падение интенсивности линии $d-d$ -перехода в оптическом диапазоне. Избыточное содержание лития приводит

к появлению новой линии поглощения ($11000\text{--}14000\text{ cm}^{-1}$), которую можно связать с формированием примесных уровней внутри запрещенной зоны в результате возникновения дефектов. Более слабое σ -взаимодействие $\text{Co}-\text{O}$ понижает энергию d_z^2 -орбитали, т.е. уровня e_g^* , и соответственно уменьшает ширину запрещенной зоны [19]. Таким образом, данные ЭСДО подтверждают образование в сверхстехиометрических образцах дефектов с более высокой ковалентностью связи $\text{Co}-\text{O}$.

Магнитная восприимчивость идеального стехиометрического LiCoO_2 является температурно-независимой величиной в силу того, что все ионы кобальта находятся в низко-спиновом состоянии $t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^3 \downarrow e_g^0$, и, следовательно, обладают нулевым магнитным моментом [3]. В то же время для всех синтезированных образцов наблюдается небольшое уменьшение магнитной восприимчивости с ростом температуры, что свидетельствует о наличии парамагнитных центров (рис. 4). Изменение наклона кривых указывает на увеличение их количества в нестехиометрических образцах. Это еще раз подтверждает, что нестехиометрические образцы являются индивидуальными фазами, а не смесью стехиометрического LiCoO_2 с Li_2O или Li_2CO_3 . Политермы магнитной восприимчивости исследованных соединений хорошо описываются уравнением Кюри–Вейсса:

$$\chi = A_0 + C/(T - \theta),$$

где A_0 – температурно-независимая часть, включающая диамагнитную составляющую и парамагнетизм Ван-Флека, C – константа Кюри, а θ – константа Вейсса. Параметры A_0 , C и θ , вычисленные из экспериментальной зависимости магнитной

Параметры уравнения Кюри–Вейсса и относительные концентрации парамагнитных центров, вычисленные из экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости Li_xCoO_2

x	$A_0 \times 10^4$, см ³ /моль	C , см ³ К/моль	θ , К	Co^{2+}/Co , %
1	1.02	0.000868	47	–
1.05	0.849	0.0309	–52	1.65
1.10	0.799	0.0382	–46	2.03

восприимчивости, приведены в таблице. Изменение знака θ для стехиометрического образца по сравнению с нестехиометрическими позволяет предположить, что природа парамагнитных центров в них различна. Поскольку константа Кюри связана с концентрацией парамагнитных центров и магнитным моментом, приходимся на такой центр, соотношением $C = N_A \mu_B^2 \mu^2 n / 3K$, то без знания магнитного момента невозможно однозначно определить количество дефектов. Концентрации парамагнитных центров, рассчитанные в предположении, что дефектами являются ионы кобальта Co^{2+} в состоянии $t_{2g}^3 t_{2g}^3 e_g^0$ ($\mu = 3.87 \mu_B$), представлены в таблице.

Как можно заметить, вычисленные значения концентрации дефектов в 3–5 раз меньше избыточного содержания лития, что еще раз опровергает гипотезу об образовании ионов Co^{2+} в структуре $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$). Парамагнитными центрами, определяющими наблюдаемый ход политерм магнитной восприимчивости, могут быть дефекты типа О[•]. Ранее на основании данных рентгеновского поглощения К-края кислорода системы $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ было предположено образование обменно-связанных пар ($\text{Ni}^{2+}\text{--O}^-$), определяющих магнитные свойства LiNiO_2 [24]. Позднее данные ЯМР подтвердили возможность существования обменного взаимодействия ($\text{Co}^{3+}\text{--O}^-$) и для оксида LiCoO_2 [25].

Избыточное содержание лития в кристаллической структуре LiCoO_2 можно объяснить двумя механизмами: образованием вакансий в подрешетках кобальта и кислорода или вхождением ионов лития в межслоевое пространство. Последний механизм наблюдается для соединения $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$, где литий занимает тетраэдрические позиции в межслоевом пространстве: два иона лития в тетраэдрических позициях замещают литий в октаэдрической позиции [26]. Однако данные рентгеновской и нейтронной дифракций не подтвердили образование подобных структур для сверхстехиометрических оксидов $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ [4]. Более того, квантово-химические расчеты свидетельствуют, что формирование такой структуры (упаковка АВВВ) менее выгодно [27]. Следовательно, наиболее вероятным механизмом является образова-

ние вакансий в кислородной и кобальтовой подрешетках [4, 5]. В действительности, избыточное содержание лития приводит в основном к образованию дефектов $\text{V}_{\text{Co}}^{\bullet}$. По данным РФЭС, атомное соотношение $[\text{O}]/[\text{Co}] > 2$, т.е., кислородные вакансии заполняются либо в процессе синтеза (вхождение лития в виде структурной единицы Li_2O), либо в процессе обмена с газовой фазой. Однако сверхстехиометрическое содержание лития не приводит к образованию ионов Co^{2+} . По-видимому, кристаллическое поле стабилизирует низкоспиновое состояние Co^{3+} . Возникновение ионов кислорода с необычно низкой электронной плотностью непосредственно связано с образованием кислородных позиций с меньшим координационным числом, благодаря образованию дефектов $\text{V}_{\text{Co}}^{\bullet}$. Несомненно, образование дефектов О[•] приводит к увеличению ковалентности связи $\text{Co}\text{--O}$.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В.Ф. Ануфриенко и Г.М. Жидомирову за плодотворное обсуждение результатов данной работы и Т.В. Лариной за снятие спектров ЭСДО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 378.
2. Orman H.J., Wiseman P.J. // Acta Cryst. C. 1984. V. 40. P. 12.
3. Келлерман Д.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 874.
4. Levasseur S., Ménétrier M., Suard E., Delmas C. // Solid State Ionics. 2000. V. 128. P. 11.
5. Carewska M., Scaccia S., Croce F. et al. // Ibid. 1997. V. 93. P. 227.
6. Peeters M.P.J., van Bommel M.J., Neilenten Wolde R.M.C. et al. // Ibid. 1998. V. 112. P. 41.
7. Ceder G., Aydinol M.K., Kohan A.F. // Comput. Mat. Science. 1997. V. 8. P. 161.
8. Julien C. // Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 887.
9. Dupin J.C., Gonbeau D., Martin-Litas I. et al. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 2001. V. 120. P. 55.
10. Kemp J.P., Cox P.A. // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 9653.
11. Khassin A.A., Yurieva T.M., Kaichev V.V. et al. // J. Mol. Catal. A. 2001. V. 175. P. 189.
12. Sexton B.A., Hughes A.E., Turney T.W. // J. Catal. 1986. V. 97. P. 390.
13. Kosova N.V., Devyatkina E.T., Anufrienko V.F. et al. // New trends in intercalation compounds for energy storage / Ed. by C. Julien, J.P. Pereira-Ramos, A. Momchilov. "NATO Science Series. II." Dordrecht; Boston; L.: Kluwer Academic Publishers, 2002. V. 61. P. 515.
14. Kosova N.V., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. et al. // Abstr. 11 International Meeting on Lithium Batteries, Monterey, California, 2002. Abstract N 304.

15. Contarini S., Rabalais J.W. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1985. V. 35. P. 191.
16. Dupin J.C., Gonbeau D., Vinatier Ph., Levasseur A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 1319.
17. Bukhtiyarov V.I., Hävecker M., Kaichev V.V. et al. // Phys. Rev. B. 2003. In press.
18. Kim J.-G., Pugmire D.L., Battaglia D., Langell M.A. // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 165. P. 70.
19. Драго Р. Физические методы в химии / Пер. с англ. М.: Мир, 1981.
20. Czyzyk M.T., Potze R., Sawatzky G.A. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 3729.
21. Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G. et al. // Ibid. 1997. V. 56. P. 1354.
22. Galakhov V.R., Kurmaev E.Z., Uhlenbrock St. et al. // Solid State Comm. 1996. V. 99. P. 221.
23. Kushida K., Kuriyama K. // Ibid. 2001. V. 118. P. 615.
24. Kuiper P., Kruizinga G., Ghijsen J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 221.
25. Ganguly P., Venkatraman T.N., Rajamohanan P.R., Ganapathy S. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 11099.
26. Dahn J.R., Von Sacken U., Michal C.A. // Solid State Ionics. 1990. V. 44. P. 87.
27. Van der Ven A., Aydinol M.K., Ceder G. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 2975.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ
СПЕКТРАЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ПО ПАРАМЕТРАМ
В ДИНАМИЧЕСКОМ ЯМР

© 2003 г. О. Ю. Савельев, В. И. Мстиславский, Ю. А. Устынюк

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет

E-mail: yust@nmr.chem.msu.su

Поступила в редакцию 12.11.2002 г.

Получены аналитические формулы для вычисления производных спектральной интенсивности по параметрам в спектрах динамического ядерного магнитного резонанса при использовании формализма Кубо–Андерсона–Сэка. Сравнением производных, вычисленных аналитически и численно для ряда модельных задач, показано, что оба способа приводят к близким результатам, однако, различия могут быть значимы для регрессионного анализа.

Положение и форма спектральных линий ЯМР в системах с химическим обменом существенно зависят от скорости обменных процессов, протекающих с характеристическими временами в диапазоне от 10^1 до 10^{-6} с⁻¹. Если такие динамические процессы обратимы и равновесны, то наблюдаемые изменения спектра (это явление называют динамическим ЯМР–ДЯМР) обратимы по температуре. В таком случае измерение спектров ЯМР и их анализ дают возможность определить константы скорости при различных температурах и активационные параметры процессов, а также выявить детали их механизма [1]. Теория спектров ДЯМР достаточно хорошо разработана. Формализмы Гутковского–МакКолла–Сликтера [2] и Кубо–Андерсона–Сэка [3–5] используют феноменологический подход. Первый дает возможность моделировать простые спектры систем с двухпозиционным обменом, а второй, построенный на основе уравнений Блоха–Мак-Коннелла [6] – сложные многопозиционные ($n > 2$) обмены, включающие последовательные и параллельные процессы в отсутствие спиновой мультиплетности. Более общий квантово-механический формализм матрицы плотности позволяет моделировать системы со спин-спиновым взаимодействием [7], однако, резкое увеличение числа подлежащих определению параметров в таких случаях сильно усложняет анализ и снижает достоверность получаемых результатов. Методы многомерной спектроскопии ЯМР также используются для решения динамических задач [8, гл. 9]. Современные импульсные спектрометры позволяют проводить эксперименты ДЯМР на природном содержании ¹³C и на других тяжелых ядрах в условиях полной развязки от протонов, что обеспечивает получение синглетных линий. В связи с этим достаточно простой и ясный форма-

лизм Кубо–Андерсона–Сэка можно использовать при решении практически любой задачи ДЯМР при правильном выборе эксперимента.

Определение кинетических параметров и других характеристик процессов обмена по спектрам ДЯМР нелинейным регрессионным анализом по градиентному методу [9] или методу Ньютона–Гаусса [9, 10] требует вычисления частных производных расчетной спектральной интенсивности $I(\omega, T, a_1, \dots, a_N)$ по искомым параметрам:

$$\partial I / \partial a_s, \quad s = 1, \dots, N_p.$$

В частности, производные функции R (критерия соответствия), используемые в обоих методах, вычисляются на основе производных I :

$$\begin{aligned} \partial R / \partial a_s &= \frac{\partial}{\partial a_s} \sum_i^{N_{pt}} (I_i^{\text{эксп}} - I_i^{\text{теор}})^2 = \\ &= \sum_i^{N_{pt}} 2(I_i^{\text{эксп}} - I_i^{\text{теор}})(-\partial I_i^{\text{теор}} / \partial a_s), \end{aligned}$$

где суммирование производится по всем точкам массива данных – частотным или одновременно температурным и частотным.

Производные интенсивности используются также при теоретическом рассмотрении спектральных задач. Димитров называет производные $\partial I / \partial a_s$ чувствительностью I к a_s [11] и на их основе строит критерии информационной содержательности спектров применительно к поиску значений параметров [12]. Он отмечает сильную зависимость чувствительности, т.е. $\partial I / \partial a_s$, от текущей частоты развертки ν .

При практических расчетах в программах анализа спектров ДЯМР эти производные обычно

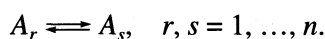
вычисляются методом численного дифференцирования:

$$\partial I / \partial a_s \approx [I(\dots, a_s + \Delta a_s, \dots) - I(\dots, a_s, \dots)] / \Delta a_s \quad (1)$$

при некотором малом Δa_i (так называемый метод разделенных разностей [13, гл. II, III]). Точность численного дифференцирования может быть невысокой в связи с тем, что оно основано на вычислении разностей близких по величине чисел. Для вычисления производных расчетной величины это не столь существенно в связи с отсутствием экспериментальных погрешностей, однако, и в этом случае точность вычисления ограничивается конечной разрядностью машинного представления. Более же существенным фактором возможного неадекватного вычисления производных численным дифференцированием для спектральных линий ДЯМР представляется сильно нелинейный характер зависимости формы линии от параметров. Можно отметить, что вычисленные значения производных зависят от выбора величины приращения параметра Δa_s в (1). В связи с этим представляется целесообразным вывести аналитические формулы для производных $\partial I / \partial a_s$. Математически аналитические производные более корректны. Решению этой задачи в рамках формализма Кубо–Андерсона–Сэка посвящена данная работа.

МЕТОД РАСЧЕТА

Рассмотрение химических систем ограничим относительно простым случаем, когда между составляющими ее компонентами $A_1, \dots, A_n$ (n – число компонентов) протекают только обратимые реакции первого порядка:



Кинетическая схема взаимопревращений компонентов может быть сложной и включать разветвления и циклы. Такие схемы описывают разнообразные внутримолекулярные перегруппировки, конформационные превращения, внутренние вращения и изомеризации в различных молекулах, которые подробно исследовались методом ДЯМР [14, 15]. В принципе можно обобщить рассматриваемую теоретическую схему на системы, включающие процессы более высоких порядков [8, разд. 2.4.2].

В качестве набора параметров взят набор величин, не зависящих от температуры. В частности, основные параметры представляющие интерес: энергия Гиббса и энтропия активации ($\Delta G^\ddagger(T_0)$ и $\Delta S^\ddagger$) находятся минуя линейный регрессионный анализ зависимости $\ln(k/T)$ (k – константа скорости) от $1/T$. Это определило название подхода – прямой поиск параметров в ДЯМР [16–18].

Формализм Сэка записывается в матричном представлении:

$$I(\omega, T) = -C \operatorname{Re}(\mathbf{1} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{p}), \quad (2)$$

$$\mathbf{A} = i\boldsymbol{\Omega} + \mathbf{R} + \mathbf{K} = i(-\omega \mathbf{E} + \boldsymbol{\Omega}^\circ) + \mathbf{R} + \mathbf{K}, \quad (3)$$

где C – константа, $\boldsymbol{\Omega}^\circ$ – диагональная матрица резонансных частот обменивающихся положений, $\mathbf{R}$ – релаксационная матрица, $\mathbf{K}$ – кинетическая матрица, в которую входят скорости обмена (потоков ядер) $w_{ij}(T)$ между положениями (i, j) :

$$\mathbf{K}_{ji} = 1/\tau_{ij} = w_{ij}/N_i, \quad (4)$$

T – текущая температура, N_i – число эквивалентных ядер в i -м положении, $\mathbf{p}$ – вектор весов, $\mathbf{1}$ – единичный вектор. Размерности всех матриц $m \times m$, где m – число различных неэквивалентных положений во всех компонентах, связанных процессами обмена, каждое из которых характеризуется собственной резонансной частотой ν_i .

Заметим, что формализм Сэка и его аналоги используются программами расчета спектров [19] и анализа спектральных линий WinKubo (Bruker), GPLONK [20] и разработанной нами DISPARD [16].

Для нахождения формул аналитических производных дифференцируется аналитическая формула для I , по которой производится расчет спектров. Для дифференцирования матричного выражения применимы обычные правила:

$$\begin{aligned} \partial I / \partial a_s &= -C \operatorname{Re} \partial(\mathbf{1} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{p}) / \partial a_s = \\ &= -C \operatorname{Re}(\mathbf{1} \partial \mathbf{A}^{-1} / \partial a_s \mathbf{p} + \mathbf{1} \mathbf{A}^{-1} \partial \mathbf{p} / \partial a_s), \end{aligned}$$

причем производная матрицы (вектор можно рассматривать как матрицу размерности $1 \times m$ или $m \times 1$) равна матрице производных: $(\partial \mathbf{A}(x) / \partial x)_{ij} = \partial \mathbf{A}_{ij}(x) / \partial x$.

Для производной обратной матрицы верно равенство $\partial \mathbf{A}^{-1} / \partial x = -\mathbf{A}^{-1} \partial \mathbf{A} / \partial x \mathbf{A}^{-1}$.

Когда матрицы $\mathbf{B} = i\boldsymbol{\Omega}^\circ + \mathbf{R} + \mathbf{K}$ и $\partial \mathbf{A} / \partial a_s$ и векторы $\mathbf{p}$ и $\partial \mathbf{p} / \partial a_s$ вычислены для некоторой температуры T , может быть рассчитана производная $\partial I / \partial a_s$ для спектра при данной температуре во всех частотных точках с помощью обычных процедур матричной алгебры (сложение, умножение, инверсия). Таким образом, остается найти производные матрицы $\mathbf{A}$ и вектора $\mathbf{p}$ по всем параметрам a_s , входящим в описание задачи.

Параметры, описывающие задачу в формализме Сэка и не зависящие от температуры, можно разбить по их физическому смыслу и характеру вхождения в формализм на пять групп.

1. Собственные веса положений в компонентах p_i° .

2. Параметры резонансных частот линий – резонансные частоты при заданной температуре T_0 ,

Таблица 1. Вхождение параметров в матричное выражение для I

Параметры	Объект вхождения	$\partial A/\partial a_s$
Собственные веса	p, K	$\partial K/\partial a_s$
Резонансных частот	Ω°	$i\partial\Omega^\circ/\partial a_s$
Собственной ширины линии	R	$\partial R/\partial a_s$
Активации	K	$\partial K/\partial a_s$
Равновесия	p, K	$\partial K/\partial a_s$

Таблица 2. Матричные элементы производных матрицы A по параметрам резонансных частот и собственной ширины линий

$a_s(i)$	$(\partial A/\partial a_s(i))_{ii}$
0v_i	$i2\pi$
1v_i	$i2\pi(T - T_0)$
2v_i	$i2\pi(T - T_0)^2$
0w_i	$-\pi$
1w_i	$\pi(1 - T_0/T)$

0v_i , и коэффициенты линейной и квадратичной температурной зависимости 1v_i , 2v_i ;

$$v_i(T) = {}^0v_i + {}^1v_i(T - T_0) + {}^2v_i(T - T_0)^2, \quad (5)$$

$$\Omega_{ii}^\circ = \omega_i = 2\pi v_i. \quad (6)$$

3. Параметры собственной ширины линий – собственные ширины линий при температуре $T_0({}^0w_i)$, и коэффициенты ее температурной зависимости (1w_i),

$$w_i = {}^0w_i - {}^1w_i(1 - T_0/T), \quad (7)$$

$$R_{ii} = -1/T_{2i} = -\pi w_i, \quad (8)$$

где T_{2i} – время поперечной релаксации для i -го положения.

4. Активационные параметры химических процессов: энергия Гиббса и энтропия активации ($\Delta G_\alpha^*(T_0)$, ΔS_α^* , $\alpha = 1, \dots, n_r$), входящие в формулы для констант скорости процессов (в соответствии с теорией абсолютных скоростей):

$$k_\alpha = \chi \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_\alpha^*(T)}{RT}\right), \quad (9)$$

$$\Delta G_\alpha^*(T) = \Delta G_\alpha^*(T_0) - \Delta S_\alpha^*(T - T_0). \quad (10)$$

5. Термодинамические параметры равновесия между компонентами.

Все компоненты находятся в термодинамическом равновесии. Равновесные концентрации компонентов определяются термодинамическими параметрами $\Delta G_\eta^\circ(T_0)$, ΔS_η° , $\eta = 1, \dots, n$. Не ограничивая общности, можно принять для самого низкоэнергетического компонента $\Delta G_1^\circ(T_0) = 0$. Здесь и далее T_0 – температура, для которой заданы величины ΔG° , ΔS° , резонансных частот и ширины линий. При этом, вообще говоря, для величин разных типов значения T_0 могут различаться; n_r – число прямых процессов (независимых констант скорости) в системе, а n_r^* – общее число процессов в системе.

Параметры каждой группы входят лишь в некоторые из объектов, составляющих матричные выражения (2) и (3) для I , производные остальных объектов – нулевые. Так, для параметров групп 2, 3, 4 значения $\partial p/\partial a_s = 0$. В табл. 1 указаны объекты, в которые входят параметры разных групп, и величины, которым равны производные $\partial A/\partial a_s$.

Производные по параметрам резонансных частот

Матрица Ω° – диагональная, производные ее недиагональных элементов – нулевые.

Согласно (5) и (6), $\partial\Omega_{ii}^\circ/\partial {}^0v_i = 2\pi$, $\partial\Omega_{ii}^\circ/\partial {}^1v_i = 2\pi(T - T_0)$, $\partial\Omega_{ii}^\circ/\partial {}^2v_i = 2\pi(T - T_0)^2$; если же $j \neq i$, то $\partial\Omega_{jj}^\circ/\partial {}^m v_i = 0$.

Таким образом, матрица $\partial A/\partial a_s(i)$ ($a_s(i)$ – параметр i -й резонансной частоты) содержит единственный ненулевой элемент:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a_s(i)}\right)_{ii} = \left(\frac{\partial A}{\partial {}^m v_i}\right)_{ii} = i \frac{\partial\Omega_{ii}^\circ}{\partial {}^m v_i} = i \times 2\pi(T - T_0)^m;$$

$$\forall(j, k) \neq (i, i) \quad \left(\frac{\partial A}{\partial {}^m v_i}\right)_{jk} = 0.$$

Производные по параметрам собственной ширины линий

Релаксационная матрица R также диагональна. В соответствии с (7) и (8),

$$\partial R_{ii}/\partial {}^0w_i = -\pi, \quad \partial R_{ii}/\partial {}^1w_i = \pi(1 - T_0/T);$$

$$\partial R_{jj}/\partial {}^m w_i = 0,$$

и, аналогично, производная $\partial \mathbf{A} / \partial a_s(i)$ ($a_s(i)$ – параметр ширины i -ой линии) содержит единственный ненулевой элемент:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial a_s(i)} \right)_{ii} = \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial w_i^m} \right)_{ii} = \frac{\partial R_{ii}}{\partial w_i^m};$$

$$\forall (j, k) \neq (i, i) \quad \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial w_i^m} \right)_{jk} = 0.$$

В табл. 2 представлены не равные нулю диагональные элементы производных матрицы $\mathbf{A}$ по параметрам резонансных частот и собственной ширины линий.

Зависимость (7) – это смещенная обратная пропорциональность в записи, адаптированной для представления экспериментальных данных (ширины линий 0w_i , измеренные при фиксированной температуре T_0). Эта зависимость получена из теоретической зависимости [21]:

$$w = ^0w + (1/T) C \exp\left(\frac{E_w}{RT}\right), \quad (11)$$

устранением учета влияния вязкости через назначение энергетического параметра вязкости E_w равным нулю. Зависимость (11) также может быть использована в (8), она дифференцируется аналогично.

Производные по параметрам активации процессов

Предполагается возможность протекания параллельных процессов превращения компонентов. Если отказаться от этого, следующие ниже рассуждения упрощаются. Диагональные элементы $\partial \mathbf{K} / \partial a_s$ представляют собой суммы недиагональных:

т.к. $K_{ii} = -\sum_{j=1}^n K_{ji}$ (суммирование по i -му столбцу), то

$$\left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial a_s} \right)_{ii} = -\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial a_s} \right)_{ji}. \quad (12)$$

Найдем формулы для недиагональных элементов $\partial \mathbf{K} / \partial a_s$. Протекающие процессы взаимопревращения компонентов могут быть занумерованы: 1, ..., n^* . Процесс λ характеризуется своей константой скорости k_λ и матрицей вероятностей переходов $\mathbf{P}_\lambda$, элементы которой есть вероятности перехода из i в j в одной элементарной реакции λ : $(\mathbf{P}_\lambda)_{ji} = \lambda p_{ij}$ (рис. 1).

Известно, что $\mathbf{K}_{ji} = 1/\tau_{ij}$, где τ_{ij} – время жизни ядра в положении i до его перехода в положение

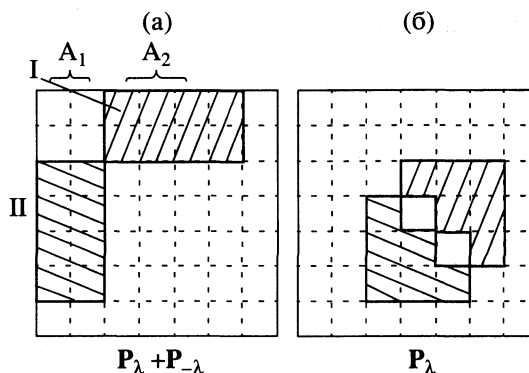


Рис. 1. Схемы матриц вероятностей переходов для невырожденных (а) и вырожденных (б) процессов обмена; I – прямой процесс $A_1 \rightarrow A_2$, II – обратный процесс $A_2 \rightarrow A_1$.

j . При этом $\tau_{ij} = N_i / w_{ij}$ и, таким образом, $\mathbf{K}_{ji} = w_{ij} / N_i$, (см. (4)). Скорость потока ядер из положения i в положение j есть сумма скоростей потоков в отдельных процессах:

$$w_{ij} = ^1w_{ij} + ^2w_{ij} + \dots + ^{n^*}w_{ij} = \sum_{\{\alpha\}} ^\alpha w_{ij}.$$

Очевидно,

$$^\alpha w_{ij} = v_\alpha N_A p_i^\alpha p_{ij}. \quad (13)$$

Скорость мономолекулярных реакций $v_\alpha = k_\alpha c_r$, где c_r – концентрация компонента r , испытывающего превращение в процессе α . Если положение i принадлежит к A_r , то $v_\alpha = k_\alpha N_i / (N_A p_i^\alpha)$, а если не принадлежит, то $^\alpha w_{ij} = 0$. В любом случае, согласно (13),

$$^\alpha w_{ij} = k_\alpha N_i p_{ij}.$$

Таким образом,

$$K_{ji} = \sum_{\{\alpha\}} k_\alpha (\mathbf{P}_\alpha)_{ij}. \quad (14)$$

Производные по параметрам активации данного процесса $(a_s(\lambda): \Delta G_\lambda^\ddagger(T_0) \text{ или } \Delta S_\lambda^\ddagger)$ имеют вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial a_s(\lambda)} \right)_{ji} &= \frac{\partial}{\partial a_s(\lambda)} \sum_{\{\alpha\}} k_\alpha (\mathbf{P}_\alpha)_{ij} = \\ &= \sum_{\{\alpha\}} \frac{\partial k_\alpha}{\partial a_s(\lambda)} (\mathbf{P}_\alpha)_{ij}. \end{aligned} \quad (15)$$

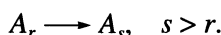
При составлении описания задачи набор параметров подбирают таким образом, чтобы все входящие в него параметры были независимы. Набор всех энергетических параметров системы, вообще говоря, избыточен – параметры активации и равновесия взаимосвязаны. Для выбора незави-

Таблица 3. Матричные элементы производных матрицы **A** по параметрам активации процесса

a_s	$(\partial A/\partial a_s)_{ji}$	$(\partial A/\partial a_s)_{ii}$
Вырожденный обмен		
$\Delta G_{\lambda}^{\#}(T_0)$	$-\frac{1}{RT}k_{\lambda}(\mathbf{P}_{\lambda})_{ij}$	$\frac{1}{RT}k_{\lambda} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (\mathbf{P}_{\lambda})_{ij}$
$\Delta S_{\lambda}^{\#}$	$\frac{T-T_0}{RT}k_{\lambda}(\mathbf{P}_{\lambda})_{ij}$	$-\frac{T-T_0}{RT}k_{\lambda} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (\mathbf{P}_{\lambda})_{ij}$
Невырожденный обмен		
$\Delta G_{\lambda}^{\#}(T_0)$	$-\frac{1}{RT}(k_{\lambda}(\mathbf{P}_{\lambda})_{ij} + k_{-\lambda}(\mathbf{P}_{-\lambda})_{ij})$	$\sum (\partial A/\partial a_s)_{ji}$
$\Delta S_{\lambda}^{\#}$	$\frac{T-T_0}{RT}(k_{\lambda}(\mathbf{P}_{\lambda})_{ij} + k_{-\lambda}(\mathbf{P}_{-\lambda})_{ij})$	$\sum (\partial A/\partial a_s)_{ji}$

симых параметров требуется классифицировать схему процессов.

Компоненты, как и процессы, могут быть пронумерованы: $1, \dots, r, \dots, s, \dots, n$. Пусть $s > r$, если $\Delta G_s^{\circ} > \Delta G_r^{\circ}$ (при температуре T_0). Взаимопревращению двух компонентов A_r и A_s соответствуют пары взаимно-обратных процессов, один из которых называют прямым, а другой – обратным. Вопрос соглашения, какой процесс считать прямым, а какой – обратным. Примем, что прямые невырожденные процессы – это процессы



Вырожденные процессы также можно считать прямыми, поэтому прямые процессы вообще – это процессы



Для множества таких процессов параметры активации вместе с параметрами равновесия ($\{\Delta G_{rs}^{\#}(T_0)\}, s \geq r, \{\Delta G_r^{\circ}(T_0)\}, r = 2, \dots, n$; аналогично $\{\Delta S_{rs}^{\#}\}, \{\Delta S_r^{\circ}\}$) образуют набор независимых между собой параметров, достаточный для описания задачи.

Параметры активации обратных процессов находятся через них:

$$\Delta G_{sr,m}^{\#} = \Delta G_{rs,m}^{\#} - (\Delta G_s^{\circ} - \Delta G_r^{\circ}),$$

$$\Delta S_{sr,m}^{\#} = \Delta S_{rs,m}^{\#} - (\Delta S_s^{\circ} - \Delta S_r^{\circ}),$$

здесь m – индекс процесса, учитывающий параллельность.

Данный набор параметров предпочтительнее другого достаточного набора независимых параме-

тров, составленного параметрами активации прямых и обратных процессов ($\{\Delta G_{rs}^{\#}\}, \{\Delta G_{sr}^{\#}\}, \{\Delta S_{rs}^{\#}\}, \{\Delta S_{sr}^{\#}\}$). В частности, при низких температурах в пределе медленного обмена можно интегрированием спектра непосредственно определить константы равновесия, а по ним – величины $\Delta G_r^{\circ}(T_0), r = 2, \dots, n$, что сокращает число параметров для регрессионного поиска.

Найдем матричные элементы производной матрицы **K** по энергии Гиббса активации для λ -го процесса ($\lambda = 1, \dots, n_r$). Пусть процесс λ – невырожденный, т.е. представляет собой превращение некоторого компонента $r1$ в некоторый другой компонент $r2$. Так как рассматриваемые параметры описывают прямые процессы, то $r2 > r1$. Энергия активации λ -го процесса входит в его константу скорости, а также в константу скорости обратного процесса (обозначим его $-\lambda$), приводящего к превращению компонента $r2$ в компонент $r1$, поскольку

$$\Delta G_{-\lambda}^{\#} = \Delta G_{\lambda}^{\#} - (\Delta G_{r2}^{\circ} - \Delta G_{r1}^{\circ}). \quad (16)$$

В константы скорости каких-либо других процессов $\Delta G_{\lambda}^{\#}$ не входит. Поэтому, согласно (9), (10) и (15),

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial \Delta G_{\lambda}^{\#}} \right)_{ji} &= \frac{\partial}{\partial \Delta G_{\lambda}^{\#}} k_{\lambda}(\mathbf{P}_{\lambda})_{ij} + \frac{\partial}{\partial \Delta G_{\lambda}^{\#}} k_{-\lambda}(\mathbf{P}_{-\lambda})_{ij} = \\ &= -\frac{1}{RT} [k_{\lambda}(\mathbf{P}_{\lambda})_{ij} + k_{-\lambda}(\mathbf{P}_{-\lambda})_{ij}]. \end{aligned} \quad (17)$$

Если λ – вырожденный процесс, то $\Delta G_{\lambda}^{\#}$ входит в константу скорости только этого процесса,

$$\left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial \Delta G_{\lambda}^{\#}} \right)_{ji} = \frac{\partial}{\partial \Delta G_{\lambda}^{\#}} k_{\lambda}(\mathbf{P}_{\lambda})_{ij} = -\frac{1}{RT} k_{\lambda}(\mathbf{P}_{\lambda})_{ij}. \quad (18)$$

Аналогично для энтропии активации, соответственно для невырожденного и вырожденного процессов имеем

$$\left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial \Delta S_{\lambda}^{\#}} \right)_{ji} = \frac{T-T_0}{RT} [k_{\lambda}(\mathbf{P}_{\lambda})_{ij} + k_{-\lambda}(\mathbf{P}_{-\lambda})_{ij}], \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial \Delta S_{\lambda}^{\#}} \right)_{ji} = \frac{T-T_0}{RT} k_{\lambda}(\mathbf{P}_{\lambda})_{ij}. \quad (20)$$

В табл. 3 представлены элементы производных матрицы **A** по параметрам активации процессов. Заметим, что содержательная часть (блок, элементы которого, вообще говоря, ненулевые) матрицы $\mathbf{P}_{\lambda}$ для прямого невырожденного процесса расположена на пересечении строк, соответствующих положениям компонента $r1$, и столбцов, соответствующих компоненту $r2$. Содержательная

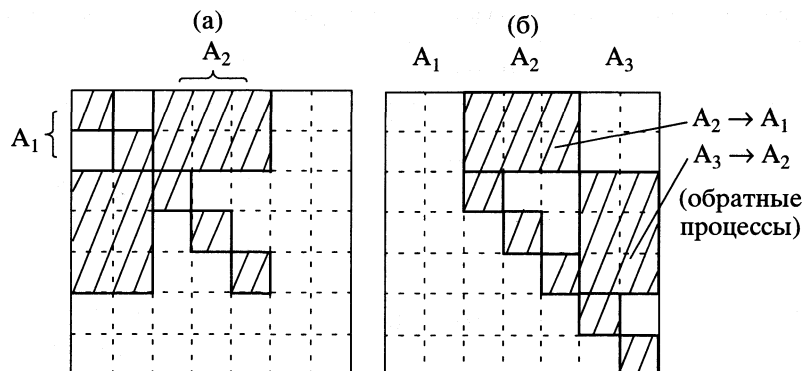


Рис. 2. Схемы матриц производных кинетической матрицы ($\partial \mathbf{K} / \partial a_s$) по параметрам различных типов: $a_s = \Delta G_{12}^\ddagger$ (а) и $\Delta G_2^\ddagger$ (б) – энергии Гиббса активации межмолекулярного процесса и образования компонентов соответственно.

часть матрицы $\mathbf{P}_{-\lambda}$ расположена симметрично ей относительно главной диагонали (рис. 1а). Содержательная часть матрицы $\mathbf{P}_\lambda$ вырожденного процесса расположена на пересечении строк и столбцов, соответствующих положениям компонента, испытывающего внутренний обмен (рис. 1б).

При вычислении матрицы $\partial \mathbf{A} / \partial a_s$ (a_s : $\Delta G_\lambda^\ddagger(T_0)$ или $\Delta S_\lambda^\ddagger$) можно производить назначение только элементов ее, соответствующих содержательным частям $\mathbf{P}_\lambda$ и $\mathbf{P}_{-\lambda}$. Остальные элементы $\partial \mathbf{A} / \partial a_s$ – нулевые (рис. 2а).

Если матрицы вероятностей переходов заданы полностью для всех процессов (вырожденных, прямых, обратных), то представленных формул (17)–(20) достаточно для вычисления производных $\partial \mathbf{A} / \partial a_s$ по параметрам активации.

Однако вычислительная схема может быть модифицирована. Если известны элементы одной из треугольных частей (например, нижней) кинетической матрицы, то элементы, симметрично расположенные в другой треугольной части, могут быть вычислены на их основе с использованием уравнений материального баланса. Поэтому с целью исключения избыточности данных задачи в ее описании могут быть заданы только элементы матриц $\mathbf{P}_\lambda$, расположенные в верхней треугольной части. При этом матрицы вероятностей переходов обратных процессов исключаются из описания, так как в них верхние треугольные части состоят только из нулевых элементов.

Материальный баланс предполагает, что не только скорости притока ядер в данное положение и оттока из него равны (что вполне очевидно):

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n w_{ij} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n w_{ji},$$

но равны и скорости потоков ядер между любыми двумя положениями:

$$w_{ij} = w_{ji} \quad \forall (i, j). \quad (21)$$

В соответствии с этим условием из (4), применительно к $\mathbf{K}_{ij}$ и $\mathbf{K}_{ji}$, следует, что

$$\mathbf{K}_{ij} N_j = \mathbf{K}_{ji} N_i. \quad (22)$$

Так как $N_i = c_{r(i)} N_A p_i^\circ$, а концентрации компонентов определяются их равновесием и не зависят от параметров активации, то дифференцированием (22) получаем, что для $a_s = \Delta G_\lambda^\ddagger(T_0)$, $\Delta S_\lambda^\ddagger$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial a_s} \right)_{ij} = \frac{N_i}{N_j} \left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial a_s} \right)_{ji}. \quad (23)$$

Здесь и далее $r(i)$ – номер компонента, в котором находится положение i .

При этом величина N_i/N_j вычисляется просто:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{p_i^\circ}{p_j^\circ} \left[\exp \left(-\frac{\Delta G_{r(i)}^\circ}{RT} \right) / \exp \left(-\frac{\Delta G_{s(j)}^\circ}{RT} \right) \right]. \quad (24)$$

Производные по параметрам равновесия компонентов

Производные вектора $\mathbf{p}$. Можно определить веса p_i через мольные доли компонентов: $p_i = p_i^\circ \times x_{r(i)}$. По смыслу же понятия

$$p_i = N_i/N,$$

при этом

$$N = \sum_{k=1}^n N_k. \quad (25)$$

Таблица 4. Составляющие производных вектора $\mathbf{p}$ по параметрам равновесия компонентов

a_s	$\partial W_i / \partial a_s$	$\partial \tilde{N} / \partial a_s$
$\Delta G_\mu^\circ(T_0)$	$\begin{cases} -\frac{1}{RT} W_i, & r(i) = \mu \\ 0, & r(i) \neq \mu \end{cases}$	$-\frac{1}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G_\mu^\circ}{RT}\right) \sum_{k: r(k) = \mu} p_k^\circ$
ΔS_μ°	$\begin{cases} -\frac{T-T_0}{RT} W_i, & r(i) = \mu \\ 0, & r(i) \neq \mu \end{cases}$	$\frac{T-T_0}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G_\mu^\circ}{RT}\right) \sum_{k: r(k) = \mu} p_k^\circ$

Поскольку

$$N_i = c_{r(i)} N_A p_i^\circ, \text{ а } c_r = c_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}\right), \quad (26)$$

то из (25) прямо получаем

$$p_i = \frac{W_i}{\tilde{N}}, \quad (27)$$

где

$$W_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_{r(i)}^\circ}{RT}\right) p_i^\circ, \quad \tilde{N} = \sum_{k=1}^n \exp\left(-\frac{\Delta G_{r(k)}^\circ}{RT}\right) p_k^\circ.$$

Согласно (27),

$$\frac{\partial p_i}{\partial a_s} = \frac{\partial W_i}{\partial a_s} \frac{1}{\tilde{N}} - W_i \frac{1}{\tilde{N}^2} \frac{\partial \tilde{N}}{\partial a_s}. \quad (27')$$

Таким образом, требуется указать $\partial W_i / \partial a_s$ и $\partial \tilde{N} / \partial a_s$ для a_s : $\Delta G_\mu^\circ(T_0)$ или ΔS_μ° , $\mu = 1, \dots, n$.

Очевидно, согласно (10),

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_i}{\partial \Delta G_\mu^\circ(T_0)} &= \frac{\partial}{\partial \Delta G_\mu^\circ(T_0)} \exp\left(-\frac{\Delta G_{r(i)}^\circ}{RT}\right) p_i^\circ = \\ &= -\frac{1}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G_\mu^\circ}{RT}\right) p_i^\circ = -\frac{1}{RT} W_i, \end{aligned}$$

если положение i принадлежит компоненту μ , т.е. $\mu = r(i)$, иначе же эта производная равна нулю;

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{N}}{\partial \Delta G_\mu^\circ(T_0)} &= \sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial \Delta G_\mu^\circ(T_0)} \exp\left(-\frac{\Delta G_{r(k)}^\circ}{RT}\right) p_k^\circ = \\ &= \sum_{k: r(k) = \mu} \frac{\partial}{\partial \Delta G_\mu^\circ(T_0)} \exp\left(-\frac{\Delta G_{r(k)}^\circ}{RT}\right) p_k^\circ = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{k: r(k) = \mu} -\frac{1}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G_\mu^\circ}{RT}\right) p_k^\circ = \\ &= -\frac{1}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G_\mu^\circ}{RT}\right) \sum_{k: r(k) = \mu} p_k^\circ. \end{aligned}$$

Сумма в последнем выражении представляет собой заселенность спиновой системы μ -го компонента.

Аналогично для энтропии равновесия, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_i}{\partial \Delta S_\mu^\circ} &= \begin{cases} \frac{T-T_0}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G_\mu^\circ}{RT}\right) p_k^\circ, & r(i) = \mu \\ 0, & r(i) \neq \mu, \end{cases} \\ \frac{\partial \tilde{N}}{\partial \Delta S_\mu^\circ} &= \frac{T-T_0}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G_\mu^\circ}{RT}\right) \sum_{k: r(k) = \mu} p_k^\circ. \end{aligned}$$

В табл. 4 представлены составляющие производных вектора $\mathbf{p}$ по параметрам равновесия компонентов.

Программа DISPARD использует упрощенные формулы для весов: $p_i = W_i$ без нормировочного множителя $\tilde{N}$, что вполне допустимо, так как результирующие интенсивности $I^{\text{теор}}$ (2) сами нормируются для достижения соответствия с экспериментальными значениями $I^{\text{эксп}}$, причем коэффициенты этой нормировки, вообще говоря, различны для разных температурных точек. В этом случае соответствующие формулы для производных также упрощаются.

Производные матрицы А. Параметры равновесия $\Delta G_\mu^\circ(T_0)$ или ΔS_μ° входят только в константы скорости обратных процессов. Таким образом, согласно (14) и (12), содержательная часть матрицы $\partial \mathbf{K} / \partial a_s$ составлена из блоков, соответствующих обратным процессам, расположенных в ее верхней треугольной части, и суммирующих их

Таблица 5. Матричные элементы производных матрицы **A** по параметрам равновесия компонентов ($r1$ и $r2$ – исходный и конечный компоненты процесса α)

a_s	$(\partial A/\partial a_s)_{ji}$	$(\partial A/\partial a_s)_{ii}$
$\Delta G_\mu^\circ(T_0)$	$\frac{1}{RT} \left(- \sum_{\substack{\lambda \in \{\lambda^*\} \\ \lambda: \mu = r1}} k_{-\lambda}(\mathbf{P}_{-\lambda})_{ij} + \sum_{\substack{\lambda \in \{\lambda^*\} \\ \lambda: \mu = r2}} k_{-\lambda}(\mathbf{P}_{-\lambda})_{ij} \right)$	$\sum (\partial A/\partial a_s)_{ji}$
ΔS_μ°	$\frac{T-T_0}{RT} \left(\sum_{\substack{\lambda \in \{\lambda^*\} \\ \lambda: \mu = r1}} k_{-\lambda}(\mathbf{P}_{-\lambda})_{ij} - \sum_{\substack{\lambda \in \{\lambda^*\} \\ \lambda: \mu = r2}} k_{-\lambda}(\mathbf{P}_{-\lambda})_{ij} \right)$	$\sum (\partial A/\partial a_s)_{ji}$

по столбцам элементов диагонали, суммирующих элементы этих блоков по столбцам.

Обозначим через $\{\lambda^*\}$ множество прямых невырожденных процессов.

$$\left(\frac{\partial \mathbf{K}}{\partial a_s} \right)_{ij} = \sum_{\{\alpha\}} \frac{\partial k_\alpha}{\partial a_s} (\mathbf{P}_\alpha)_{ji} = \sum_{\lambda \in \{\lambda^*\}} \frac{\partial k_{-\lambda}}{\partial a_s} (\mathbf{P}_{-\lambda})_{ji}. \quad (28)$$

Согласно (9),

$$\begin{aligned} \frac{\partial k_{-\lambda}}{\partial a_s} &= \chi \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{-\lambda}^*(T)}{RT}\right) \left(-\frac{\partial \Delta G_{-\lambda}^*}{\partial a_s} \frac{1}{RT}\right) = \\ &= k_{-\lambda} \left(-\frac{1}{RT}\right) \frac{\partial \Delta G_{-\lambda}^*}{\partial a_s}. \end{aligned} \quad (29)$$

Энергия Гиббса активации обратного процесса представляется формулой (16), и, поскольку здесь a_s – параметр равновесия, то

$$\frac{\partial}{\partial a_s} \Delta G_{-\lambda}^* = \frac{\partial}{\partial a_s} (\Delta G_{r1}^\circ - \Delta G_{r2}^\circ),$$

где $r1$ – исходный, а $r2$ – результирующий компоненты процесса λ . При этом

$$\Delta G_{r1}^\circ = \Delta G_{r1}^\circ(T_0) - \Delta S_{r1}^\circ(T - T_0),$$

$$\Delta G_{r2}^\circ = \Delta G_{r2}^\circ(T_0) - \Delta S_{r2}^\circ(T - T_0).$$

Таким образом, если $a_s(\mu)$ – энергия Гиббса, соответствующая μ -му компоненту ($\Delta G_\mu^\circ(T_0)$), то

$$\frac{\partial}{\partial a_s(\mu)} \Delta G_{-\lambda}^* = \begin{cases} 1, & \mu = r1, \\ -1, & \mu = r2. \end{cases} \quad (30)$$

Если $a_s(\mu)$ – энтропия, соответствующая μ -му компоненту ($\Delta S_\mu^\circ(T_0)$), то

$$\frac{\partial}{\partial a_s(\mu)} \Delta G_{-\lambda}^* = \begin{cases} -(T - T_0), & \mu = r1 \\ T - T_0, & \mu = r2. \end{cases} \quad (31)$$

Если же $\mu \neq r1, r2$, то $\partial \Delta G_{-\lambda}^* / \partial a_s(\mu) = 0$.

Применительно к вычислительному алгоритму это означает, что для параметра равновесия компонента r следует перечислить все протекающие в системе прямые процессы ($\lambda = 1, \dots, n_r$), и для тех из них, которые являются невырожденными и затрагивают компонент r , прибавить значения к элементам матрицы $\partial A/\partial a_s$. Таким образом, значения суммируются по процессам в соответствии с формулами (28)–(31). Значения прибавляются к элементам блоков матрицы $\partial A/\partial a_s$, соответствующих превращениям данного компонента в процессах, обратных к перечисляемым (рис. 2б).

В табл. 5 представлены элементы производных матрицы **A** по параметрам равновесия компонентов. Для случая, когда используется неполный набор матриц вероятностей переходов (и значения $\partial \mathbf{K}/\partial a_s$ не могут быть вычислены по формуле (28)), можно использовать уравнение материального баланса (21). Условие материального баланса (21) приводит к (22). Из (22) следует, что

$$\frac{\partial K_{ij}}{\partial a_s} N_j + K_{ij} \frac{\partial N_j}{\partial a_s} = \frac{\partial K_{ji}}{\partial a_s} N_i + K_{ji} \frac{\partial N_i}{\partial a_s},$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial K_{ij}}{\partial a_s} = \frac{1}{N_j} \left(\frac{\partial K_{ji}}{\partial a_s} N_i + K_{ji} \frac{\partial N_i}{\partial a_s} - K_{ij} \frac{\partial N_j}{\partial a_s} \right).$$

Так как a_s – параметры равновесия и не входят в K_{ji} , если $i < j$, то $\partial K_{ji}/\partial a_s = 0$, и

$$\frac{\partial K_{ij}}{\partial a_s} = \frac{1}{N_j} \left(K_{ji} \frac{\partial N_i}{\partial a_s} - K_{ij} \frac{\partial N_j}{\partial a_s} \right). \quad (32)$$

Так как при заданном наборе параметров K_{ij} , $i < j$, тоже вычисляется не напрямую, а через K_{ji} , то, произведя замену в соответствии с (22), получаем

$$\frac{\partial K_{ij}}{\partial a_s} = K_{ji} \left(\frac{1}{N_j} \frac{\partial N_i}{\partial a_s} - \frac{1}{N_j^2} N_i \frac{\partial N_j}{\partial a_s} \right). \quad (33)$$

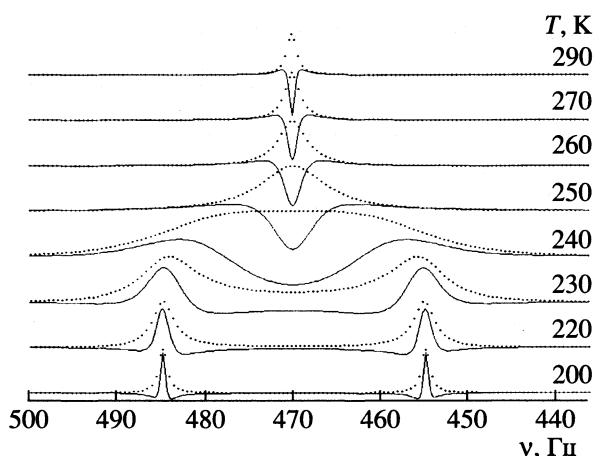


Рис. 3. Графики вычисленной аналитически производной интенсивности по энергии Гиббса активации для модельной двухпозиционной задачи.

Нетрудно показать, исходя из (26), что

$$N_k = cN_A \exp\left(-\frac{\Delta G_{r(k)}^\circ}{RT}\right) p_k^\circ / \left[1 + \sum_{q=2}^n \exp\left(-\frac{\Delta G_q^\circ}{RT}\right)\right],$$

где c – суммарная концентрация всех компонентов (постоянная величина). На основе этой формулы можно получить и выражение для $\partial N_k / \partial a_s$, которое здесь, ввиду своей громоздкости, не приводится.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные аналитические формулы для всех рассмотренных групп параметров были алгоритмизованы и применены для вычисления аналитических производных интенсивности $I^{\text{exp}}(\omega, T, a_1, \dots, a_{Np})$. Был задействован вариант расчетов по неполному набору матриц вероятностей переходов, поэтому использовались формулы, представленные в табл. 2–4, а также формулы (23), (24) и (32). Они включены в программу расчета производных CalcGrad (Calculating Gradients of R function/), которая была построена на основе алгоритмов программы анализа спектров динамического ЯМР DISPARD. Программа написана на языке Object Pascal в среде Delphi.

Программа считывает параметры $a_1, \dots, a_{Np}$ и описание схем химического обмена и по этим данным для заданной области точек (ω, T) – перечисленных температур и частотных интервалов – вычисляет производные $\partial I / \partial a_s$.

На рис. 3 представлены графики вычисленной по аналитическим формулам программой CalcGrad производной интенсивности по энергии активации для модельной симметричной двухпозиционной задачи ($^0\nu_1 = 485$ Гц, $^0\nu_2 = 455$ Гц, $\Delta G^\circ =$

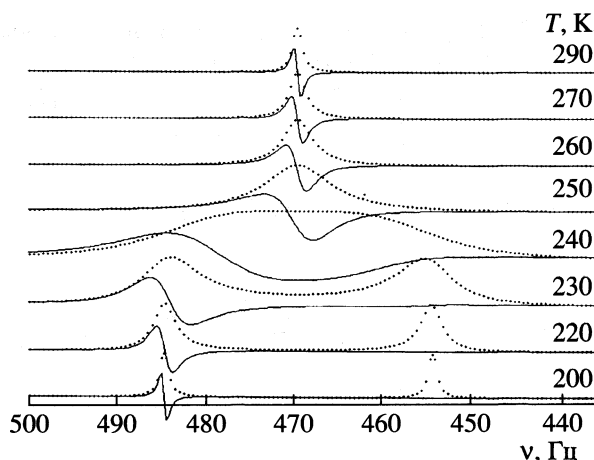


Рис. 4. Графики вычисленной аналитически производной интенсивности по параметру $^0\nu_1$ – резонансной частоте положения 1 для двухпозиционной задачи.

$= 50000$ Дж/моль). Производные изображены сплошными линиями, также приведены рассчитанные спектральные линии, изображенные пунктиром. Качественно вид графиков производной соответствует предполагаемому – они симметричны относительно средней частоты, наблюдается преемственность качественных особенностей формы при изменении температуры.

На рис. 4 представлены графики вычисленной аналитической производной интенсивности по параметру $^0\nu_1$ – резонансной частоте одного из положений (именно первого). В соответствии с традицией, принятой в ЯМР, на этом и других представленных графиках частота возрастает справа налево.

Имеет место преемственность формы графиков производных на всем интервале температур. Функции $\partial I / \partial a_s$ здесь похожи на производные спектральной интенсивности по частоте ν . Это понятно для области медленного обмена, когда $K \approx 0$ и формализм распадается на m слагаемых – функций Лоренца; ν_i входит в i -е слагаемое, действительно, таким же способом, как ν , а для функций вида $F(ax + \alpha\xi)$ производная

$$\frac{\partial F}{\partial \xi}(x) = \frac{\alpha}{a} \frac{\partial F}{\partial x}(x).$$

Для функций $F(ax + \alpha_1\xi_1, ax + \alpha_2\xi_2)$ (в данном случае $x = \nu$, ξ_1 и ξ_2 – это ν_1 и ν_2) это уже не так. Тем не менее, сходство с производной по частоте наблюдается на всем температурном интервале. Это можно объяснить симметричностью задачи – для несимметричных систем производная выглядит иначе.

Можно отметить, что при вычислениях производных по параметрам равновесия по формулам (32), (33), в отличие от вычислений по формулам

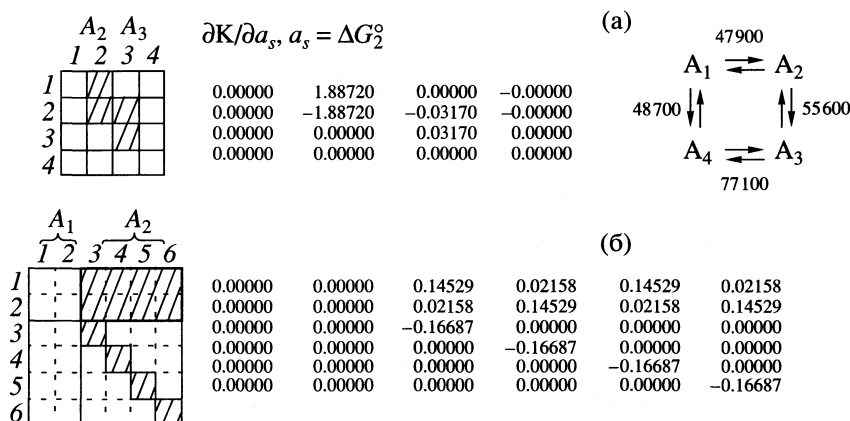


Рис. 5. Рассчитанные производные кинетических матриц по энергиям равновесия компонентов и их схемы для двух модельных задач.

(28)–(31) с полным набором матриц вероятностей переходов, не требуется перечисления процессов (процессы перечисляются при формировании матрицы K). Нет необходимости также избирательно присваивать значения только тем элементам $\partial K/\partial a_s$, которые принадлежат ее содержательной части (ненулевым блокам). Рассмотрением формулы (33) можно показать, что если положения i и j принадлежат одному компоненту ($r(i) = r(j)$) или если $r(i) \neq r(j)$, но $r(i), r(j) \neq \mu$ (a_s – параметр равновесия компонента μ), то вычисленное значение $(\partial K/\partial a_s)_{ij}$ равно нулю.

В качестве примеров выполнения этого свойства можно привести вычисленные программой CalcGrad матрицы $\partial A/\partial a_s, a_s = \Delta G^\circ$ для обмена в двух модельных системах (рис. 5). Одна из них моделирует четырехпозиционный обмен по циклической схеме в системе из четырех компонентов (аналогичной той, что описана в [22]). Схема обмена изображена на рис. 5а. Там же изображена схема матрицы $\partial K/\partial a_s$ для $a_s = \Delta G_2^\circ$ и матрица $\partial K/\partial a_s$ (для одной из температурных точек), верхняя треугольная часть которой (все ее элементы) рассчитана в соответствии с формулой (32). Среди рассчитанных недиагональных элементов только два – ненулевые. Можно еще отметить, что они имеют противоположные знаки, как это и следует из формулы (30).

Вторая система моделирует обменные процессы в тетрагидро-4,4,8,8-тетраметил-4,8-диэлементацинах. В ходе исследования быстрых внутримолекулярных металлоторопных перегруппировок в производных диэлементотетрагидроиндаценов [23], мы встретились с системами многопозиционных динамических процессов, протекающих по сложным схемам, включающим последовательные и параллельные реакции. Указанные вещества представлены двумя взаимопревращающимися изомерами, содержащими соответственно два и четыре

положения протонов метильных групп (шестипозиционный обмен). Предполагается, что взаимопревращение изомеров осуществляется двумя параллельными процессами (оба включены в расчетную схему). На рис. 5б приведена схема матрицы $\partial K/\partial a_s$ и матрица $\partial K/\partial a_s, a_s = \Delta G_2^\circ$, рассчитанная в соответствии с (32) для одной из температурных точек.

Было предусмотрено вычисление программой численных производных интенсивности $dI/\partial a_s$ в соответствии с формулой (1) для рассматриваемых спектральных задач наряду с аналитическими. Для этого в представленной программе использовались алгоритмы, входящие в программу DISPARD. Сравнение численных и аналитических производных показывает, что определенное их сходство, которого можно было ожидать, действительно имеет место.

Для примера на рис. 6 и 7 приведены графики производных спектральной интенсивности для спектров ДЯМР обмена в упомянутой четырехпозиционной системе, по энергии Гиббса активации процесса превращения $A_1 \rightarrow A_2$ и по энергии Гиббса образования второго изомера соответственно для трех температур, соответствующих различным скоростям процессов:

1) малым (узкие отдельные линии), 2) промежуточным (линия компонента 4 уже исчезла, но линия компонента 3 еще узкая – см. величины барьеров активации на рис. 5а), 3) высоким (в спектре при 310 К, рис. 6, присутствуют две широкие усредненные линии, а в спектре при 342 К, рис. 7, – одна усредненная линия).

Даже для тех графиков, где наблюдается сильное различие численной и аналитической производных, можно отметить сходство формы графиков, одинаковое число и близкое расположение экстремумов.

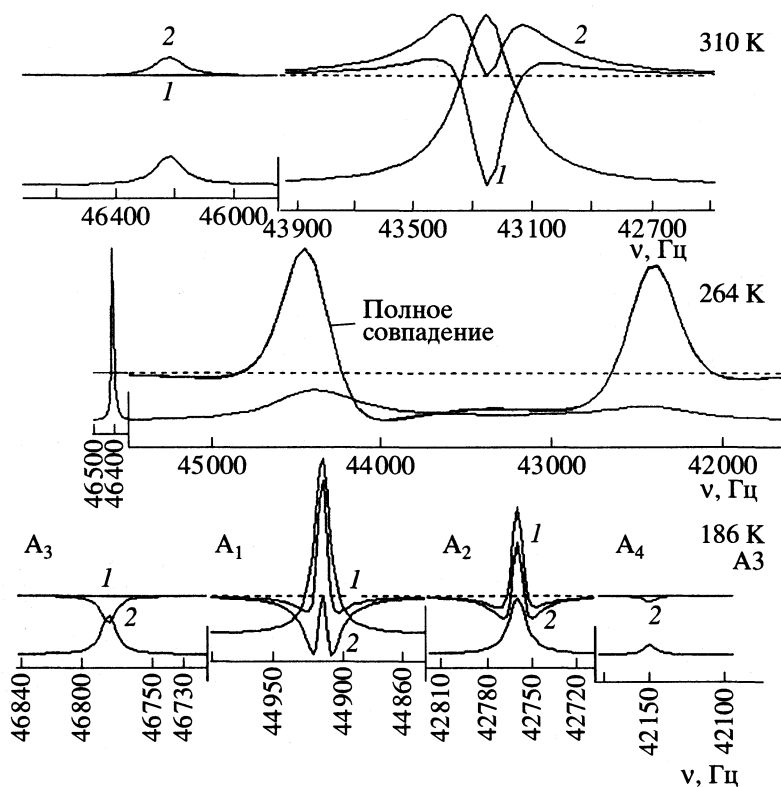


Рис. 6. Вычисленные аналитически (1) и численно (2) производные интенсивности по энергии Гиббса активации процесса $A_1 \rightarrow A_2$ четырехпозиционной модельной задачи.

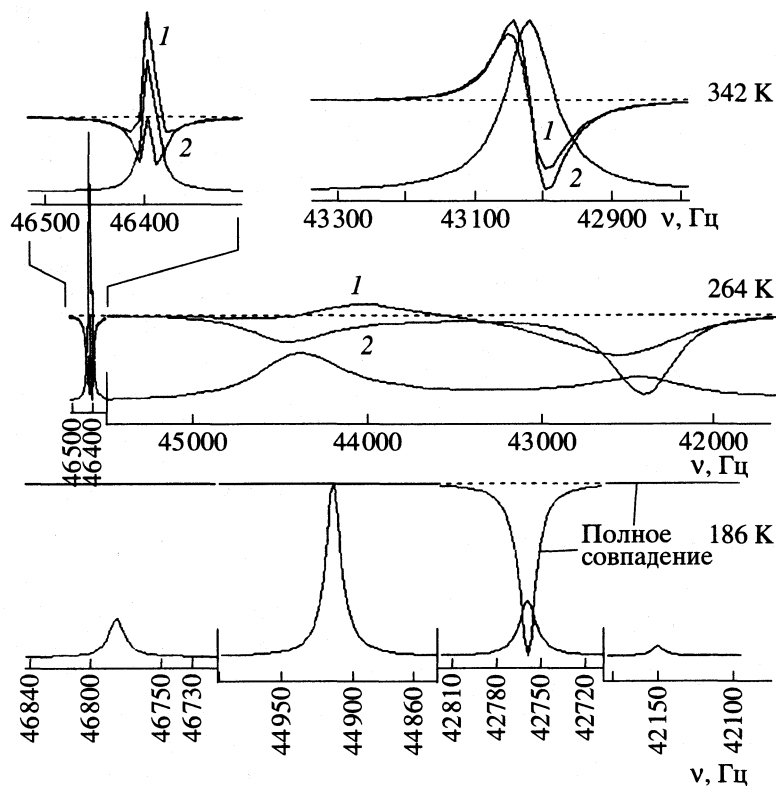


Рис. 7. Вычисленные аналитически (1) и численно (2) производные интенсивности по энергии Гиббса образования второго изомера четырехпозиционной модельной задачи.

Вообще, для большинства спектров производные качественно (по форме) соответствуют друг другу, в большей или меньшей степени различаясь количественно (значениями в точках, а также, менее значительно, своими характеристиками, такими как координаты экстремумов). Различие, однако, может быть значимым для поиска параметров регрессионным анализом. Для параметров резонансных частот имеет место довольно высокое сходство, иногда почти полное. Для параметров разных типов сходство, как правило, уменьшается для спектров, соответствующих промежуточным скоростям обмена. Однако для параметров активации, наоборот, в области промежуточных скоростей обмена сходство численных и аналитических производных усиливается (это, а также инверсию разности значений, можно видеть на рис. 6).

На рис. 6 и 7 пунктирной линией изображен нулевой уровень значений производных dI/da . Эти значения нормированы, аналогично значениям самой функции I .

Проведенное рассмотрение показывает, что при решении задач ДЯМР использование полученных нами аналитических формул для расчета производных интенсивности линий по параметрам может иметь заметное влияние на работу процедуры поиска параметров и на оценки доверительных интервалов параметров перед численным вариантом.

Авторы благодарят Л.И. Ройтштейна и Е.И. Харатьяна за ценные советы и поддержку в использовании системы Delphi.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Günter H. // NMR Spectroscopy. Chichester: J.Wiley & Sons, 1995.
2. Gutowsky H.S., McCall D.M., Slichter C.P. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 279.
3. Kubo R. // Nuovo Cimento, Suppl. 1957, V. 6, P. 1063.
4. Anderson P.W. // J. Phys. Soc. Japan. 1954. V. 9. P. 316.
5. Sack R.A. // Mol. Phys. 1958. V. 1. P. 163.
6. McConnell H.M. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 430.
7. Binsch G. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1304.
8. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. // ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990.
9. Szymanski S., Gryff-Keller A. // J. Magn. Reson. 1976. V. 22. P. 1.
10. Джонсон К. // Численные методы в химии. М.: Мир, 1983.
11. Dimitrov V.S. // Org. Magn. Reson. 1974. V. 6. P. 16.
12. Dimitrov V.S. // J. Magn. Reson. 1976. V. 22. P. 71.
13. Калиткин Н.Н. // Численные методы. М.: Наука, 1978.
14. Dynamic NMR Spectroscopy. / Ed. by L.M. Jackson, F.A. Cotton. N.Y.: Acad. Press, 1975.
15. Oki M. Applications of Dynamic NMR spectroscopy to organic chemistry. Deerfield Beach: VCH Publishers, 1985.
16. Мстиславский В.И. Разработка, реализация и применение методов математического анализа спектров ЯМР в структурных и физико-химических задачах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1985.
17. Laatikainen R. // J. Magn. Reson. 1985. V. 64. P. 375.
18. Mstislavsky V.I., Sergeyev N.M. // 14. Discussionstagung der Fachbereich "Magnetische Resonanzspectroscopie", Wittenhausen, BRD. September 1992. P. 37.
19. Whitesides G.M., Flemming J.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 2855.
20. Reeves L.W., Shaddick R.C., Shaw K.N. // Can. J. Chem. 1971. V. 49. P. 3683.
21. Schmid H.G., Friebolin H., Kabuß S., Mecke M. // Spectrochim. Acta. 1966. V. 22. P. 623.
22. Nifant'ev I.E., Borzov M.V., Ivchenko P.V. et al. // Organometallics. 1992. V. 11. P. 3462.
23. Ярных В.Л., Мстиславский В.И., Землянский Н.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 7. С. 1285.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.338.41+539.193

РАСШИФРОВКА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ
УФ-СПЕКТРОВ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛ БЕНЗОЙНОГО РЯДА

© 2003 г. Л. А. Королева, В. В. Иванникова, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,

Химический факультет

Поступила в редакцию 01.11.2002 г.

На примере молекул бензойного ряда детально описаны этапы расшифровки колебательной структуры УФ-спектров поглощения многоатомных молекул с крутильными волчками. Использован комплекс оригинальных программ, обеспечивающих реализацию следующих этапов: выделение крутильных переходов, выделение прогрессий фундаментальных частот, построение и обработка нескольких таблиц Деландра по крутильным переходам, оптимизация геометрии молекул, учет релаксации геометрической структуры для выявления зависимости приведенного момента инерции от угла ϕ . Вычислены параметры потенциальной функции внутреннего вращения для молекул бензальдегида, бензоилфторида и бензоилхлорида, которые находятся в хорошем согласии с результатами квантово-механических расчетов.

Среди экспериментальных методов изучения параметров внутреннего вращения все более актуальным становится метод анализа УФ-спектров. Для отработки методики расшифровки колебательной структуры УФ-спектров нами были выбраны соединения акрилового и бензойного рядов, как соединений с сопряженными двойными связями, которые имеют $\pi\pi^*$ -электронный переход с разрешенной колебательной структурой. Целенаправленно подбирались и синтезировались соединения с различными заместителями – акрилового ряда $R_2R_3C=CR_1-COR_4$ ($R_1 = R_2 = R_3 = H$, CH_3 ; $R_4 = H, F, Cl$) и бензойного ряда C_6H_5COR ($R = H, F, Cl$). Для акрилоилфторида [1, 2], акрилоилхлорида, метакрилоилфторида [3, 4], метакрилоилхлорида, бензальдегида [5, 6], бензоилфторида [7, 8], бензоилхлорида [9, 10] были получены УФ-спектры с богатой и хорошо разрешенной колебательной структурой. Детали эксперимента подробно описаны в работах [11, 12]. Анализ этих спектров был проведен с целью получения информации об уровнях крутильных колебаний двух изомерных форм молекул акрилового ряда и крутильных уровней молекул бензойного ряда. Найдены гармонические частоты (ω_e) и коэффициенты ангармоничности (x_{11}) изомеров молекул акрилового ряда, а также ω_e и x_{11} для бензойных соединений в электронных состояниях S_0 и S_1 . Полученные экспериментальные данные использовались для построения потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ) вида:

$$V(\phi) = \frac{1}{2} \sum_n V_n (1 - \cos n\phi). \quad (1)$$

Выражение для волновых чисел всех возможных колебательных переходов данного электронного состояния (т.е. системы полос) имеет вид [13]:

$$\nu = \nu_e + G'(v'_1, v'_2, v'_3, \dots) - G''(v''_1, v''_2, v''_3, \dots), \quad (2)$$

где $\nu_e = T'_e - T''_e$.

Подставляя значения $G(v_1, v_2, v_3, \dots)$, получим

$$\begin{aligned} \nu = \nu_e + \sum_i \omega_i' \left(v_i' + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}' \left(v_i' + \frac{1}{2} \right) \left(v_k' + \frac{1}{2} \right) - \\ - \sum_i \omega_i'' \left(v_i'' + \frac{1}{2} \right) - \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}'' \left(v_i'' + \frac{1}{2} \right) \left(v_k'' + \frac{1}{2} \right) \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Удобнее пользоваться энергиями уровней, отнесенных к энергии самого низкого колебательного уровня в каждом из S_0 и S_1 -состояний. В этом случае

$$\begin{aligned} \nu = \nu_{00} + \sum_i \omega_i^{0'} v_i' + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}^{0'} v_i' v_k' - \\ - \sum_i \omega_i^{0''} v_i'' + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}^{0''} v_i'' v_k'' - \dots, \end{aligned}$$

где $\omega_i^0 = \omega_i + x_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} x_{ik}$,

$$\begin{aligned} \nu_{00} = \nu_e + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i' + \frac{1}{4} \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}^{0'} - \\ - \frac{1}{2} \sum_i \omega_i'' - \frac{1}{4} \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}'' \end{aligned} \quad (4)$$

Как видно из формул (2)–(4), электронно-колебательный спектр представляет собой большой набор полос, соответствующих всевозможным переходам с изменением квантовых чисел v' основного и v' возбужденного электронных состояний. Важная отличительная особенность этих спектров заключается в том, что в них проявляются переходы крутильных колебаний с весьма высокими значениями квантовых чисел (до $v' = v'' \approx 10$). Для молекул акрилового ряда число полос УФ-спектра обычно составляет несколько сотен, каждая из них связана с определенным переходом *транс*- или *цис*-изомера. Такое большое количество полос УФ-спектра и особенно наличие переходов с высокими значениями квантовых чисел v дает ценную информацию о крутильных частотах. Множество переходов, связанных с крутильными колебаниями для соединений бензойного ряда показано на рисунке.

Большинство авторов используют разрешенную колебательную структуру УФ-спектров как уникальный метод, дающий информацию о значениях фундаментальных частот возбужденного состояния. Например, для молекулы бензоилфторида в работе [14], вышедшей одновременно с нашей работой [8], получены совпадающие с нашими значения частот 0–0-перехода, крутильных и ряда фундаментальных частот в обоих электронных состояниях. Однако авторы [14] не используют уникальные возможности этого метода – получение целой системы уровней крутильных колебаний ($0 - v$), позволяющей вычислить надежные значения гармонических частот ω_e и коэффициентов ангармоничности x_{11} бензоилфторида в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях. В [15] показаны основные преимущества УФ-спектроскопии перед методом ИК-фурье-спектроскопии [16] при получении аналогичной информации, необходимой для построения ПФВВ. Они, прежде всего, связаны с тем, что в фурье-спектрах полосы, относящиеся к переходам разных изомерных форм, могут перекрываться и их трудно разделить, в то время как в УФ-спектрах 0–0-переходы изомерных форм, а следовательно, и крутильные частоты как правило сильно разнесены. Потому отнесение в применяемом нами методе более надежно и исключает возможные ошибки фурье-спектроскопии при близких значениях крутильных частот *транс*- и *цис*-изомерных форм.

С другой стороны, большое количество полос в колебательной структуре УФ-спектров требует тщательного анализа и объективности в отнесении, что оказалось возможным только при использовании современной вычислительной техники и комплекса созданных нами программ. Ниже приведены характерные этапы нашей методики на примере анализа колебательной структуры УФ-спектров соединений бензойного ряда.

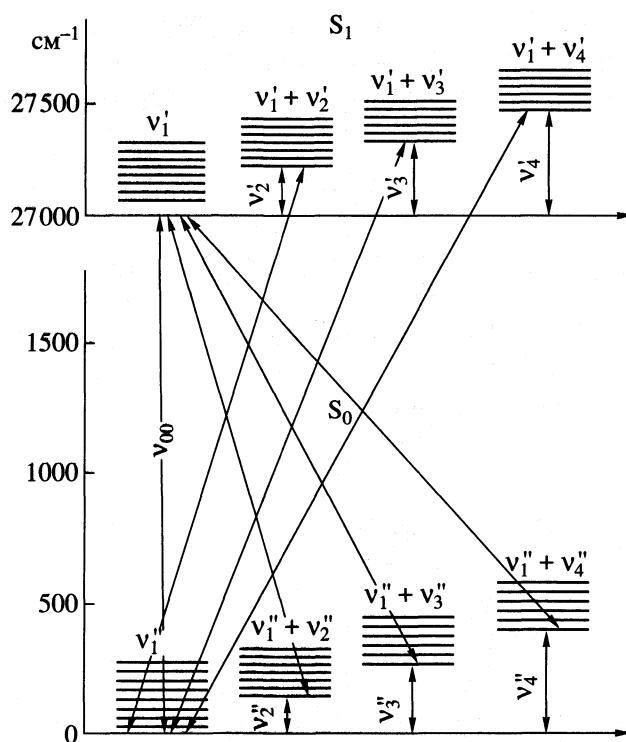


Схема типичных переходов между уровнями с участием крутильных колебаний v_1' и v_1'' в S_0 - и S_1 -электронных состояниях для молекул бензойного ряда.

Начальным этапом при расшифровке колебательной структуры УФ-спектра любой многоатомной молекулы с крутильными волчками является нахождение наиболее часто повторяющихся малых интервалов между полосами, которые обычно соответствуют уровням крутильных колебаний, а также фундаментальным колебаниям с низкими частотами в S_0 - и S_1 -состояниях. “Метод разностей”, применяющийся ранее для поиска наиболее часто повторяющихся интервалов между полосами был первым шагом в реализации идеи автоматизированной расшифровки УФ-спектров. Однако, как оказалось, он имеет серьезный недостаток, связанный с наличием определенного “фона”, обусловленного случайными интервалами, близкими к величинам крутильных частот.

Метод, использующий программу NONIUS [17], полностью устраняет указанную трудность, поскольку этим методом в спектре выявляется целая серия закономерных разностей, которые можно отнести к крутильным переходам в S_0 - и S_1 -состояниях. Например, с помощью данного метода было показано, что значение крутильной частоты молекулы бензоилхлорида, равное 44.6 cm^{-1} [16], ошибочно, поскольку соответствующего повторяющегося интервала в УФ-спектре не обнаружено. В то же время для полосы для этой молекулы с частотой 36.6 cm^{-1} найдена целая серия

Таблица 1. Таблица Деландра для крутильных частот бензоилхлорида от “местных начал” 32868 и 33327 см^{-1} , отнесенных соответственно к S_0^6 - и S_0^7 -переходам (см^{-1})

v'	$v'' = 0$	$v'' = 1$	$v'' = 2$	$v'' = 3$	$v'' = 4$
S_0^6 -переход					
0	32867.7	(32830.8) 32834.5	32794.9	(32758.1) 32761.8	—
1	(32922.4) 32926.1	32885.8	(32849.2) 32852.9	—	(32777.1) 32780.8
2	32976.4	(32940.2) 32943.9	—	—	—
S_0^7 -переход					
0	33327.1	(33290.5) 33294.9	—	—	—
1	(33382.8) 33387.2	33346.3	(33309.8) 33314.2	—	—
2	33438.0	—	—	—	—

Примечание. В скобках приведены значения частот, с учетом сдвига на контур.

разностей, которые укладываются в несколько таблиц Деландра [10].

Нами показано (табл. 1), что начала таблиц Деландра соответствуют одному из членов прогрессии по частоте возбужденного состояния, равной 460 см^{-1} , которая в таблице фундаментальных частот [10] стоит под номером 5. Обозначение S_0^6 соответствует частоте шестого обертона, равной 32867.7 см^{-1} . Следующий седьмой член этой прогрессии S_0^7 соответствует значению $460 \times 7 \text{ см}^{-1} \cong 33327.1 \text{ см}^{-1}$. Каждый член указанной прогрессии объединяет вокруг себя целую совокупность крутильных переходов, образующих отдельную таблицу Деландра с началом, соответствующим одному из членов прогрессии $460 \times n \text{ см}^{-1}$. Такие своеобразные сгущения полос названы нами “ку-

стами”. Программа NONIUS позволяет строить таблицы Деландра для каждого “куста” по крутильным колебаниям обоих электронных состояний (S_0 и S_1). В качестве начала каждой из таблиц Деландра могут оказаться 0–0-переход, фундаментальные или составные частоты основного или возбужденного состояния. В табл. 1 в качестве “местных” начал используются два члена прогрессии по фундаментальной частоте возбужденного состояния: $460 \times n$ ($n = 6, 7$). Для молекулы бензальдегида начало соответствует 0–0-переходу (табл. 2).

В таблицах Деландра, начала которых соответствуют фундаментальным частотам возбужденного электронного состояния, уровни крутильных колебаний в основном электронном состоянии не искажены взаимодействием (они “истинны”, табл. 3), а уровни крутильного колебания в возбужденном электронном состоянии искажены вследствие их взаимодействия с соответствующими фундаментальными частотами того же состояния. Это обстоятельство необходимо учитывать для нахождения истинных значений крутильных частот в S_0 - и S_1 -состояниях. Если крутильные частоты искажены взаимодействием, то из таблицы Деландра можно вычислить перекрестные коэффициенты ангармоничности, и определение 0– v -переходов проводить с их учетом (табл. 4).

Таким образом, истинные крутильные переходы в S_0 -состоянии получаются из таблиц Деландра с началами, соответствующими частотам возбужденного состояния, а “чистые” крутильные частоты в S_1 -состоянии – из таблиц Деландра с началами, соответствующими частотам основного состояния. Те и другие совпадают с крутильными переходами, соответствующими таблице Деландра для 0–0-перехода (табл. 2). Это важное обстоятельство иллюстрируется схемой соответствующих переходов, характерных для молекул бензойного ряда (см. рисунок).

Программа WOOMAS обеспечивает построение таблиц Деландра по выбранному “зародышу” – начальному фрагменту таблицы Деландра. Этот метод, по существу, позволяет проводить расширение найденного “зародыша” и сравнение волно-

Таблица 2. Таблица Деландра от 0–0-полосы бензальдегида (см^{-1})

v'	$v'' = 0$	$v'' = 1$	$v'' = 2$	$v'' = 3$	$v'' = 4$	$v'' = 5$	$v'' = 6$	$v'' = 7$
0	26912.8	26801.8						
1	27050.9	26940.4	26830.1					
2		27075.5	26965.9	26856.9				
3				26990.4	26883.6			
4								
5								
6						27162.6		26953.7

Таблица 3. Уровни крутильных колебаний и значения ω_e , x_{11} для молекул C_6H_5COR ($R = H, F, Cl$) в S_0 -состоянии, полученные из разных таблиц Деландра (cm^{-1})

0-v	R = H			R = F					R = Cl		
	0-0	$\nu' = 728$	Средние	0-0	$\nu' = 974$	$\nu' = 1325$	$\nu' = 1954$	Средние	5_0^6	5_0^7	Средние
0-1	111.0	110.8	110.9 ± 0.1	59.2	59.1	59.3	59.2	59.2 ± 0.1	36.6	36.6	36.6 ± 0.1
0-2	220.8	220.4	220.6 ± 0.2	118.2	117.9	118.3	118.1	118.1 ± 0.1	72.8	73.0	72.9 ± 0.1
0-3	329.3	329.0	329.2 ± 0.2	177.0	176.5	177.0	176.7	176.8 ± 0.2	109.6		109.6 ± 0.5
0-4	436.6	436.5	436.5 ± 0.1	235.4	234.9	235.5	234.9	235.2 ± 0.3	145.3		145.3 ± 0.6
0-5	542.6	542.8	542.7 ± 0.1	293.6	293.0	293.7	292.8	293.3 ± 0.4			
0-6	647.5		647.5 ± 0.3	351.6		351.7	350.3	351.2 ± 0.6			
0-7	751.1		751.1 ± 0.3				408.4	408.4 ± 0.5			
ω_e	112.2	111.3	111.7 ± 0.5	59.5	59.3	59.5	59.6	59.5 ± 0.1	36.8		36.8
$-x_{11}$	0.6	0.55	0.6 ± 0.05	0.13	0.12	0.13	0.17	0.14 ± 0.02	0.2		0.2

Таблица 4. Уровни крутильных колебаний и значения ω_e , x_{11} для молекул C_6H_5COR ($R = H, F, Cl$) в S_1 -состоянии, полученные из разных таблиц Деландра (cm^{-1})

0-v	R = H			R = F				R = Cl		
	0-0	$\nu' = 728$	Средние	0-0	$\nu'' = 617$	$\nu'' = 589$	Средние	5_0^6	5_0^7	Средние
0-1	138.2	137.3	137.8 ± 0.5	91.7	91.7	91.2	91.5 ± 0.3	48.2	48.2	48.2 ± 0.5
0-2	273.9	272.9	273.4 ± 0.5	182.4	182.7	181.6	182.2 ± 0.4	95.4	95.4	95.4 ± 0.5
0-3	406.9	406.9	406.9 ± 0.5	272.4	272.9	271.1	272.2 ± 0.6			
0-4	537.5	539.3	538.4 ± 0.9	361.4	362.3	359.8	361.2 ± 0.9			
0-5	665.4	670.0	667.7 ± 2.3	449.7	451.0	447.7	449.5 ± 1.2			
0-6	790.8		790.8 ± 2.5	537.0			537.0 ± 1.5			
0-7	913.7		913.7 ± 2.5							
ω_e	140.5	140.1	140.3 ± 0.6	92.5	92.5	92.1	92.4 ± 0.2	49.2	49.3	49.2 ± 0.1
$-x_{11}$	1.2 ± 0.5	0.8 ± 0.4	1.0 ± 0.4	0.43	0.38	0.42	0.41 ± 0.02	-0.5	0.6	0.5 ± 0.1

Примечание. Для $R = H$ уровни усреднены по двум ТД (от 0-0-перехода и $\nu' = 728 \text{ cm}^{-1}$). Для ТД от $\nu' = 728 \text{ cm}^{-1}$ крутильные уровни вычислены по экспериментальным данным по уравнению, приведенному в работе [6]. Значения переходов для $R = Cl$ вычислены по данным табл. 1 с применением формулы, приведенной в работе [10], где $x_{15} = 1.0 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$.

вых чисел рассчитанных переходов с экспериментальными волновыми числами полос УФ-спектра. Та же программа позволяет по данным всей таблицы Деландра вычислять гармонические частоты ω_e'' и ω_e' , и коэффициенты ангармоничности x_{11}'' и x_{11}' . Так были найдены экспериментальные уровни крутильных колебаний до весьма высоких значений квантового числа ν для многих молекул, например, хлористого бензоила, бенз-

альдегида, бензоилфторида в S_0 - (табл. 3) и S_1 - (табл. 4) электронных состояниях.

Для молекулы хлористого бензоила из экспериментального УФ-спектра могут быть непосредственно получены и рассчитаны усредненные значения уровней крутильного колебания только для основного электронного состояния, поскольку в силу специфики полученного спектра, все таблицы Деландра были построены от фундаментальных частот возбужденного состояния. Уровни в S_1 -со-

Таблица 5. Сравнение экспериментальных моментов инерции I_A , I_B , I_C (а.е. массы $\text{\AA}^2$) [20] с вычисленными для оптимизированной геометрии бензальдегида $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COR}$ ($R = \text{H, D}$)

I	S_0 (опыт)	S_0 (расчет)	Параметр [6]	S_0	S_1
$R = \text{H}$			C=O	1.218	1.238
I_A	96.551	96.556	C-H	1.108	1.108
I_B	323.08	322.965	C-C	1.489	1.468
I_C	419.504	419.521	$\angle\text{CCO}$	122.9	123.5
$\Delta = -0.127, F = 1.8627 \text{ см}^{-1}$			$\angle\text{CCH}$	117.5	119.0
$R = \text{D}$			C=O	1.218	
I_A	98.966	98.947	C-D	1.098	
I_B	328.030	328.052	C-C	1.489	
I_C	426.880	427.000	$\angle\text{CCO}$	122.9	
$\Delta = -0.116, F = 1.5795 \text{ см}^{-1}$			$\angle\text{CCH}$	116.5	

Примечание. Для экспериментальных данных переводной множитель 505376.25. Расчет проведен в предположении, что в бензольном кольце $r(\text{C-C}) = 1.397 \text{ \AA}$ и $r(\text{C-H}) = 1.084 \text{ \AA}$. Для S_0 (см^{-1}): $F_0 = 1.7717$, $F_2 = 0.0882$, $F_3 = 0.0027$; для S_1 (см^{-1}): $F_0 = 1.7565$, $F_2 = 0.0891$, $F_3 = 0.0028$. Длины связей – в $\text{\AA}$, углы – в град; Δ – дефект инерции.

Таблица 6. Сравнение экспериментальных и расчетных уровней крутильного колебания в основном S и возбужденном электронных состояниях для молекулы бензоилфторида (см^{-1})

$0-\nu$	$\omega_{\text{эксп}}(S_0)$	$\omega_{\text{расч}}(S_0)$	$\omega_{\text{эксп}}(S_1)$	$\omega_{\text{расч}}(S_1)$
0-1	59.20	59.18	91.5	91.52
0-2	118.1	118.12	182.2	182.22
0-3	176.80	176.79	272.2	272.10
0-4	235.2	235.19	361.2	361.16
0-5	293.3	293.29	449.5	449.46
0-6	351.2	351.07	537.0	537.20
0-7	408.4	408.52	–	–

Таблица 7. Параметры V_n (кДж/моль) потенциальных функций $V(\varphi)$ молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COR}$ ($R = \text{H, F, Cl}$)

V_n	H	F	Cl
V_2	24.2 ± 0.1	22.0 ± 0.1	11.7 ± 0.4
V_4	-1.0 ± 0.04	-1.0 ± 0.03	-0.4 ± 0.08

стоянии были рассчитаны с учетом перекрестной ангармоничности $x_{15} = 1.0 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$.

Как видно из табл. 3, уровни крутильных колебаний в S_0 -состоянии для молекулы бензоилфторида подтверждены из четырех таблиц Деландра с началами: 0-0, $\nu' = 947, 1325$ и 1954 см^{-1} ; для бензальдегида – из двух таблиц Деландра с началами: 0-0-переход и $\nu' = 728 \text{ см}^{-1}$; для хлористого бензоила из двух таблиц Деландра с началами: $\nu' = 460 \times 6 \text{ см}^{-1}$ и $\nu' = 460 \times 7 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, уровни крутильного колебания в S_0 - и S_1 -состояниях для молекул бензойного ряда находятся из нескольких таблиц Деландра, построенных для каждой молекулы (табл. 3, 4). Уровни крутильного колебания многократно повторяются и подтверждаются как в рамках одной таблицы Деландра, так и во всех таблицах Деландра, построенных для данной молекулы. Такого многократного подтверждения значений уровней крутильного колебания в S_0 - и S_1 -электронных состояниях не может быть получено ни в одном из других методов. Это обеспечивает исключительную надежность значений частот крутильных переходов. Ни в одном из других экспериментальных методов по изучению внутреннего вращения, такой уверенности в полученной информации нет. В этом состоит основное преимущество и оригинальность применяемого нами метода.

Для построения ПФВВ исследуемых молекул бензойного ряда была проведена оптимизация геометрии, вычислены вращательные постоянные и приведенные моменты инерции по программам CART [18] и OPTGEM [19]. В табл. 5 сравниваются экспериментальные моменты инерции с вычисленными для оптимизированной геометрии бензальдегида с применением указанных выше программ.

Для расчета параметров V_n потенциальной функции $V(\varphi)$ на первом этапе нами использовалась программа ANANMET [21]. Она позволяет по экспериментальным данным для отдельных конформеров (ω_i , x_i , F_i) вычислить коэффициенты V_n потенциальной функции $V(\varphi)$ без решения квантово-механической задачи.

Полученные этим методом значения параметров потенциальной функции $V(\varphi)$ применяются в качестве нулевого приближения в программе TORSIO [18]. Для учета эффекта релаксации геометрической структуры при внутреннем вращении нами применялась программа FURSER. Она позволяет вычислять члены разложения приведенного момента инерции в ряд по углу φ на основе либо экспериментальной геометрии, либо квантово-механических расчетов геометрических параметров молекулы при разных углах внутреннего вращения.

Программа TORSIO [18] оптимизирует потенциал по экспериментальным данным (уровни кру-

тильного колебания, разность энергии изомеров) методом решения квантово-механической задачи по Лаану (табл. 6) уже с учетом эффектов релаксации геометрической структуры.

Полученные при расшифровке колебательной структуры УФ-спектра параметры V_n потенциальной функции $V(\phi)$ с применением указанных выше программ для молекулы бензальдегида, бензоилфторида и бензоилхлорида приведены в табл. 7. Они находятся в хорошем согласии с квантово-механическими расчетами [15], но заметно отличаются от найденных по экспериментальным данным фурье-спектроскопии. Эти различия касаются как собственно экспериментальных уровней крутильных колебаний, так и полученных на их основе величин и знаков параметров V_n потенциала внутреннего вращения (см. [15]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Тюлин В.И., Пентин Ю.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1977. Т. 18. № 2. С. 170.
2. Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. С. 17.
3. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1979. Т. 20. № 1. С. 23.
4. Глебова Л.А., Абраменков А.В., Марголин Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. С. 1030.
5. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 1. С. 22.
6. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 2000. Т. 41. № 1. С. 16.
7. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Там же. 1980. Т. 21. № 2. С. 125.
8. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 1999. Т. 40. № 1. С. 9.
9. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Там же. 1983. Т. 24. № 3. С. 234.
10. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 1998. Т. 39. № 1. С. 20.
11. Марголин Л.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975.
12. Глебова Л.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975.
13. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. С. 143.
14. Balfour W. // J. Mol. Spectr. 1980. V. 84. P. 60.
15. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 313.
16. Durig J. R., Bist H. D., Furic K., Qiu J. // J. Mol. Struct. 1985. V. 129. P. 45.
17. Матвеев В.К., Тюлин В.И. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 363.
18. Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 1048.
19. Краснощеков С.В., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. В печати.
20. Kakar R.K., Rinehart E.A., Quade C.R., Kojima T. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 3803.
21. Тюлин В.И. // Тез. VIII Всесоюзн. симп. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Новосибирск, 1990. Т. II. С. 5.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ С ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ЦЕОЛИТА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2003 г. Я. В. Тихий, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет

Поступила в редакцию 05.12.2002 г.

С использованием теории функционала плотности исследовано взаимодействие молекул воды, аммиака, монооксида углерода и этилена с модельным фрагментом цеолита, содержащим льюисовский кислотный центр на атоме алюминия в трехкоординированном состоянии. Подтверждена применимость теории функционала плотности для моделирования свойств таких молекулярных систем. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными по адсорбции на льюисовских центрах цеолитов.

Традиционно считают, что каталитические свойства цеолитов обусловлены бренстедовскими кислотными центрами на мостиковых гидроксильных группах, поэтому именно их изучению посвящена большая часть работ. Льюисовским кислотным центрам (ЛКЦ) уделяют меньшее внимание. Их существование связывают с дефектами цеолитной решетки – трехкоординированными атомами алюминия и кремния [1–3], а также с нерешеточными состояниями алюминия [4] в октаэдрической конфигурации. Показано, что образование ЛКЦ в структуре цеолита влияет на его адсорбционные и каталитические свойства. Взаимодействие с ними таких веществ, как вода, метанол или сероводород приводит к образованию новых протонных центров [5].

Число квантово-химических исследований ЛКЦ в цеолитах невелико. Изучали их структуру и образование [1–4], а также взаимодействие небольших молекул с ЛКЦ: воды [6–9], аммиака и метанола [7], монооксида углерода [10].

Цель данной работы – моделирование взаимодействия простых молекул с ЛКЦ на трехкоординированном атоме алюминия. Образующиеся при этом адсорбционные комплексы имеют особое значение для изучения природы активных центров цеолитов методами ИК-спектроскопии [11].

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Начальные приближения для равновесных геометрических конфигураций исследуемых систем получали в рамках метода РМЗ (пакет МОРАС93 [12]), который удовлетворительно описывает межмолекулярные взаимодействия [13]. Основной расчет проводили на основе теории функционала плотности (ТФП) с помощью пакета программ

Jaguar (продукт компании Shrödinger, Inc) [14]. Благодаря учету корреляции электронов, ТФП позволяет описывать межмолекулярные взаимодействия [15] при гораздо меньшей затрате вычислительных ресурсов, чем требуется для расчетов по теории возмущений в приближении МП2. Использовали функционал BLYP, который способен воспроизводить ван-дер-ваальсовы взаимодействия [16]. Расчеты производили в базисе 6–31G**, так как включение поляризационных функций важно для описания структурных особенностей адсорбционных комплексов. Заряды на атомах рассчитывали по Малликену.

Для моделирования ЛКЦ на трехкоординированном атоме алюминия использовали предложенный ранее [8, 9] циклический кластер (обозначаемый далее “Z3”), который содержит два атома Si и один атом Al. Сочетание жесткости и небольшого размера кластера позволило провести оптимизацию геометрии исследуемых структур без наложения каких-либо ограничений на ее параметры. Таким образом удалось в некоторой степени учесть влияние адсорбции на структуру самого цеолита.

С целью проверки применимости выбранного метода ТФП к данным системам провели предварительный расчет молекулярных моделей, исследованных ранее в приближении Хартри–Фока (ХФ) и во втором порядке теории возмущений Меллера–Плессе (МП2): комплексов мономера и димера воды с цеолитным кластером Z3 [9]. Комплексы, содержащие одну молекулу воды, оказались аналогичны полученным ранее. ТФП воспроизводит все их характеристики: связи O–H, атомы H которых образуют водородные связи, удлиняются на 0.002–0.004 нм; соответствующие им частоты валентных колебаний претерпевают

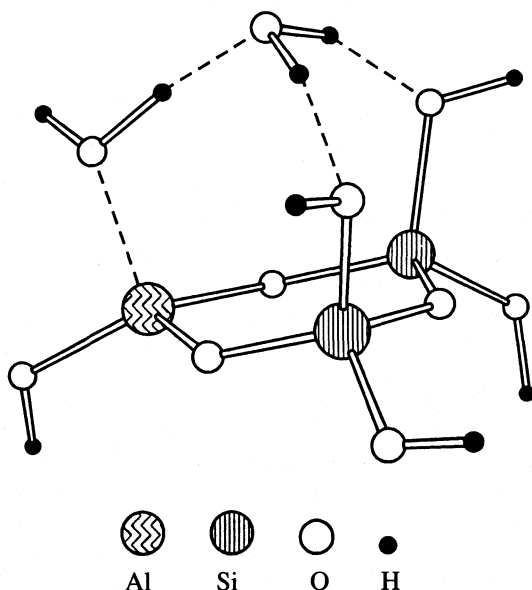
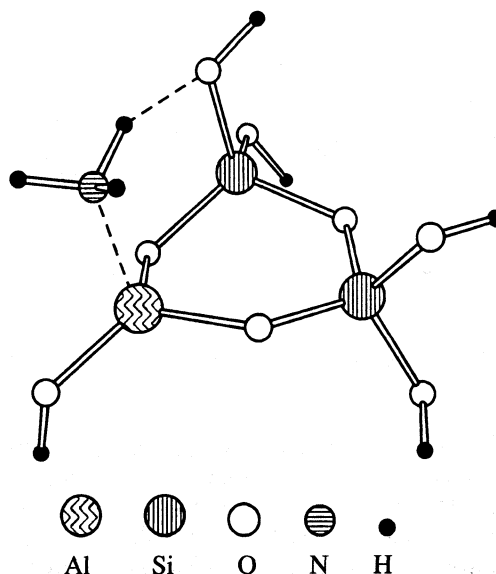


Рис. 1. Комплекс с двумя молекулами воды.

Рис. 2. Комплекс с молекулой аммиака ($Z3-NH_3$).

значительный красный сдвиг – на $350\text{--}720\text{ см}^{-1}$; заряды на атомах Н воды возрастают на $0.07\text{--}0.08$ а.е.

Оптимизация в рамках ТФП комплекса, содержащего две молекулы воды, привела к структуре, несколько отличной от полученной ранее (рис. 1). Сходство состоит в локализации одной молекулы воды на атоме алюминия и образовании димера воды. Отличием является то, что молекула воды – акцептор протона в димере – образует не одну, как найдено в [9], а две водородных связи с ОН-группами кластера. Дополнительным расчетом МП2 подтвердили возможность существования данной структуры наравне с полученной ранее. Несмотря на различие в структуре, все найденные ранее [9] особенности комплекса, сохраняются при расчете ТФП. Адиабатическая энергия присоединения второй молекулы воды оказывается значительно ниже, чем первой (на 40 кДж/моль). Водородная связь между молекулами воды, в сравнении со свободным димером, укорачивается (расстояние $O\cdots O$ меньше на 0.038 нм), а соответствующая связь $O-H$ в молекуле-доноре удлиняется на 0.009 нм , заряд на мостиковом протоне увеличивается на 0.12 а.е. Деформационные колебания молекул воды в некоторой степени теряют локальность и приобретают характер син- и анти-фазного изменения валентных углов. Таким образом, связанный димер воды приближается по своим свойствам к иону $H_5O_2^+$, как это уже было отмечено ранее [9].

Можно сделать вывод, что для данного класса систем выбранный метод ТФП (BLYP/6-31G**) дает результаты, которые как качественно, так и количественно близки к полученным в прибли-

жении МП2. Он также воспроизводит все найденные ранее тенденции в согласии с экспериментальными данными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аммиак. Исследовано связывание одной молекулы аммиака ЛКЦ на трехкоординированном атоме алюминия кластера Z3. В результате полной оптимизации различных начальных структур обнаружен один энергетический минимум, обозначаемый далее “ $Z3-NH_3$ ” (рис. 2, табл. 1). Молекула аммиака координирована через атом N атомом алюминия кластера и образует одну водородную связь $H\cdots O$ с гидроксильной группой кластера. В поле цеолитного кластера молекула аммиака претерпевает заметную деформацию. Связь $N-H$, атом Н которой образует водородную связь с кластером, удлиняется на 0.001 нм ; валентные углы увеличиваются на $3.5\text{--}4$ град.

Таблица 1. Свойства $Z3-NH_3$

Характеристики	NH_3 (газ)	$Z3-NH_3$
$E_{\text{дисс}}$, кДж/моль	–	161.1
$R(NH)$, нм	0.1028	0.1038, 0.1027, 0.1027
$\phi(NHN)$, град	104.7	108.6, 108.6, 108.1
$R(N\cdots Al)$, нм	–	0.2033
$R(H\cdots O_{\text{класт}})$, нм	–	0.2076
$q(N)$, а.е.	–0.6714	–0.6807
$q(H_{\text{амм}})$, а.е.	0.2238	0.3213, 0.3031, 0.2979
δ^S , см^{-1}	1093	1278

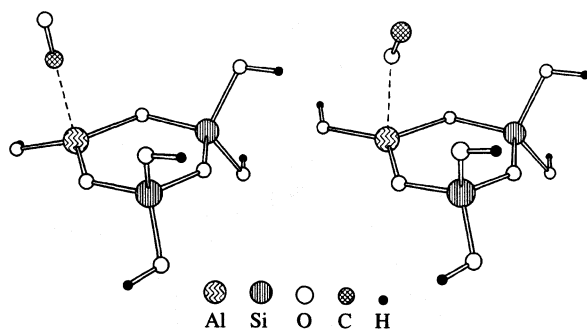


Рис. 3. Комплексы с молекулой CO (Z3-CO и Z3-OC).

Найденная структура устойчива к диссоциации на составляющие части: энергия диссоциации составляет 161 кДж/моль. Важно отметить, что эта величина оказывается гораздо ближе к экспериментальному значению теплоты адсорбции аммиака на ЛКЦ цеолита (~160–170 кДж/моль [11, 17]), чем результаты ранних полуэмпирических расчетов (320 кДж/моль [7]). Это приводит к необходимости пересмотреть высказанное в [11] утверждение, что трехкоординированный атом алюминия не является адекватной моделью ЛКЦ в цеолитах.

Взаимодействие аммиака с цеолитным кластером приводит к перераспределению электронной плотности. Суммарный заряд связанной молекулы аммиака равен +0.24 а.е. При этом заряд на атоме N уменьшается на 0.009 а.е., а заряды на атомах H возрастают на 0.074–0.097 а.е., что свидетельствует о поляризации связей N–H. Разность зарядов атомов наиболее полярной связи N–H достигает 1.002 а.е., что несколько превышает аналогичное значение в ионе аммония (0.946 а.е., согласно нашему расчету). Следовательно, в поле исследуемого ЛКЦ может облегчаться отрыв протона от хемосорбированной молекулы аммиака.

Колебательный анализ полученной структуры в гармоническом приближении показал, что в результате связывания аммиака трехкоординированным атомом алюминия происходит синий сдвиг полосы δ^s аммиака на 185 см^{-1} . Данный результат согласуется с экспериментальными данными о том, что ИК-спектр аммиака, адсорбированного

на ЛКЦ, имеет полосу в диапазоне волновых чисел от 1150 до 1300 см^{-1} [11], что соответствует синему сдвигу на ~180–330 см^{-1} .

Моноксид углерода. ИК-спектроскопия адсорбированного CO является одним из основных методов изучения ЛКЦ в гетерогенном катализе [11]. Поэтому расчет взаимодействия CO с моделью ЛКЦ представляет особый интерес.

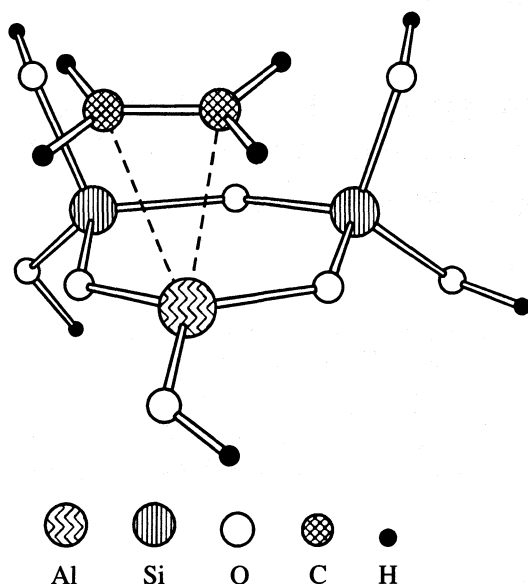
Известно, что оба атома молекулы CO способны вступать в донорно-акцепторные взаимодействия. Ввиду этого исследовали два вида начальных структур, в которых молекула CO была направлена к атому алюминия атомом C или O. Как и можно было ожидать, оптимизация дала два энергетических минимума (рис. 3, табл. 2). Минимума, соответствующего одновременному взаимодействию атомов C и O с атомом алюминия, обнаружено не было. При связывании атома C с атомом алюминия (структура “Z3-CO”) расстояние Al...C оказывается на 0.0274 нм меньше, чем расстояние Al...O при связывании атома O (структура “Z3-OC”). В обеих структурах длина связи C=O незначительно изменяется в сравнении со свободной молекулой CO, однако эти изменения носят противоположный характер: в Z3-CO связь C=O короче на 0.0008 нм, а в Z3-OC эта связь длиннее на 0.0004 нм. Оба комплекса обладают положительной энергией диссоциации на составляющие, однако комплекс Z3-CO устойчивее, чем Z3-OC, на 35 кДж/моль. Это указывает на более вероятное связывание CO через атом C.

Данное предположение находит подтверждение в сравнении расчетного и экспериментального колебательных спектров адсорбированного CO. Проведенный колебательный анализ предсказывает в комплексе Z3-CO синий сдвиг частоты валентного колебания CO на 54 см^{-1} , тогда как образование Z3-OC должно, согласно расчету, приводить к красному сдвигу частоты CO на 35 см^{-1} . Экспериментальным данным об адсорбции CO на ЛКЦ цеолитов соответствует только расчетный спектр структуры Z3-CO. Синий сдвиг на 54 см^{-1} отвечает полосам в ИК-спектре адсорбированного CO (2226–2230 или 2220–2222 см^{-1}) [11]; положение этих полос практически не зависит от типа цеолита. Таким образом, можно сделать вывод о предпочтительной адсорбции CO на ЛКЦ цеолитов через атом C.

Этилен. При оптимизации структуры, содержащей молекулу этилена и цеолитный кластер, было найдено, что этилен образует устойчивый комплекс с исследуемым ЛКЦ (обозначаемый далее “Z3-C₂H₄”, см. рис. 4, табл. 3). Его энергия диссоциации на фрагменты составляет 43.8 кДж/моль. В нем молекула этилена сохраняет практически плоскую конфигурацию: двугранные углы HCCN не превышают 3 град. Ее плоскость приближенно параллельна плоскости кольца кластера. Длина

Таблица 2. Свойства Z3-CO и Z3-OC

Характеристика	CO (газ)	Z3-CO	Z3-OC
$E_{\text{дисс}}$, кДж/моль	–	49.6	14.6
$R(\text{CO})$, нм	0.1151	0.1143	0.1154
$R(\text{Al} \dots \text{C/O})$, нм	–	0.2202	0.2476
$q(\text{C})$, а.е.	0.1514	0.3470	0.2333
$q(\text{O})$, а.е.	–0.1514	–0.1489	–0.1593
ν_{CO} , см^{-1}	2105	2159	2070

Рис. 4. Комплекс с молекулой этилена ($Z3-C_2H_4$).

связи $C=C$ при “адсорбции” на ЛКЦ изменяется незначительно. Атомы C практически равноудалены от атома алюминия, что может служить свидетельством образования π -комплекса. Подтверждением этому является близкая степень поляризации связей $C-H$ у обоих атомов C : разность зарядов возрастает на 0.125–0.150 а.е. и достигает значения ~ 0.4 а.е., что практически совпадает с поляризацией концевой связи $C-H$ в неклассическом ионе $C_2H_5^+$ (согласно проведенному нами расчету, заряд на атоме C в этом ионе составляет -0.142 а.е., а на концевом $H - +0.255$ а.е.); комплекс $Z3-C_2H_4$ оказывается сходен с этим ионом как по структуре, так и по распределению зарядов.

Таким образом, в работе подтверждена применимость метода ТФП к моделированию адсорбции простых молекул на ЛКЦ цеолитов. Этот метод дает возможность исследовать системы с большим

количеством атомов и эффективно использовать вычислительные ресурсы. Расчет адсорбции аммиака и CO на предложенном модельном кластере дал результаты, численно согласующиеся с такими экспериментальными параметрами, как теплота адсорбции и ИК-спектр адсорбата. Получено подтверждение гипотезы о том, что атом алюминия в трехкоординированном состоянии может быть одним из типов ЛКЦ в цеолитах. Показано, что взаимодействие воды, аммиака и этилена с исследуемым ЛКЦ приводит к усилению протонодонорных свойств данных молекул. Это объясняет экспериментально обнаруженную кислотность соответствующих адсорбционных комплексов без привлечения гипотезы о полной диссоциации молекулы адсорбата на ЛКЦ.

Мы благодарим доктора Стюарта и компанию Fujitsu Limited за любезно предоставленный пакет программ МОРАС93.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домбровский Д., Лыгин В.И., Хлопова З.Г. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 1807.
2. Сенченя И.Н., Чувылкин Н.Д., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 87.
3. Gonzales N.O., Bell A.T., Chakraborty A.K. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 10058.
4. Lamberov A.A., Kuznetsov An.M., Shapnik M.S. et al. // J. Mol. Catal. A. 2000. V. 158. P. 481.
5. Кубасов А.А., Топчиева К.В. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. “Прим. цеолитов в катализе”. М., 1981. С. 254.
6. Пельменичиков А.Г., Сенченя И.Н., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 233.
7. Сенченя И.Н., Михайкин И.Д., Жидомиров Г.М., Трохимец А.И. // Там же. 1983. Т. 24. С. 35.
8. Степанов Н.Ф., Новаковская Ю.В., Кубасов А.А., Домрачева Т.М. // Докл. АН. 1998. Т. 359. С. 507.
9. Домрачева Т.М., Новаковская Ю.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 1249.
10. Neyman K.M., Nasluzov V.A., Zhidomirov G.M. // Catal. Lett. 1996. V. 40. P. 183.
11. Паукитис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. С. 106.
12. Stewart J.J.P. МОРАС93.00. Tokyo: Fujitsu Limited, 1993.
13. Rzepa H.S., Yi M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1990. P. 943.
14. Jaguar 3.5. Schrödinger Inc. Portland. OR. 1998.
15. Gale J.D. // Topics in Catalysis. 1996. V. 3. P. 169.
16. Tuma C., Boese A.D., Handy N.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 3939.
17. Капустин Г.И., Кустов Л.М., Глonti Г.О. и др. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1129.

Таблица 3. Свойства $Z3-C_2H_4$

Характеристики	C_2H_4 (газ)	$Z3-C_2H_4$	
$E_{\text{дис}}$, кДж/моль	—	43.8	
$R(CC)$, нм	0.1340	0.1355	
ν_{CC} , cm^{-1}	1656	1618	
		C^1	C^2
Al...C		0.2637	0.2607
$q(C)$, а.е	-0.1700	-0.2262	-0.2399
$q(H)$, а.е	0.0850	0.1686, 0.1467	0.1651 0.1399

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.621.1:542.971.3

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕТАНОЛА НА ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ
ВОДОРОДА НА ПОРИСТОМ НИКЕЛЕ ИЗ ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕД

© 2003 г. М. В. Лукин, А. В. Барбов, М. В. Улитин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 21.10.2002 г.

Адсорбционно-калориметрическим методом определены теплоты адсорбции водорода на пористом никеле из водных растворов гидроксида натрия с добавкой метанола. Показано, что введение метанола в состав растворителя оказывает существенное влияние на количество водорода и характер изменения теплот адсорбции от степени заполнения, обусловленное количественным перераспределением между индивидуальными адсорбционными формами адсорбата в результате изменений структурных характеристик, основности растворителя и специфических взаимодействий молекул спирта и поверхности никелевого катализатора.

Природа и состав растворителя оказывают существенное влияние на термохимические характеристики процесса адсорбции водорода [1–3]. Растворитель вызывает изменение количественных соотношений величин адсорбции индивидуальных форм водорода, связанного поверхностью переходных металлов [2, 3]. Установлено [2, 4], что рост pH водных растворов инициирует гетеролитический распад молекулярных форм водорода и вызывает рост величин адсорбции прочносвязанных атомарных адсорбционных форм, а распределение индивидуальных форм водорода на никеле в водных растворах алифатических спиртов определяется главным образом структурными изменениями в объеме раствора и поверхностном слое [4, 5].

Цель настоящей работы – исследование влияния добавок метанола в водные растворы гидроксида натрия на термохимические характеристик процесса адсорбции водорода поверхностью пористого никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения величин и теплот адсорбции водорода на пористом никеле использовали метод адсорбционно-калориметрического титрования, в основу которого положено экспериментальное измерение теплот гидрогенизации органического реагента водородом из газовой фазы $\Delta_{\text{H}}H(R)$ и водородом, адсорбированным на поверхности катализатора $\Delta_{\text{на}}H(R)$ [6, 7]. Методики эксперимента и конструкции использованного в работе жидкостного калориметра подробно описаны в работе [7]. Максимальные величины адсорбции водорода в данном растворителе $a_{\text{H}_2}^{\text{m}}$, отвечающие начальным относительным парциальным давлениям водорода 0.15–0.22, находили из общих количеств

органического реагента, вступившего в химические реакции с адсорбированным водородом. Значения $a_{\text{H}_2}^{\text{m}}$, в дальнейшем использовали при расчете степеней заполнения поверхности пористого никеля θ_{H_2} . Все опыты проводили при 303 К.

В качестве органических соединений при проведении исследований в водно-органических средах использовали диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК), а в водных растворах гидроксида натрия – малеат натрия. Растворы органического соединения готовили таким образом, чтобы их основность не отличалась от основности исходного растворителя. Необходимые для расчета теплот адсорбции водорода теплоты разбавления растворов ДЭМК и малеата натрия определяли в отдельных сериях опытов.

Исследования проводили на пористом никеле – аналоге скелетного никелевого катализатора по адсорбционным и каталитическим свойствам [7, 8]. Пористый никель получали циклической обработкой скелетного никелевого катализатора пероксидом водорода с целью удаления реакционноспособного остаточного алюминия [8]. Скелетный никель готовили по известной методике [8]. Активный пористый никель имел удельную поверхность по БЭТ $89 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г Ni}$ и пористость $0.5 \pm 0.05 \text{ см}^3/\text{см}^3$ [8, 9]. Использовали фракции катализатора со средним радиусом частиц 4.8 мкм. В качестве растворителей применяли водные растворы метанола с мольной долей органического компонента $x_2 = 0.27$ с добавкой гидроксида натрия, концентрация которой варьировалась от 0.01 до 1.0 М.

Результаты экспериментов представлены в таблице и на рис. 1.

В табл. 1 представлены количества водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля из водных растворов гидроксида натрия и

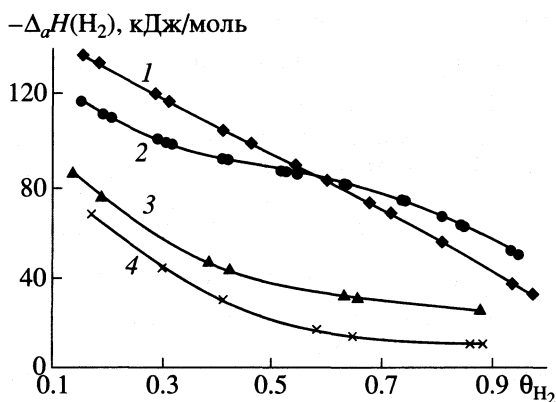


Рис. 1. Зависимости теплот адсорбции водорода $\Delta_a H(H_2)$ от степени заполнения поверхности θ_{H_2} пористого никеля из многокомпонентных растворов метанол-вода-гидроксид натрия с мольной долей метанола $x_2 = 0.27$ и различной начальной концентрацией NaOH: 1 – 0, 2 – 0.01, 3 – 0.1, 4 – 1.0 моль/л.

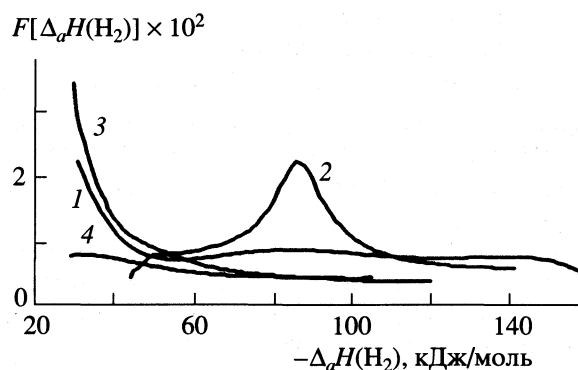


Рис. 2. Функции распределения водорода, адсорбированного на поверхности пористого никеля, $F[\Delta_a H(H_2)]$ по теплотам адсорбции водорода $\Delta_a H(H_2)$ и многокомпонентных растворов метанол-вода-гидроксид натрия, $x_2 = 0.27$; 1–4 – см. рис. 1.

тех же растворителей с добавкой метанола, а также теплоты жидкофазной гидрогенизации диэтилового эфира малеиновой кислоты водородом из газовой фазы $\Delta_h H(R)$. Кроме того, приведены соотношения числа поверхностных атомов никеля $Ni(s)$ к числу атомов адсорбированного водорода $H(ads)$.

В расчетах значений $Ni(s) : H(ads)$ принято, что 1 м^2 поверхности пористого никеля содержал 1.5×10^{19} атомов никеля, и все атомы низкоиндексных граней поверхности катализатора равнодоступны для адсорбции водорода [3]. Величины $a_{H_2}^m$, полученные как в специальных опытах гидрогенизации [8], так и в ходе калориметрического эксперимента не различались между собой и были близки к наиболее надежным результатам определения “содержания водорода” в скелетных никелевых катализаторах [10].

На основании экспериментально измеренных значений тепловых эффектов $\Delta_h H(R)$ и $\Delta_{ha} H(R)$ были рассчитаны теплоты адсорбции водорода $\Delta_a H(H_2)$ на пористом никеле из водных растворов гидроксида натрия с добавкой метанола при начальных концентрациях NaOH от 0.01 до 1.0 М. Предварительные опыты по исследованию влияния побочной реакции щелочной диссоциации гидрируемого соединения в водно-метанольных растворах гидроксида натрия на результаты эксперимента показали, что данная реакция не вносила существенного вклада в определение теплоты адсорбции водорода. Это, очевидно, связано с постоянством количества ДЭМК в отдельных опытах и малыми значениями теплот реакции гидролиза.

На рис. 1 представлены результаты исследования влияния концентрации гидроксида натрия на зависимости теплот адсорбции водорода $\Delta_a H(H_2)$

Количество водорода, адсорбированного на пористом никеле $a_{H_2}^m$ в водных растворах гидроксида натрия (I) и с добавкой 0.27 мол. доли метанола (II) и теплоты жидкофазной гидрогенизации ДЭМК водородом из газовой фазы в указанных растворителях

[NaOH] ₀ , М	$a_{H_2}^m \times 10^4$, моль/г Ni		Соотношения $Ni(s) : H(ads)$		$\Delta_h H(R)$, кДж/моль	
	I	II	I	II	I	II
0	8.5 ± 0.3	10.8 ± 0.3	1 : 1.02	1 : 1.30	144 ± 1	158 ± 3
0.01	7.7 ± 0.2	11.7 ± 0.3	1 : 0.93	1 : 1.40	143 ± 1	161 ± 3
0.10	7.3 ± 0.2	6.9 ± 0.2	1 : 0.88	1 : 0.83	141 ± 1	158 ± 3
1.0	7.0 ± 0.2	6.5 ± 0.2	1 : 0.84	1 : 1.78	142 ± 1	147 ± 3

поверхностью пористого никеля из водных растворов с добавкой метанола от степени заполнения поверхности θ_{H_2} , а на рис. 2 – функции распределения количества адсорбированного водорода $F[\Delta_a H(\text{H}_2)]$ по теплотам адсорбции $\Delta_a H(\text{H}_2)$, рассчитанные численным дифференцированием сплайн-интерполированных зависимостей рис. 1.

Из данных [6, 11] следует, что при адсорбции из водных растворов гидроксида натрия теплоты адсорбции водорода на пористом никеле уменьшались с ростом степени заполнения, причем интервал изменения теплот адсорбции от -140 до $-(35-40)$ кДж/моль не зависел от рН раствора. Введение в состав растворителя метанола изменяло характер зависимости теплот адсорбции от степени заполнения. Так, в водном растворе метанола начальные теплоты адсорбции с ростом концентрации гидроксида натрия снижались от -140 до -60 кДж/моль, а при $\theta_{\text{H}_2} \rightarrow 1$ – составляли от -10 до -60 кДж/моль. Вид зависимости теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности определялся концентрацией гидроксида натрия в растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно [7, 12, 13], начальные парциальные давления водорода в условиях калориметрического эксперимента в растворителях одинаковой природы остаются практически постоянными. Поэтому величины $a_{\text{H}_2}^m$ отвечают значениям равновесной адсорбции в условиях, близких к изобарным.

Из [6, 11] и данных таблицы следует, что рост рН водных растворов вызывает снижение величин изобарной адсорбции водорода. Соотношения $\text{Ni(s)} : \text{H(ads)}$ в водных растворах гидроксида натрия не превышают $1 : 1$, что свидетельствует о наличии на поверхности как молекулярно-, так и атомарно-адсорбированного водорода. При комнатных температурах на никеле адсорбированы слабосвязанная молекулярная α -форма водорода с теплотой адсорбции $-(20-40)$ кДж/моль и две атомарных γ - и β -формы с теплотами $-(80-100)$ кДж/моль и $-(140-150)$ кДж/моль [14]. Гидроксил-ионы растворителя инициируют поверхностные реакции гетеролитического распада молекулярного водорода [2, 4], в результате чего на поверхности катализатора возрастают величины адсорбции прочносвязанных атомарных форм, и снижается величина изобарной адсорбции водорода в начале опыта [6, 11].

Введение в состав растворителя метанола существенно изменяет характер зависимости значений $a_{\text{H}_2}^m$ от концентрации гидроксида натрия. При низких концентрациях гидроксида натрия добавка метанола повышает величины изобарной адсорбции водорода. Так, при переходе от воды к 0.01 M

раствору гидроксида натрия в бинарной смеси воды с метанолом значения $a_{\text{H}_2}^m$ возрастали с $(10.8 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ до $(11.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ моль $\text{H}_2/\text{г Ni}$. Однако дальнейший рост концентрации гидроксида натрия в бинарном растворителе приводит к снижению величин изобарной адсорбции водорода, так же как и в растворах гидроксид натрия–вода [6].

Такая зависимость значений $a_{\text{H}_2}^m$ от концентрации гидроксида натрия в водных растворах с добавкой метанола, на наш взгляд, обусловлена изменением сольватационных свойств бинарного растворителя, с одной стороны, и участием гидроксил-ионов в поверхностных реакциях гетеролитического распада, с другой. Известно [15, 16], что величины изобарной адсорбции водорода на пористом никеле возрастают при переходе от воды к неводным и смешанным растворителям. Данный эффект преобладает при низких концентрациях гидроксида натрия в водно-органических средах и вызывает рост значений $a_{\text{H}_2}^m$. Однако дальнейшее увеличение концентрации гидроксил-ионов вызывает снижение величин адсорбции в результате инициирования реакции гетеролитического распада молекулярных форм адсорбированного водорода.

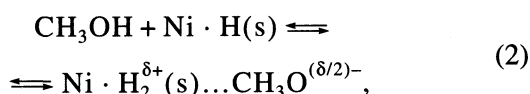
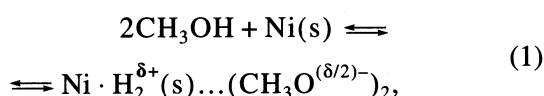
Таким образом, нельзя проводить полную аналогию между влиянием концентрации гидроксида натрия на закономерности адсорбции водорода пористым никелем из водных и водно-спиртовых растворов. Поэтому при обсуждении причин влияния растворителя на теплоты адсорбции следует учитывать изменение свойств активных центров поверхности под влиянием сольватационных взаимодействий с органическими компонентами среды.

Анализ данных по теплотам адсорбции водорода на пористом никеле и их зависимости от степени заполнения поверхности, приведенных на рис. 1 и 2, свидетельствует о том, что с ростом концентрации гидроксида натрия в водном растворе метанола от 0 до 0.01 M на поверхности металла возрастает доля адсорбированного водорода с теплотами $-(80-100)$ кДж/моль. Дальнейшее увеличение содержания щелочи вызывает повышение количества слабосвязанного водорода с теплотами $-(30-40)$ кДж/моль и снижение доли прочносвязанного водорода. В целом, результаты проведенного эксперимента подтверждают вывод [6, 11] о том, что влияние концентрации гидроксида натрия обусловлено количественным перераспределением между индивидуальными формами водорода адсорбированного на поверхности пористого никеля.

Сопоставляя полученные данные с результатами [6, 11], можно утверждать, что характер изменения теплот адсорбции водорода на пористом никеле в водных растворах метанола с ростом

концентрации гидроксида натрия аналогичен зависимостям теплот адсорбции от pH в кислых растворах. Очевидно, это может быть вызвано именно влиянием органического компонента растворителя на закономерности адсорбции.

Введение гидроксидов щелочных металлов в водные растворы алифатических спиртов вызывает разрушение смешанных водно-спиртовых структур и повышает кислотные свойства органических компонентов среды [17, 18], что, несомненно, будет оказывать влияние на механизм хемосорбционных взаимодействий метанола с активными центрами поверхности никеля. По данным [3, 19], хемосорбция алифатических спиртов на металлах сопровождается деструктивным распадом молекул адсорбата на фрагменты, содержащие те или иные функциональные группы. В частности низшие спирты способны диссоциировать на протон и кислотный остаток в виде алколят-иона. Метанол, по всей видимости, наиболее активен в реакциях взаимодействия с ионами гидроксила, и образование метилатов зафиксировано при хемосорбции метанола на оксидах металлов из щелочных сред [19]. Так как в поверхностном слое пористого никеля имеются нестехиометрические оксиды алюминия [8, 9], то подобный процесс может протекать при хемосорбции метанола на поверхности скелетных никелевых катализаторов. Реакцию взаимодействия метанола с активными центрами поверхности Ni(s) при хемосорбции можно записать в виде стехиометрических уравнений:



где $\text{Ni} \cdot \text{H(s)}$ и $\text{Ni} \cdot \text{H}_2^{\delta+}(\text{s})$ – поверхностные комплексы атомарного и молекулярного водорода, адсорбированного на активных центрах поверхности пористого никеля.

Очевидно, в растворах метанола равновесие реакций в поверхностном слое пористого никеля будет смещаться в сторону образования молекулярных комплексов, что будет выражаться в увеличении значений изобарных величин адсорбции и доли слабосвязанных индивидуальных форм водорода. Наличие в растворе гидроксил-ионов в результате ионизации метанола по реакции



будет повышать поверхностную концентрацию алколят-ионов и вследствие этого способствовать стабилизации молекулярных форм водорода в поверхностном слое. Однако дальнейшее увели-

чение концентрации гидроксида натрия в растворителе будет вызывать снижение величин адсорбции водорода в результате смещения равновесия поверхностных реакций (1) и (2).

В целом предлагаемое объяснение влияния добавок метанола на величины и теплоты адсорбции водорода поверхностью пористого никеля не противоречит сделанному ранее предположению о количественном перераспределении индивидуальных форм адсорбированного водорода, но учитывает возможное влияние метанола на закономерности гетеролитического распада молекулярных форм и характеристики равновесия в поверхностном слое металла.

Таким образом, метанол как компонент растворителя оказывает влияние на термодимические закономерности процесса адсорбции водорода поверхностью пористого никеля из водных растворов гидроксида натрия через изменение количественных соотношений величин адсорбции индивидуальных форм адсорбата. Поэтому многокомпонентный растворитель метанол–вода–гидроксид натрия можно рассматривать как среду, физико-химические свойства которой определяют закономерности процесса адсорбции водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979. 436 с.
2. Сокольский Д.В., Сокольская А.М. Металлы – катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука, 1970. С. 45–57, 143–175.
3. Закумбаева Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1978. 302 с.
4. Улитин М.В., Гостикин В.П., Гуськов И.П. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2700.
5. Лукин М.В., Барбов А.В., Улитин М.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 9. С. 1674.
6. Улитин М.В., Гостикин В.П. // Там же. 1985. Т. 59. № 9. С. 2266.
7. Барбов А.В., Панкратьев Ю.Д., Улитин М.В., Логинов С.А. // Там же. 1997. Т. 71. № 2. С. 329.
8. Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.
9. Барбов А.В., Набилков В.Е., Улитин М.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 436.
10. Тупицин И.Ф., Твердовский И.П. // Там же. 1958. Т. 32. № 3. С. 598.
11. Улитин М.В. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1985. С. 106–109.
12. Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д. и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 915.

13. Улитин М.В., Логинов С.А., Дмитриев А.А., Гулин М.В. // Межвузовский сб. "Высокодисперсные материалы на основе платиновых металлов и их соединений в катализе и современной технике". Иваново, 1991. С. 28–31.
14. Сокольский Д.В., Танеева Г.В. // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата, 1971. С. 172–180.
15. Барбов А.В., Улитин М.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2237.
16. Барбов А.В., Улитин М.В. // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 2041.
17. Голодец Г.И. // Механизм катализа. I. Природа каталитического действия. Новосибирск, 1984. С. 142–159.
18. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
19. Бланицар М., Ванхов Д., Пти Ф. и др. // Механизм катализа. I. Природа каталитического действия. Новосибирск, 1984. С. 175–182.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРОВ, АДсорБИРОВАННЫХ В МИКРОПОРАХ

© 2003 г. А. М. Толмачев, М. И. Годовикова

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

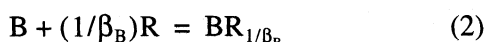
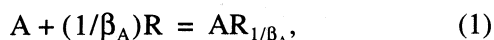
Поступила в редакцию 22.11.2002 г.

В рамках развитой ранее стехиометрической теории адсорбции получены уравнения для расчета по экспериментальным данным коэффициентов активности компонентов бинарных и тройных растворов, адсорбированных в микропорах.

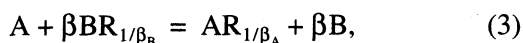
Математический аппарат стехиометрической теории адсорбции (СТА), предложенной ранее одним из авторов [1–3], был развит с использованием шкалы молярных концентраций компонентов адсорбированных растворов. Однако практически все термодинамические и молекулярные модели объемных растворов развиты с использованием шкалы мольных долей. Поэтому для сравнения свойств объемных и адсорбированных растворов и распространения на последние моделей, успешно используемых при описании свойств объемных растворов неэлектролитов, необходимо перейти к использованию этой концентрационной шкалы в рамках СТА.

В настоящей работе получены соотношения для расчетов коэффициентов активности компонентов адсорбированных растворов при адсорбции индивидуальных паров, т.е. для двухкомпонентных адсорбированных растворов (адсорбционные комплексы – свободные адсорбционные центры), и для адсорбции бинарных паровых или жидких смесей, т.е. для соответствующих трехкомпонентных растворов.

В рамках СТА адсорбционный процесс рассматривается как набор квазихимических реакций образования адсорбционных комплексов адсорбатов А, В с адсорбционными центрами адсорбента R:



и соответствующих реакций их взаимного вытеснения при адсорбции бинарных смесей:



где β_i – стехиометрические коэффициенты, равные отношению мольных объемов адсорбатов и адсорбционных центров ($\bar{v}_i$), $\beta = \beta_B/\beta_A$.

При этом коэффициент взаимного вытеснения β однозначно определяется как отношение

предельных величин адсорбции индивидуальных компонентов $\bar{c}_i^*$, т.е. $\beta = \bar{c}_B^*/\bar{c}_A^*$, а значения β_i выбираются произвольно: в рамках строгой теории [1, 2] принимается, что β_i для некоторого адсорбата (обычно бензола) равно единице, а для остальных адсорбатов рассчитывается по значениям β .

При практических расчетах возникает неопределенность, связанная с тем, что в рамках строгой теории значения $\bar{c}_i^*$ могут быть экспериментально получены лишь при давлениях паров соответствующих компонентов, стремящихся к бесконечности, а реально определяются (по теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [4]) значения $\bar{c}_i^0 = k\bar{c}_i^*$, соответствующие адсорбции при давлении насыщенного пара компонента ($p_{i,s}$). Оценки, полученные при расчетах фазовых диаграмм, показали, что для любых адсорбатов и температур можно приближенно принять постоянное $k = 0.999$ (можно показать, что варьирование k в интервале $0.995 < k < 0.999$ практически не влияет на результаты расчетов).

Поскольку значения $\bar{c}_i^0$ и $\bar{c}_i^*$ мало отличаются, при выборе стандартных состояний компонентов адсорбированного раствора и отсчетных состояний для соответствующих коэффициентов активности используются значения $\bar{c}_i^0$ [1, 2] и, соответственно, $\bar{x}_i \equiv 1$.

С учетом изложенного выше уравнения для термодинамических констант равновесия адсорбции (см. уравнения (1), (2)) компонентов бинарной смеси ($\bar{K}_{i(j)}$) и соответствующих коэффициентов равновесия ($K_{i(j)}$) с использованием шкалы мольных долей могут быть представлены в виде:

$$\bar{K}_{i(j)} = \frac{\bar{x}_i \bar{\gamma}_i}{z_i \bar{\gamma}_i (\bar{x}_R \bar{\gamma}_R)^{1/\beta_i}} = K_{i(j)} \frac{\bar{\gamma}_i}{(\bar{\gamma}_R)^{1/\beta_i}}, \quad (4)$$

где $z_i = p_i/p_{i,s}$ – относительные давления паров компонентов при адсорбции смесей паров и $z_i = x_i$ – мольные доли компонентов в объемном жидком растворе,

$$\bar{x}_i = \frac{\bar{c}_i}{\bar{c}_A + \bar{c}_B + \bar{c}_R}, \quad \bar{c}_R = \frac{\bar{c}_A^0}{k\beta_A} - \frac{\bar{c}_A}{\beta_A} - \frac{\bar{c}_B}{\beta_B}, \quad (5)$$

$\gamma_i, \bar{\gamma}_i, \bar{\gamma}_R$ – соответствующие коэффициенты активности, отнесенные к шкале мольных долей, $\bar{c}_i, \bar{c}_R$ – концентрации компонентов адсорбированного раствора (моль/кг).

Для расчета коэффициентов активности компонентов адсорбированного раствора по экспериментальным значениям $K_{i(j)}$ при адсорбции бинарных смесей два уравнения (4) для компонентов А и В после их логарифмирования и дифференцирования по составу раствора решаются совместно с уравнением Гиббса–Дюгема, которое при постоянных p, T может быть представлено в виде [1, 2]:

$$\begin{aligned} \bar{x}_A d \ln \bar{\mu}_A^* + \bar{x}_B d \ln \bar{\mu}_B^* + \bar{x}_R d \ln \bar{\mu}_R^* + W d \sigma = \\ = \bar{x}_A d \ln \bar{\mu}_A + \bar{x}_B d \ln \bar{\mu}_B + \bar{x}_R d \ln \bar{\mu}_R = \\ = \bar{x}_A d \ln \bar{\gamma}_A + \bar{x}_B d \ln \bar{\gamma}_B + \bar{x}_R d \ln \bar{\gamma}_R = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

поскольку полные ($\bar{\mu}_i^*$) и внутренние ($\bar{\mu}_i$) (по терминологии Гиббса) химические потенциалы компонентов адсорбционного раствора связаны соотношением, учитывающим наличие внутреннего давления (σ) в порах адсорбента:

$$\bar{\mu}_i^* = \bar{\mu}_i - \bar{v}_i \sigma,$$

а $\sum_i \bar{v}_i = W$ (W – объем адсорбированного в микропорах раствора).

Полученные после несложных преобразований дифференциальные уравнения для соответствующих коэффициентов активности:

$$\begin{aligned} d \ln \bar{\gamma}_A = - \frac{1 - \bar{x}_A - \bar{x}_R(1 - \beta_B)}{1 - \bar{x}_R(1 - \beta_B) - \bar{x}_A(1 - \beta)} d \ln K_{A(B)} + \\ + \frac{\beta(1 - \bar{x}_A - \bar{x}_R)}{1 - \bar{x}_R(1 - \beta_B) - \bar{x}_A(1 - \beta)} d \ln K_{B(A)}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} d \ln \bar{\gamma}_B = \frac{\bar{x}_A}{1 - \bar{x}_R(1 - \beta_B) - \bar{x}_A(1 - \beta)} d \ln K_{A(B)} - \\ - \frac{\beta \bar{x}_A + \beta_B \bar{x}_R}{1 - \bar{x}_R(1 - \beta_B) - \bar{x}_A(1 - \beta)} d \ln K_{B(A)}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} d \ln \bar{\gamma}_R = \frac{\beta_B \bar{x}_A}{1 - \bar{x}_R(1 - \beta_B) - \bar{x}_A(1 - \beta)} d \ln K_{A(B)} + \\ + \frac{\beta(1 - \bar{x}_A - \bar{x}_R)}{1 - \bar{x}_R(1 - \beta_B) - \bar{x}_A(1 - \beta)} d \ln K_{B(A)} \end{aligned} \quad (9)$$

удобно интегрировать вдоль сечений, соответствующих произвольным, но постоянным значениям $\bar{x}_R$. Однако при адсорбции из паровой фазы равновесные соотношения получаются обычно при несколько изменяющихся значениях суммарной адсорбции компонентов А и В и $\bar{c}_R, \bar{x}_R$. Они легко пересчитываются к средним постоянным значениям $\bar{c}_R$ с использованием “свойства подобия”, обоснованного в [5]. При этом значения $\bar{x}_R$ изменяются с изменением состава адсорбированного раствора, поскольку (см. соотношения (5)) при постоянном значении $\bar{c}_R$ суммарные концентрации компонентов А и В в ограниченном объеме адсорбированного раствора изменяются вследствие различий их мольных объемов. По той же причине при адсорбции жидких смесей $\bar{x}_R$ – переменная величина (в отличие от $\bar{c}_R$). В этой связи уравнения (7)–(9) можно преобразовать к более удобному для практического использования виду, используя (5) и очевидные балансовые соотношения:

$$\bar{z}_i = \frac{\bar{c}_i}{\bar{c}_i^0}, \quad \theta_{AB} = \frac{\beta \bar{c}_A}{\beta \bar{c}_A + \bar{c}_B}, \quad (10)$$

$$\bar{N}_A = \frac{\beta \bar{c}_A}{\beta \bar{c}_A + \bar{c}_B} = \frac{\bar{z}_A}{\theta_{AB}}, \quad \left[\ln K_{AB} = \frac{\ln K_{A(B)}}{\beta \ln K_{B(A)}} \right]_{\theta_{AB} = \text{const}},$$

где K_{AB} – коэффициент равновесия процесса (3), θ_{AB} – степень заполнения объема микропор суммарной адсорбатами (А, В), $\bar{N}_A$ – доля суммарно занятого объема микропор, соответствующая компоненту А.

После соответствующих преобразований и замены переменных при интегрировании получим зависимости коэффициентов активности (в шкале мольных долей) от $\bar{N}_A$ для любых постоянных значений θ_{AB} :

$$\begin{aligned} \ln \bar{\gamma}_A(\bar{N}_A) = \ln \bar{\gamma}_A(\bar{N}_A = 1) - \\ - k \theta_{AB} (1 - \bar{N}_A) \ln K_{AB}(\bar{N}_A) + \\ + (1 - k \theta_{AB}) [\ln K_{A(B)}(\bar{N}_A) - \ln K_{A(B)}(\bar{N}_A = 1)] - \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} - k \theta_{AB} \int_{\bar{N}_A = 1}^{\bar{N}_A} \ln K_{AB}(\bar{N}_A) d \bar{N}_A, \\ \ln \bar{\gamma}_B(\bar{N}_A) = \ln \bar{\gamma}_B(\bar{N}_A = 0) + \frac{k \theta_{AB}}{\beta} \bar{N}_A \ln K_{AB}(\bar{N}_A) - \\ - (1 - k \theta_{AB}) [\ln K_{B(A)}(\bar{N}_A) - \ln K_{B(A)}(\bar{N}_A = 0)] - \end{aligned} \quad (12)$$

$$-\frac{k\theta_{AB}}{\beta} \int_{\bar{N}_A=0}^{\bar{N}_A} \ln K_{AB}(\bar{N}_A) d\bar{N}_A,$$

$$\ln \bar{\gamma}_R(\bar{N}_A) = \ln \bar{\gamma}_R(\bar{N}_A = 0) + k\theta_{AB}\beta_A \bar{N}_A \ln K_{AB}(\bar{N}_A) +$$

$$+ k\beta_B \theta_{AB} [\ln K_{B(A)}(\bar{N}_A) - \ln K_{B(A)}(\bar{N}_A = 0)] - \quad (13)$$

$$-k\theta_{AB}\beta_A \int_{\bar{N}_A=0}^{\bar{N}_A} \ln K_{AB}(\bar{N}_A) d\bar{N}_A.$$

Очевидно, что полученные зависимости легко пересчитать в соответствующие зависимости от $\bar{x}_A$ (при постоянных θ_{AB} , $\bar{c}_R$, но не $\bar{x}_R$), поскольку значения $\bar{x}_A$ и $\bar{N}_A$ связаны соотношениями (5) и (10).

При адсорбции из паровой фазы значения первых членов правых частей уравнений (7)–(9) и (11)–(13) находятся из данных по адсорбции индивидуальных адсорбтивов для соответствующих значений $\theta_{AB} = \bar{z}_i$, а при адсорбции из растворов ($\theta_{AB} = 1$) в (7), (8) и (11), (12) они равны нулю, так как соответствуют отсчетным состояниям ($\bar{x}_i \equiv 1$) для коэффициентов активности.

Для адсорбции индивидуальных паров ($\bar{z}_A \equiv \bar{N}_A$) после аналогичного вывода получим

$$\ln \bar{\gamma}_A(\bar{z}_A) = \ln \bar{\gamma}_A(\bar{z}_A = 1) - \ln K_A(\bar{z}_A) +$$

$$+ \ln K_A(\bar{z}_A = 1) + k[\bar{z}_A \ln K_A(\bar{z}_A) - \ln K_A(\bar{z}_A = 1)] - \quad (14)$$

$$-k \int_{\bar{z}_A=1}^{\bar{z}_A} \ln K_A(\bar{z}_A) d\bar{z}_A,$$

$$\ln \bar{\gamma}_R(\bar{z}_A) = \ln \bar{\gamma}_R(\bar{z}_A = 0) +$$

$$+ k\beta_A \bar{z}_A \ln K_A(\bar{z}_A) - k\beta_A \int_{\bar{z}_A=0}^{\bar{z}_A} \ln K_A(\bar{z}_A) d\bar{z}_A. \quad (15)$$

Важно подчеркнуть, что в этом случае концентрационные зависимости коэффициентов активности будут зависеть от принятых значений β_i (см. выше).

Отметим в заключение, что в большинстве работ по термодинамике адсорбции жидких растворов используется приближенная модель адсорбированного в микропорах раствора, основанная на рассмотрении таких растворов, как двухкомпонентных, т.е. на допущении о полном насыщении адсорбционных центров суммой адсорбатов ($\bar{c}_R = 0$, $k = 1$) [6–8]. Равновесия процессов (1), (2), коэффициенты равновесия которых стремятся к бесконечности при $\bar{x}_i \rightarrow 1$ (см. (4)), при этом не рассматриваются.

Концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбированного на активном угле при 303 К раствора C_6H_6 – CCl_4 , рассчитанные по уравнениям (11), (12) ($\ln \bar{\gamma}_i$) и (17), (18) ($\ln \bar{\gamma}'_i$)

$\bar{x}_1$	$\bar{N}_1$	$-\ln \bar{\gamma}_1$	$-\ln \bar{\gamma}_2$	$-\ln \bar{\gamma}'_1$	$-\ln \bar{\gamma}'_2$
0	0	6.92*	0	6.93*	0
0.121	0.103	2.46	0.25	2.47	0.25
0.180	0.156	1.45	0.42	1.45	0.42
0.227	0.198	0.96	0.55	0.97	0.55
0.287	0.252	0.59	0.67	0.60	0.67
0.366	0.327	0.34	0.79	0.35	0.79
0.435	0.393	0.23	0.87	0.23	0.87
0.601	0.559	0.089	1.02	0.09	1.02
0.689	0.651	0.054	1.08	0.055	1.08
0.787	0.757	0.037	1.13	0.037	1.13
0.863	0.841	0.024	1.19	0.024	1.19
0.910	0.895	0.014	1.27	0.014	1.28
0.933	0.922	0.009	1.34	0.009	1.34
0.962	0.956	0.003	1.44	0.003	1.45
0.985	0.984	0.0005	1.55	0.0005	1.55
0.999	1	0	1.62*	0	1.63*

* Экстраполяция экспериментальных данных.

Совместное решение уравнения для константы равновесия процесса (3):

$$\bar{K}_{AB} = \frac{\bar{x}_A \bar{y}_A (z_B \gamma_B)^\beta}{z_A \gamma_A (\bar{x}_B \bar{y}_B)^\beta} = K_{AB} \frac{\bar{y}_A}{(\bar{y}_B)^\beta} \quad (16)$$

и уравнения Гиббса–Дюгема, в котором также можно перейти от полных к внутренним химическим потенциалам и исключить член $Wd\sigma$, аналогичное описанному выше, приводит к следующим уравнениям для коэффициентов активности адсорбатов ($\bar{y}'_A$, $\bar{y}'_B$):

$$\begin{aligned} \ln \bar{y}'_A(\bar{N}_A) &= \ln \bar{y}'_A(\bar{N}_A = 1) - \\ &- (1 - \bar{N}_A) \ln K_{AB}(\bar{N}_A) - \int_{\bar{N}_A = 1}^{\bar{N}_A} \ln K_{AB}(\bar{N}_A) d\bar{N}_A, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \ln \bar{y}'_B(\bar{N}_A) &= \ln \bar{y}'_B(\bar{N}_A = 0) + \\ &+ \frac{1}{\beta} \bar{N}_A \ln K_{AB}(\bar{N}_A) - \frac{1}{\beta} \int_{\bar{N}_A = 0}^{\bar{N}_A} \ln K_{AB}(\bar{N}_A) d\bar{N}_A. \end{aligned} \quad (18)$$

В таблице приведены значения соответствующих коэффициентов активности, рассчитанные по экспериментальным данным для адсорбции раствора C_6H_6 – CCl_4 [6] по соотношениям (11), (12) и (17), (18). Как и следовало ожидать (малые значения $\bar{c}_R$, принятые в строгой модели), различия

в полученных значениях коэффициентов активности не превышают нескольких процентов, однако, использование строгой модели позволяет согласовывать данные по адсорбции индивидуальных паров и соответствующих растворов, а приближенная модель – нет. При этом ограниченность объема адсорбированного в микропорах раствора приводит к необходимости прямого учета стехиометрии взаимного вытеснения компонентов и не позволяет построить полностью аналогичные модели для объемных и адсорбированных растворов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32641).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolmachev A.M. // *Langmuir*. 1991. № 7. P. 1400.
2. Толмачев А.М. // *Вестн. МГУ Сер. 2. Химия*. 1990. Т. 31. № 6. С. 529.
3. Толмачев А.М., Овчаренко И.Е., Цурикова С.А. // Там же. 1991. Т. 32. С. 324.
4. Dubinin M.M. // *Progress in surface and membrane Sci.* N. Y.: Acad. Press, 1975. V. 9. P. 1.
5. Толмачев А.М. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1994. Т. 35. № 2. С. 115.
6. Ларионов О.Г. // Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975.
7. Everett D.H. // *Trans. Faraday Soc.* 1964. V. 60. P. 1083.
8. Everett D.H. // *Ibid.* 1965. V. 61. P. 2478.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 539.543.544

ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

© 2003 г. Н. В. Соловова, С. Н. Яшкин

Самарский государственный университет

E-mail: solovova@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 22.10.2002 г.

В условиях обращенно-фазового (ОФ) варианта высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) исследовано хроматографическое поведение адамантана и некоторых его гидрокси-, бром- и алкилпроизводных. Рассмотрено влияние молекулярной структуры на параметры хроматографического удерживания в зависимости от природы, числа и положения заместителей в адамантановом скелете. Полученные закономерности “структура–удерживание” позволяют в рамках рассматриваемого варианта ВЭЖХ прогнозировать хроматографические свойства данного класса соединений. Показано, что удерживание изученных производных адамантана может быть объяснено с позиции сольвофобной теории ОФ ВЭЖХ. Установлено, что удерживание гидрокси- и бромпроизводных определяется состоянием гидрофильной составляющей молекулы, а соединений с неполярными заместителями – гидрофобными свойствами молекулы. Показано, что ОФ ВЭЖХ на колонках C_{18} обладает высокой селективностью разделения исследованных соединений и может быть рекомендована для оценки чистоты и количественной идентификации производных адамантана в сложных по составу синтетических смесях.

Интенсивное развитие методов синтеза и расширение области применения производных адамантана требуют разработки надежных методов их разделения, идентификации и концентрирования. Особо следует отметить успехи в создании новых лекарственных препаратов на основе производных адамантана, обладающих высокой избирательностью и эффективностью физиологического действия [1, 2]. Ведущее место в анализе данной группы веществ занимают хроматографические методы, среди которых наибольшее распространение получили различные варианты газовой хроматографии [3–6]. Вместе с тем, газовая хроматография обладает рядом серьезных ограничений, требующих от изучаемых соединений высокой термической стабильности и летучести. Преодоление указанных трудностей газохроматографического эксперимента возможно с помощью метода ВЭЖХ, характеризующегося высокими селективностью и эффективностью разделения не только по отношению к различным классам органических соединений, но и к веществам близкого молекулярного строения [7, 8]. В литературе имеется лишь несколько работ, посвященных ВЭЖХ адамантана и его производных [9–13]. Подробно исследовано хроматографическое поведение в условиях обращенно- (ОФ) [9, 10] и нормально-фазового (НФ) [11–13] вариантов ВЭЖХ адамантансодержащих спиртов и кетонов.

В [9] приводятся данные по удерживанию в ОФ-варианте некоторых кислород-, галоген- и азотсодержащих производных адамантана, а также дается физико-химическое обоснование на-

блюдаемых закономерностей сорбции в рамках сольвофобной теории ОФ ВЭЖХ [7, 8]. Однако данных по систематическому изучению влияния молекулярной структуры, природы и положения заместителя в адамантановой системе, свойств подвижной фазы на характеристики удерживания производных адамантана в ВЭЖХ до настоящего времени не проводилось. Кроме того, ВЭЖХ является перспективным методом в моделировании систем с различным спектром межмолекулярных взаимодействий, а также простейших биохимических процессов, позволяющих в рамках решения общей проблемы “структура–свойство” прогнозировать возможное поведение биологически активных веществ в живом организме, что значительно упрощает процедуру их биологического скрининга и направленного синтеза [14].

Целью настоящей работы явилось исследование физико-химических закономерностей сорбции некоторых производных адамантана в условиях ОФ ВЭЖХ, изучение влияния их молекулярной структуры на параметры хроматографического удерживания, а также определение оптимальных условий их идентификации и разделения посредством метода высокоэффективной жидкостной хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные физико-химические характеристики исследованных в работе производных адамантана приведены в табл. 1. Некоторые физико-химические параметры рассчитаны с помощью квантово-

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики производных адамантана

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\mu, D [18]$	$\alpha, \text{\AA}^3*$	$\lg P^*_{\text{н-октанол/вода}}$
I	247 (субл.)		1.66	17.44	1.45
II	260–265 (субл.) 299–303 (з.к.)		1.59	17.44	1.78
III	116–118		2.49	19.43	2.66
IV			1.81*	24.68	2.44
V	108–110		2.28*	22.05	2.58
VI	209–212 (субл.), 266–268 (з.к.)	(194.5)	0.00	16.80	2.69
VII	102	195.0	0.13	18.64	3.13
VIII	146–150	(210.0)	0.02*	18.64	3.02
IX	–30	204.0, (201.5)	0.01*	20.47	3.56
X		(205.0)	<0.01*	22.31	3.99

Примечание: Нумерация веществ соответствует порядку их элюирования из хроматографической колонки; (з.к.) – в запаянном капилляре; значения в скобках определены на основании данных ГЖХ; величины, отмеченные звездочкой, рассчитаны с использованием пакета квантово-химической программы HyperChem 7.

химической программы HyperChem 7 в базе PM3 с полной оптимизацией геометрии. Структурные формулы исследованных соединений приведены на рис. 1.

Измерения проводили с помощью жидкостного хроматографа “LDC Analys Series 7800” (USA), снабженного рефрактометрическим детектором “Optilab Multiref 902 B” и краном дозатором “Rheodyne 7120” с объемом петли 50 мкл. Предварительную подготовку элюента (фильтрация и

дегазацию) осуществляли с помощью установки фирмы “Millipore” (USA), снабженной тефлоновым мембранным фильтром с диаметром пор 0.5 мкм. Адсорбент – октадецилсиликагель марки “Диасфер –110 C₁₈”, размеры колонки 4.0 × 250 мм, размер частиц адсорбента 6 мкм. Элюирование проводили в изократическом режиме (смесь ацетонитрил–вода (80 : 20)) при объемной скорости 80 мкл/мин. Температура колонки – 20°C. Несорбирующимся веществом служил нитрат натрия. Пробы исследованных соединений готовили растворением кристаллических образцов в соответствующих растворителях (чистота и индивидуальность веществ была предварительно доказана масс-спектрометрическим методом на приборе JMS-D300 (Japan)).

Удерживание веществ характеризовали величинами фактора удерживания (k), относительным удерживанием (α) и разностью дифференциальных мольных энергий сорбции Гиббса для пары рассматриваемых соединений ($\delta(\Delta G)_{i, st}$, Дж/моль). Расчет указанных характеристик осуществляли по известным формулам:

$$k_i = (t_i - t_M)/t_M, \quad (1)$$

$$\alpha = k_i/k_{st}, \quad (2)$$

$$\delta(\Delta G)_{i, st} = -RT \ln(k_i/k_{st}) = -RT \ln(\alpha), \quad (3)$$

где t_i – время удерживания исследуемого соединения (мин), t_M – время удерживания несорбирующе-

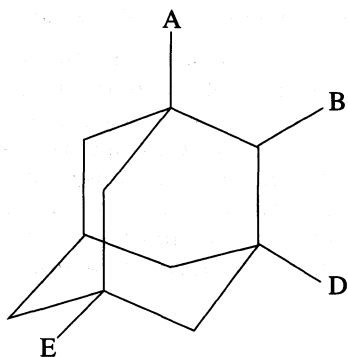


Рис. 1. Структурные формулы исследованных производных адамантана: I – A = OH, B, D, E = H; II – B = OH, A, D, E = H; III – A = Br, B, D, E = H; IV – A, D, E = Br, B = H; V – A, D = Br, B, E = H; VI – A, B, D, E = H; VII – A = CH₃, B, D, E = H; VIII – B = CH₃, A, D, E = H; IX – A, D = CH₃, B, E = H; X – A, D, E = CH₃, B = H.

гося вещества (мин), k_i и k_{st} – факторы удерживания исследуемого вещества и стандарта. В качестве стандартного вещества использовали адамантан.

Полученные в работе характеристики удерживания исследованных соединений приведены в табл. 2. На рис. 2. представлена хроматограмма разделения смеси изученных соединений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отсутствие до настоящего времени единой общепризнанной теории ВЭЖХ несколько затрудняет интерпретацию получаемых термодинамических характеристик и построение физически обоснованной молекулярной модели сорбции в условиях ВЭЖХ. Вместе с тем, правильный выбор компонентов хроматографической системы (подвижной и неподвижной фаз), обоснованное формирование рядов структурных аналогов сорбатов и комплексное использование физико-химической информации о исследуемом классе соединений, безусловно, способствуют поиску обобщающих моделей в рамках рассматриваемого варианта ВЭЖХ. Интенсивное развитие ОФ-варианта ВЭЖХ связано прежде всего с относительной простотой спектра проявляемых межмолекулярных взаимодействий (дисперсионные силы), что позволяет проводить направленное модифицирование состава полярной подвижной фазы и тем самым влиять на селективность и эффективность хроматографического процесса.

Удерживание в ОФ ВЭЖХ в основном определяется влиянием следующих молекулярных параметров: гидрофобностью ($\lg P_{n\text{-октанол-вода}}$), полярностью (α) и дипольным моментом (μ). Гидрофобность в значительной степени обуславливает взаимодействие молекул сорбата с неполярной не-

Таблица 2. Факторы удерживания, относительные (к адамантану) величины удерживания и разности мольных энергий Гиббса сорбции адамантана и некоторых его производных в условиях ОФ-варианта ВЭЖХ

Адсорбат	k	α	$\delta(\Delta G)_{i, st}$
I	0.94	0.10	5531
II	1.19	0.13	4971
III	3.97	0.44	2019
IV	4.38	0.48	1784
V	4.93	0.54	1499
VI	9.11	1.00	0
VII	12.01	1.32	-677
VIII	12.32	1.35	-735
IX	15.97	1.75	-1369
X	21.44	2.35	-2086

подвижной фазой, а дипольный момент – энергию специфических взаимодействий молекул сорбата с молекулами полярной подвижной фазы. Следует отметить, что при этом значительная роль принадлежит размерам молекул сорбата (в частности, объем молекулы), их геометрии и относительному расположению функциональных групп в основном структурном фрагменте [7, 8, 15]. Наличие строгих количественных соотношений между параметрами удерживания и перечисленными выше молекулярными дескрипторами позволяет в большинстве случаев описывать хроматографический процесс в рамках сольвофобной теории обращен-

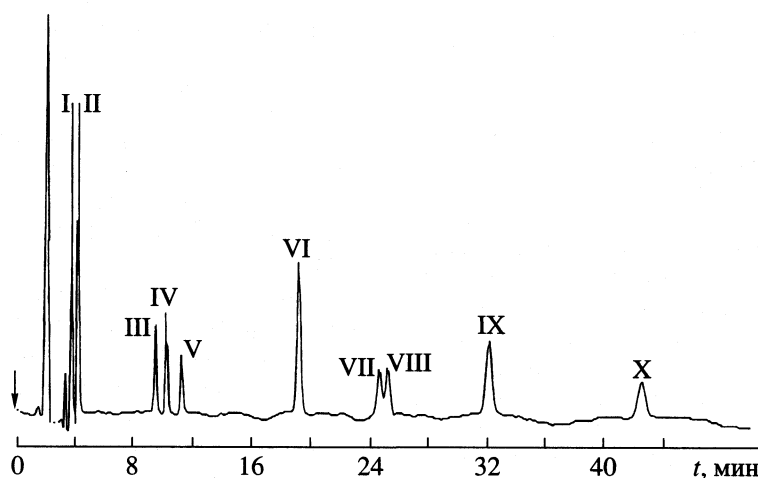


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси изученных производных адамантана. Колонка “Диасфер-110 C_{18} ”, подвижная фаза – CH_3CN-H_2O (8 : 2).

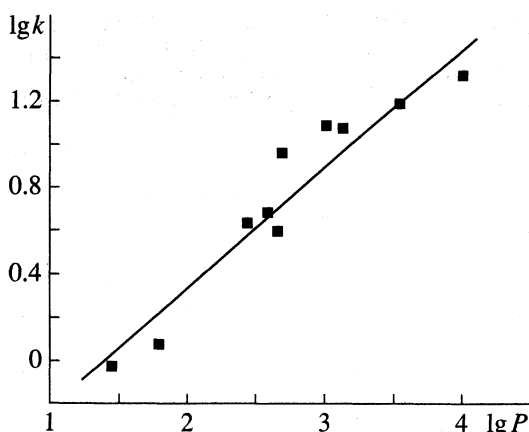


Рис. 3. Зависимость удерживания ($\lg k$) исследованных производных адамантана от фактора липофильности их молекул ($\lg P_{\text{н-октанол-вода}}$).

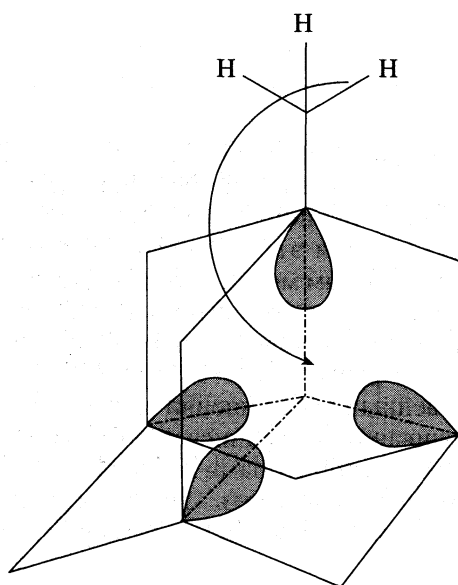


Рис. 4. α -Взаимодействие CH_3 -групп с орбиталями внутри адамантанового каркаса

но-фазовой хроматографии, предложенной и развитой в работах Хорвата [15].

Исследованные в работе адамантан и его функциональные производные с точки зрения способности к межмолекулярным взаимодействиям относятся к числу соединений дифильного строения, способные вступать как в неполярные, так и в специфические взаимодействия с компонентами хроматографической системы. Неполярный адамантановый фрагмент обуславливает высокую растворимость большинства производных адамантана в липофильных средах, что широко используется в практике направленного синтеза при увеличении липофильности физиологически активных

молекулярных структур (адамантизация) [1, 2]. Отметим, что зачастую “биологическая активность” производных адамантана связана с реализацией именно этого свойства адамантановой структуры [1]. Однако введение в углеводородный каркас различных по свойствам заместителей позволяет в широком интервале варьировать липофильность адамантансодержащего соединения. Из данных, представленных в табл. 1 видно, что введение в 1-положение адамантанового каркаса ОН-группы почти в 2 раза понижает липофильность соединения ($\lg P = 1.45$) по сравнению с незамещенной молекулой адамантана ($\lg P = 2.69$).

Совершенно иная картина наблюдается при увеличении числа метильных групп в адамантане, характеризующихся вкладом в $\lg P$ для CH_2 -группы, равным 0.43. Авторами [9] показано, что увеличение липофильности производных адамантана приводит к увеличению удерживания на модифицированном силикагеле C_{18} из среды полярного растворителя. Аналогичная зависимость была установлена и в настоящей работе. На рис. 3. приведен график функциональной зависимости $\lg k$ от $\lg P$, описываемой уравнением

$$\lg k = -0.826 + 0.582 \lg P. \quad (4)$$

Для оценки влияния природы различных заместителей на параметры удерживания в работе были рассчитаны величины $\delta(\Delta G)_{i, \text{st}}$, отражающие изменение энергии сорбции Гиббса относительно рассматриваемой молекулы стандарта. Очевидно, что в ряду рассмотренных производных адамантана наиболее корректным является использование молекулы незамещенного адамантана в качестве стандарта при расчете величины $\delta(\Delta G)_{i, \text{st}}$, поскольку адамантан характеризуется промежуточными величинами молекулярных характеристик при переходе от веществ с ярко выраженными гидрофильными свойствами к высоколипофильным алкиладамантанам.

Рассмотрим изменение удерживания в следующем ряду соединений: адамантан – 1(2)-метиладамантан – 1,3-диметиладамантан – 1,3,5-триметиладамантан. Порядок их удерживания хорошо согласуется с положениями сольвофобной теории: рост липофильности молекулы приводит к увеличению хроматографического удерживания. Аналогичная закономерность для этих соединений наблюдается и в ГЖХ на неполярных неподвижных фазах (Сквалан, Apiezon L и SE-30) [3, 16]. Отметим, что несмотря на большее значение величины $\lg P$ для молекулы 1-метиладамантана, последний элюируется несколько раньше 2-метиладамантана.

Известно, что в ГЖХ, где разделение обусловлено исключительно особенностями межмолекулярного взаимодействия с молекулами неподвижной фазы, 2-метиладамантан элюируется после соединений, содержащих узловые метильные заместители. Этот, парадоксальный на первый взгляд, факт уже был интерпретирован нами как влияние реализующегося в высокосимметричной адамантановой системе “эффекта клетки” [6, 16], приводящего к перемещению существенной доли электронной плотности с CH_3 -группы вглубь углеродного скелета и, как следствие, снижению ее дисперсионного потенциала (рис. 4). В [17] также показано, что на полярных НФ более высокий адсорбционный потенциал молекулы незамещенного адамантана по сравнению с соединениями, содержащими узловые CH_3 -группы, по-видимому, связан с высокой поляризацией атомов Н при третичных атомах С каркаса, приводящей к их способности к слабым специфическим взаимодействиям с полярными фрагментами неподвижной фазы. Кроме того, перераспределение электронной плотности в молекулах алкиладамантанов приводит к тому, что адамантановый фрагмент, подобно ароматическим системам, способен также вступать в слабые специфические межмолекулярные взаимодействия [17].

На рис. 5. приведен график зависимости величин $\delta(\Delta G)_{i, st}$ от числа метильных групп в молекуле для алифатических, ароматических и каркасных углеводородов, подтверждающий высказанное выше предположение: соответствующие кривые для ароматических и каркасных углеводородов практически совпадают и заметно отличаются от кривой для n -алканов. Таким образом, наличие четырех незамещенных атомов Н в молекуле 2-метиладамантана способствует увеличению энергии ее взаимодействия с молекулами полярной неподвижной фазы, что приводит к понижению хроматографического удерживания на неполярной неподвижной фазе. Уменьшение числа узловых атомов Н и введение в молекулу высоколипофильных CH_3 -групп приводит к увеличению хроматографического удерживания алкиладамантанов.

Вклад в величину энергии сорбции, соответствующий инкременту CH_2 -группы в 1-положении адамантанового каркаса ($\delta(\Delta G)_{i, st}(1\text{-Me}) = -677$ Дж/моль) на много ниже соответствующей величины для CH_2 -группы в 2-положении каркаса ($(\delta(\Delta G)_{i, st}(1\text{-Me}) = -735$ Дж/моль), что хорошо согласуется с ранее полученными данными о меньшем сорбционном потенциале узловых метильных групп на неполярных неподвижных фазах. Вместе с тем отметим, что сделанные выше предположения являются не совсем полными без детального исследования сорбционного поведения других алкиладамантанов с заместителями в мостиковых положениях, однако наблюдаемая

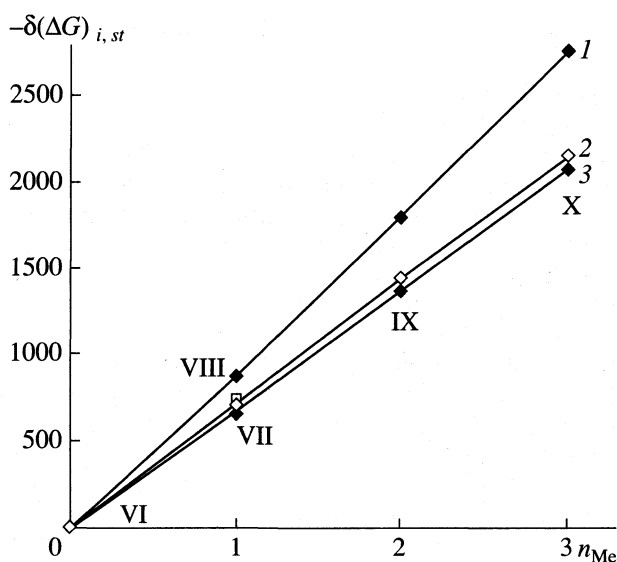


Рис. 5. Зависимости величин $\delta(\Delta G)_{i, st}$ от числа метильных групп в молекуле алифатических (1 – стандарт – n -пентан), ароматических (2 – стандарт – бензол) и каркасных (3 – стандарт – адамантан) углеводородов (римскими цифрами указаны производные адамантана в соответствии с их нумерацией в табл. 1).

корреляция с данными ГЖХ позволяет считать предложенный механизм сорбции изученных алкиладамантанов вполне обоснованным.

Наименьшими значениями параметров удерживания среди рассмотренных в работе производных адамантана характеризуются 1- и 2-адамантолы. Несмотря на большую площадь гидрофобной поверхности (адамантановый фрагмент), доминирующий вклад в удерживание этих соединений вносит способность их молекул вступать в образование прочных водородных связей как с молекулами органического модификатора, так и с молекулами воды. Отметим, что порядок элюирования рассмотренных адамантанолов вполне предсказуем на основании известных данных по дипольным моментам [18].

Известно, что молекула 1-адамантола вследствие участия ОН-группы в реализации “эффекта клетки” обладает более высоким дипольным моментом, по сравнению с молекулой 2-адамантола. Кроме того, смещение электронной плотности с ОН-группы в α -положении вглубь каркаса должно приводить к большей поляризации связи О–Н, в результате чего эффективный положительный заряд на атоме водорода существенно увеличивается, что непременно способствует более прочному образованию межмолекулярных ассоциатов сорбат–элюент. Кроме того, использованное соотношение ацетонитрила и воды в подвижной фазе является оптимальным, поскольку позволяет достичь полного разделения близких по свойствам изомеров на достаточно короткой

неполярной колонке с модифицированным силикагелем.

Несколько необычный порядок элюирования наблюдается в ряду рассмотренных в работе бромпроизводных адамантана. Из табл. 1 видно, что по мере введения в молекулу адамантана атомов брома, липофильность соединений существенно уменьшается, что непременно должно приводить к уменьшению удерживания в исследованной хроматографической системе. Вместе с тем, известно, что введение в молекулу атома брома заметно увеличивает ее поляризуемость, что, напротив, способствует увеличению энергии дисперсионных взаимодействий с поверхностью неполярного сорбента. По-видимому, в случае исследованных бромадамантанов гидрофильно-гидрофобная двойственность функциональных производных адамантана реализуется в полной мере, в результате чего достаточно трудно выделить доминирующее влияние того или иного молекулярного параметра. Однако использование комплексной информации о структуре и свойствах изучаемых соединений позволяет объяснить наблюдаемые аномалии в удерживании в рамках рассматриваемой сольвофобной модели сорбции. Из табл. 1 видно, что наибольшей величиной дипольного момента характеризуется молекула 1-бромадамантана, связанного с заметным увеличением длины диполя вследствие уже указанного выше "эффекта клетки" по сравнению, например, с молекулой 2-бромадамантана ($\mu = 2.27$ D). Следует также отметить и возможное участие в межмолекулярном взаимодействии с молекулами подвижной фазы трех узловых атомов Н каркаса. Таким образом, молекула 1-бромадамантана среди исследованных бромпроизводных в большей степени способна к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий с компонентами подвижной фазы. Однако следующая за ней по полярности молекула 1,3-дибромадамантана элюируется лишь после менее полярного 1,3,5-трибромадамантана.

Известно, что с энергетической точки зрения более выгодно такое положение, когда поверхность раздела между полярной средой и неполярными фрагментами неподвижной фазы и молекул сорбата минимальна. Молекула 1,3,5-трибромадамантана, имея три симметрично расположенные атома брома в своем составе, сольватирована полярными молекулами подвижной фазы в большей степени, чем молекула 1,3-дибромадамантана. Это приводит к тому, что менее сольватированная полярными молекулами подвижной фазы молекула 1,3-дибромадамантана вступает в более прочные взаимодействия с неполярной неподвижной фазой и тем самым дольше других бромсодержащих соединений удерживается в хроматографической колонке. Данное предположение подтверждается и сопоставлением соответствующих величин $\lg P$ этих соедине-

ний: липофильность 1,3,5-трибромадамантана ниже липофильности 1,3-дибромадамантана.

Можно заключить, что непосредственное участие полярных фрагментов исследованных соединений (гидроксид- и бромпроизводные) в межмолекулярных взаимодействиях с компонентами подвижной фазы приводит к тому, что все они элюируются из хроматографической колонки значительно раньше выбранной в качестве стандарта молекулы незамещенного адамантана. Варьирование природы, числа и взаимного положения полярных заместителей (гидрофильная составляющая структуры молекулы) в полной мере определяют изменение энергии сорбции соединений, несмотря на ярко выраженный липофильный характер основного молекулярного фрагмента (адамантильный радикал).

Таким образом, хроматографическое удерживание производных адамантана в условиях ОФ-варианта ВЭЖХ может быть успешно объяснено с позиций сольвофобной теории ОФ ВЭЖХ. Рассмотренная в работе хроматографическая система идеально подходит для полного разделения принадлежащих к разным классам функциональных производных адамантана в рамках одного анализа и может быть рекомендована для контроля чистоты и качества получаемых адамантансодержащих соединений. Сделанные выводы о механизме удерживания рассмотренных адамантансодержащих соединений хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом ГЖХ, что открывает широкие возможности применения ОФ-варианта ВЭЖХ для оценки межмолекулярных свойств, особенностей молекулярного строения и свойств данного класса веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спасов А.А., Хамидова Т.В., Бугаева Л.И., Морозов И.С. // Хим.-фарм. журн. 2000. Т. 34. № 1. С. 3.
2. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармакология адамантанов. Волгоград: Волгоградская медицинская академия, 2001. 320 с.
3. Burchard J., Vais J., Vodicka L., Landa S. // J. Chromatogr. 1969, V. 42. № 2. P. 207.
4. Суслов И.А., Руденко Б.А., Арзамасцев А.П. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 2. С. 328.
5. Курбатова С.В., Моисеев И.К., Земцова М.Н., Колосова Е.А. // Журн. орган. химии. 1999. Т. 35. № 6. С. 887.
6. Яшкин С.Н., Григорьева О.Б., Буряк А.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 6. С. 938.
7. Retention and selectivity in liquid chromatography / Ed. by R.M. Smith, N.Y.: Elsevier, 1995. 462 p.
8. Шатиц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография, Рига: Зинатне, 1988, 390 с.

9. Шатиц В.Д., Коробкова Т.И. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1985. № 6. С. 683.
10. Prusova D., Colin H., Guiochon G. // J. Chromatogr. 1982. V. 234. № 1. P. 1.
11. Kriz J., Prusova D., Vodicka L. // Ibid. 1981. V. 207. № 2. P. 85.
12. Vodicka L., Kriz J., Prusova D., Burkhard J. // Ibid. 1980. V. 198. № 2. P. 457.
13. Vodicka L., Prusova D., Burkhard J. // Ibid. 1980. V. 200. № 1. P. 238.
14. Kaliszan R. Quantitative Structure-Chromatographic Retention Relationships, N.Y.: Wiley, 1987, 303 с.
15. Horvath Cs., Melander W. // J. Chromatogr. Sci. 1977. V. 15. № 9. P. 393.
16. Курбатова С.В., Яшкин С.Н., Мусеев И.К., Земцова М.Н. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1645.
17. Яшкин С.Н. Дис. канд. хим. наук. Саратов: СГУ, 2000. 190 с.
18. McClellan A.L. Tables of Experimental Dipole Moments. V. 3. 8636 Don Carol Drive El Cerrito: Rahara Enterprises, 1989. 1455 с.

УДК 577.3:541.44

ВКЛАД ВЕКТОРНОЙ И БРОУНОВСКОЙ КОМПОНЕНТ В ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ОТ ВОЗБУЖДЕННОГО СВЕТОМ ХЛОРОФИЛЛА В РЕАКЦИОННЫЙ ЦЕНТР

© 2003 г. Г. С. Авакянц, Г. Г. Комиссаров

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

E-mail: komiss@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 03.07.2002 г.

Предложена оригинальная модель миграции энергии в фотосинтетической единице, в которой процесс миграции представлен в виде двух компонент: векторной и броуновской. В модели использованы ферстеровские представления о диполь-дипольном взаимодействии. Показано, что в предложенной модели оптимально взаимное расположение диполей молекул хлорофилла, при котором доля хаотичной компоненты составляет $\sim 2/3$; при этом эффективность миграции энергии возрастает в ≤ 7 раз по сравнению с полученной для ориентации, в которой представлена лишь одна из составляющих. Этот теоретический вывод подтверждаем экспериментальными результатами рентгеноструктурного анализа о расположении хлорофиллов реакционного центра.

Первоначальный акт фотосинтеза, запускающий весь процесс – поглощение кванта света молекулами хлорофилла, входящими в состав специального пигмент-белкового комплекса, называемого светособирающей антенной. Квант возбуждения, мигрируя по молекулам хлорофилла, за $\sim 10^{-10}$ – 10^{-9} с доходит до реакционного центра – димера молекул хлорофилла, выполняющий роль ловушки энергии возбуждения, блуждающего по пигментной матрице светособирающей антенны. Возбуждение реакционного центра инициирует цепь дальнейших превращений энергии солнечного света при фотосинтезе [1].

Настоящая работа посвящена рассмотрению миграции энергии в фотосинтетической единице. Первая из известных попыток теоретического описания этого процесса была предпринята Франком и Теллером [2] в 1938 г. Они применили модель одномерного случайного блуждания и сделали вывод о неприменимости такой модели к описанию миграции энергии при фотосинтезе вследствие очень медленного перехода переноса энергии к реакционному центру. В дальнейшем этот вопрос многократно становился предметом для обсуждения. К настоящему моменту существует большое число различных теорий, трактующих миграцию энергии в фотосинтетической единице: модель по Ферстеру [3], метод хаотических блужданий, метод описания миграции энергии с помощью производящих функций, метод матриц вероятностей, метод Монте-Карло и др. Кратко остановимся на основных моделях.

В указанной литературе опубликованы расчеты миграции энергии по механизму Ферстера для двухмерных сеток с одной необратимой ловуш-

кой методом Монте-Карло [4, 5]. Методом Монте-Карло также рассчитывали флуоресценцию при миграции энергии в двухмерных, двухкомпонентных системах, моделируя таким образом процессы в белково-липидном комплексе. В [6] представлен подход, в котором для расчета средней вероятности потерь на одно возбуждение (экситон) учитываются два состояния ловушки – активное и неактивное (ловушка тоже захватывает возбуждение, но с меньшей вероятностью). Используя этот подход авторы работы считают, что можно определить число элементарных ячеек в домене, равное числу ловушек, а также другие характеристики, описывающие процесс миграции энергии.

Методом матриц вероятностей [7, 8], который своим появлением обязан развитию теории марковских цепей, изучалось влияние структуры антенны на перенос энергии к реакционному центру. Авторы на численных примерах разбирают влияние различных факторов на эффективность миграции, к числу которых относятся, ориентация дипольных моментов переходов, спектральная гетерогенность матрицы. Оптимизирующее действие факторов может привести к существенному уменьшению времени миграции на реакционный центр. Численными расчетами показано, что эти факторы не действуют аддитивно, поэтому требуется конкретный расчет в каждом отдельном случае.

При применении метода хаотических блужданий [9] обычно рассматривается следующая система. Существует квадратная сетка из M точек, в геометрическом центре расположена ловушка. Захват возбуждения происходит со 100%-ной эф-

фективностью. Предполагается, что возбуждение может перескочить только в одну из соседних точек. Для метода хаотических блужданий получено большое количество результатов в различном приближении и для различных сеток.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Нами использован подход к проблеме миграции энергии в фотосинтетической единице, основанный на разложении любого процесса на две компоненты – броуновскую и векторную. Такой метод был введен и развит Н.И. Кобозевым [10–12] и успешно развивается в настоящее время. Например, в работах Г.Р. Иваницкого с сотр. [13, 14] решается вопрос, каковы минимальные энергетические затраты на создание направленной компоненты в случайном блуждании микрочастиц внутри живых клеток, и существует ли предельный минимум энергии, необходимый для выполнения микрочастицей одного направленного шага.

При обсуждении свойств модели мы использовали ферстеровские представления о зависимости вероятности миграции энергии между молекулами хлорофилла от взаимной ориентации их диполей. Ферстеровская модель предполагает максимальную вероятность миграции энергии при параллельном расположении и минимальную – при перпендикулярном. На плоскости находится фотореакционный центр (ловушка), месторасположение которого фиксировано в произвольно заданном месте. Взаимное расположение диполей молекул хлорофилла задается параметром, называемым коэффициентом векторизации k . При $k = 1$ все диполи молекул хлорофилла расположены строго параллельно, при $k = 0$ – полностью хаотично. В общем случае присутствует как направленная компонента, так и броуновская. Центр же диполей остается неподвижным при изменении ориентации.

Модель является пошаговой (всего N шагов). В начальный момент времени $N = 1$ возбуждение находится в точке 1 (рис. 1). Строим сектор с углом φ симметрично оси x . Этот угол однозначно связан с коэффициентом векторизации k по формуле $\varphi = 2\pi(1 - k)$, и от него зависит вероятность перескока возбуждения в точку 2. Поскольку, согласно теории Ферстера, вероятность передачи энергии между молекулами хлорофилла зависит от их взаимного расположения, мы полагаем, что при $\varphi = \pi$ (n – целое число) возбуждение перескочит в точку 2 с вероятностью, равной 1. Если $\varphi = \pi/2 + \pi n$ (n – целое число), то эта вероятность равна нулю, и возбуждение абсолютно достоверно останется в точке 1. В общем же случае вероятность перескока $p = |\cos \varphi| = |\cos(2\pi(1 - k))|$.

Итак, при шаге $N = 2$ возбуждение с некоторой вероятностью p перемещается в точку 2 на дуге

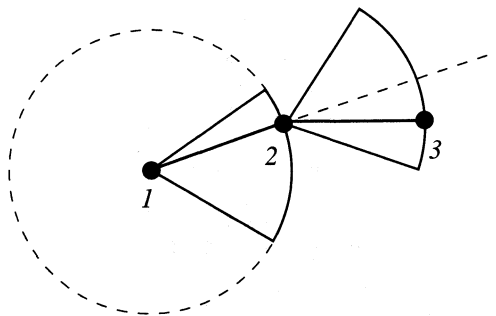


Рис. 1. Пошаговое перемещение с заданным значением k ; при $N = 1$ возбуждение находится в точке 1. При $k = 0$ точка 2 могла бы быть в любом месте на дуге; при $0 < k < 1$ она может располагаться только на дуге выделенного сектора, как и точка 3 и все остальные точки; $r_{12} = r_{23} = \dots = 1$.

сектора. При этом расстояние между точками 1 и 2 единичное, равно как и между любыми двумя соседними точками. Аналогично строим сектор с тем же углом φ симметрично относительно отрезка R_{12} . Таким образом, мы получаем траекторию миграции энергии из N скачков, разбросанных на плоскости в зависимости от коэффициента векторизации и вероятности перескока.

Обозначим через S площадь участка плоскости, вовлеченную в процесс миграции энергии. Очевидно, чем больше S при фиксированном N , тем выше вероятность, что ловушка будет находиться внутри данной площади. Это приведет к поглощению энергии фотореакционным центром. При измерении S мы использовали метод разбиения Вороного и симплекс-метод Делоне [15], которые широко распространены в работах по молекулярной динамике. В результате применения этого метода определяют три соседние точки, чтобы объединять их в треугольники, площади которых легко подсчитать. Пример окончательного вида разбиения на симплексы Делоне приведен на рис. 2. Вся внутренняя область разбита на маленькие треугольники, и, суммируя их площадь, получаем результирующую площадь S .

Модель реализована при помощи программирования на языке Си++. Вычисления были проведены на персональном компьютере Р-IV, 1.8 ГГц, при этом расчет площади для одного значения k занимал от 20 мин до 6 ч процессорного времени. Программа состоит из двух основных этапов. На первом генератором случайных чисел строится последовательность из N точек с коэффициентом векторизации k и создается массив координат этих точек. Числа N и k являются параметрами программы, которые задаются в отдельном файле. Инициализируется графический режим для создания “картинки”. Поскольку координаты вновь образующихся точек постоянно увеличиваются (по модулю), то необходимо провести масштабирование на экран

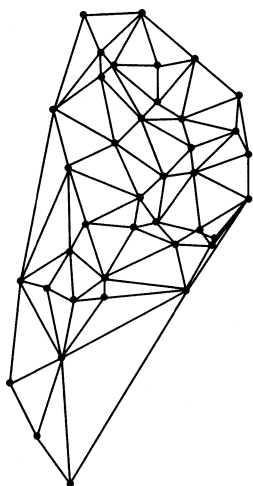


Рис. 2. Пример окончательного вида разбиения на симплексы Делоне для $N = 40$ (N – количество точек). Площадь участка плоскости, занятой точками, складывается из площадей треугольников, получающихся в результате разбиения.

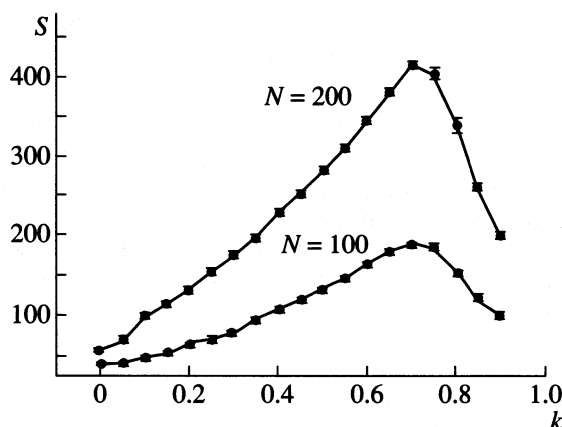


Рис. 3. Зависимости $S(k)$ для $N = 100$ и 200 . Максимум функции наблюдается при $k = 0.66-0.7$; при этом происходит увеличение S в 4–5 раз

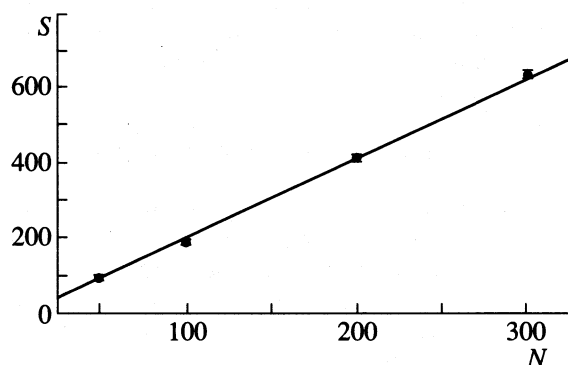


Рис. 4. Зависимость $S(N)$.

монитора. Эта процедура осуществляется при помощи введения четырех новых параметров, которые меняют свои значения в специально созданном цикле.

На втором этапе методом разбиения на симплексы Делоне вычисляется площадь S , рассчитывается квадратичная ошибка среднего. Сначала находятся коэффициенты уравнений срединных перпендикуляров к отрезкам, соединяющим каждую точку i с остальными $(N - 2)$ точками. Затем рассчитываются координаты точек пересечения срединных перпендикуляров и проверяется условие Делоне, определяющее, по одну или по разные стороны относительно прямой находятся две точки. Заключительная часть – сведение к минимуму числа точек, соседних с выбранной, и разбиение ограниченного участка плоскости на множество треугольников, суммарная площадь которых дает искомую площадь S .

Было проведено два опыта с $N = 100$ и 200 . Для значений коэффициента векторизации k в интервале от 0 до 0.9 с шагом 0.05 измеряли площадь участка плоскости, покрытой точками (200 раз каждую точку), при этом квадратичная ошибка среднего не превышала 3%. Вывод результатов, начальных условий и параметров программы осуществлялся по окончании работы всех циклов; запись производилась в отдельный файл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали первые результаты, величина S , характеризующая площадь участка поверхности, которую покрывает мигрирующее возбуждение, существенно зависит от k . Она возрастает с ростом k , достигая максимума, после чего претерпевает спад, возвращаясь на исходные позиции. Максимальные значения площади достигаются при $k_{\max} = 0.7$, при этом $S_{\max} = 190$ и 416 при $N = 100$ и 200 соответственно (рис. 3). Сравнив значения S для крайних значений коэффициента векторизации $k' \in ([0, 0.2] \cup [0.75, 0.9])$, получим, что при $k \approx k_{\max}$ величина S больше, чем при $k = k'$, в 2.5–7 раз.

Значения площади S для одних и тех же k приблизительно пропорциональны отношению количества точек N , соответствующего этим графикам ($100 : 200 = 1 : 2$). Поэтому был проведен дополнительный эксперимент, с целью выяснить, будет ли сохраняться аналогичная пропорциональность и при других значениях N . Для значения $k = 0.7$ были получены значения S при $N = 50, 100, 200, 300$. Результат этого эксперимента представлен на рис. 4. Зависимость $S(N)$ является линейной, что свидетельствует о независимости характера графика $S(N)$ от количества точек. Это указывает на возможность абсолютного подхода к рассмотрению процесса переноса возбуждения в фотосинтетической единице.

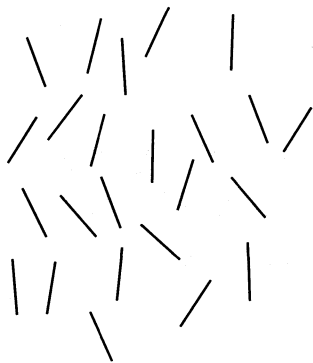


Рис. 5. Предполагаемое схематическое изображение взаимного расположения диполей молекул хлорофилла; доля броуновской компоненты равна $1/3$, векторной – $2/3$.

Таким образом, наиболее вероятным расположением диполей представляется случай, при котором присутствует $\sim 2/3$ направленности и $1/3$ хаотичности (рис. 5). Полученный результат находится в противоречии с данными работы [16], где авторы приходят к заключению, что строго параллельная ориентация векторов дипольных моментов переходов бактериовиридинов является оптимальной – эффективность функционирования антенны увеличивается в несколько раз. Однако наши выводы согласуются с экспериментальными результатами рентгеноструктурного анализа о расположении антенных хлорофиллов и хлорофиллов реакционного центра фотосистемы I из цианобактерии *Synechococcus elongates* [17].

Значение предложенной модели выходит за рамки фотосинтетических задач. Так, с ее помощью может быть рассмотрено преобразование солнечной энергии в фотоэлектрохимических системах, где использование n -проводника, находящийся в различной степени кристалличности в фотоприемниках. Как следует из наших данных, нецелесообразно при преобразовании солнечной энергии в фотохимических приемниках приме-

нять n -проводник как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97404).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотосинтез / Под ред. Д. Холла, К. Рао. М.: Мир, 1983. 132 с.
2. Frank J., Teller E. // J. Chem. Phys. 1938. V. 6. P. 861.
3. Grovers M., Silbay R. // Ibid. 1971. V. 54. N. 11. P. 4843.
4. Joliot P. // Biochim. Biophys. Acta. 1965. V. 102. N. 1. P. 116.
5. Pearlstein R.M. // Photochem. photobiol. 1968. V. 8. P. 341.
6. Sanders J. W., Ruijgrok Th. W., ten Bosch J. J. // J. Math. Phys. 1971. V. 12. №. 5. P. 534.
7. Robinson G.W. // Brookhaven Symp. in Biol. 1967. V. 19. P. 16.
8. Кукушкин А. К., Тихонов А. Н. Лекции по биофизике фотосинтеза растений. М.: Изд-во МГУ, 1998. 320 с.
9. Клейтон Р. // Фотосинтез. Физические механизмы и химические модели. М.: Мир, 1984. 350 с.
10. Кобозев Н.И. Бюл. МОИП. Сер. биол. 1948. Т. 53(1). С. 3–29.
11. Кобозев Н.И. Исследование в области термодинамики процессов информации и мышления. М.: Изд-во МГУ, 1971. 194 с.
12. Кобозев Н.И. // Избранные труды. М.: Изд-во МГУ, 1978. Т. 2. 391 с.
13. Иваницкий Г.Р. // Вест. РАН. 1999. Т. 69. С. 120.
14. Иваницкий Г.Р., Медвединский А.Б., Деев А.А., Цыганов М.А. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1221.
15. Делоне Б.Н., Райков Д.А. Аналитическая геометрия. Т. 1. М.: Гостехиздат, 1948. 456 с.
16. Харченко С.Г., Фетисова З.Г. // Тр. IV Всесоюз. межуниверситетской конф. по биологии клетки. Тбилиси, 1985 С. 725.
17. Schubert W.-D., Klukas O., Krauss N. et al. // J. Mol. Biol. 1997. V. 272. P. 741.

УДК 577.15.024

АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕМАТИНА НА ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ НОСИТЕЛЯХ

© 2003 г. О. М. Полторак, М. Н. Веселова, Е. С. Чухрай

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

Поступила в редакцию 12.11.2002 г.

Установлено, что адсорбция гематина на поверхности алюмогеля и графитированной сажи и алюмогеля и сажи, модифицированных лецитином, способствует повышению его каталитической активности; с ростом степени заполнения, однако, удельная каталитическая активность адсорбированного гематина заметно уменьшается. Выявлено, что при высоких степенях заполнения гематиновые слои на алюмогеле практически полностью неактивны, а аналогичные слои на графитированной саже по своей удельной активности приближаются к гомогенным растворам гематина. Показано, что падение активности адсорбированного гематина по мере роста степени заполнения связано с более высокой активностью изолированных молекул по сравнению с ассоциатами, относительное количество которых растет при увеличении степени заполнения.

Обычный гемин $C_{34}H_{32}O_4FeCl$ является хлоридом гематина, который в свою очередь получается в результате обратимого окисления гема. Гем способен связывать две молекулы основания, образуя гемохромогены. Эти превращения схематически изображены на рис. 1.

В настоящей работе изучали адсорбцию и каталитическую активность гемина при различных степенях заполнения. Гем-группа входит в такие ферменты как каталаза и пероксидаза в качестве простетических групп активных центров, а также в состав транспортных белков: миоглобина, гемоглобина, переносящих кислород, и различных цитохромов, осуществляющих транспорт электронов [1, 2]. Гем-группа располагается в глубокой гидрофобной щели этих белков. Порфириновое кольцо вступает в многоточечное нековалентное взаимодействие с аминокислотными остатками [2]. Получение свободной гем-группы в виде гематина и изучение адсорбции ее на носителях с заданной химической структурой позволяет осуществлять процессы, катализируемые такими ферментами, как каталаза или пероксидаза, и получить гетерогенные катализаторы с высокой активностью и устойчивыми физико-химическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовали гемин английской фирмы BDH с содержанием железа 8,6%. Гемин растворяли в аммиачно-спиртовой смеси. Распад пероксида водорода исследовали газометрически, значение pH реакционной смеси составляло 8,5–8,8. В термостатированный сосуд, установленный на качалке, заливали 10 мл H_2O_2 необходимой концентрации и затем вводили 1 мл раствора ге-

мина определенной концентрации или 1 мл аммиачно-спиртовой смеси и каталитический стаканчик с точно взвешенной навеской носителя с адсорбированным гемом. Число односторонних качаний составляло 180–200 мин⁻¹. Активность измеряли в первые 10 минут после начала опыта.

В качестве носителей использовали алюмогель с удельной поверхностью 111,8 м²/г и графитированную сажу с удельной поверхностью 14 м²/г. Перед опытом алюмогель активировали нагреванием в течение 7–8 ч при 190–200°C, а графитированную сажу прокаливали в течение 3–4 ч при 300°C. Для приготовления сажи и алюмогеля (Al_2O_3), покрытых монослоем лецитина, использовали лецитин, выделенный из однодневных куриных яиц [3]. Адсорбцию осуществляли из аммиачно-спир-

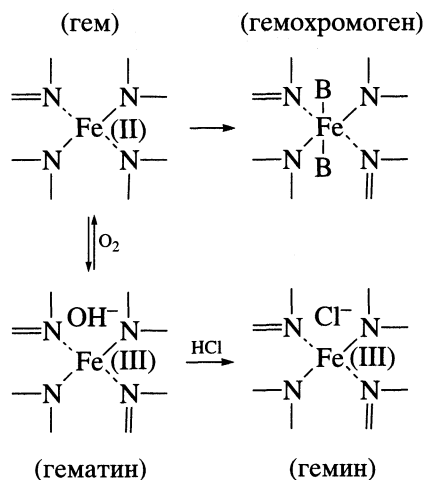


Рис. 1. Химические превращения в активном центре железопорфирина.

товой смеси (15 мл этилового спирта, 4 г воды и 1 г 25%-ного раствора аммиака). Концентрацию гематина до и после адсорбции определяли по полосе Сорэ. Десорбцию осуществляли в тех же условиях с тем лишь различием, что в сосудики помещали 100 мг носителя с адсорбированным гематином и 2 мл растворителя. Отсутствие гистерезиса и совпадение данных для прямого и обратного хода изотерм позволяет сделать вывод об обратимости адсорбции гематина. Показано также, что в водной среде гематин с поверхности изученных носителей не десорбируется.

Образцы, полученные в результате адсорбции гематина, отделяли от надосадочной жидкости, высушивали, а затем использовали в каталитическом процессе разложения H_2O_2 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции и десорбции при разных температурах. Ветви адсорбции и десорбции для соответствующих изотерм совпадают. Показано, что этиловый спирт является ингибитором реакции распада пероксида водорода под влиянием гематина, поэтому спирт добавляли и к гетерогенным образцам гематина при сравнении иммобилизованного и растворенного катализатора.

На рис. 3 пунктиром представлены зависимости активности гематина от степени заполнения для катализатора Al_2O_3 + гем. Зависимость активности от степени заполнения для образцов с добавлением спирта располагается ниже соответствующей кривой в присутствии ингибитора. Активность препарата оценивали по начальной скорости реакции с использованием обычных методов кинетики ферментативных реакций для определения константы Михаэлиса. Добавление 1 мл спирта в систему подавляет каталитическую активность адсорбированного на Al_2O_3 гематина на 30%.

Из рис. 3 видно, что активность с повышением степени заполнения поверхности Al_2O_3 гематином падает, причем для $\theta < 0.3$ удельная активность адсорбированного гематина выше, чем для гомогенного раствора. На том же рисунке показано, что образцы катализатора, полученные в результате десорбции, обладали той же активностью в реакции распада пероксида водорода, что и полученные в результате адсорбции. Эти данные иллюстрируют факт полной обратимости адсорбции гематина на Al_2O_3 с восстановлением при этом исходной активности, что дает нам право

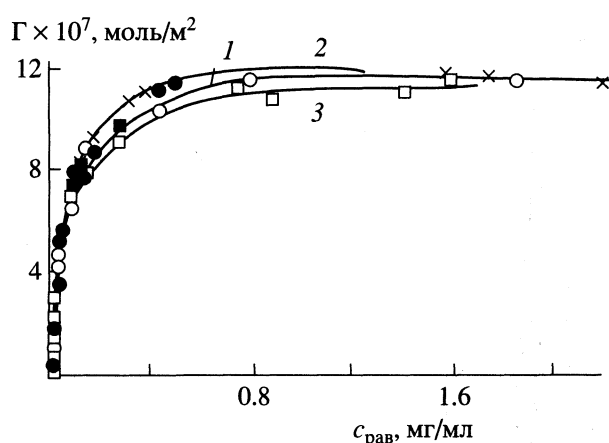


Рис. 2. Изотермы адсорбции гематина на Al_2O_3 при 15 (1), 20 (2) и при 40°C (3); затемненные точки – десорбция.

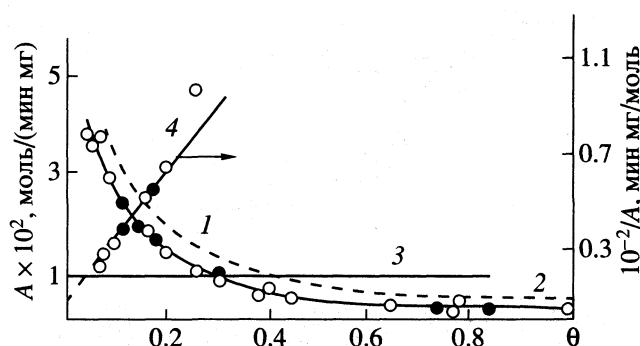


Рис. 3. Зависимости удельной активности A от степени заполнения θ без ингибитора (1), в присутствии этилового спирта (2) и в растворе в присутствии спирта (3); 4 – зависимость $1/A$ от θ (в присутствии этилового спирта).

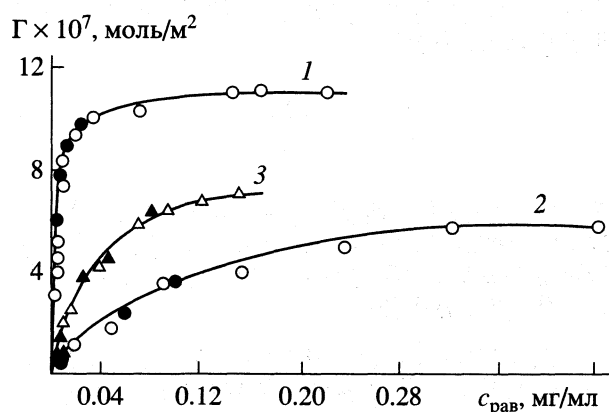


Рис. 4. Изотермы адсорбции гематина при 25°C на саже (1) (С); изотерма адсорбции на саже + лецитин (2) и на Al_2O_3 + лецитин (3).

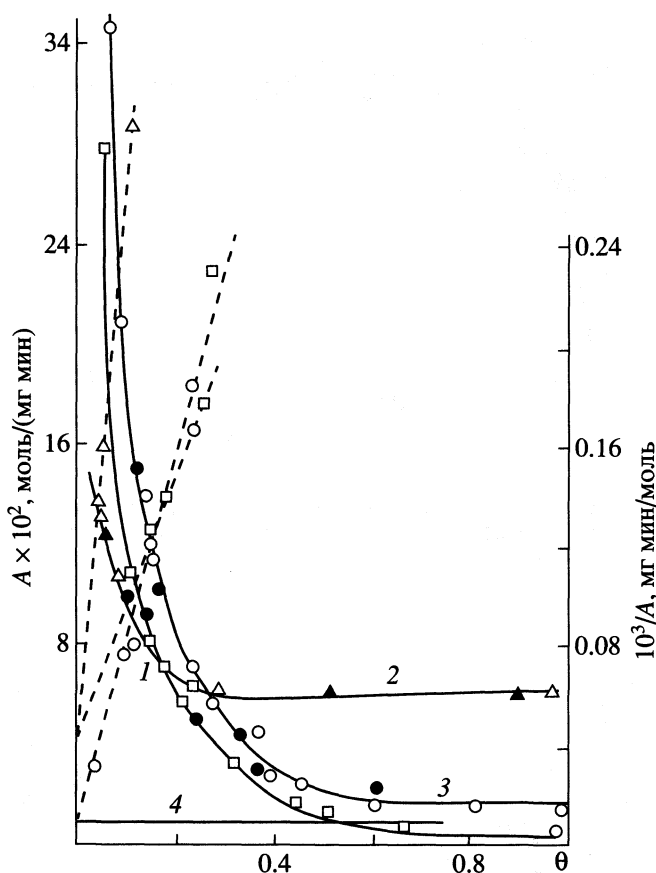


Рис. 5. Зависимости удельной каталитической активности гематина от степени заполнения; сплошные линии 1–3 – см. рис. 4; 4 – активность в гомогенном растворе; штриховые линии соответствуют координатам зависимостям $1/A$ от θ .

применять к полученным данным теорию равновесных каталитических комплексов [4, 5]. Для определения активности изолированных активных форм фермента использовано уравнение, полученное для димеризации активной формы в адсорбционном слое

$$\frac{\theta}{A} = \frac{1}{A_0} + \frac{2\chi}{A_0^2}\theta, \quad (1)$$

где χ – константа парного взаимодействия, A и A_0 – соответственно общая активность и активность изолированных адсорбированных молекул, θ – степень заполнения.

Данные рис. 3 удовлетворительно спрямляются в координатах уравнения (1), причем прямая пересекает ось ординат в точке $1/A_0$. Активность изолированных адсорбированных молекул на поверхности алюмогеля оказалась равной 10.2×10^{-2} моль/(мин·мг), что в 10 раз превышает ак-

тивность гематина в гомогенном водном растворе. Образование ассоциатов по механизму димеризации приводит к постепенной дезактивации гетерогенного катализатора. Константа парного взаимодействия равна 68.

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции гематина на саже и фосфолипидных поверхностях. Отметим, что равновесие десорбции гематина с лецитиновой поверхности достигается за 4–5 ч, в то время как для десорбции гематина с поверхности сажи требуется 30 ч. Изотерма адсорбции гематина на саже имеет ясно выраженное насыщение, которое практически достигается при равновесной концентрации выше 0.03 мг/мл. Площадка, занимаемая одной молекулой гематина равна $150 \text{ \AA}^2$, что совпадает со значением площадки адсорбированного гематина на поверхности алюмогеля по данным рис. 2. Молекулярные площадки гематина на липидных поверхностях равны соответственно 220 и $290 \text{ \AA}^2$ на Al_2O_3 + лецитин и сажа + лецитин.

На рис. 5 приведены зависимости активности гематина от степени заполнения для гетерогенных катализаторов на основе гематина, адсорбированного на саже, сажа + лецитин и Al_2O_3 + лецитин. Ниспадающий характер кривых позволяет считать достаточно вероятным предположение о том, что изолированные молекулы гематина более активны, чем ассоциаты, но ассоциаты сохраняют каталитическую активность, причем активность, приходящаяся на одну молекулу гематина, практически не зависит от состава ассоциата и может превосходить активность молекулы в растворе.

В области субстратного насыщения начальная скорость реакции определяется только количеством и уровнем активности изолированных молекул и ассоциатов

$$v = v_1 + v_{\text{ass}} = ck\theta_1 + ck'\sum \theta_i,$$

где k и k' – константы скорости изучаемой реакции для изолированных адсорбированных молекул гематина и его ассоциатов на поверхности. Согласно теории равновесных каталитических комплексов степень заполнения изолированными молекулами θ_i связана с общей степенью заполнения θ соотношением

$$\theta_i = \theta/(1 + \chi\theta),$$

где χ – константа парного взаимодействия. Независимость удельной активности от состава ассо-

циата при $i \geq 2$ позволяет найти отдельно v_1 и $v_{\text{асс}}$. Удельная каталитическая активность A равна

$$A = \frac{v}{\theta} = \frac{v_1}{\theta} + \frac{v_{\text{асс}}}{\theta} = \frac{ck}{1 + \chi\theta} + \frac{v_{\text{асс}}}{\theta} = \frac{ck}{1 + \chi\theta} + A_{\infty}, \quad (2)$$

где A_{∞} – предельное значение активности на кривой $A(\theta)$. Тогда из (2) получаем

$$\frac{1}{A - A_{\infty}} = \frac{1}{ck} + \frac{\chi}{ck} \theta. \quad (3)$$

На рис. 5 приведены результаты спрямления в координатах уравнения (3). Константы парного взаимодействия молекул гематина для изученных систем составляют 20, 50 и 50 для сажи, сажи + лецитин и Al_2O_3 + лецитин соответственно.

Дополнительным и важным подтверждением активности только изолированных молекул служит постоянство константы Михаэлиса. Изучение зависимости константы Михаэлиса от степени заполнения показало, что на фоне понижения активности гематина с повышением степени заполнения (рис. 3 и 5) константа Михаэлиса практически остается постоянной: ($\theta = 0.01\text{--}0.8$; $K_m = 0.65 \pm 0.01$ М для Al_2O_3). Для гематина на саже константа Михаэлиса также не зависит от степени заполнения и равна 0.4 М для степеней заполнения от 0.04 до 0.6, а для Al_2O_3 + лецитин величина $K_m = 0.26$ М при $\theta = 0.06\text{--}0.15$. Независимость K_m от степени заполнения согласуется с фактом активности одной из форм адсорбированного гематина – мономерной.

При определении энергии активации реакции, катализируемой гематином, показано, что адсорбция гематина на всех типах поверхностей носителей приводит к ее снижению. Постоянной и не зависящей от степени заполнения ($\theta = 0.06, 0.3$ и 0.8) остается энергия активации реакции, катализируемой гематином, адсорбированном на алюмогеле, (3.50 ккал/моль). Для гематина, адсорбированного на саже, саже + лецитин и Al_2O_3 + лецитин она составляет соответственно 3.0, 5.5 и 4.5 ккал/моль. При этом в растворе энергия активации выше (8.6 ккал/моль), т.е. адсорбция гематина на твердых носителях значительно снижает энергию активации разложения H_2O_2 .

Из приведенных данных можно сделать некоторые выводы о влиянии *транс*-лиганда в гематине на его каталитическую активность. Каталитическое превращение осуществляется при введении двух молекул H_2O_2 в координационную сферу железа с одной стороны плоской молекулы гематина по пятому координационному месту (см. рис. 1). Все наблюдаемые эффекты связаны с изменением *транс*-лиганда. В гомогенной системе эту роль играет молекула воды, в ассоциате гема-

Относительные активности изолированных молекул гематина (A'_0) и ассоциатов ($A'_{\text{асс}}$)

Катализатор	A'_0	$A'_{\text{асс}}$
Гематин в растворе	1	–
Гематин на Al_2O_3	10	≤ 1
Гематин на С	25	< 1
Гематин на Al_2O_3 + лец	100	1.6
Гематин на С + лец	25	6.6

тина в адсорбционных слоях имеет место перекрывание соответствующих орбиталей атомов железа: на алюмогеле *транс*-лигандом служит гидроксильная группа, а в фосфолипидных слоях и графитированной – полярные и неполярные части молекулы лецитина. В таблице приведены данные о сравнительной активности гематина в растворе и адсорбционных слоях.

Полученные данные свидетельствуют о том, что объединение координационных сфер двух атомов железа в адсорбционных слоях при высоких степенях заполнения приводит к значительному уменьшению каталитической активности. Защита гем-группы неполярными остатками, не входящими в координационную связь с атомом железа, отвечает наиболее высокому уровню активации – стократному по сравнению с гомогенной системой, для которой это положение занято молекулой воды.

Как показано выше, при высоких степенях заполнения гематиновые монослои на алюмогеле практически полностью неактивны, а аналогичные слои на графитированной саже по своей удельной активности приближаются к гомогенным растворам гематина. Падение активности по мере роста степени заполнения адсорбированного гематина с ростом степени заполнения связано с возникновением ассоциатов гематина, относительное количество которых растет при увеличении степени заполнения. Полученная по значениям предельной адсорбции из изотерм адсорбции молекулярная площадь гематина на поверхности Al_2O_3 и сажи равна $150 \text{ \AA}^2$. Согласно [6, 7], это соответствует реберному положению молекул. При низких степенях заполнения молекула гематина располагается на поверхности плоско, и атом железа контактирует с поверхностью, которая в этом случае играет роль шестого лиганда. С ростом степени заполнения происходит переориентация молекулы гематина, при которой утрачивается связь железа с носителем. В соответ-

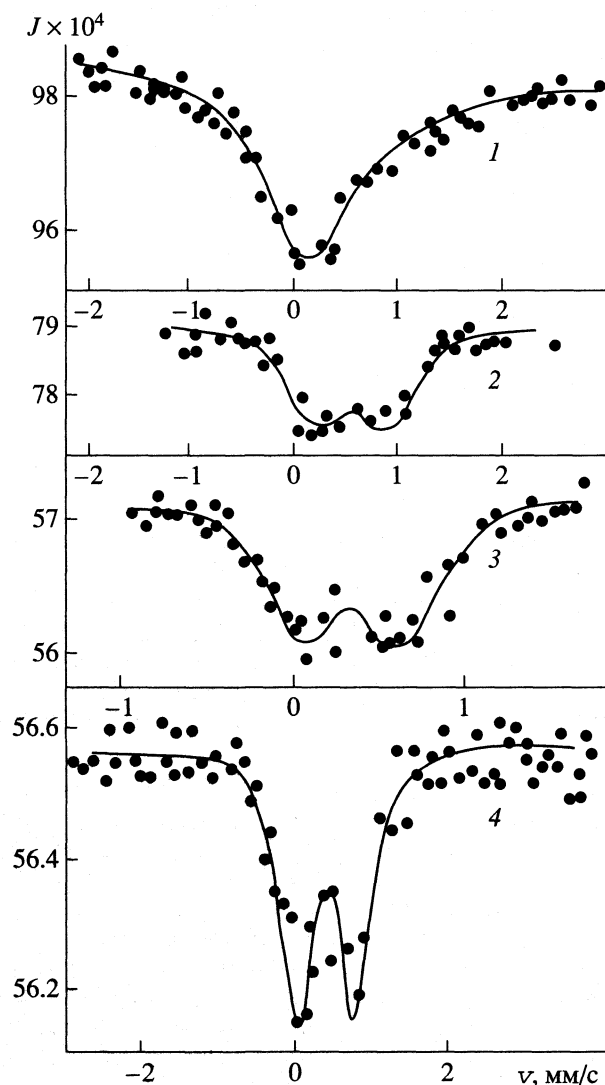


Рис. 6. Мессбауэровские спектры: 1 – кристаллического гемина при комнатной температуре, 2 и 3 – гематина при монослойном заполнении поверхности алюмогеля соответственно при 80 и 298 К, 4 – гематина при монослойном заполнении поверхности графитированной сажи при 298 К температуре. Указано положение линий относительно линии железа в нержавеющей стали.

ствии с этим каталитическая активность при образовании ассоциатов, по-видимому, связана со взаимодействием орбиталей железа по пятому, каталитически активному, координационному месту. При этом дезактивация может возникнуть в результате взаимодействия двух соседних молекул гематина путем образования железо-кислородного мостика (Fe–O–Fe) [8]. В работе [9] показано,

что и в водно-спиртовых растворах гематина возможно образование димеров.

Данные по адсорбции (рис. 2 и 4) не позволяют судить о внутримолекулярных изменениях, они только показывают, что молекулы гематина находятся при монослойном заполнении в реберной или угловой ориентации. Для более обоснованного выбора структуры проведены мессбауэровские измерения¹. На рис. 6 представлены соответствующие спектры гемина и гематина при монослойном заполнении алюмогеля и графитированной сажи при 298 и 80 К. Величины квадрупольного расщепления при 298 К в гематине на алюмогеле и саже равны соответственно 0.60 и 0.68 мм/с. Хорошее соответствие этих результатов с данными мессбауэровских исследований, полученных для димеров тетрафенилпорфирина, в которых молекулы связаны через железо-кислородный мостик [9], позволяет более обоснованно приписать ассоциатам гематина в адсорбционных слоях на алюмогеле и саже структуру “пачек” с Fe–O–Fe-взаимодействием и тем самым дать структурное обоснование различию каталитической активности разбавленных и концентрированных адсорбционных слоев гематина.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32739).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehninger A.L.* // Principles of Biochemistry. N.Y.: Worth Publishers, 1993. P. 546, 654–655, 710.
2. *Alberts B., Drey D., Lewis J. et al.* // Molecular biology of the cell. N.Y.; L.: Garland Publishing Inc., 1994. P. 130.
3. *Renkonen A.* // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. P. 275.
4. *Полтораки О.М.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 2540.
5. *Пряхин А.Н., Полтораки О.М., Чухрай Е.С.* // Там же. 1978. Т. 52. С. 1089.
6. *Fleischer E.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 2342.
7. *Dicherson R.J.* // J. Biol. Chem. 1967. V. 242. P. 3015.
8. *Brown S.B., Dean T.C.* // Biochem J. 1970. V. 117. P. 733.
9. *Cohen J.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1980.
10. *Перфильев Ю.Д., Бабешкин А.М., Веселова М.Н., и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1973. Т. 14. № 1. С. 100.

¹ Изучение строения адсорбционных комплексов гематина методом мессбауэровской спектроскопии проведено Ю.Д. Перфильевым и А.М. Бабешкиным [10].

УДК 541.8

ВЛИЯНИЕ ВИДА КОИОНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕГЕНЕРАЦИИ ВЫСОКООСНОВНОГО АНИОНИТА СОЛЕЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

© 2003 г. Г. В. Славинская

Воронежский государственный университет

E-mail: common@anch.vsu.ru

Поступила в редакцию 19.09.2002 г.

Сделана попытка объяснить разную эффективность регенерации от фульвокислот анионита АВ-17-2П растворами NaOH и KOH в 10%-ном растворе NaCl особенностями структуры этих растворов, а именно разным количеством вакантных полостей. Рассчитана доля ионов, занимающих место в каркасе и пустотах сетки водородных связей воды. Установлено, что в растворах KOH вакантных пустот намного больше, чем в растворах NaOH.

Отмечено, что при регенерации сильноосновных анионитов наряду с гидратацией ионов большую роль играют силы электростатического взаимодействия между ними, а также явление образования ионных пар. В связи с этим регенерируемость таких анионитов зависит не только от природы обменивающихся ионов и концентрации раствора десорбента, а также от природы коионов [1].

По мнению авторов [2], решающим условием для перехода кинетической единицы из ионита в раствор является наличие свободного места в его структуре, т.е. реальность быстрого размещения вытесненных ионов в пустотах. Представляется, что именно разное количество вакантных полостей в солевых растворах NaOH и KOH может быть возможной причиной влияния вида катиона щелочи на эффективность десорбции фульвокислот (ФК)¹ из высокоосновного анионита АВ-17-2П. Преимущество действия солевых растворов (NaCl + KOH) в сравнении с раствором (NaCl + NaOH) составляет 10–15% (рис. 1).

Проведенный анализ структуры щелочных растворов основан на теоретических представлениях [3–9] об образовании при растворении вещества структур внедрения и замещения на трижды координированной сетке водородных связей воды. Напомним, что о заполнении полостей в ее ажурном каркасе свободными молекулами H₂O впервые писал О.Я. Самойлов еще в 1946 г. [3]. По данным [5–9] до 30% пустот в структуре свободной воды раствора вакантны.

¹ Под термином “фульвокислоты” понимаются высокомолекулярные соединения, состоящие из конденсированного ароматического ядра и периферических цепочек. ФК окрашивают природные воды в желтый цвет. Препарат ФК выделен из воды р. Невы по методике [10].

По мнению авторов [2], чистая вода в сравнении с растворами имеет более “ажурную” структуру, поэтому в них пустот должно быть меньше, чем в чистой воде. Объем свободного пространства в системе (V_f) относят, как правило, к одной молекуле вещества или кинетической единице [11]. Однако по величине V_f трудно судить, например, о структурной организации системы. На наш взгляд, более информативен объем пустот, приходящийся не на частицу, а на один моль вещества (с учетом растворителя) в рассматриваемой системе – V_f , см³/моль [12].

Авторы [13] полагают, что свойства растворов сильных электролитов до определенного предела можно рассматривать как свойства воды, структура которой искажена ионами. Опираясь на дан-

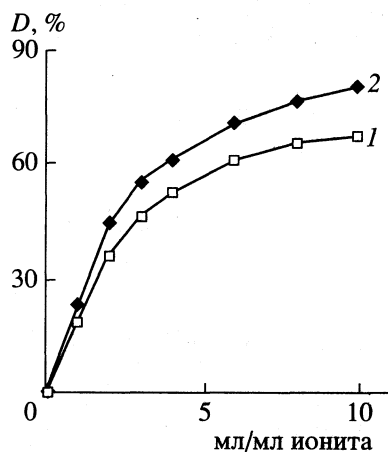


Рис. 1. Кривые эффективности десорбции (D) фульвокислот природных вод из анионита АВ-17-2П растворами NaOH (1) и KOH (2) в 10%-ном растворе NaCl.

ный постулат, нами сопоставлены величины свободного среднего молярного объема воды V_f° и растворов V_f . Величина V_f – разность между объемом раствора V_p (см^3) и объемом всех находящихся в нем частиц v_Σ (см^3), отнесенная к общему содержанию компонентов (C_Σ , моль)

$$V_f = (V_p - v_\Sigma)/C_\Sigma.$$

Для расчета величины V_f удобно исходить из объема раствора $V_p = 1000 \text{ см}^3$

$$V_f = \left[1000 - \left(C_{\text{раст}} V_{\text{раст}} + \sum_{i=1}^m C_i v_i \right) \right] / C_\Sigma, \quad (1)$$

где C_i , $C_{\text{раст}}$ – содержание (моль), а v_i , $v_{\text{раст}}$ – геометрический объем частиц растворенного вещества и молекул растворителя, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Количество растворенного вещества задается его концентрацией, количество растворителя в

системе вычисляется по данным плотности раствора. Масса (г) 1000 см^3 раствора равна $1000d$, где d – плотность раствора, $\text{г}/\text{см}^3$. Содержание растворенного вещества в этом объеме раствора

$$q_i, \text{ г} = \frac{1000d}{100} c_i = 10dc_i \text{ или } C_i, \text{ моль} = \frac{10dc_i}{M_i},$$

где c_i – концентрация (%), а M_i – грамм-молекулярная масса вещества, $\text{г}/\text{моль}$.

Количество растворителя

$$q_{\text{раст}}, \text{ г} = (1000d - 10dc_i) = 10d(100 - c_i)$$

$$\text{или } C_{\text{раст}}, \text{ моль} = 10d(100 - c_i)/M_{\text{раст}},$$

где $M_{\text{раст}}$ – грамм-молекулярная масса растворителя, $\text{г}/\text{моль}$.

После подстановки значений C_i и $C_{\text{раст}}$ уравнение (1) для расчета значений V_f , например, бинарного раствора имеет вид

$$V_f = \left[1000 - \left(\frac{10dc_i}{M_i} v_i + \frac{10d(100 - c_i)}{M_{\text{раст}}} v_{\text{раст}} \right) \right] / \left[\frac{10dc_i}{M_i} + \frac{10d(100 - c_i)}{M_{\text{раст}}} \right] \quad (2)$$

или

$$V_f = \left[1000 - 10d \left(\frac{c_i}{M_i} v_i + \frac{(100 - c_i)}{M_{\text{раст}}} v_{\text{раст}} \right) \right] / 10d \left[\frac{c_i}{M_i} + \frac{100 - c_i}{M_{\text{раст}}} \right]. \quad (3)$$

Геометрический объем ($\text{см}^3/\text{моль}$) ионов растворенного вещества

$$v_i = \frac{4}{3} \pi (r_{\text{к}}^3 + r_{\text{а}}^3) N_A,$$

растворителя: $v_{\text{раст}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{раст}}^3 N_A$, где $r_{\text{к}}$, $r_{\text{а}}$, $r_{\text{раст}}$ – радиусы катиона и аниона растворенного вещества и молекул растворителя, см ; N_A – число Авогадро (6.023×10^{23}).

Значение V_f° воды зависит от температуры и

степени заполнения пустот молекулами H_2O . В интервале температур от 273 до 373 К величина V_f° изменяется в интервале от 11.37 до 12.16 $\text{см}^3/\text{моль}$. Объем молекул воды ($r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.38 \times 10^{-8} \text{ см}$) в одном ее моле постоянен – $v_{\text{H}_2\text{O}} = 6.63 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Для расчета V_f водных растворов в результате подстановки в (2) значений $v_{\text{раст}} = v_{\text{H}_2\text{O}} = 6.63 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $M_{\text{раст}} = M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.00 \text{ г}/\text{моль}$ получено выражение

$$V_f = \left[1000 - \left(\frac{10dc_i}{M_i} v_i + 3.683d(100 - c_i) \right) \right] / \left[\frac{10dc_i}{M_i} + 0.555d(100 - c_i) \right]. \quad (4)$$

Так как средний молярный объем V_M – структурночувствительный параметр, то, очевидно, и показатель V_f растворов электролитов является таковым и определяется, как и величина V_M , принципами организации раствора, природой растворенных ионов электролита, их размерами и т.д.

Изотермы свободного среднего молярного объема растворов гидроксидов натрия и калия при 281 К нелинейны во всем интервале concentra-

ций (рис. 2). Причем $V_{f(\text{NaOH})} < V_{f(\text{KOH})} < V_f^\circ$, т.е. при растворении щелочей в воде система действительно становится менее “ажурной”. Ионы Na^+ , K^+ и OH^- по размерам сопоставимы с молекулами воды (0.98, 1.33, 1.43 и 1.38 Å), поэтому они могут локализоваться в обоих положениях структуры. Уплотнение системы в присутствии этих веществ является следствием того, что часть ионов распо-

лагается в пустотах. Естественно, степень заполнения последних тем значительнее, чем меньше ионов находится в каркасном положении.

Принцип размещения ионов в системе (в пустотах или в каркасе) можно выявить не только по способу, предложенному в [6, 8], где основываются на геометрических построениях, но и с помощью такого показателя, как концентрация воды в растворе C_{ω}^p [14]. Для этого следует сравнить эту величину с содержанием H_2O в чистой воде (C_{ω}^o). Напомним, что при 298.5 К величина $C_{\omega}^o = 55.3918$ моль H_2O /л.

Если ион располагается в каркасе, вытесняя из него молекулы H_2O , то воды в растворе должно стать меньше, чем в чистой воде до растворения в ней электролита. В этом случае выполняется неравенство $C_{\omega}^p < C_{\omega}^o$. Если ионы оккупировали свободные полости структуры, то количества воды в растворе и таком же объеме чистой воды должны быть примерно равными, то есть $C_{\omega}^p \sim C_{\omega}^o$.

Зависимость концентрации воды в растворах щелочей от их содержания показана на рис. 3. Из положения кривых $C_{\omega}^p = f(C_3)$ следует, что в растворах едкого натра воды даже несколько больше, чем в таком же объеме чистой воды. Это возможно только в том случае, если допустить, что ионы гидроксидов и ионы натрия заняли пустоты в каркасе водной постройки. Причиной некоторого увеличения количества воды является известное явление электрострикции ее молекул в электрическом поле ионов [4]. В растворах КОН содержание H_2O меньше, чем в растворах NaOH и чистой воде. Это доказывает факт размещения некоторой части ионов в каркасном положении.

Данный вывод подтверждается характером зависимости общего количества компонентов в растворе $C_{\Sigma} = C_3 + C_{\omega}^p$ от концентрации электролита. В растворах гидроксидов натрия и калия общая концентрация вещества выше (рис. 4), чем в чистой воде, причем $C_{\Sigma(NaOH)} > C_{\Sigma(KOH)}$, что свидетельствует о факте заполнения пустот ионами, но в разной степени.

Долю ионов в каркасе в первом приближении можно определить следующим образом. Если молекулы H_2O вытеснены из него и замещены равновеликими ионами, то разность $C_{\omega}^o - C_{\omega}^p = \Delta C_{\omega}$ в первом приближении соответствует общему количеству ионов в каркасе, а их доля (a) от общего количества в растворе определится отношением $\Delta C_{\omega}/C_3$, при этом $1 - a = b$, где b – доля ионов в пустотах структуры [6]. Из данных рис. 5 следует, что все ионы натрия расположены в пустотах, в то время как ионов калия в таковых не более 60% от общего количества в растворе. Это значит, что

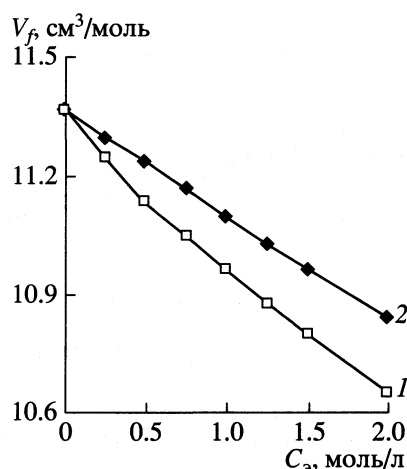


Рис. 2. Зависимости свободного среднего молярного объема (V_f) в растворах NaOH (1) и КОН (2) от их концентрации.

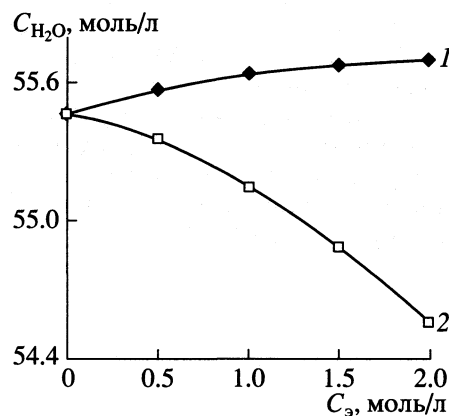


Рис. 3. Зависимости содержания воды в растворах NaOH (1) и КОН (2) от их концентрации.

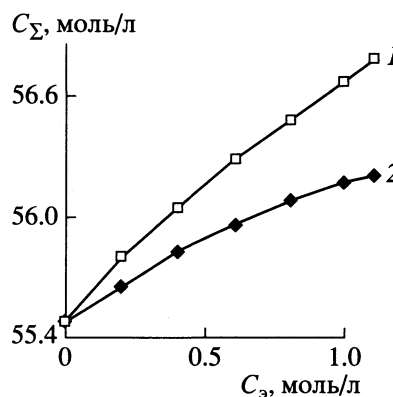


Рис. 4. Зависимости суммарной концентрации компонентов ($C_{\omega}^p + C_3$) в растворах NaOH (1) и КОН (2) от концентрации электролита.

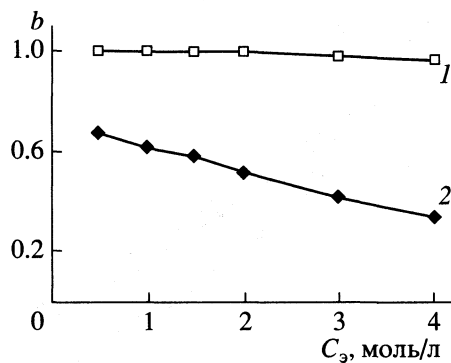


Рис. 5. Зависимости доли ионов в пустотах структуры растворов NaOH (1) и KOH (2) от их концентрации.

в растворе KOH доля вакантных пустот, которые может занимать вытесненный из ионита ион, более высокая, чем в растворах NaOH и уменьшается с концентрацией KOH.

Таким образом, на основании вышесказанного можно предположить, что более эффективная десорбция ФК из анионита АВ-17-2П раствором (NaCl + KOH) в какой-то мере обусловлена не только причинами, указанными в работе [1], но и тем, что диффузия фульвата калия из ионита в раствор набухания облегчена наличием большего количества вакантных пустот, чем в тех же условиях в растворе (NaCl + NaOH).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
2. Яшкичев В.Н., Дергачев Ю.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1294.
3. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
4. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
5. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. 304 с.
6. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. № 3. С. 331.
7. Forsling E. // Acta Politech. 1952. № 5. Р. 9.
8. Лященко А.К. // Журн. структур. химии. 1968. Т. 9. № 3. С. 760.
9. Фишер И.Э., Андрианова И.С. // Там же. 1966. Т. 7. № 3. С. 337.
10. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. Фульвокислоты природных вод. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. 2001. 165 с.
11. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.
12. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных реакций. М.: Высш. школа, 1988. 391 с.
13. Мищенко К.П., Дымарчук Н.П. // Журн. структур. химии. 1962. Т. 3. № 4. С. 411.
14. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1605.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.37:539.192

СТАРТОВЫЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ ЛЮМИНОЛ–ГИПОХЛОРИТ

© 2003 г. Ю. Б. Цаплев

Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

Поступила в редакцию 12.11.2002 г.

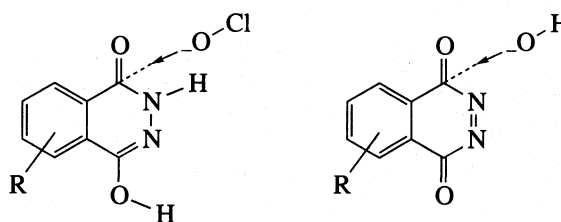
Квантово-химическим моделированием альтернативных реакций (анион люминола + хлорноватистая кислота) и (нейтральная молекула люминола + гипохлорит) показано, что только во втором случае взаимодействие сопряжено с преодолением небольших активационных барьеров, что обуславливает большую величину константы скорости реакции. Установлено, что результатом взаимодействия нейтральной молекулы люминола с гипохлоритом является присоединение гипохлорита к атому углерода гидразидного фрагмента.

Одна из классических хемилюминесцентных реакций – окисление люминола гипохлоритом [1] – была предметом многочисленных химических и физико-химических исследований [2–25]. Тем не менее, в её описании и сейчас много неясного, и это касается даже стартового взаимодействия.

В [7] (показано, что начальная скорость убыли люминола (3-аминофталгидраза, LH_2) пропорциональна концентрациям окислителя, люминола и $[\text{H}^+]$. Сделан вывод, что активной частицей, взаимодействующей с анионом люминола, является не гипохлорит (т.е. ион OCl^-), а его протонированная форма – хлорноватистая кислота (HOCl) [7]. Константа скорости элементарной бимолекулярной реакции HOCl с LH^- равна $(3 \pm 1) \times 10^5$ л/(моль с) [7], а для реакции HOCl с 4-диметиламинофталгидразидом – 1.1×10^6 л/(моль с) [16].

Однако кинетический эксперимент не может различить реакции $\text{LH}^- + \text{HOCl}$ и $\text{LH}_2 + \text{OCl}^-$, за исключением тех случаев, когда константа скорости одной из двух реакций оказывается столь высокой, что превышает константу скорости реакции, лимитируемой диффузией [26, 27]. В данном случае константы скорости альтернативных реакций отличаются от значений, приведенных выше, множителем $K_{\text{LH}_2}/K_{\text{HOCl}}$, где K_{LH_2} и K_{HOCl} – константы диссоциации соответствующего гидразида и хлорноватистой кислоты. Значения pK_a 3-аминофталгидразида и 4-диметиламинофталгидразида равны 6.35 ± 0.03 [15] и 6.56 ± 0.02 [21] соответственно, а $K_{\text{HOCl}} = 3.4 \times 10^{-8}$ М [22]. Исходя из этих данных, константы скорости альтернативных реакций для люминола и 4-диметиламинофталгидразида равны 4×10^6 л/(моль с) и 8.8×10^6 л/(моль с) соответственно, и они не превышают критического значения.

В случае диазахинонов, полученных из люминола и 4-диметиламинофталгидразида, константа скорости присоединения OH^- к атомам углерода кетогруппы равна 4×10^6 и 1.1×10^7 л/(моль с) соответственно [28]. Казалось бы, константы скорости атаки ионом OH^- кетогруппы хинона



и атаки гипохлоритом кетогруппы нейтральной молекулы люминола должны быть близки, однако механизм, предложенный в [7, 16, 6, 14] исключает такие реакции, тогда как оценки скоростей альтернативных реакций действительно близки.

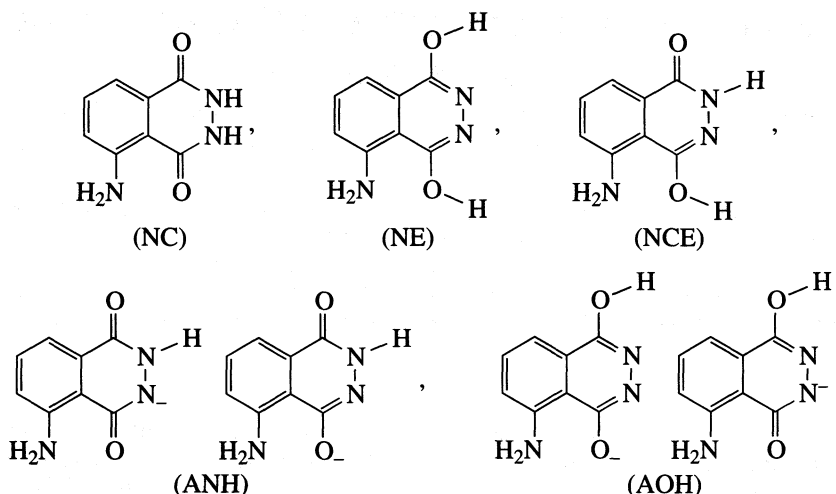
С целью разрешения данной проблемы нами проведен квантово-химический расчет энергетического профиля реакций. Использован полуэмпирический метод PM3 (из пакета MORAS 6.0 [29]); он наиболее надежен для систем, содержащих близкорасположенные атомы с неподеленными парами электронов [29–32 и ссылки, содержащиеся в них]. В расчетах учитывали конфигурационное взаимодействие $3\text{ВЗМО} + 2\text{НСМО}$.

Для визуализации рассчитанных конфигураций молекул использовали программу РСМ4.

Молекулу OCl^- или HOCl сближали с атомами углерода гидразидного фрагмента в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы люминола, как наиболее вероятного направления атаки. Нейтральную молекулу люминола представляли в форме дикетона (NC), диенола (NE) и кетенола (NCE), анион люминола – в двух формах ANH и АОН , в первой – атом водорода гидразидного фрагмента связан с атомом азота, во второй – с

кислородом. Для удобства атом углерода гидразидного фрагмента ANH, находящийся рядом с NH-группой, будем обозначать $-C_{NH}$, атом угле-

рода АОН, связанный с OH-группой, $-C_{OH}$, а атом углерода, участвующий в изомерных превращениях, $-C_i$



Поскольку константы скорости рассматриваемых реакций составляют 10^5 – 10^7 л/(моль с), мы должны отсеять реакции с активационными барьерами более 5–10 ккал/моль.

На рис. 1 представлены изменения энергий (теплот образования H_f) при сближении аниона люминола и молекулы хлорноватистой кислоты. При сближении HOCl с атомом углерода аниона ANH, а также с атомом C_i АОН – потенциальная энергия возрастает на десятки ккал/моль. Следовательно, соответствующие реакции невозможны.

При сближении HOCl с атомом C_{OH} аниона АОН потенциальная энергия повышается не более, чем на 10–12 ккал/моль. Резкое понижение теплоты об-

разования при расстоянии $C-O < 1.6$ Å связано со сменой ведущей координаты реакции: расстояния $C-O$ на $O-Cl$, и удалением иона Cl^- . Константа скорости реакции при $E_a \sim 12$ ккал/моль меньше 10^3 М $^{-1}$ с $^{-1}$. Продуктом реакции является анион хлора, который уносит отрицательный заряд, и 1,1-гликоль (LHOH).

1,1-гликоли рассматриваются как гидратные формы кетонов [33]. Это нестойкие соединения, которые, отщепляя воду, быстро превращаются в соответствующие кетоны, в данном случае в диазахинон (DA). Известно, что DA в щелочной среде неустоек, и гипохлорит не требуется для его превращения в устойчивые конечные продукты [24]. Стехиометрия же взаимодействия люминола с гипохлоритом – 1 : 2, поэтому рассмотренный путь взаимодействия никак нельзя считать основным

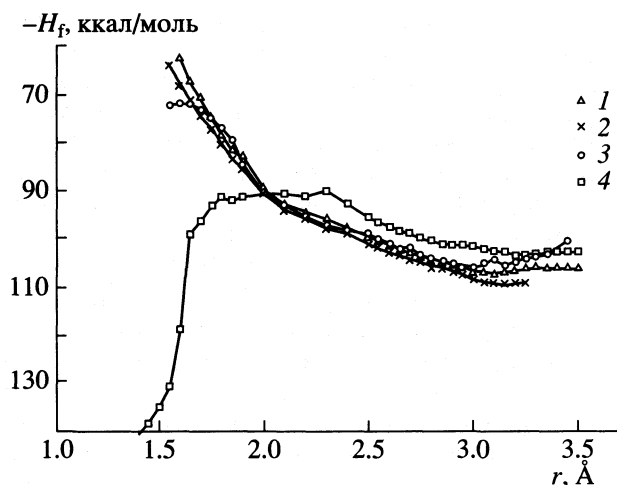
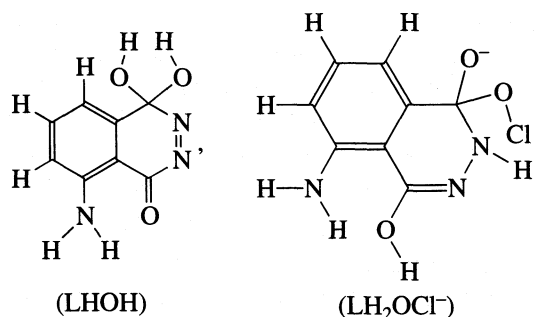


Рис. 1. Зависимости потенциальной энергии системы LH^-HOCl от расстояния (r) между атомом кислорода HOCl и атомом углерода C_i АОН (1), ANH (2), C_{NH} ANH (3) и C_{OH} АОН (4).



На рис. 2 представлены профили реакции вдоль расстояния между атомом кислорода OCl^- и атомом углерода гидразидного фрагмента. Активационные барьеры реакции $LH_2 + OCl^-$ для кетоенола не превышают 2–3 ккал/моль, а для дикетона и диенола – от 7 до 8 ккал/моль. Поскольку нейтральная форма люминола в растворе представляет собой кетоенол [24], то реакцию $LH_2 +$

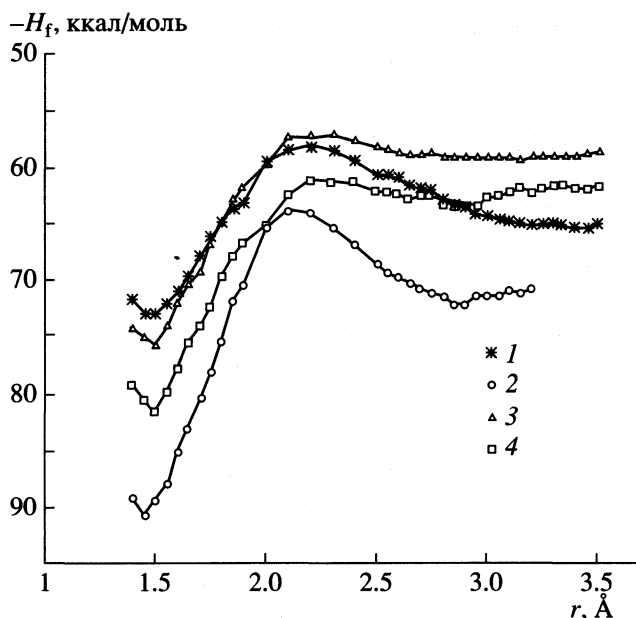


Рис. 2. Зависимости потенциальной энергии системы $\text{LH}_2\text{-OSCl}^-$ от расстояния (r) между атомом кислорода OSCl^- и атомом углерода гидразидного фрагмента LH_2 для NC (1), NE (2), NCE (3 – сближение с атомом углерода C=O группы, 4 – сближение с атомом углерода C-OH -группы).

+ OSCl^- можно рассматривать, как вполне возможную. Продуктом этой реакции присоединения является оксихлорид люминола LH_2OSCl^- .

Таким образом, результаты расчетов убедительно показывают, что стартовой реакцией в системе люминол-гипохлорит является взаимодействие нейтральной молекулы люминола с гипохлорит-ионом, и первичным продуктом превращения люминола является оксихлорид люминола.

Автор благодарен Р.Ф. Васильеву за полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Albrecht H. // Z. Phys. Chem. 1928. В. 136. S. 321.
- Harris, Parker // J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 1939 (цит. по [3]).
- Вассерман Е.С., Миклухин Г.П. // Журн. общ. химии. 1939. Т. 9. № 7. С. 606.
- Бабко А.К., Терлецкая А.В., Дубовенко Л.И. // Укр. хим. журн. 1966. Т. 32. № 7. С. 728.
- Seitz W.R. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 2. P. 101.
- Isacsson U., Wettermark G. // Anal. Chim. Acta. 1976. V. 83. P. 227.
- Воробьева Т.П., Козлов Ю.Н., Колтыпин Ю.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 2187.
- Русин Б.А., Емохонов В.Н., Франкевич Е.Л., Тальрозе В.Л. // Химия высоких энергий. 1976. Т. 10. № 1. С. 89.
- Русин Б.А., Емохонов В.Н., Франкевич Е.Л., Тальрозе В.Л. // Там же. 1976. Т. 10. № 1. С. 92.
- Русин Б.А., Емохонов В.Н., Франкевич Е.Л., Тальрозе В.Л. // Там же. 1976. Т. 10. № 1. С. 95.
- Русин Б.А., Емохонов В.Н., Франкевич Е.Л., Тальрозе В.Л. // Там же. 1977. Т. 11. № 6. С. 93.
- Воробьева Т.П., Козлов Ю.Н., Колтыпин Ю.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. Т. 42. № 3. С. 552.
- Русин Б.А., Роцин А.Л., Лексин А.Н., Емохонов В.Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 2. С. 412.
- Isacsson U., Kowalewska J., Wettermark G. // J. Inorg. & Nucl. Chem. 1978. V. 40. № 9. P. 1653.
- Калиниченко И.Е., Пулипенко А.Т., Баровский В.А. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 2. С. 334.
- Русин Б.А., Роцин А.Л., Моисеев Г.П. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 302.
- Русин Б.А., Лексин А.Н., Емохонов В.Н., Моисеев Г.П. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 7. С. 1340.
- Русин Б.А., Роцин А.Л. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 4. С. 935.
- Русин Б.А., Лексин А.Н., Емохонов В.Н., Моисеев Г.П. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 7. С. 1340.
- Русин Б.А., Лексин А.Н., Роцин А.Л. // Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. Вып. 1. С. 209.
- Дубовенко Л.И., Пулипенко Л.А., Цындровская О.С. // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. № 7. С. 755.
- Marino D.F., Ingle J.D. (Jr.) // Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 455.
- Русин Б.А., Лексин А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 12. С. 2685.
- Русин Б.А. // Биохимиллюминесценция / Под ред. А.И. Журавлева. М.: Наука, 1983. С. 69–117.
- Gonzalez-Rabledo D., Silva M., Perez-Bendito D. // Analytica Chimica Acta. 1990. V. 228. P. 123.
- Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972.
- Фёршт Э. Структура и механизм действия ферментов М.: Мир, 1980.
- Merenyi G., Lind J., Eriksen T.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7716.
- Stewart J.J.P. MOPAC 6.00 Manual. Frank J. Seiler Res. Lab., US Air Force Academy. CO. 1990.
- Васильев Р.Ф. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 3. С. 198.
- Васильев Р.Ф. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 2. С. 192.
- Vasil'ev R.F., Trofimov A.V. // Bioluminescence and Chemiluminescence: Perspectives for the 21st Century / Ed. by A. Roda, M. Mazzagly, L.J. Kricka, P.E. Stanley. Chichester (UK): J. Wiley&Sons, 1999. P. 13.
- Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. Гликоли. М.: Сов. энциклопедия, 1963.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.57

О КОВАЛЕНТНЫХ РЕФРАКЦИЯХ МЕТАЛЛОВ

© 2003 г. С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений, Менделеево Московской области

Поступила в редакцию 16.12.2002 г.

Установлена зависимость энергии связи от изменения рефракции при взаимодействии изолированных атомов металлов и на этой основе вычислены их ковалентные рефракции в удовлетворительном согласии с известными эмпирическими данными.

В последние годы электронная поляризуемость молекул (рефракция R) вновь стала привлекать внимание исследователей в связи с изучением кластеров, фуллеренов, металлизации диэлектриков. Одной из нерешенных задач здесь остается определение ковалентных рефракций металлов, поскольку экспериментальные значения R измерены только для молекул щелочных металлов [1]. В работах [2–4] предложено сопоставить

изменение рефракции при диссоциации молекул (ΔR) и изменение их энтальпии (D) по уравнению типа:

$$D = A + B\Delta R. \quad (1)$$

Коэффициент корреляции в ряде случаев оказался высоким (0.988), что позволяет, зная тепловой эффект реакции и значения R молекул и составляющих их атомов, оценить недостающее значе-

Таблица 1. Ковалентные рефракции металлов

M	Z^*	E , кДж	r , Å	ΔR , см ³	R_{cov} , см ³	M	Z^*	E , кДж	r , Å	ΔR , см ³	R_{cov} , см ³
Ag	4.9	81.5	1.265	4.7	13.5	Hf	4.6	116	1.50	4.6	26.7
Au	5.6	110.5	1.236	5.1	9.5	As	6.8	82.5	1.23	3.1	7.8
Be	1.9	119	0.98	6.4	10.8	Sb	7.3	74.5	1.43	4.7	11.9
Mg	2.8	102	1.42	16.4	19.3	Bi	8.0	49	1.50	3.4	15.3
Ca	2.8	87	1.73	30.9	46.2	V	3.7	116	1.31	10.2	21.1
Sr	3.3	80	1.89	34.3	55.0	Nb	3.9	162.5	1.36	15.8	23.8
Ba	3.3	94	1.97	47.6	71.8	Ta	4.9	177	1.42	16.3	16.7
Zn	5.0	64	1.23	3.2	12.9	Cr	3.7	92.5	1.32	8.4	20.9
Cd	5.5	55	1.36	3.8	16.7	Mo	4.2	131.5	1.33	10.9	21.4
Hg	6.2	33	1.33	1.8	11.8	W	5.2	170.5	1.36	12.4	15.6
B	2.5	143	0.85	3.3	4.3	Mn	4.3	60.5	1.28	4.2	19.5
Al	3.4	84	1.29	7.6	9.5	Tc	4.8	131.5	1.34	9.8	19.0
Ga	5.6	67.5	1.25	3.3	17.2	Re	5.5	146.5	1.31	8.7	15.8
In	6.1	51.5	1.45	4.1	21.6	Fe	4.6	102	1.31	7.2	14.0
Tl	6.8	32	1.48	2.5	16.7	Co	4.9	105	1.24	5.6	13.3
Sc	3.1	80.5	1.44	12.4	32.5	Ni	5.2	105	1.20	4.6	12.5
Y	3.6	90.5	1.62	19.2	38.0	Ru	4.8	159.5	1.31	10.9	13.3
La	3.6	92	1.69	23.1	55.3	Rh	5.1	136.5	1.27	7.7	14.0
C	3.1	174.5	0.77	2.2	2.2	Pd	5.3	91	1.30	5.4	14.7
Si	4.0	113	1.18	6.1	7.5	Os	5.8	193.5	1.29	10.2	11.2
Ge	6.2	94	1.22	3.7	11.6	Ir	6.1	163	1.29	8.2	11.0
Sn	6.7	75.5	1.40	4.8	14.6	Pt	6.1	138.5	1.30	7.2	9.2
Pb	7.4	36.5	1.47	2.5	16.0	Th	3.9	112	1.65	23.7	57.3
Ti	3.4	87.5	1.35	6.2	27.3	U	3.75	106.5	1.425	13.0	38.2
Zr	3.9	112.5	1.53	3.9	27.6						

Таблица 2. Рекомендованные значения рефракций (см^3) атомов в свободном состоянии, в ковалентных связях и в простых телах

Li 58.4 41.4 13.0	Be 14.0 10.8 4.9	B 7.6 4.3 3.5	C 4.4 2.07 2.07	N 3.05 2.20	O 1.97 1.99	F 1.40 1.45	Ne 1.00		
Na 60.8 49.9 23.6	Mg 27.5 19.3 14.0	Al 17.1 11.5 10.0	Si 13.6 9.05 9.05	P 9.2 8.57 8.76	S 7.3 7.7 7.7	Cl 5.5 5.69	Ar 4.14		
K 110 93.1 45.6	Ca 61.6 46.2 26.3	Sc 44.9 32.5 15.0	Ti 36.8 27.3 10.6	V 31.3 21.1 8.4	Cr 29.3 20.9 7.2	Mn 23.7 19.5 7.3	Fe 21.2 14.0 7.1	Co 18.9 13.3 6.7	Ni 17.1 12.5 6.6
Cu 15.4 12.0 7.1	Zn 14.5 12.9 9.2	Ga 20.5 17.2 11.7	Ge 15.3 11.3 11.3	As 10.9 10.9 10.3	Se 9.5 10.8 11.6	Br 7.7 8.17 8.75	Kr 6.27		
Rb 121 99.6 55.9	Sr 72.2 55.0 33.9	Y 57.2 38.0 20.0	Zr 45.1 27.6 14.0	Nb 39.6 23.8 10.9	Mo 32.3 21.4 9.4	Tc 28.8 19.0 8.2	Ru 24.2 13.3 8.2	Rh 21.7 14.0 8.2	Pd 20.1 14.7 8.8
Ag 18.2 13.5 10.3	Cd 18.55 14.5 12.9	In 25.7 21.6 15.8	Sn 19.4 16.3 16.3	Sb 16.6 17.7 17.7	Te 13.9 14.4 15.4	I 12.5 13.03	Xe 10.20		
Cs 155 131 69.7	Ba 95.6 71.8 37.9	La 78.4 55.3 22.5	Hf 40.9 26.7 13.5	Ta 33.0 16.7 10.8	W 28.0 15.6 9.6	Re 24.5 15.5 8.8	Os 21.4 11.2 8.4	Ir 19.2 11.0 8.5	Pt 16.4 10.0 9.1
Au 14.6 11.5 10.2	Hg 12.7 12.8 13.9	Tl 19.2 16.7 17.1	Pb 18.5 18.4 18.3	Bi 18.7 21.3 21.3	Th 81.0 57.3 19.8	U 51.2 38.2 12.5	Rh 13.4		

ние. В уравнении (1) коэффициенту B приписана размерность квадрата потенциала. Очевидно, что постоянство коэффициента ограничивает круг объектов, которые можно описать уравнением типа (1). Более корректным должно быть выражение, связывающее энергию с произведением давления на разность объемов.

Поскольку давление есть энергия в единице объема, можно записать уравнение:

$$Z^*/r^4 = kE/\Delta R, \quad (2)$$

где Z^* – эффективный заряд ядра, действующий на внешний электрон; r – ковалентный радиус, $\Delta R = R_A - (1/2)R_{A_2}$ и E – половина энергии связи А–А. Воспользовавшись экспериментальными значениями рефракций свободных атомов и молекул щелочных металлов и меди [1], энергиями, длинами связей и величинами Z^* из [5], можно вычис-

лить коэффициент пропорциональности k в уравнении (2), среднее значение которого равно $0.111 \pm \pm 10\%$. С его использованием были рассчитаны значения ΔR и из них по известным R изолированных атомов – величины ковалентных рефракций металлов $R_{\text{cov}} = (1/2)R_{A_2}$, которые приведены в табл. 1 наряду с необходимыми для расчетов данными.

О корректности полученных значений ковалентных рефракций металлов можно судить по сопоставлению их с аддитивными значениями рефракций, вычисленными из молекулярных рефракций элементоорганических соединений, где имеются в значительной степени ковалентные связи металл–углерод: приведенные в [6] аддитивные рефракции в пределах 25% согласуются с рассчитанными значениями. Учитывая, что исходными значениями в наших расчетах в боль-

шинстве случаев являются рефракции свободных атомов, вычисленные с точностью до 20% [1, p.10.194], а также методические погрешности самих аддитивных расчетов, совпадение результатов следует признать удовлетворительным.

Еще одним методом проверки является сопоставление вычисленных величин R_{cov} с рефракциями атомов в простых телах – ковалентные рефракции должны занимать промежуточное положение между указанными характеристиками и значениями R изолированных атомов. За исключением Au, Hg и Al, это условие выполняется. В табл. 2 приведены рекомендованные значения атомных, ковалентных и кристаллических рефракций элементов, где, кроме приведенных выше значений (скорректированных в ряде случаев в пределах 10%), даны экспериментальные рефракции газообразных молекул фосфора, мышьяка, иода и хлора по данным [7–9] и рефракции селена и теллура в форме простых тел по рефрактометрическим константам из [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Chemistry and Physics // Ed. by D.R. Lide. N.Y.: CRC Press, 1995–1996.
2. Hohm U. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 7. P. 6362.
3. Maroulis G., Markis C., Hohm U., Goebel D. // J. Phys. Chem. 1997. V. A101. № 5. P. 953.
4. De Visser S.P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. № 5. P. 749.
5. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 292.
6. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высш. школа, 1976. С. 304.
7. Hohm U., Trümper U. // J. Raman Spectr. 1995. V. 26. P. 1059.
8. Hohm U., Goebel D., Karamanis P., Maroulis G. // J. Phys. Chem. 1998. V. A102. № 8. P. 1237.
9. Hohm U., Loose A., Maroulis G., Xenides D. // Phys. Rev. 2000. V. A61. P. 053202.

ВИКТОР ПЕТРОВИЧ КОЛЕСОВ (К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

13 января 2003 г. исполнилось 80 лет Виктору Петровичу Колесову – известному ученому-термохимику, доктору химических наук, профессору Московского государственного университета.

Виктор Петрович родился 13 января 1923 г. в г. Вязники Владимирской области. В 1940 г., с отличием окончив среднюю школу, В.П. Колесов поступил на химический факультет МГУ. Однако в 1942 г. учеба была прервана войной. Служба В.П. Колесова в рядах Советской армии продолжалась до 1946 г. Он был награжден медалью “За боевые заслуги”, орденом Отечественной войны I степени, юбилейными медалями.

После демобилизации Виктор Петрович вернулся на химический факультет и с отличием окончил его в 1950 г. По окончании химического факультета В.П. Колесов поступил в аспирантуру и в 1953 г. блестяще защитил кандидатскую диссертацию на тему: “Определение истинной теплоты сгорания твердых веществ при низких температурах” под руководством проф. М.М. Попова, после чего был приглашен на работу в одну из старейших лабораторий химического факультета МГУ – термохимическую лабораторию им. В.Ф. Лугинина. С тех пор и по нынешний день жизнь Виктора Петровича связана с Лугининской лабораторией. Здесь он работал сначала в должности младшего научного сотрудника, затем старшего научного сотрудника, а с 1986 г. – ведущего научного сотрудника. В 1971 г. В.П. Колесов защитил докторскую диссертацию “Исследования в области термохимии фторорганических соединений”. В 1990 г. ему было присвоено звание профессора.

В.П. Колесов известен в нашей стране и за рубежом как специалист в области термохимии элементоорганических соединений и низкотемпературной калориметрии. Основные результаты его научной работы связаны с экспериментальным определением теплот сгорания и образования, низкотемпературной теплоемкости, исследованием фазовых переходов. Значительным вкладом в науку является изучение термохимических свойств фторорганических соединений. Более половины всех имеющихся в литера-

туре экспериментальных данных по теплотам образования фторорганических соединений получены им и его сотрудниками.

В 1984 г. В.П. Колесову за цикл работ “Создание системы данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ и продуктов их сгорания”, выполненный в составе авторского коллектива под руководством В.П. Глушко, присуждена Государственная премия СССР. Термохимические работы В.П. Колесова были неоднократно удостоены премий Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, премий МИНВУЗа СССР и др. В 1998 г. он получил звание “Заслуженный научный сотрудник Московского университета”.

В.П. Колесовым опубликовано около 200 научных работ в ведущих отечественных и зарубежных журналах, он является автором одной из глав в монографии “Combustion Calorimetry” (Pergamon Press, 1979 г.), соавтором учебника “Термохимия” (Изд-во МГУ, 1964, ч. I и 1966, ч. II) и автором учебника “Основы термохимии” (Изд-во МГУ, 1996).

Много внимания Виктор Петрович уделяет подготовке высококвалифицированных кадров. Он много лет читает лекции по спецкурсу “Термохимия” для студентов и аспирантов. Под его руководством защищено около 20 кандидатских диссертаций, некоторые из его учеников стали докторами наук.

Виктор Петрович является не только талантливым ученым и преподавателем, но и прекрасным организатором науки. В течение ряда лет он был членом специализированного ученого совета по физической химии на химическом факультете МГУ, ученого совета при Институте истории естествознания и техники. Он принимает активное участие как член Оргкомитета в подготовке Всероссийских (Всесоюзных) конференций по калориметрии и химической термодинамике, конференций по термодинамике органических соединений. С 1999 г. В.П. Колесов является членом консультативного совета при редколлегии международного журнала “The Journal of Chemical Thermodynamics”.

Интересы Виктора Петровича лежат в различных областях культуры – литература и музыка, история и современная политика. Виктора Петровича отличает широкая научная эрудиция, высокая культура, скромность, бескорыстие и порядочность. Он всегда готов поделиться опытом и знаниями, помочь словом и делом друзьям и коллегам. Нам, ученикам и коллегам Виктора Петровича, всегда интересно находиться рядом с ним, поистине всесторонне талантливым человеком.

Поздравляя Виктора Петровича с днем рождения, мы желаем ему здоровья, творческих сил, успехов во всех начинаниях.

Коллеги и ученики.

Редколлегия и редакция “Журнала физической химии” присоединяется к поздравлениям коллег и учеников и также желает юбиляру здоровья и успехов.

Сдано в набор 21.02.2003 г.

Подписано к печати 23.06.2003 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 9.6 тыс.

Уч.-изд. л. 24.9

Бум. л. 12.0

Тираж 392 экз.

Зак. 7475

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6