

ISSN 0044-4537

Том 77, Номер 10

Октябрь 2003



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 77 № 10 2003 Октябрь

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 10, 2003

Материалы XIV Международной конференции по химической термодинамике (RCST2002) и Второго международного симпозиума "Нуклеация и нелинейные проблемы фазовых переходов первого рода" (NPT'2002), 1–5 июля 2002 г., С.-Петербург. Предисловие 1735

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Нанотермодинамика

А. И. Русанов 1736

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Свойства жидкого циркония до 4100 К

В. Н. Коробенко, А. И. Савватимский 1742

Термодинамические свойства газообразных солей кислородсодержащих кислот

С. И. Лопатин 1748

Энтальпии сублимации трихлорида неодима в форме мономерных и димерных молекул

Л. С. Кудин, А. А. Смирнов 1752

Проблемы прецизионного измерения энтальпий сгорания природного газа

Ю. И. Александров, Е. Н. Корчагина, А. Г. Чуновкина 1759

ТЕОРИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ. РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ

Уравнение состояния молекулярного флюида

А. И. Русанов 1764

Применение корреляционных функций для описания стабильных, метастабильных и аморфных состояний

Г. Н. Саркисов 1772

Термодинамика экстракции и сольватация молекул

В. А. Михайлов 1777

Влияние среды на комплексообразование катионов с краун-эфирами

Н. В. Бондарев, Е. Н. Кабакова, С. В. Ельцов, И. С. Зайцева 1783

Термодинамические функции диссоциации и сольватации α -аланина в смешанном растворителе пропан-2-ол–вода

Е. Н. Цурко, Н. В. Бондарев, Т. М. Шихова, Е. Н. Попенко 1790

Влияние молекулярной структуры поверхностно-активных веществ на их параметры агрегации: результаты термодинамического моделирования

Д. С. Яковлев, В. А. Андреев, Н. А. Смирнова 1797

Термодинамические функции образования супрамолекулярных структур в полимерах на основе производных тетра(метил-*o*-резорцилметана)

Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова, Л. А. Сапожникова, О. Г. Альтшулер 1802

Закономерности изменения термодинамических свойств расплавов редкоземельных металлов с легкоплавкими *p*- и *d*-металлами

Л. Ф. Ямицкий, А. А. Зяпаев, С. П. Распопин 1806

Термодинамический и кинетический параметры стеклования щелочноборатных и щелочносиликатных расплавов

В. М. Ушаков, Н. В. Борисова 1812

Термодинамические свойства твердого раствора ZnTe–CdTe при 899 К

А. С. Алиханян, В. Н. Гуськов, А. М. Натаровский 1817

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ

Кинетика кристаллизации твердых растворов в стекле стехиометрического состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ <i>В. М. Фокин, О. В. Потапов, В. Л. Уголков, Э. Д. Занотто, Ф. М. Спиандорелло</i>	1823
Модель фазовых превращений в многокомпонентных упругих средах <i>В. А. Еремеев</i>	1827
Кинетика нуклеации в точке эвтектики и механизм образования доменной структуры <i>С. А. Кукушкин, А. В. Осипов</i>	1830
Параметры распределения зародышей при гомогенной конденсации в динамических условиях <i>В. Б. Курасов</i>	1835
Кривые расслаивания и динамические характеристики адсорбата в узкопористых системах <i>Ю. К. Товбин</i>	1839
Эффекты упорядочения ансамбля дисперсных частиц в слабом поле упругих напряжений подложки при конденсации из паровой фазы в резко неравновесных условиях <i>А. П. Беляев, В. П. Рубец, И. П. Калинин, М. Ю. Нухдин</i>	1847
Кинетика массопереноса при пространственно-неоднородном распределении зерен в металлических системах <i>М. В. Рябов, В. П. Морозов, И. Л. Максимов</i>	1853
Влияние нелинейных реакций получения углерода на зарождение пор в углеродных наноматериалах <i>С. К. Гордеев, П. Ю. Гузенко, С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, А. Л. Фрадков</i>	1857
Изменение морфологии поверхности и параметра поверхностной решетки пленки германия на кремнии в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии <i>А. И. Никифоров, В. А. Черепанов, О. П. Пчеляков</i>	1860
Структура и люминесценция пленок GaN, полученных методом радикало-лучевой эпитаксии на пористых подложках GaAs(111) <i>В. В. Кидалов, Г. А. Сукач, А. С. Ревенко</i>	1864

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Влияние однопараметрических полиморфных превращений на термокинетические свойства кристаллических соединений <i>Я. О. Шабловский</i>	1867
Новые возможности термодинамического расчета и построения диаграмм состояний гетерогенных систем <i>Г. Ф. Воронин</i>	1874

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Константы скорости и равновесия N-, O-ацильного переноса <i>В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, В. В. Коваленко, Г. Шредер</i>	1884
Исследование окислительного присоединения метана и фторметана к атомам и нульвалентным фосфиновым комплексам никеля, палладия и платины методом функционала плотности <i>Е. Д. Смурный, И. П. Глоризов, Ю. А. Устынюк</i>	1888

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Электронное строение и спектральные свойства производных гетарилфенантроимидазолов <i>А. Д. Рошаль, Б. С. Лукьянов, М. М. Ельчанинов</i>	1899
---	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция воды сульфатами натрия, меди и магния, диспергированными в мезопорах силикагеля и оксида алюминия <i>Л. Г. Гордеева, И. С. Глазнев, Ю. И. Аристов</i>	1906
--	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Температурная зависимость электропроводности
углеродных моноволокон на основе гидратцеллюлозы

Т. С. Журавлева, И. В. Клименко, С. Б. Бибииков, И. А. Мисуркин, С. В. Титов

1912

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Об упругости пространственной сетки водородных связей в жидкостях

М. Н. Родникова, Т. М. Вальковская, В. Н. Карцев, Д. Б. Каюмова

1917

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу Г.Г. Комиссарова “Фотосинтез: физико-химический подход”

Н. А. Еришов

1919

Contents

Vol. 77, No. 10, 2003

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

Proceedings of the XIV International Conference on Chemical Thermodynamics (RCCT2002) and the Second International Symposium on Nucleation and Nonlinear Problems of First-Order Phase Transitions (NPT'2002) held in St. Petersburg on July 1–5, 2002. Preface	1735
--	------

GENERAL PROBLEMS OF THERMODYNAMICS

Nanothermodynamics

<i>A. I. Rusanov</i>	1736
----------------------	------

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SUBSTANCES

Liquid Zirconium Properties up to 4100 K
(Density, Enthalpy, Heat Capacity, Emissivity, and Resistivity)

<i>V. N. Korobenko and A. I. Savvatimskii</i>	1742
---	------

The Thermodynamic Properties of Gaseous Salts of Oxygen-Containing Acids

<i>S. I. Lopatin</i>	1748
----------------------	------

The Enthalpies of Sublimation of Neodymium Trichloride
in the Form of Monomeric and Dimeric Molecules

<i>L. S. Kudin and A. A. Smirnov</i>	1752
--------------------------------------	------

Problems of Precision Measurements of the Enthalpies of Natural Gas Combustion

<i>Yu. I. Aleksandrov, E. N. Korchagina, and A. G. Chunovkina</i>	1759
---	------

THEORY OF FLUID SYSTEMS. SOLUTIONS AND MELTS

Equation of State for Molecular Fluids

<i>A. I. Rusanov</i>	1764
----------------------	------

Applications of Correlation Functions for Describing Stable, Metastable,
and Amorphous States

<i>G. N. Sarkisov</i>	1772
-----------------------	------

Thermodynamics of Extraction and Solvation of Molecules

<i>V. A. Mikhailov</i>	1777
------------------------	------

Effect of a Medium on Complexation between Cations and Crown Ethers

<i>N. V. Bondarev, E. N. Kabakova, S. V. El'tsov, and I. S. Zaitseva</i>	1783
--	------

Thermodynamic Functions of Dissociation and Solvation
of α -Alanine in the Propan-2-ol–Water Binary Solvent

<i>E. N. Tsurko, N. V. Bondarev, T. M. Shihova, E. N. Popenko</i>	1790
---	------

Thermodynamic Modeling of the Effect of the Molecular Structure
of Surfactants on Their Aggregation Parameters

<i>D. S. Yakovlev, V. A. Andreev, and N. A. Smirnova</i>	1797
--	------

Thermodynamic Functions of Formation of Supramolecular Structures
in Polymers Based on Tetra(Methyl-*o*-ResorcyImethane) Derivatives

<i>G. N. Al'tshuler, E. V. Ostapova, L. A. Sapozhnikova, and O. G. Al'tshuler</i>	1802
---	------

Character of Changes in the Thermodynamic Properties of Alloyed Melts
of Rare-Earth Metals with Low-Melting-Point *p*- and *d*-Metals

<i>L. F. Yamshchikov, A. A. Zyapaev, and S. P. Raspopin</i>	1806
---	------

Thermodynamic and Kinetic Parameters of Vitrification of Alkali-Borate and Alkali-Silicate Glass

<i>V. M. Ushakov and N. V. Borisova</i>	1812
---	------

Thermodynamic Properties of ZnTe–CdTe Solid Solutions at 899 K <i>A. S. Alikhanyan, V. N. Gus'kov, and A. M. Natarovskii</i>	1817
<hr/>	
PHASE TRANSITIONS, NUCLEATION, AND NANOCHEMISTRY	
The Kinetics of Crystallization of Solid Solutions in a Glass of the Stoichiometric Composition $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ <i>V. M. Fokin, O. V. Potapov, V. L. Ugolkov, E. D. Zannotto, and F. M. Spiandorello</i>	1823
A Model of Phase Transitions in Multicomponent Elastic Media <i>V. A. Eremeev</i>	1827
The Kinetics of Nucleation at the Eutectic Point and the Mechanism of Domain Structure Formation <i>S. A. Kukushkin and A. V. Osipov</i>	1830
Nucleus Distribution Parameters in Homogeneous Condensation under Dynamic Conditions <i>V. B. Kurasov</i>	1835
Stratification Curves and Adsorbate Dynamic Characteristics in Systems with Narrow Pores <i>Yu. K. Tovbin</i>	1839
Effects of Ordering of an Ensemble of Disperse Particles in a Weak Field of Substrate Elastic Stresses during Condensation from the Vapor Phase under Sharply Nonequilibrium Conditions <i>A. P. Belyaev, V. P. Rubets, I. P. Kalinkin, and M. Yu. Nuzhdin</i>	1847
Kinetics of Mass Transfer at a Spatially Nonuniform Distribution of Grains in Metal Systems <i>M. V. Ryabov, V. P. Morozov, and I. L. Maksimov</i>	1853
The Influence of Nonlinear Carbon Synthesis Reactions on the Nucleation of Pores in Carbon Nanomaterials <i>S. K. Gordeev, P. Yu. Guzenko, S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, and A. L. Fradkov</i>	1857
Changes in the Morphology of the Surface and in the Surface Lattice Parameter of a Germanium Film on Silicon During Molecular Beam Epitaxy <i>A. I. Nikiforov, V. A. Cherepanov, and O. P. Pchelyakov</i>	1860
The Structure and Luminescence of GaN Films Prepared by Radical Beam Epitaxy on Porous GaAs (111) Substrates <i>V. V. Kidalov, G. A. Sukach, and A. S. Revenko</i>	1864
<hr/>	
CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY	
The Influence of One-Parameter Polymorphic Transitions on the Thermokinetic Properties of Crystalline Compounds <i>Ya. O. Shablovskii</i>	1867
New Possibilities of Thermodynamic Calculations and Phase Diagram Construction for Heterogeneous Systems <i>G. F. Voronin</i>	1874
<hr/>	
CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS	
The Rate and Equilibrium Constants for N-, O-Acyl Transfer <i>V. I. Rybachenko, K. Yu. Chotii, V. V. Kovalenko, and G. Shreder</i>	1884
A Study of the Oxidative Addition of Methane and Fluoromethane to Nickel, Palladium, and Platinum Atoms and Zero-Valent Phosphine Complexes by Density Functional Theory <i>E. D. Smurnyi, I. P. Gloriozov, and Yu. A. Ustynyuk</i>	1888
<hr/>	
STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY	
The Electronic Transitions and Spectra of Hetarylphenanthroimidazole Derivatives <i>A. D. Roshal', B. S. Luk'yanov, and M. M. El'chaninov</i>	1899
<hr/>	

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Sorption of Water by Sodium, Copper, and Magnesium Sulfates Dispersed into Mesopores of Silica Gel and Alumina

L. G. Gordeeva, I. S. Glaznev, and Yu. I. Aristov

1906

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Temperature Dependence of the Electric Conductivity of Carbon Monofilament Fibers Prepared from Hydrated Cellulose

T. S. Zhuravleva, I. V. Klimenko, S. B. Bibikov, I. A. Misurkin, and S. V. Titov

1912

SHORT COMMUNICATIONS

Elasticity of the Space Network of Hydrogen Bonds in Liquids

M. N. Rodnikova, T. M. Val'kovskaya, V. N. Kartsev, and D. B. Kayumova

1917

BOOK REVIEWS

A Review of the Monograph *Photosynthesis: A Physicochemical Approach* by G.G. Komissarov (Moscow: Editorial URSS, 2003)

Yu. A. Ershov

1919

**МАТЕРИАЛЫ XIV МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ (RCST2002)
И ВТОРОГО МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА
“НУКЛЕАЦИЯ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
ПЕРВОГО РОДА” (NPT’2002),
1–5 июля 2002 г., С.-ПЕТЕРБУРГ**

В данном номере опубликованы избранные материалы XIV Международной конференции по химической термодинамике (RCST2002) и Второго международного симпозиума “Нуклеация и нелинейные проблемы фазовых переходов первого рода” (NPT’2002), проходивших с 1 по 5 июля 2002 г. в Санкт-Петербурге.

XIV Международная конференция по химической термодинамике (Конференции I–XIII регулярно проходили в Советском Союзе с 1961 г. по 1991 г.), возобновившая после долгого перерыва эту серию, собрала в Петербурге более 400 участников, – в том числе более 100 иностранных. Проблемы, обсужденные на конференции, принадлежат разным областям химической термодинамики и отражают современные направления экспериментальных, теоретических и расчетных исследований свойств индивидуальных веществ и материалов, растворов, расплавов, сложных флюидных систем, – таких как полимерные и мицеллярные растворы, жидкие кристаллы и др.

Рассматривались фазовое и структурное поведение, химические и поверхностные явления, процессы самоорганизации. Программа конференции включала также обсуждение общих вопросов равновесной и неравновесной термодинамики.

Второй международный симпозиум NPT’2002, собравший более 100 участников из многих стран, был посвящен современным проблемам теории фазовых переходов первого рода и нелинейным задачам в физике, химии и механике конденсированных систем. Обсуждались фундаментальные проблемы нанотермодинамики. Особое внимание было уделено явлениям нуклеации (включая кинетические аспекты, самоорганизацию в процессах нуклеации, нуклеацию в системах с упругими напряжениями) и роста наноструктур.

Избранные материалы двух конференций, не вошедшие в данный номер, опубликованы в Russian Journal of Physical Chemistry, Supplement 1, 2003.

НАНОТЕРМОДИНАМИКА

© 2003 г. А. И. Русанов

Санкт-Петербургский государственный университет

Отмечено, что нанотермодинамика отличается от термодинамики малых систем вообще необходимостью учета зависимости поверхностного натяжения наночастицы от ее размера. Также обращено внимание на уточнение термодинамики Гиббса: даны более строгое определение разделяющей поверхности и более общее условие механического равновесия. С упором на эффект поверхностного натяжения проанализирована зависимость химического потенциала вещества в объеме и поверхностном слое наночастицы от ее размера. Выявлены устойчивые и неустойчивые равновесные состояния в процессе роста микрофазы.

В классической теории капиллярности Лапласа–Юнга уже предсказывалась зависимость свойств малых частиц от их размера. Это видно, например, из формулы Лапласа

$$p^{\alpha} - p^{\beta} = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1)$$

где p – давление (α – внутренняя фаза частицы, β – наружная среда), γ – поверхностное натяжение частицы, r_i – главные радиусы кривизны поверхности частицы. Из (1) следует, что с уменьшением размера частицы (когда ее поверхность искривляется все больше) давление внутри нее возрастает. Как следствие возрастает и химический потенциал, что выражается в увеличении растворимости частицы и ее равновесного давления пара. Однако эти выводы классической теории вполне справедливы лишь в предположении постоянства поверхностного натяжения. Частицы нанометрового диапазона (наночастицы) отличаются от просто малых частиц тем, что и поверхностное натяжение начинает зависеть от кривизны поверхности. Эта зависимость была впервые проанализирована Гиббсом в рамках своего метода, и, таким образом, можно считать, что обсуждение проблем нанотермодинамики было начато Гиббсом.

Включая и знаменитое правило фаз, почти вся изящная гиббсовская термодинамика относится к открытым системам. Эпизодическое обращение Гиббса к закрытым системам не было столь успешным. Например, хотя он правильно объяснил упругость закрытых пленок жидких растворов, выведенная им формула для модуля упругости оказалась неточной, что вынудило ученых 20 века заново формулировать теорию гиббсовской упругости пленок (см. обзор [1]). Развивалась и термодинамика закрытых систем, включая обобщение правила фаз и учет поверхностных явлений [2, 3]. Известно, что эффект закрытости растущей фазы создается и диффузионными ограни-

чениями в открытых системах. В настоящее время большое внимание уделяется (см. обзоры [4, 5]) выращиванию и поведению наночастиц в закрытых и квазизакрытых системах (в частности, в полимерных матрицах), что вновь и вновь возвращает нас к обсуждению вопросов фазовых превращений в таких системах.

В данном сообщении мы сосредоточим внимание на устойчивых и неустойчивых равновесных состояниях (число которых может быть разным в открытых и закрытых системах) и том влиянии, которое оказывает на них зависимость поверхностного натяжения от размера частицы. Все изложение строится в рамках подхода Гиббса, основанного на введении разделяющей поверхности и поверхностного натяжения, хотя, конечно, возможны и другие подходы к построению нанотермодинамики. Мы начнем с уточнения общих положений, одинаково важных для открытых и закрытых систем.

РАЗДЕЛЯЮЩАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И УСЛОВИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

В поисках точки зрения, с которой предмет исследования выглядит с наибольшей простотой, Гиббс пришел к концепции разделяющей поверхности. Суть концепции состоит в том, что реальный поверхностный слой (чрезвычайно сложный по своему строению и механическому состоянию) мысленно заменяется однородными соприкасающимися фазами (в пределах слоя) и геометрической разделяющей поверхностью, снабженной натяжением. По Гиббсу разделяющая поверхность проводится через точки, “похоже расположенные по отношению к прилегающему веществу (similarly situated with respect to the condition of the adjacent matter)”, ее положение произвольно, но во всех своих положениях разделяющая поверхность остается параллельной самой себе и имеет

одну и ту же нормаль [6]. Само определение весьма туманно и скорее интуитивно. Что касается утверждения о параллельности и общей нормали (такие поверхности в математике называются конформными), то оно очень понятно в плоском и сферическом случаях, но не включает всего многообразия искривленных поверхностей. Положение усложняется наличием внешних полей, но даже и в их отсутствие легко представить случай, когда элементарные слои, на которые мы мысленно разбиваем поверхностный слой, оказываются неконформными. Такое случается, например, если толщина поверхностного слоя в разных местах разная. Например, на соприкасающейся с жидкостью плоской поверхности твердого тела имеются активные центры, утолщающие поверхностный слой жидкости в месте своего расположения. Тогда поверхностный слой жидкости на одной своей стороне будет плоским (где он соприкасается с твердым телом), а на другой – искривленным.

Математически строгое определение разделяющей поверхности можно дать следующим образом [7]. В общем случае поверхностный слой можно рассматривать как гауссово пространство с кривизной. Метрика этого пространства, формируемая полем вектора градиента плотности вещества, определяется метрическим тензором, имеющим, вообще говоря, недиагональную форму. Известно, однако, что всегда найдется единственная ортогональная криволинейная система координат q_1, q_2, q_3 , диагонализующая метрический тензор. Одна из ее координатных линий (пусть будет линия, соответствующая координате q_3) направлена вдоль градиента плотности. Тогда любая координатная поверхность, образуемая двумя другими координатами (q_1, q_2), может быть определена как разделяющая поверхность. Поскольку речь идет об ортогональной системе координат, сдвиг разделяющей поверхности происходит, естественно, по нормали, но, в отличие от рассмотрения Гиббса, это верно лишь для бесконечно малого сдвига. Можно считать, что Гиббс рассмотрел случай, когда координата q_3 прямолинейна (именно тогда и выполняется условие конформности). В общем случае криволинейной координаты q_3 сдвиг разделяющей поверхности на конечное расстояние не удовлетворяет условию конформности (рис. 1).

В отсутствие внешних полей диагонализация метрического тензора, как правило, сопровождается диагонализацией тензора давления, что и обеспечивает простую форму условия механического равновесия типа (1). В более общем случае тензор давления остается недиагональным, и условие равновесия для поверхностного натяжения записывается в тензорной форме довольно сложно (см., например, [8]). Но недавно [9] была предложена очень простая векторная форма условия

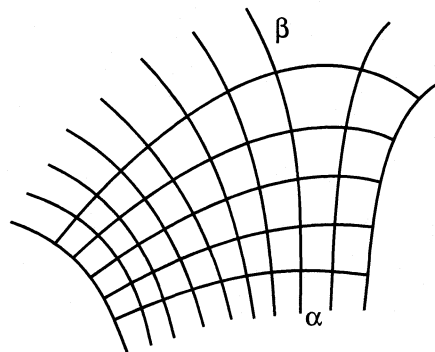


Рис. 1. Неконформное смещение разделяющей поверхности в поверхностном слое между фазами α и β .

механического равновесия на искривленной несферической поверхности

$$\Delta p_3 = -\partial\gamma_1/\partial l_1 - \partial\gamma_2/\partial l_2, \quad (2)$$

где в индексах фигурируют номера упомянутых выше координатных линий, Δp_3 – скачок третьей векторной компоненты тензора давления на разделяющей поверхности, γ_i и l_i – векторная компонента тензора поверхностного натяжения и длина координатной линии на разделяющей поверхности для i -той координаты соответственно. Поскольку производные берутся от векторов, в них учитываются повороты векторов, связанные с кривизной разделяющей поверхности, так что главные кривизны присутствуют в формуле (2). При переходе к диагональной форме тензоров давления и поверхностного натяжения (2) переходит в формулу Лапласа (1), если поверхностное натяжение изотропно.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НАНОЧАСТИЦЫ

В простейшем случае несжимаемой сферической капли (фаза α) с поверхностным натяжением γ и радиусом r действует тривиальное соотношение

$$\mu^\alpha = \mu_\infty^\alpha + 2\gamma v^\alpha/r, \quad (3)$$

где μ_∞^α – значение молекулярного химического потенциала μ^α в макроскопическом пределе (при $r \rightarrow \infty$), v^α – молекулярный объем вещества фазы α , который в данном случае считается постоянным. Из (3) имеем

$$\frac{d\mu^\alpha}{dr} = -\frac{2\gamma v^\alpha}{r^2} + \frac{2v^\alpha}{r} \frac{d\gamma}{dr}, \quad (4)$$

откуда видно, что при макроскопических значениях r , когда поверхностное натяжение постоянно, химический потенциал вещества падает с увеличением размера капли. Для наночастиц поло-

жение иное, и возможны оба типа зависимости. В частности, химический потенциал капли будет возрастать с ее размером, если выполняется условие

$$d\gamma/dr > \gamma/r. \quad (5)$$

Дифференцирование (4) дает

$$\frac{d^2\mu^\alpha}{dr^2} = \frac{4\gamma}{\rho r^3} - \frac{4}{\rho r^2} \frac{d\gamma}{dr} + \frac{2}{\rho r} \frac{d^2\gamma}{dr^2},$$

откуда видно, что, по крайней мере, при больших r , кривая функции $\mu^\alpha(r)$ вогнутая.

Формула (3) предполагает наличие объемной фазы внутри капли. Бывают, однако, случаи, когда нанокляпа состоит всего из одного слоя довольно крупных молекул, или рассматривается твердая частица, в которой лишь поверхностный слой участвует в обмене со средой. Если и для такой частицы использовать методы термодинамики поверхностных явлений, то может случиться, что разделяющая поверхность пройдет через поверхностные молекулы, как бы разрезая их объемом v^σ на две части. Часть молекулы с объемом v_α^σ будет находиться в фазе α под давлением p^α , а другая часть с объемом v_β^σ будет уже относиться к фазе β с давлением p^β . При этом, очевидно, выполняется соотношение

$$v^\sigma = v_\alpha^\sigma + v_\beta^\sigma. \quad (6)$$

Кроме того, в данной ситуации поверхностные молекулы подвержены действию поверхностного натяжения γ .

При постоянстве температуры и состава для дифференциала химического потенциала молекулы в среде с давлением p имеется стандартное выражение

$$d\mu = vdp. \quad (7)$$

В нашем более сложном случае, когда молекула находится сразу в двух средах и, кроме того, подвержена действию поверхностного натяжения, эквивалентом выражения (7) будет (член $-ad\gamma$ более подробно обосновывается в термодинамике поверхностных слоев [3])

$$d\mu^\sigma = v_\alpha^\sigma dp^\alpha + v_\beta^\sigma dp^\beta - ad\gamma, \quad (8)$$

где a – площадь разделяющей поверхности, приходящаяся на одну молекулу. Используя (6) и формулу Лапласа (1) для сферической поверхности радиуса r , запишем выражение (8) как

$$d\mu^\sigma = v^\sigma dp^\beta - \frac{2\gamma v_\alpha^\sigma}{r^2} dr + \left(\frac{2v_\alpha^\sigma}{r} - a \right) d\gamma$$

или

$$\frac{d\mu^\sigma}{dr} = v^\sigma \frac{dp^\beta}{dr} - \frac{2\gamma v_\alpha^\sigma}{r} + \left(\frac{2v_\alpha^\sigma}{r} - a \right) \frac{d\gamma}{dr}. \quad (9)$$

Посмотрим, какие выводы следуют из выражения (9).

Рассмотрим сначала случай, когда внешнее давление p^β поддерживается постоянным. Этот случай типичен для открытых систем, но может реализоваться и в закрытых системах с конденсированной внешней фазой или, если она – газ, при наличии мягкой оболочки. Если поверхностное натяжение постоянно, что всегда верно при больших r , из (9) имеем

$$\left(\frac{d\mu^\sigma}{dr} \right)_{T, p^\beta, \gamma} = -\frac{2\gamma v_\alpha^\sigma}{r^2}. \quad (10)$$

Выражение (10) отличается от традиционного в теории нуклеации соотношения лишь заменой v^α на v_α^σ . Качественно результат тот же: химический потенциал уменьшается с увеличением размера молекулярного агрегата по закону, предсказываемому, например, классическим уравнением Кельвина.

В области достаточно малых (1–100 нм) радиусов вмешивается и зависимость поверхностного натяжения. Здесь определенную роль играет знак коэффициента при $d\gamma/dr$ в выражении (9), а он, в свою очередь, зависит от размера молекулярного агрегата. При радиусах, превышающих молекулярный размер, для поверхностных молекул обычно $a > 2v_\alpha^\sigma/r$. Тогда для перехода к симбатной зависимости химического потенциала от радиуса необходимо, чтобы поверхностное натяжение уменьшалось с ростом молекулярного агрегата, и выполнялось условие

$$\frac{d\gamma}{dr} > \frac{\gamma}{r(ar/v_\alpha^\sigma - 1)}. \quad (11)$$

Условие (11) достижимо на практике и реализуется, например, в мицеллах поверхностно-активных веществ. Таким образом, в нанометровой области размеров возможен симбатный тип зависимости химического потенциала от размера молекулярного агрегата. Это означает, что в области между макроскопическими и нанометровыми радиусами возможен максимум химического потенциала.

Обращаясь теперь к предельно малым радиусам, мы должны рассмотреть противоположное условие $a < 2v_\alpha^\sigma/r$. Конечно, нас не интересует случай, когда a исходно мало по сравнению с $2v_\alpha^\sigma/r$ (это означает, что молекула фактически находится внутри молекулярного агрегата, и к ней приме-

ним анализ, приведенный в начале данного раздела). Но даже если разделяющая поверхность “режет” молекулу пополам в самом широком месте, данное условие оказывается реальным для предельно малого r . Например, считая молекулы шариками и отождествляя предельно малое значение r с радиусом шариков, получаем $a = \pi r^2 < (4/3)\pi r^2 = 2 v_\alpha^\sigma / r$. Тогда мы вновь приходим к условию (5) для симбатной зависимости химического потенциала от радиуса, которое по существующим представлениям (см., например, [3]) вряд ли выполняется. Если же согласиться с тем, что в пределе самых малых радиусов зависимость химического потенциала от радиуса должна быть все-таки антибатной, придется допустить существование еще одного экстремума (на этот раз минимума) химического потенциала в области меньших размеров по сравнению с максимумом.

Обсудим теперь, к каким последствиям приведет снятие условия постоянства давления в окружающей среде. Пусть фазовый переход происходит в закрытой системе с заданным объемом. Если молекулярный объем в фазе α меньше, чем в фазе β , то при росте зародыша давление p^β уменьшается (типичный случай – конденсация газа). Первая производная в правой части (9) в этом случае отрицательна, и в приведенных выше качественных рассуждениях ничего не меняется. Если же молекулярный объем в фазе α больше, чем в фазе β (очевидно, рассматривается конденсированная фаза β), то производная dp^β/dr положительна. Нетрудно сообразить, что значение этой производной возрастает с увеличением r , а потому рано или поздно оно будет превалировать во всем выражении (9) (известно, какие чудовищные давления развиваются, например, в процессе кристаллизации воды в закрытом сосуде). Тогда производная $d\mu^\sigma/dr$ становится положительной при достаточно больших r , и мы приходим к выводу о неизбежности возникновения еще одного минимума химического потенциала при переходе от наноразмера к макроскопическому размеру фазы α . Таким образом, наши рассуждения “нащупывают” возможное существование трех экстремумов на кривой зависимости химического потенциала μ^σ от радиуса молекулярного агрегата: двух минимумов и одного максимума.

Что касается химического потенциала μ^β , то с ним дело обстоит значительно проще. В открытых системах его обычно можно считать постоянной величиной. В закрытых же системах с ростом зародыша окружающая среда обедняется веществом зародыша, и, следовательно, μ^β монотонно убывает с увеличением r . Характер этого убывания тоже понятен: скорость убывания прогрессивно нарастает (чем больше r , тем больше убыль вещества на единицу измерения радиуса) и достигает своей максимальной величины ($d\mu^\beta/dr = -\infty$)

при достижении максимально возможной величины r (когда все вещество перешло в фазу α).

УСТОЙЧИВЫЕ И НЕУСТОЙЧИВЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССЕ РОСТА НОВОЙ ФАЗЫ И РАБОТА ЕЕ ОБРАЗОВАНИЯ

Если рассмотреть зависимость работы W образования новой фазы от ее размера, то минимумам на кривой этой зависимости будут отвечать устойчивые, а максимумам – неустойчивые состояния равновесия. В термодинамике нуклеации [3] устанавливается, что производная от работы образования молекулярного агрегата по числу его молекул равна разности значений химического потенциала вещества агрегата внутри молекулярного агрегата и вне его. В нашем случае это соотношение записывается в виде

$$dW/dn = \mu^\sigma - \mu^\beta. \quad (12)$$

Отсюда

$$\frac{d^2W}{dn^2} = \frac{d\mu^\sigma}{dn} - \frac{d\mu^\beta}{dn},$$

и мы можем записать условие устойчивого равновесия как

$$\mu^\sigma = \mu^\beta, \quad \frac{d\mu^\sigma}{dn} > \frac{d\mu^\beta}{dn} \quad \text{или} \quad \frac{d\mu^\sigma}{dr} > \frac{d\mu^\beta}{dr}. \quad (13)$$

Условие (13) показывает, что состояния равновесия легко находятся по пересечению кривых зависимости химических потенциалов μ^σ и μ^β от размера молекулярного агрегата, а сравнение их наклонов (естественно, с учетом знака) в точке пересечения определит устойчивость состояния. На рис. 2 показан случай открытой системы, когда состояние внешней среды задано. Тогда график функции $\mu^\beta(n)$ задается горизонтальной линией, уровень которой характеризует степень насыщения внешней среды веществом новой фазы.

При значении μ_1^β среда недосыщена в отношении образования устойчивого молекулярного агрегата, но пересыщена в отношении образования макроскопической фазы. Случай соответствует классической теории Гиббса–Фольмера с единственным неустойчивым равновесным зародышем критического размера.

Повышение химического потенциала μ^β до значения μ_2^β приводит к появлению второго равновесного молекулярного агрегата, устойчивого к росту, но неустойчивого к уменьшению размера. Выше этого значения (например, при μ_3^β) среда оказывается пересыщенной не только в отношении макроскопической фазы, но и в отноше-

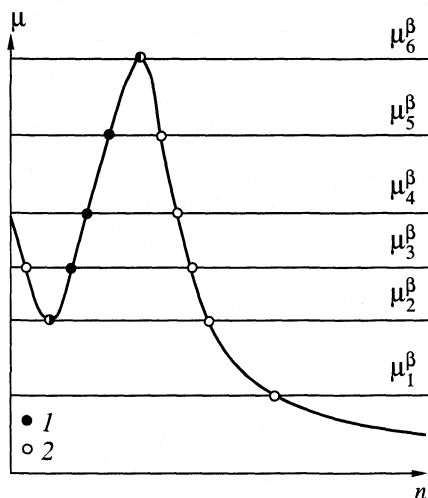


Рис. 2. Устойчивые (1) и неустойчивые (2) состояния на кривой зависимости поверхностного химического потенциала молекулярного агрегата μ^σ от его размера (числа агрегации n) при шести заданных значениях химического потенциала μ^β в открытой системе.

нии устойчивых молекулярных агрегатов. В этой ситуации существуют уже три равновесных молекулярных агрегата, два из которых неустойчивы: наибольший, являющийся уже упомянутым критическим зародышем макроскопической фазы, и наименьший, являющийся критическим зародышем устойчивого молекулярного агрегата.

При значении μ_4^β достигается предельное пересыщение в отношении образования устойчивого молекулярного агрегата. Выше этого значения (например, при μ_5^β) образование устойчивого молекулярного агрегата протекает путем безбарьерного механизма, его критический зародыш отсутствует, и имеются только два равновесных молекулярных агрегата. Наконец, при μ_6^β достигается предельное пересыщение среды в отношении образования макроскопической фазы. Само это состояние еще допускает существование единственного равновесного зародыша (устойчивого к уменьшению, но неустойчивого к росту), но при более высоких значениях химического потенциала μ^β образование равновесных молекулярных агрегатов становится невозможным (происходит спиноподобный распад).

При переходе к закрытой системе появляется зависимость $\mu^\beta(n)$ (рис. 3а). Кривые этой зависимости также могут располагаться на разных уровнях (соответственно количеству вещества в системе). Данный случай отличается от предыдущего в двух отношениях. Во-первых, равновесных состояний не существует вообще, если исходное значение химического потенциала $\mu^\beta(1)$ меньше

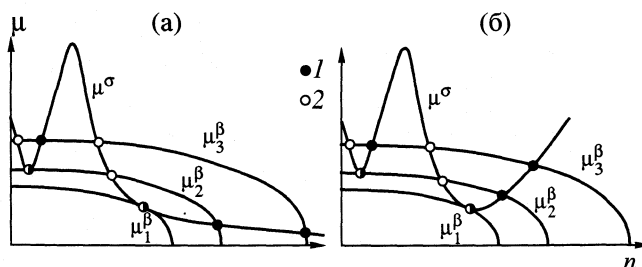


Рис. 3. Устойчивые (1) и неустойчивые (2) состояния на кривой зависимости поверхностного химического потенциала молекулярного агрегата μ^σ от его размера (числа агрегации n) при трех начальных значениях химического потенциала μ^β в закрытой системе для случая, когда концентрация вещества в молекулярном агрегате выше (а) и ниже (б), чем в материнской фазе.

определенного значения $\mu_1^\beta(1)$ (отсчет числа агрегации n на оси абсцисс ведется от единицы). Иными словами, фазовый процесс не идет, даже сколь угодно медленно, если начальное пересыщение не превышает определенной величины. Во-вторых, при $\mu^\beta(1) > \mu_1^\beta(1)$ все кривые $\mu^\beta(n)$ обязательно пересекают кривую $\mu^\sigma(n)$, создавая еще одно устойчивое равновесное состояние (рис. 3а). Этому состоянию соответствует наибольшая возможная величина молекулярного агрегата (вплоть до макроскопических размеров), причем оно реализуется при каком угодно большом пересыщении. Что касается других точек пересечения кривых $\mu^\sigma(n)$ и $\mu^\beta(n)$, то они имеют тот же смысл, что и в рассмотренном выше случае открытой системы.

Рис. 3а относится к случаю, когда концентрация (плотность) вещества в молекулярном агрегате выше, чем в материнской фазе. Для полноты картины на рис. 3б показан противоположный случай, когда в закрытой системе молекулярные агрегаты обладают меньшей плотностью вещества в сравнении с его концентрацией в окружающей среде (как, например, при образовании зародышей льда в воде). Рис. 3б отличается от рис. 3а лишь иным положением точек дополнительных стабильных равновесных молекулярных агрегатов. На обоих рисунках обращает на себя внимание существование целых четырех равновесных молекулярных агрегатов при положении кривых $\mu^\beta(n)$ в интервале между $\mu_1^\beta(n)$ и кривой, соответствующей предельному пересыщению в отношении образования наименьшего устойчивого молекулярного агрегата (в этот интервал попадает $\mu_3^\beta(n)$). Данный агрегат возникает не всегда и не в любых системах (например, он характерен для мицеллярных систем), так что вид зависимости μ^σ от n может быть и значительно проще, чем рас-

смотренный выше как наиболее интересный для нанотермодинамики.

Напишем теперь явное выражение для dW/dn . Воспользуемся стандартным выражением статистической механики для химического потенциала молекулы в произвольной среде

$$\mu = \mu^0 + w + kT \ln(c\Lambda^3), \quad (14)$$

где μ^0 – химический потенциал молекулы с фиксированным центром масс в вакууме, w – работа переноса молекулы из фиксированного положения в вакууме в фиксированное положение в среде с концентрацией c (числом молекул в единице объема), Λ – средняя длина волны де-Бройля молекулы. Если среда обладает определенным давлением, то работа w связана не только со взаимодействием вносимой молекулы с компонентами среды, но и с преодолением разности давлений. Эта часть находится интегрированием выражений (7) и (8), что в приближении несжимаемости молекул и их частей дает вклады $v^\beta p^\beta$ и $v_\alpha^\sigma p^\alpha + v_\beta^\sigma p^\beta - \gamma a$ для фазы β и поверхностного слоя соответственно. После их подстановки в (14) имеем

$$\mu^\beta = \mu^0 + w^\beta + v^\beta p^\beta + kT \ln(c^\beta \Lambda^3), \quad (15)$$

$$\mu^\sigma = \mu^0 + w^\sigma + v_\alpha^\sigma p^\alpha + v_\beta^\sigma p^\beta - \gamma a + kT \ln(c^\sigma \Lambda^3), \quad (16)$$

где w^β и w^σ – работа переноса молекулы из фиксированного положения в вакууме в фиксированное положение в фазе β с концентрацией c^β и соответственно в поверхностном слое с концентрацией c^σ при нулевых давлении и натяжении. Используя (6) и формулу Лапласа (1) (для простоты считаем поверхность сферической, радиуса r), запишем выражение (16) в виде

$$\mu^\sigma = \mu^0 + w^\sigma + v^\sigma p^\beta + \gamma(2v_\alpha^\sigma/r - a) + kT \ln(c^\sigma \Lambda^3). \quad (17)$$

Подставив теперь (15) и (17) в (12), получаем

$$\frac{dW}{dn} = w^{\beta\sigma} + \gamma\left(\frac{2v_\alpha^\sigma}{r} - a\right) + kT \ln(c^\sigma/c^\beta), \quad (18)$$

где $w^{\beta\sigma} \equiv w^\sigma - w^\beta$ – работа переноса молекулы из фазы β в поверхностный слой молекулярного агрегата. При использовании моделей данная формула позволяет выполнить все необходимые расчеты. В частности, формула (18) успешно использовалась для анализа поведения мицелл поверхностно-активных веществ в рамках капельной и квазикапельной моделей [10].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-97357 и № 01-03-32334).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rusanov A.I., Krotov V.V. // Progr. in Surface and Membrane Sci. V.13 / Ed. by D.A. Cadenhead, J.E. Danielli. N. Y.: Acad. Press, 1979. P. 415–524.
2. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Т. 1, 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967, 1969.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
4. Суздальев И.П. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 4. С. 591.
5. Волынский А.Л., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Бакеев Н.Ф. // Там же. 2002. Т. 72. № 4. С. 575.
6. The Scientific Papers of J.W. Gibbs. V. 1. L.: Longmans, Green, 1906. P. 219.
7. Русанов А.И., Щекин А.К. // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. № 4. С. 437.
8. Kralchevsky P.A., Eriksson J.C., Ljunggren S. // Adv. Coll. Int. Sci. 1994. V. 48. P.19.
9. Rusanov A.I., Shchekin A.K. // Mendeleev Commun. 2000. № 4. P. 128.
10. Русанов А.И., Куни Ф.М., Гринин А.П., Щекин А.К. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 4. С. 651.

УДК 536.7

СВОЙСТВА ЖИДКОГО ЦИРКОНИЯ ДО 4100 К

© 2003 г. В. Н. Коробенко, А. И. Савватимский

*Российская академия наук, Институт теплофизики экстремальных состояний
объединенного института высоких температур, Москва
E-mail: savlab@iht.mpei.ac.ru*

Получены температурные зависимости следующих свойств твердого и жидкого циркония: удельная плотность, удельная энтальпия, удельная теплоемкость, удельное электросопротивление и излучательная способность на длине волны 855 нм; верхний предел измеряемых температур 4100 К. Для измерения истинной температуры пирометрическим методом применены оригинальные клиновидные модели абсолютно черного тела, изготовленные из двух полосок циркониевой фольги. Нагрев такой модели абсолютно черного тела осуществлен пропусканием импульса электрического тока, произведенная при этом осциллографическая запись тока через образец и напряжения на образце, позволила определить его энтальпию. Плотность и удельное электросопротивление измерены с использованием проволочных образцов при получении теневых фотографий расширяющегося диаметра проволоки. Проведено сравнение с литературными данными и дана оценка погрешностей. Сглаженные экспериментальные данные представлены в виде таблиц (с шагом 50 К) для удобства термодинамических расчетов.

Известно, что высокотемпературные свойства жидких металлов чрезвычайно важны для термодинамики. Однако их определение в стационарных условиях – очень сложная задача. Более эффективно исследовать эти свойства при быстром импульсном электрическом нагреве. Отметим, что объемный нагрев импульсом электрического тока дает более однородное состояние, чем импульсный лазерный нагрев с поверхности.

Измерение плотности жидких металлов

Использовалась конденсаторная батарея с малоиндуктивной ошиновкой и энергозапасом 20 кДж. Диагностическое оборудование включало цифровой четырехканальный осциллограф TDS-754C фирмы «Тектроникс» для регистрации сигналов напряжения и тока, быстродействующий пирометр, ПЗС-видеокамеру, неодимовый импульсный лазер с модулированной добротностью (для получения теневых фотографий расширяющейся проволоки). Проводилась компьютерная обработка экспериментальных данных.

Экспериментальный метод подробно изложен в [1]. Образец в виде проволоки быстро нагревался (за несколько микросекунд) однократным импульсом электрического тока на воздухе при внешнем давлении 1 атм. При нагреве металлическая проволока расширяется только в радиальном направлении, но не в осевом, так как она зажата с обоих концов. За такое короткое время эксперимента цилиндрическая проволока не теряет формы и не провисает. Нет необходимости учитывать тепловые потери (вследствие их мало-

сти). Средняя часть нагреваемой проволоки подсвечивалась коротким лазерным импульсом на длине излучения $\lambda = 532$ нм длительностью $\tau \approx 6$ нс. Тень диаметра циркониевой проволоки регистрировалась ПЗС-видеокамерой в какой-то момент времени, для которого измерялась удельная энтальпия и регистрировался сигнал пирометра. Эта теневая фотография расширенного диаметра проволоки использовалась для определения объема (плотности) металла. Исходные размеры проволоки (или фольги), а также масса определялись до эксперимента с применением оптических методов и весов ВЛР-200 (погрешность измерения 0.15 мг). Метод был проверен при исследовании расширения проволок из железа. Согласие (в пределах 1–6%) было получено [1] при сравнении различных данных о плотности жидкого железа. На рис. 1 показаны типичные теневые фотографии, полученные цифровой видеокамерой для одного из образцов железа.

Расчетные формулы

Удельное электросопротивление $\rho(t)$ металла рассчитывалось как

$$\rho(t) = R(t)s/l,$$

где s – поперечное сечение расширяющейся проволоки, l – длина проволочного образца, R – электрическое сопротивление. Количество энергии, поглощенной единицей массы металла, составляло

$$E(t) = \int_0^t [I^2(t)R(t)/m] dt,$$

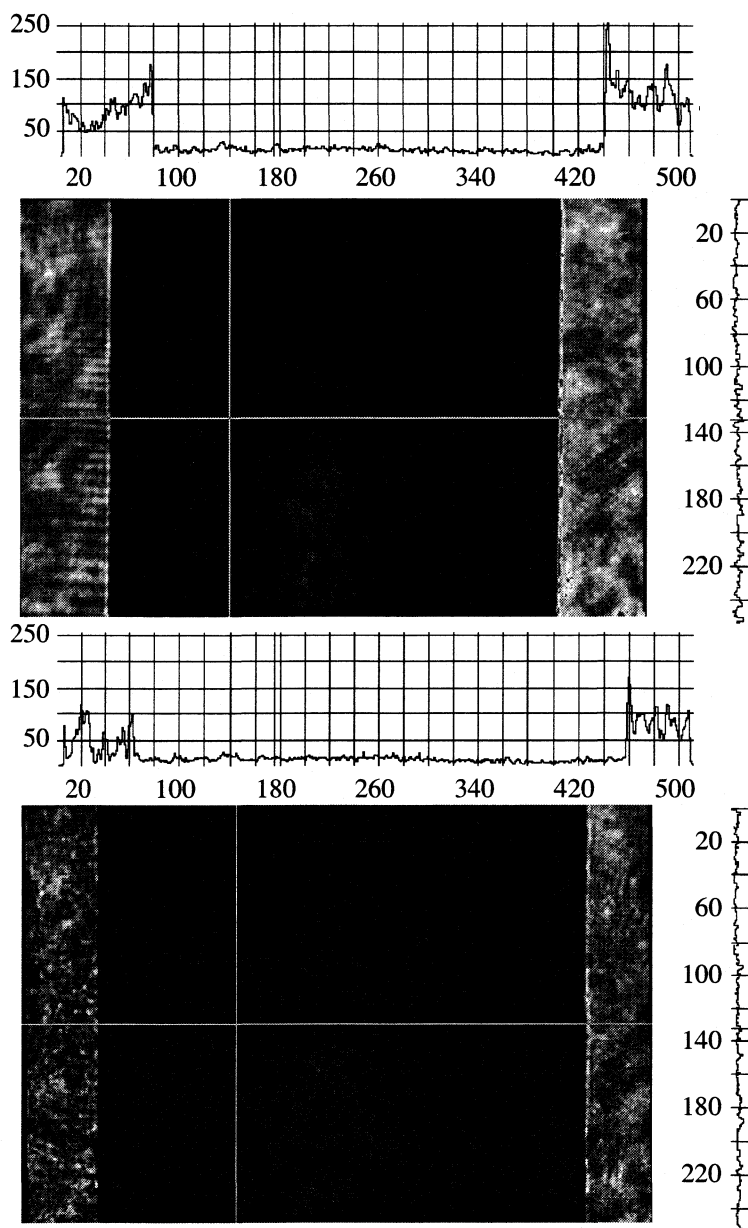


Рис. 1. Изображение диаметра проволоки железа (с фотометрической шкалой) на ПЗС-видеокамере. Вверху – начальный диаметр (0.2 мм) проволоки железа (горизонтальная ось). Внизу – расширенный диаметр того же образца (при удельной энтальпии 2.05 кДж/г, что соответствует ≈ 2500 К).

где m – масса образца, I – ток. Электрическое сопротивление рассчитывалось по формуле:

$$R(t) = [U(t) - L(dI/dt)]/I(t),$$

где U – напряжение на образце; L – индуктивность образца; I – ток, текущий через проволоку.

Измерение температуры быстродействующим пирометром и составная двухленточная клиновидная модель черного тела

Основными компонентами пирометра являются кремниевый PIN-фотодиод, интерференцион-

ный фильтр с полушириной пропускания 16 нм на длине волны 855 нм, две линзы, диафрагма, трансимпедансный усилитель и кварцевый или стеклянный оптический световод. Чтобы получить данные о теплоемкости, требуется найти зависимость удельной энтальпии от температуры. Дифференцирование этой зависимости даст нам теплоемкость как функцию температуры.

Наиболее надежным методом калибровки температурной шкалы является создание модели черного тела с излучательной способностью, близкой к 1. Требуется создать такую модель черного тела, которая соответствовала бы не только твердому,

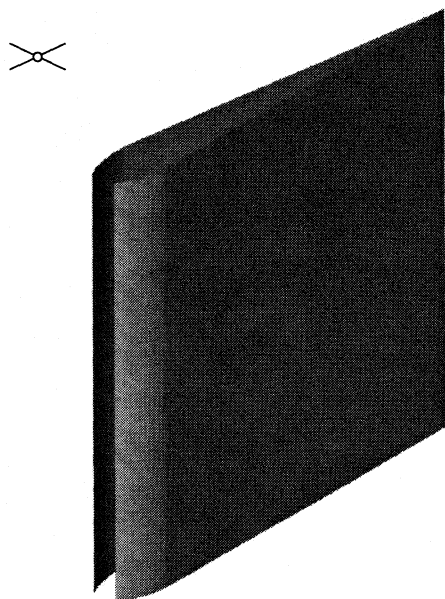


Рис. 2. Форма модели черного тела, состоящая из двух полосок фольги. Ток идет сверху вниз (или снизу вверх).

но и жидкому состояниям. Авторы предложили новую составную клиновидную модель черного тела. Она состоит из двух плоских металлических ленточек, наложенных одна на другую, шириной ~ 1.5 мм и длиной 30 мм. Две стороны этих ленточек сжаты вместе вдоль их длины, тогда как две другие стороны имеют малый зазор (~ 60 – 100 мкм) между ними. Наконечник оптического световода входит сбоку в этот зазор модели черного тела (на 0.3 мм). Используется гибкий стеклянный световод, имеющий 40–80 жил диаметром 50 мкм каждая. Эти жилы распределяются в один слой около зазора и вставляются внутрь модели черного тела. Отношение глубины модели черного тела (1.2 мм) к зазору (~ 60 мкм) составляет 20. Форма составной клиновидной модели черного тела показана на рис. 2. Чтобы продлить «жизнь» модели, обе полоски фольги выгнуты наружу. В этом случае при используемой скорости нагревания работоспособность модели обеспечивается до 4000 К и выше.

Плотность жидкого циркония

Детальное описание экспериментов по определению плотности жидких железа и циркония в зависимости от введенной удельной энергии опубликованы в [1].

Состав примесей (мас. %) для циркониевой проволоки диаметром 0.18 мм по данным производителя (Гиредмет): Fe, Hf, O₂ – 0.05 (каждый); Nb, C – 0.03% (каждый); Al, Si, Ti, Cu – 0.005 (каждый); N₂ – 0.01. В нашем эксперименте получено,

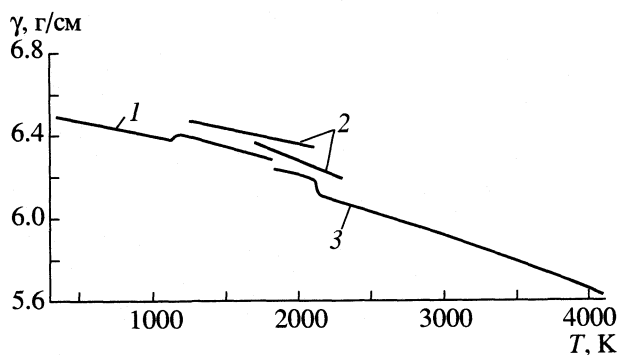


Рис. 3. Плотность твердого и жидкого циркония в зависимости от температуры: 1 – стационарные данные [4] для твердого Zr (заметен фазовый переход в твердой фазе); 2 – данные [5] (магнитная левитация, верхняя из двух линий соответствует твердой фазе, нижняя – жидкой, с учетом переохлаждения); 3 – данные авторов для твердого состояния и для жидкого вплоть до 4000 К (двухленточная модель черного тела, заметен фазовый переход – плавление).

что за время плавления объем циркония увеличивается только на ≈ 1.1 %, тогда как в обзоре [2] рекомендовалось 5%. Более надежные справочные данные [3] дают 2.0%. Для сравнения следует напомнить, что тепловое расширение железа за время плавления составляет 2.8%, согласно данным авторов, полученным импульсной методикой. В [3] приводятся стационарные данные 3.3% для железа за время плавления. Как видно, быстрые процессы нагрева и быстрые измерения дают результаты, согласующиеся с равновесными.

Согласно условиям эксперимента авторов, нагревание циркониевой проволоки импульсом тока за время ~ 5 – 7 мкс вплоть до введенной удельной энергии ~ 2 кДж/г (длительность нагрева до начала плавления ~ 3 мкс) происходит следующим образом. При импульсном нагреве возникают термические напряжения в проволоке, которые исчезают со скоростью звука в направлении радиуса за ~ 25 нс. Скорость звука от центра проволоки достигает ее концов за ~ 4 мкс, что превышает время, необходимое для нагрева проволоки до плавления. Поэтому проволока сжата вдоль оси. Оценка напряжений, которые возникают к моменту поглощения проволокой удельной энергии 0.5 кДж/г (еще в твердом состоянии) составляет 10–30 кбар, что превышает предел текучести для циркония (~ 2.8 кбар). Таким образом, металл пластически деформируется, расширяясь только по радиусу. Такое поведение нагреваемой проволоки позволяет измерять удельный объем не только в жидком состоянии, но и в твердом, при измерении лишь диаметра нагреваемой проволоки. Отметим, что такое положение относится только к быстрому нагреву проволочных образцов (не более, чем за ~ 5 мкс).

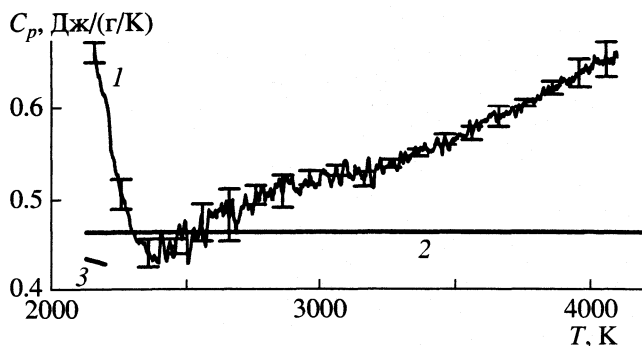


Рис. 4. Удельная теплоемкость жидкого циркония [6]; 1 – результат авторов для двухленточной модели черного тела при 1 бар (указано стандартное отклонение для трех исследованных образцов); 2 – оценка [7]; 3 – стационарный эксперимент [5] в диапазоне 2128–2200 К.

Плотность и удельное электросопротивление жидкого циркония

Результаты стационарных измерений плотности жидкого циркония [5] вплоть до 2300 К согласуются (в пределах 2%) с экспериментальными данными авторов для точки плавления (рис. 3). Уменьшение плотности циркония при плавлении составляет ~1.1% (данные авторов). Это величина того же порядка, что и опубликованная в [5] (1.6%), которая получена с использованием другой методики. Стационарные данные для плотности циркония в твердом состоянии при 400–1800 К [4] близки данным авторов (рис. 3): при ~1800 К различие в плотности твердого циркония менее 1%. Различие в плотности жидкого циркония в точке плавления по данным авторов и [5] (рис. 3) составляет не более 2%.

Таким образом, погрешность определения объема образца в импульсном процессе нагрева, т.е. основная доля погрешности определения плотности, не превышает указанных различий. Сравнение при более высоких температурах провести не удалось, так как авторы не нашли в литературе других данных для плотности и удельного электросопротивления жидкого циркония в зависимости от температуры вплоть до 4000 К.

Удельная теплоемкость жидкого циркония

Удельная теплоемкость (C_p) жидкого циркония (от точки плавления до 4100 К) определялась [6] с помощью модели черного тела. Было получено, что в узком температурном диапазоне от 2150 до 2350 К (сразу после плавления) величина C_p снижается от ~0.7 до ~0.45 Дж/(г К) (рис. 4). Далее в широком температурном диапазоне 2400–4100 К, наблюдается непрерывное увеличение теплоемкости от ~0.45 до ~0.65 Дж/(г К) при 4100 К. Этот результат воспроизводит полученные нами ранее данные [8] вблизи точки плавления. Авто-

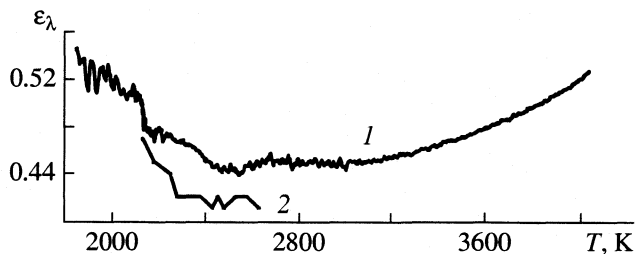


Рис. 5. Спектральная излучательная способность (ϵ_λ) жидкого циркония в зависимости от температуры; 1 – экспериментальные результаты для нормальной (в пределах апертуры $\phi = 60^\circ$) излучательной способности (среднее значение ϵ_λ для $\lambda = 855$ нм, полученные авторами при быстром нагревании (среднее отношение спектральной плотности излучения трех плоских образцов к спектральной плотности излучения трех образцов двухленточной модели черного тела); 2 – стационарные экспериментальные данные [9] для жидкого циркония (2128–2640 К) при $\lambda = 658$ нм.

ры получили результаты для трех типов образцов циркония (плоских неполированных, плоских полированных, составной модели черного тела). Сразу после плавления (выше 2128 К), для всех образцов получены высокие удельные теплоемкости (~0.7 Дж/(г К)), которые снижаются до 0.45 Дж/(г К) при увеличении температуры до 2400 К. Данные авторов для жидкого циркония со стандартным отклонением аппроксимации приведены на рис. 4.

Мы предполагаем, что резкое снижение удельной теплоемкости в узком температурном диапазоне после плавления происходит вследствие быстрого нагревания. Слабый рост температуры при плавлении модели черного тела, регистрируемый пирометром (температура в конце плавления на 20 К выше, чем в начале плавления), означает, что при завершении плавления поверхность образца на 20 К выше, чем в начале плавления (2128 К). Это соответствует предположению о том, что начало плавления образца начинается с поверхности. Оценки показали, что теплопроводность металла не обеспечивает выравнивание температуры по сечению за время плавления ≈ 1 мкс. Таким образом, температура тонкого поверхностного слоя металла выше температуры металла в середине образца на 20 К к моменту, когда весь образец становится жидким. При расчете теплоемкости как производной dE/dT для жидкого циркония она оказывается завышенной в течение ~1 мкс после плавления, так как тепловой поток от поверхности в глубь образца довольно значителен.

Излучательная способность циркония в жидком состоянии

Авторы выполнили измерения нормальной спектральной излучательной способности плоской

Таблица 1. Температурная зависимость удельной энтальпии жидкого циркония, кДж/г

T, K	E	T, K	E	T, K	E
2150	0.868	2850	1.217	3500	1.565
2200	0.905	2900	1.244	3550	1.594
2250	0.933	2950	1.269	3600	1.623
2300	0.957	3000	1.295	3650	1.652
2350	0.980	3050	1.321	3700	1.682
2400	1.002	3100	1.348	3750	1.712
2450	1.023	3150	1.375	3800	1.742
2500	1.046	3200	1.400	3850	1.773
2550	1.070	3250	1.427	3900	1.804
2600	1.093	3300	1.454	3950	1.836
2650	1.118	3350	1.482	4000	1.868
2700	1.143	3400	1.510	4050	1.900
2750	1.167	3450	1.537	4100	1.933
2800	1.191				

Таблица 2. Температурная зависимость плотности твердого и жидкого циркония, г/см³

T, K	γ	T, K	γ	T, K	γ
1870	6.229	2600	6.001	3350	5.819
1920	6.220	2650	5.990	3400	5.806
1970	6.211	2700	5.978	3450	5.793
2020	6.201	2750	5.967	3500	5.780
2070	6.191	2800	5.955	3550	5.766
2120	6.180	2850	5.943	3600	5.752
2128 (ТВ.)	6.176	2900	5.931	3650	5.739
2128 (Ж)	6.107	2950	5.919	3700	5.725
2150	6.101	3000	5.907	3750	5.710
2200	6.090	3050	5.895	3800	5.696
2250	6.079	3100	5.883	3850	5.682
2300	6.068	3150	5.870	3900	5.667
2350	6.057	3200	5.858	3950	5.652
2400	6.046	3250	5.845	4000	5.637
2450	6.035	3300	5.832	4050	5.622
2500	6.024			4100	5.607
2550	6.013				

поверхности, используя стеклянный световод. Кончик стеклянного световода (при измерении излучательной способности плоской поверхности) придвигался почти вплотную к поверхности. Наибольшая апертура стеклянного световода составляет 60 град. Таким образом, регистрируемая эмиссия не была вполне "нормальной", а была усреднена по этому углу. Поэтому средняя спектральная яркость, регистрируемая стеклянным световодом с поверхности образца, могла быть выше "нормальной", что могло привести к завышению измеряемой излучательной способности (рис. 5). Несмотря на это, нам удалось увидеть тенденцию роста излучательной способности с ростом температуры.

Согласно экспериментальным данным, нормальная спектральная излучательная способность (ϵ_λ) жидкого циркония при высоких температурах слабо зависит от температуры в интервале 1800–4000 К для длины волны $\lambda = 855$ нм (рис. 5). Средняя величина нормальной (в пределах апертуры $\phi = 60^\circ$) излучательная способность (ϵ_λ) в твердом состоянии снижается от 0.54 до 0.48 (1800–2120 К). Затем в жидком состоянии величина ϵ_λ продолжает слабо снижаться до ~0.45 (2500 К). Наблюдается область почти постоянного значения ($\epsilon_\lambda \sim 0.45$) при 2500–3100 К. Начиная с 3100 К, наблюдается слабый рост ϵ_λ вплоть до 0.52 при 4000 К.

Оценка систематических ошибок измеряемых величин

Максимальная систематическая ошибка измерения удельного электросопротивления и удельной вводимой мощности (вплоть до 2 кДж/г) включает систематическую ошибку измерения тока (2%), систематическую ошибку измерения напряжения (3%), ошибку измерения массы (0.4%). Максимальная систематическая ошибка измерения удельной энтальпии ~±6%. Максимальная систематическая ошибка измерения температуры жидкого циркония составляет 0.4% при 2200 К и приближается к 1% при 4000 К. Другие источники ошибок дают не более, чем 0.5% (в целом). Таким образом, суммарная ошибка измерения температуры ~1.5 % при 4000 К. Суммарная систематическая ошибка измерения теплоемкости C_p составляет ~6.9% при 4000 К.

В табл. 1–4 представлены сглаженные экспериментальные температурные зависимости удельной энтальпии, плотности, удельного электросопротивления и удельной теплоемкости при внешнем давлении 1 бар.

Данная работа демонстрирует возможности быстрого электрического нагрева для изучения теплофизических свойств веществ, применяемых в атомной промышленности (таких как металлы, сплавы, нержавеющие стали и графит) при высо-

Таблица 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления жидкого циркония, мкОм см (тепловое расширение учтено)

T, К	ρ	T, К	ρ	T, К	ρ
2150	147.51	2850	152.74	3500	158.86
2200	147.89	2900	153.15	3550	159.39
2250	148.27	2950	153.57	3600	159.92
2300	148.63	3000	154.00	3650	160.45
2350	149.00	3050	154.45	3700	160.97
2400	149.36	3100	154.90	3750	161.50
2450	149.72	3150	155.37	3800	162.02
2500	150.08	3200	155.84	3850	162.53
2550	150.44	3250	156.32	3900	163.04
2600	150.80	3300	156.82	3950	163.53
2650	151.18	3350	157.32	4000	164.01
2700	151.55	3400	157.83	4050	164.48
2750	151.94	3450	158.34	4100	164.92
2800	152.33				

Таблица 4. Температурная зависимость удельной теплоемкости жидкого циркония, Дж/(г К)

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
2350	0.436	2950	0.517	3550	0.574
2400	0.445	3000	0.522	3600	0.580
2450	0.454	3050	0.526	3650	0.586
2500	0.462	3100	0.531	3700	0.593
2550	0.470	3150	0.535	3750	0.600
2600	0.477	3200	0.539	3800	0.608
2650	0.484	3250	0.544	3850	0.616
2700	0.490	3300	0.548	3900	0.625
2750	0.496	3350	0.553	3950	0.634
2800	0.502	3400	0.558	4000	0.644
2850	0.507	3450	0.563	4050	0.655
2900	0.512	3500	0.568	4100	0.667

ких температурах. Экспериментальные данные о свойствах жидкого циркония необходимы для расчетов ядерных энергетических установок в случае тяжелых аварий. Новые возможности иссле-

дования свойств проводников при 12000–15000 К и ~70 кбар представлены в [10, 11]. Новая двухленточная модель черного тела будет полезной для исследования металлов, закаленных сталей и жидкого углерода [10, 12] при быстром нагревании.

Данная работа выполнялась по заданию Международного центра по ядерной безопасности Минатома России и Международного центра по ядерной безопасности при Аргоннской национальной лаборатории США. Финансирование производилось Отделением энергетики США. Авторы благодарны доктору Джоанн К. Финк (физик Аргоннской национальной лаборатории) за полезные дискуссии и интерес к экспериментальным исследованиям. Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 98-02-16278), который частично поддержал эти исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korobenko V.N., Agranat M.B., Ashitkov S.I., Savvatimskiy A.I. // Intern. J. Thermophys. 2002. V. 23. P. 307.
2. Guillermet A.F. // High Temp.- High Press. 1987. V. 19. P. 119.
3. Станкус С.В. // Изменение плотности элементов при плавлении. Методы и экспериментальные данные. Препринт № 247. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1991. С. 1–78.
4. Фортвов В.Е., Петухов В.А. // Теплофизические свойства гафния в твердом состоянии, исследовательский контракт № 10391, представлен на сессии МАГАТЭ. Вена, 2001.
5. Paradis P.-F., Rhim W.-K. // J. Mater. Res. 1999. V. 14. P. 3713.
6. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 5. С. 712.
7. Fink J.K. // (<http://www.insc.anl.gov/matprop/zirconium/zrhfus99.pdf>)
8. Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I., Sevostyanov K.K. // High Temp.-High Press. 2001. V. 33. P. 647.
9. Koch R.K., Hoffman J.L., Beall R.A. // US. Dept. Inter. Bur. Mines Rept. Invest. 1973. № 7743.
10. Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I., Cheret R. // Intern. J. Thermophys. 1999. V. 20. № 4. P. 1247.
11. Korobenko V.N., Rakhel A.D. // Ibid. 1999. V. 20. № 4. P. 1257.
12. Savvatimski A.I., Fortov V.E., Cheret R. // High Temp.-High Press. 1998. V. 30. P.1.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ**

УДК 541.483+536.657

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНЫХ СОЛЕЙ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ**

© 2003 г. С. И. Лопатин

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: slop@SL1862.spb.edu

Обобщены и систематизированы экспериментальные данные о термодинамических свойствах газообразных солей кислородсодержащих кислот, имеющиеся в справочной и оригинальной литературе. Проведена корректировка стандартных энтальпий образования ряда солей с привлечением имеющихся к настоящему моменту структурных и спектральных данных. Предложен критерий оценки термической устойчивости и разработан метод оценки стандартных энтальпий образования газообразных солей кислородсодержащих кислот.

Систематические исследования процессов парообразования солей кислородсодержащих кислот [1], а также анализ литературных данных позволили выявить ряд закономерностей. В частности было установлено, что устойчивость соли в паре возрастает по мере увеличения различия кислотно-основных свойств оксидов, образующих эту соль. По мере получения экспериментальных данных удалось установить количественные критерии вероятности существования в высокотемпературном паре солей кислородсодержащих кислот и выработать методы оценки энтальпий атомизации и расчета стандартных энтальпий образования не исследованных до сих пор газообразных солей и оксидов [2], что позволило целенаправленно осуществлять выбор объектов исследования.

Если количественно выразить кислотно-основные свойства оксидов, то можно установить критерии, позволяющие достаточно корректно предсказывать качественный и количественный состав пара над солями кислородсодержащих кислот. Задача количественного определения степени кислотности или основности оксидов решена с позиций современной концепции электроотрицательности. В качестве критерия устойчивости газообразной соли предложено использовать величину относительной орбитальной электроотрицательности (χ) атомов (по Малликену [3]), образующих соль,

$$\chi = (I + F)/2, \quad (1)$$

согласно которому электроотрицательность – полусумма энергий ионизации нейтрального атома (I) и сродства к электрону (F). В совокупности с принципом выравнивания электроотрицательностей [4], согласно которому электроотрицательность всех атомов в молекуле или кристалле в состоянии равновесия равны, введено понятие средней

орбитальной электроотрицательности молекул, вычисляемой по правилу аддитивности [5]

$$\bar{\chi} = \sum n_i \chi_i / \sum n_i, \quad (2)$$

где χ – орбитальная электроотрицательность атома, n – число атомов данного сорта в формульной единице молекулы. Величины отношений орбитальных электроотрицательностей оксидов, образующих соль, рекомендовано применять в качестве количественного критерия термической устойчивости соли в паре.

В результате масс-спектрометрического эксперимента [6] измеряли интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над исследуемыми системами. С помощью уравнений, связывающих интенсивности ионных токов с парциальными давлениями компонентов пара, рассчитывали константы равновесия химических реакций с участием газообразных солей кислородсодержащих кислот, и определяли энтальпии этих реакций при температуре опыта. Для приведения теплот реакций к стандартной температуре использовали данные электронографических работ [7–13] по строению и межатомным расстояниям в молекулах газообразных солей, спектральных работ по определению частот нормальных колебаний [14–18], а также данные квантовохимических расчетов молекулярных параметров газообразных солей [19–22]. Для газообразных солей термодинамические функции рассчитывали методом статистической термодинамики в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор”. Для расчета термодинамических функций солей в твердом и жидком состоянии в отдельных случаях использовали экспериментальные данные [23] по измерению температурной зависимости теплоемкости, а в подавляющем большинстве случаев зависимость c_p от температуры рассчитывалась по методу Ландиа [24]. В результате экспериментальных работ

Таблица 1. Стандартные энтальпии образования (298 К, кДж/моль) исследованных газообразных солей

Соль	$-\Delta_f H^\circ$	Соль	$-\Delta_f H^\circ$	Соль	$-\Delta_f H^\circ$
CaVO ₂	527 ± 4	Rb ₂ SeO ₄	865 ± 10	Rb ₂ MoO ₄	1147 ± 12
SrVO ₂	571 ± 5	Cs ₂ SeO ₄	876 ± 11	Rb ₂ WO ₄	1225 ± 14
BaVO ₂	508 ± 15	NaBiO ₂	349 ± 11	Cs ₂ WO ₄	1234 ± 8
CaB ₂ O ₄	1427 ± 19	KBiO ₂	359 ± 20	BeMoO ₃	432 ± 3
SrB ₂ O ₄	1425 ± 18	RbBiO ₂	387 ± 13	BeWO ₃	424 ± 4
BaB ₂ O ₄	1424 ± 28	CsBiO ₂	417 ± 14	BeWO ₄	795 ± 5
CaPO ₂	428 ± 6	BeTiO ₃	763 ± 22	Be ₂ WO ₄	973 ± 7
SrPO ₂	475 ± 7	CaTiO ₃	826 ± 26	CaMoO ₃	535 ± 8
BaPO ₂	499 ± 7	SrTiO ₃	868 ± 27	CaWO ₃	530 ± 8
BPO ₄	1008 ± 11	BaTiO ₃	886 ± 22	CaMoO ₄	859 ± 18
BPO ₃	734 ± 7	BaNbO ₂	304 ± 10	CaWO ₄	898 ± 10
GaPO ₃	661 ± 35	BeNbO ₃	658 ± 4	SrMoO ₃	577 ± 3
GaPO ₂	373 ± 36	CaNbO ₃	682 ± 4	SrWO ₃	583 ± 4
InPO ₃	717 ± 25	SrNbO ₃	741 ± 3	SrMoO ₄	912 ± 4
InPO ₂	464 ± 30	BaNbO ₃	784 ± 20	SrWO ₄	962 ± 9
TIPO ₃	737 ± 28	BaNb ₂ O ₆	1867 ± 24	BaMoO ₃	647 ± 13
GePO ₃	676 ± 6	BaTaO ₂	342 ± 25	BaWO ₃	658 ± 13
SnPO ₃	611 ± 11	BeTaO ₃	596 ± 25	BaMoO ₄	985 ± 11
SnPO ₂	326 ± 5	CaTaO ₃	739 ± 30	BaWO ₄	1025 ± 13
K ₂ SeO ₃	659 ± 9	SrTaO ₃	770 ± 30	GeMoO ₄	765 ± 4
K ₂ SeO ₄	855 ± 7	BaTaO ₃	807 ± 31		

были определены стандартные энтальпии образования представленных в табл. 1 газообразных солей кислородсодержащих кислот.

С целью обобщения и систематизации большого объема разрозненного и разнопланового экспериментального материала, опубликованного в справочной и оригинальной литературе, проведена корректировка целого ряда экспериментальных данных с привлечением имеющихся к настоящему моменту сведений о структурах газообразных солей кислородсодержащих кислот, частотах нормальных колебаний, полученных как экспериментальными, так и расчетными методами. В большинстве случаев экспериментальные данные, обработаны вновь, что позволило уточнить значения как теплот реакций с участием газообразных солей, так и стандартных энтальпий образования последних (табл. 2).

К настоящему времени сложилось достаточно определенное представление о структурах молекул газообразных солей кислородсодержащих кислот, интерпретируемое для большинства солей в рамках модели ионной пары “катион – анион”. Согласно современным представлениям, базирующимся на экспериментальных данных, полученных методами газовой электронографии [7–13], ИК-спектроскопии матрично-изолированных мо-

лекул [14–18], исследованием отклонения молекулярных пучков в неоднородном электрическом поле [25], и квантово-химическим расчетам [19–22], структуры подавляющего большинства солей представляют собой замкнутые циклы и наиболее вероятная позиция, в которой находится катион – на перпендикуляре к стороне треугольника или ребру тетраэдра с бидентатной связью катион – анион. Эта модель предполагает неизменность структуры аниона в изоанионных рядах и сохранение характера связи катион – кислород в изокатионных рядах. В рамках предложенной модели: 1) энтальпия атомизации анионной группы не зависит от природы катиона, 2) энергия разрыва связи катион – кислород не зависит от природы аниона.

Если рассматривать тенденции к изменению энтальпии атомизации в группах газообразных солей типа M_mXO_n (M – катион-, а X – анионообразующий элемент, $m = 1$ или 2), образующих изоанионные и изокатионные ряды, то в последнем отчетливо прослеживается линейная зависимость величины $\Delta_{at}H^\circ$ солей от энтальпии атомизации газообразных анионообразующих оксидов (Ao), которую можно представить в виде уравнения

$$\Delta_{at}H^\circ(M_mXO_n, г, 298) = k\Delta_{at}H^\circ(Ao, газ, 298) + b. \quad (3)$$

Таблица 2. Рекомендованные значения стандартных энтальпий образования и атомизации (298 К, кДж/моль) некоторых газообразных солей кислородсодержащих кислот

Соль	$\Delta_{\text{ат}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{f}}H^\circ$	Соль	$\Delta_{\text{ат}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{f}}H^\circ$
TiNO ₃	1504.0	102.9	NaMoO ₃	2137 ± 18	624 ± 16
LiPO ₃	2102 ± 14	879 ± 11	Na ₂ MoO ₄	2937 ± 12	1071 ± 10
NaPO ₃	2056 ± 14	879 ± 11	Na ₂ WO ₄	3206 ± 12	1142 ± 10
KPO ₃	2069 ± 13	916 ± 10	K ₂ MoO ₄	2966 ± 23	1134 ± 21
RbPO ₃	2088 ± 10	942.8 ± 8.1	K ₂ WO ₄	3200 ± 23	1174 ± 21
CsPO ₃	2098 ± 13	957.9 ± 9.3	Cs ₂ MoO ₄	3013 ± 12	1206 ± 10
NaPO ₂	1490 ± 26	568 ± 24	MgMoO ₄	2606	804
KPO ₂	1504 ± 26	600 ± 24	MgWO ₄	2902	907
LiMoO ₃	2153 ± 16	589 ± 15	BWO ₄	3464 ± 30	1051 ± 29
Li ₂ MoO ₄	3024 ± 32	1051 ± 30	LiCrO ₂	1398 ± 6	343 ± 5
Li ₂ WO ₄	3215 ± 32	1048 ± 30	TiClO ₄	1505	205

Таблица 3. Стандартные энтальпии атомизации и образования (298 К, кДж/моль) некоторых газообразных солей, рассчитанные при помощи уравнения (3)

Соль	$\Delta_{\text{ат}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{f}}H^\circ$	Соль	$\Delta_{\text{ат}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{f}}H^\circ$
LiPO ₂	1572	598	MgNbO ₃	2305	687
LiSbO ₂	1217	291	MgTaO ₃	2336	659
LiBiO ₂	1238	371	BaCrO ₄	2473	900
Li ₂ VO ₃	2472	888	BaCrO ₃	1996	672
Li ₂ SeO ₃	2037	747	BaCrO ₂	1438	364
Li ₂ TeO ₃	1946	664	GaNO ₃	1525	33
Li ₂ MoO ₃	2388	664	GaNO ₂	1198	-45
Li ₂ WO ₃	2551	634	GaReO ₄	2807	762
Na ₂ SeO ₃	1905	719	GaClO ₄	1570	180
Na ₂ VO ₃	2369	889	InNO ₃	1583	122
Na ₂ CO ₃	2788	1108	InNO ₂	1278	66
Na ₂ TeO ₃	1809	631	InReO ₄	2781	768
K ₂ MoO ₃	2322	739	InClO ₄	1626	268
K ₂ WO ₃	2476	699	TiNO ₂	1200	48
K ₂ TeO ₃	1903	762	TiPO ₂	1414	348
RbPO ₂	1525	629	GeNbO ₃	2454	614
Rb ₂ SeO ₃	1973	840	GeTaO ₃	2485	586
Rb ₂ MoO ₃	2313	746	GeRe ₂ O ₈	5365	1451
Rb ₂ VO ₃	2396	969	SnMoO ₄	2796	840
Rb ₂ TeO ₃	1872	747	SnNbO ₃	2394	622
CsPO ₂	1541	650	SnTaO ₃	2431	600
Cs ₂ SeO ₃	1963	839	SnB ₂ O ₄	3890	1462
Cs ₂ CO ₃	2808	1190	PbVO ₃	2052	592
Cs ₂ MoO ₃	2314	756	PbMoO ₃	1973	373
Cs ₂ WO ₃	2483	731	PbWO ₃	2126	332
Cs ₂ VO ₃	2401	983	PbNbO ₃	2231	565
MgWO ₃	2205	459	PbTaO ₃	2264	539
MgTiO ₃	2178	810	PbRe ₂ O ₈	5309	1569

Для изоанионных рядов также наблюдается линейная зависимость энтальпии атомизации газообразной соли от энтальпии атомизации газообразного катионообразующего оксида. Вследствие того, что величины энтальпий атомизации катионообразующих оксидов близки между собой, то для получения линейных зависимостей с высокими коэффициентами корреляции большое значение имеет прецизионность определения энтальпий образования и атомизации газообразных солей.

Рассмотрение характера изменения энтальпий атомизации в группах солей, образующих изокаатионные и изоанионные ряды, позволяет оценивать энтальпии атомизации и рассчитывать энтальпии образования не исследованных еще газообразных солей, а также газообразных оксидов, для которых нет справочных данных по энтальпиям образования, и корректировать полученные экспериментальные данные, выходящие за пределы линейной зависимости. Коэффициенты k и b в уравнении (3) в настоящее время определены для солей лития, натрия, калия, рубидия, цезия, бериллия, магния, кальция, стронция, бария, бора, галлия, индия, таллия, германия, олова, свинца и европия. В табл. 3 помещены рассчитанные с помощью (3) энтальпии атомизации и образования солей элементов I–IV групп главных подгрупп периодической системы, либо зарегистрированных к настоящему моменту в паровой фазе и не охарактеризованных по каким-либо причинам термодинамически, либо не известных до сих пор, но по нашим расчетам электроотрицательностей оксидов [1], их образующих, устойчивых в газообразном состоянии. Погрешность рассчитанных величин не превышает 50 кДж/моль. По мере получения новых экспериментальных данных и изменения коэффициентов k и b в (3), эти величины могут меняться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лопатин С.И.* Термодинамические свойства газообразных солей кислородсодержащих кислот. Дис. ... докт. хим. наук. СПб: СПбГУ, 2001. 330 с.
2. *Лопатин С.И.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1417.
3. *Mulliken R.S.* // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. P. 782.
4. *Sanderson R.T.* Chemical bond and bond energy. N.Y.: Acad. Press, 1971. 218 p.
5. *Витинг Л.М.* Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 221 с.
6. *Семенов Г.А., Столярова В.Л.* Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
7. *Петров К.П., Колесников А.И., Угаров В.В., Рамбиди Н.Г.* // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 4. С. 198.
8. *Петров К.П., Угаров В.В., Рамбиди Н.Г.* // Там же. Т. 22. № 4. С. 158.
9. *Угаров В.В.* Электронографическое исследование строения молекул некоторых солей кислородных кислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1973. 14 с.
10. *Ugarov V.V., Ezhov Ju.S., Rambidi N.G.* // J. Mol. Struct. 1975. V. 25. № 3. P. 357.
11. *Угаров В.В., Ежов Ю.С., Рамбиди Н.Г.* // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 2. С. 359.
12. *Сарвин А.П., Ежов Ю.С.* // Там же. 1980. Т. 21. № 5. С. 34.
13. *Ежов Ю.С., Сарвин А.П.* // Там же. 1980. Т. 21. № 5. С. 40.
14. *Ogden J.S., Williams S.J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. № 4. P. 825.
15. *Bencivenni L., Gingerich K.A.* // J. Molecul. Struct. 1983. V. 98. № 3/4. P. 195.
16. *Bencivenni L., Gingerich K.A.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 1. P. 53.
17. *Nagarathna H.M., Bencivenni L., Gingerich K.A.* // Ibid. 1984. V. 81. № 2. P. 591.
18. *Beattie I.R., Ogden J.S., Price D.D.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. № 4. P. 505.
19. *Соломоник В.Г.* Неэмпирические исследования силовых полей, колебательных спектров и строения неорганических молекул и ионов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1993. 43 с.
20. *Чаркин Д.О., МакКи М.Л., Чаркин О.П.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 10. С. 1694.
21. *Соломоник В.Г., Маренич А.В., Слизнев В.В.* // Координац. химия. 1998. Т. 24. № 7. С. 488.
22. *Барановский В.В., Лопатин С.И., Сизов В.В.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. Вып. 11. С. 1766.
23. *Лопатин С.И., Семенов Г.А., Пилюгина Т.С.* // Там же. 2000. Т. 70. Вып. 10. С. 1590.
24. *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси: Изд-во АН ГССР, 1967. 223 с.
25. *Büchler A., Stauffer J.L., Klemperer W.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 2. P. 605.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

УДК 539.12

ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ ТРИХЛОРИДА НЕОДИМА
В ФОРМЕ МОНОМЕРНЫХ И ДИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2003 г. Л. С. Кудин, А. А. Смирнов

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kudin@isuct.ru

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучено испарение трихлорида неодима в интервале температур от 872 до 1147 К. Установлено, что насыщенный пар над трихлоридом неодима состоит преимущественно из мономерных и небольшого количества (1–1.5%) димерных молекул. Определены парциальные давления компонентов пара и с использованием II и III законов термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации $\Delta_s H^\circ(298.15 \text{ К})$ в виде мономерных и димерных молекул: 317 ± 5 (NdCl₃), 440 ± 20 (Nd₂Cl₆) кДж/моль.

В последнее десятилетие вновь проявился интерес к лантанидам и их соединениям в связи с все более расширяющимися областями их применения в науке, технике и технологии. Физиков лантаниды привлекают с точки зрения магнитных, ядерных, оптических, полупроводниковых и др. свойств. Интерес химиков связан с синтезом новых перспективных материалов для лазерных сред, высокотемпературных сверхпроводников, металлоорганических соединений, люминофоров, сегнетоэлектриков, катализаторов и т.д. Знание поведения соединений лантанидов при их нагревании, информация о составе высокотемпературного пара, его электрических и термодинамических свойствах крайне необходимы для различных современных технологий: ионной имплантации, молекулярно-пучковой эпитаксии, осаждения из газовой фазы и т.д. Наконец, лантаниды остаются до сих пор интересными объектами с фундаментальной точки зрения, поскольку они обладают специфическими особенностями, обусловленными наличием у них последовательно заполняющихся *f*-орбиталей.

Известно, что термофизические, электрические и термодинамические свойства высокотемпературного пара существенно зависят от индивидуальных составляющих пара. До недавнего времени считалось, что пар над трихлоридами лантанидов состоит исключительно из мономерных молекул. Однако проведенные нами исследования (см. например, [1, 2]) показали, что состав пара над трихлоридами лантанидов оказывается значительно более сложным. Наряду с мономерными молекулами были зарегистрированы различные молекулярные ассоциаты. Наибольшая степень ассоциа-

ции обнаружена для трихлоридов тулия и лютеция, в парах над которыми идентифицированы ассоциаты вплоть до пентамеров и гексамеров соответственно. Более того, оказалось, что в насыщенных парах трихлоридов лантанидов при температурах ~1000 К присутствуют разнообразные положительные и отрицательные ионы. Ранее этот факт вообще не принимался во внимание.

В связи с вышесказанным в лаборатории масс-спектрометрии Ивановского государственного химико-технологического университета с середины 90-х годов проводятся систематические исследования процесса испарения хлоридов лантанидов. С 2001 г. эти исследования были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32294).

Давление насыщенного пара над NdCl₃ (табл. 1) измерено ранее в [3–12]. Одним из недостатков перечисленных работ является то, что все измерения, за исключением [11], выполнены с использованием интегральных методик, которые дают лишь информацию об общем давлении и не позволяют проводить контроль состава пара в процессе испарения. Поэтому обработка результатов во всех случаях проводилась в предположении мономерного состава пара.

В нашей работе, в отличие от [11], использован расширенный вариант масс-спектрометрического метода, который позволяет получать исчерпывающую информацию о составе пара, включая как нейтральные, так и заряженные компоненты пара. В настоящем сообщении представлены результаты исследований нейтральной составляющей пара.

Таблица 1. Литературные данные по давлению пара NdCl_3 ($\ln p_{\text{атм}} = A - B(10^3/T) + C \ln(10^3/T)$)

Литература	Метод	ΔT , К	A	B	C
[3]	Кнудсена	964–1107	22.095	34.364	
[4]	Кнудсена	977–1032	21.019	34.873	
[5]	Точки росы	1235–1465	16.3	29.772	
[6]	Кнудсена	1093–1278	9.72	21.71	
[7]	Точек кипения	1373–1648	27.13	40.735	9.061
[8]	Точек кипения	1235–1465	22.92	36.309	6
[9]*	Кнудсена	973–1073	24.42	37.417	
[10]	Точек кипения	1235–1465	15.02	28.598	
[11]	Масс-спектрометрический	932–1032	21.956	35.382	
		1032–1080	15.684	28.995	
[12]	Торзионно-эффузионный	974–1031	23.47	37.201	
		1063–1199	18.826	32.397	

* Экспериментальные данные по давлению пара выше и ниже точки плавления аппроксимированы авторами [9] одним уравнением.

Цель данной работы – изучение поведения трихлорида неодима при нагревании, получение информации о составе и парциальных давлениях компонентов насыщенного пара, уточнение энтальпии сублимации в виде мономерных молекул и определение энтальпии сублимации в виде димерных молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на магнитном масс-спектрометре МИ 1201 ($\angle 90$ град, 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Подробно методика эксперимента изложена в [1].

Испарение препарата NdCl_3 ¹ производилось из молибденовой эффузионной ячейки с отношением площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия (0.6 мм^2), равным ~ 400 . Препарат загружался в ячейку при атмосферном давлении и с целью удаления поглощенной влаги предварительно обезвоживался в вакууме ($\sim 10^{-1}$ Па) непосредственно в масс-спектрометре при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов.

¹ Трихлорид неодима 99.99% чистоты был любезно предоставлен нам проф. М. Миллером из института неорганической химии и металлургии редких металлов Вроцлавского технического университета (Польша).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав пара

В насыщенном паре над трихлоридом неодима в интервале температур от 872 до 1147 К в масс-спектре электронного удара зарегистрированы ионы Nd^+ (6.5), NdCl^+ (10.6), NdCl_2^+ (100), NdCl_3^+ (4.7) и Nd_2Cl_5^+ (0.7) с относительными интенсивностями ионных токов, пересчитанными на суммы изотопных разновидностей и приведенными в скобках для 1052 К и энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Продуктов взаимодействия препарата с материалом эффузионной ячейки в пределах чувствительности прибора не обнаружено.

Отнесение ионов к их молекулярным предшественникам проведено по аналогии с уже исследованными трихлоридами лантанидов (см. напр. [1, 2]), а именно: ионы с одним атомом неодима образуются в результате ионизации мономерных молекул NdCl_3 , а ионы Nd_2Cl_5^+ являются продуктами фрагментации димерных молекул Nd_2Cl_6 . Вкладами от диссоциативной ионизации димерных молекул в интенсивности ионных токов Nd^+ , NdCl^+ , NdCl_2^+ и NdCl_3^+ можно пренебречь.

Таблица 2. Величины коэффициентов A и B в уравнении (2)

Молекула	ΔT , К	A	B
NdCl ₃	872–1032	23.20 ± 1.08	35.30 ± 1.03
NdCl ₃	1032–1121	17.67 ± 1.09	29.16 ± 1.17
Nd ₂ Cl ₆	1028–1121	18.90 ± 1.73	36.06 ± 1.85

Примечание. Со знаком \pm приведена статистическая погрешность, соответствующая 95%-ному доверительному интервалу.

Термодинамика испарения

Парциальные давления. Для ионов NdCl₂⁺ и Nd₂Cl₅⁺ получены температурные зависимости ионных токов, которые затем конвертированы в парциальные давления (p) мономерных и димерных молекул по стандартной масс-спектрометрической методике с использованием соотношения

$$p = \frac{KT}{\sigma} \sum_i \frac{I_i}{\gamma_i a_i}, \quad (1)$$

где K – константа чувствительности прибора, T – температура эффузионной ячейки, σ – полное сечение

ионизации компонента пара при рабочей энергии ионизирующих электронов (рассчитано на основе сечений ионизации атомов по выражению $\sigma = 0.75 \sum \sigma_i$ [13]), $\sum I_i / a_i \gamma_i$ – полный ионный ток всех типов ионов, образующихся из данной молекулы, γ – коэффициент ионно-электронной конверсии (принято $\gamma \sim M^{-1/2}$, M – молекулярная масса иона), a_i – природная распространенность i -го изотопа.

Константа чувствительности прибора определена по методике внутреннего стандарта с использованием хлорида цезия и металлического серебра в качестве стандарта. Хлорид цезия или серебро в количестве 5–8 мг помещались в отдельный контейнер и загружались в ячейку вместе с исследуемым образцом. Первоначально в интервале температур от 730 до 860 К проводились измерения с CsCl до его полного испарения. Затем температура повышалась до ~900 К и сканировался масс-спектр, обусловленный ионизацией трихлорида неодима. В случае экспериментов с металлическим серебром ионы Ag⁺ регистрировались после испарения трихлорида неодима при температурах, превышающих 1200 К. Константа чувствительности определялась как по давлению пара, так и по константе димеризации хлорида цезия. Результаты калибровки воспроизводились с точностью до множителя 2. Отметим, что продуктов взаимодействия препарата ни с хлоридом цезия, ни с серебром зарегистрировано не было.

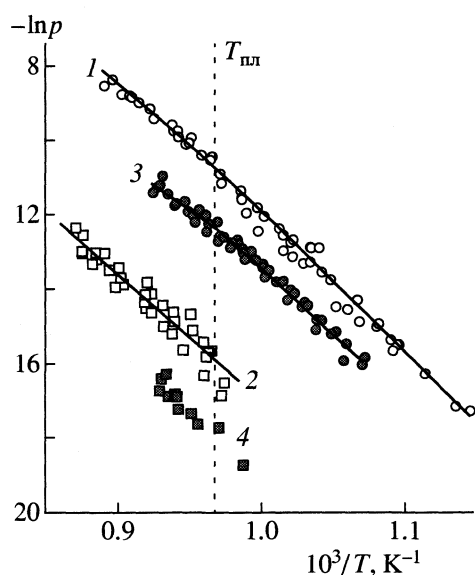


Рис. 1. Температурные зависимости парциальных давлений пара мономерных и димерных молекул трихлорида неодима: 1 и 2 – мономеры и димеры соответственно (наши данные), 3 и 4 – мономеры и димеры соответственно данные [11].

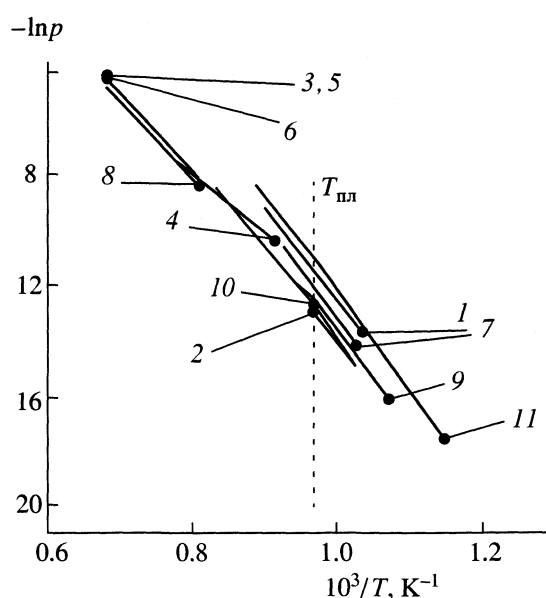


Рис. 2. Температурные зависимости общего давления пара трихлорида неодима по данным: 1 – [3], 2 – [4], 3 – [5], 4 – [6], 5 – [7], 6 – [8], 7 – [9], 8 – [10], 9 – [11], 10 – [12] и нашим данным – 11.

Температурные зависимости давления (p) насыщенного пара мономерных и димерных молекул обработаны методом наименьших квадратов и аппроксимированы уравнениями вида

$$\ln p_{\text{атм}} = A - B/T. \quad (2)$$

Величины коэффициентов A и B приведены в табл. 2.

На рис. 1 приведены температурные зависимости парциальных давлений мономерных и димерных молекул, полученные в настоящей работе и в [11], а на рис. 2 представлены все имеющиеся в литературе данные по общему давлению насыщенного пара над трихлоридом неодима. Как видно из рис. 2, все экспериментальные данные, полученные разными авторами с использованием различных методик, могут быть согласованы в пределах множителя 5. Наши результаты для мономерных молекул хорошо согласуются с данными Харрисона [3], оставаясь несколько более высокими по сравнению с другими авторами (см. рис. 2). Для димерных молекул наши данные (рис. 1) в пределах погрешностей также согласуются с данными Капала и др. [11]. Следует отметить, что в сравнении с [11] нами изучен гораздо более широкий температурный интервал с существенно большим статистическим набором экспериментальных данных.

Энтальпии сублимации в виде мономерных и димерных молекул определены на основе температурных зависимостей парциальных давлений компонентов насыщенного пара по методике обработки экспериментальных данных с использованием II и III законов термодинамики, т.е. уравнений

$$\Delta_r H^\circ(T) = -R[d(\ln K_p)/d(1/T)], \quad (3)$$

$$\Delta_r H^\circ(0) = T[\Delta_r \Phi^\circ(T) - R \ln K_p], \quad (4)$$

где $\Phi^\circ(T) = -[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$ – функция приведенной энергии Гиббса.

Необходимые для вычислений термодинамические функции NdCl_3 в газообразном состоянии взяты из [14]. В этой работе термодинамические функции рассчитаны с учетом ангармоничности неплоского колебания ν_2 в соответствии с результатами неэмпирических расчетов геометрических параметров и колебательных спектров молекул тригалогенидов лантана и лютеция, выполненных в [15, 16]. Термодинамические функции Nd_2Cl_6 рассчитаны нами в приближении “жесткий ротатор–гармонический осциллятор” по молекулярным постоянным из [11]. Термодинамические функции $[\text{NdCl}_3]$ в конденсированном состоянии рассчита-

Таблица 3. Термодинамические функции $-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$ (I), Дж/(моль К) и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (II), кДж/моль

T, K	I	II	I	II	I	II
	NdCl_3 [14]		Nd_2Cl_6		[NdCl_3]	
298.15	315.11	19.09	444.81	41.41	82.20	21.26
800	383.94	59.89	595.78	131.32	165.85	77.77
900	392.82	68.39	615.23	149.49	177.46	89.89
1000	400.88	76.98	632.81	167.67	188.10	102.21
1032					191.33	106.19
1032					191.33	154.29
1100	408.26	85.65	648.86	185.88	200.87	164.49
1200	415.07	94.37	663.61	204.10	213.89	179.49

Примечания. В расчетах термодинамических функций димерных молекул Nd_2Cl_6 (D_{2h}) использованы молекулярные постоянные из [11]: межъядерные расстояния $r_b(\text{Nd}-\text{Cl}) = 0.2735$, $r_t(\text{Nd}-\text{Cl}) = 0.2530$ нм (индексы “b” и “t” соответствуют мостиковой и концевой связи), углы $\angle(\text{Cl}_b-\text{Nd}_b) = 81.1$ град, $\angle(\text{Cl}_t-\text{Nd}-\text{Cl}_t) = 116.3$ град и частоты колебаний (см^{-1}): 336, 332, 328, 317, 243, 236, 240, 200, 94, 92, 76, 66, 55, 47, 46, 38, 34, 12. Статистический вес (g) основного электронного состояния молекулы Nd_2Cl_6 принят равным статистическому весу основного электронного состояния иона Nd^{3+} ($g = 10, {}^4I_{9/2}$) [17]. Электронный вклад в термодинамические функции Nd_2Cl_6 принят равным $2R \ln g$. Вклад возбужденных электронных состояний не учитывался. Погрешности в функциях энергии Гиббса оценены по методике, предложенной в [13] и приняты равными: ± 10 (NdCl_3) и ± 25 (Nd_2Cl_6) Дж/(моль К).

ны Бергманом². Значения приведенной энергии Гиббса $-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$ и функций энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ представлены в табл. 3.

Экспериментальные данные (табл. 4) и результаты их обработки вместе с литературными данными, пересчитанными с новым набором термодинамических функций, представлены в табл. 5. Величины энтальпии сублимации в виде мономерных молекул, рассчитанные двумя независимыми методами по измеренным разными авторами давлениям пара, за исключением величины, полученной по II закону по данным [6], удовлетво-

² Термодинамические функции NdCl_3 в конденсированной фазе взяты из отчета по гранту РФФИ № 01-03-32194 «Комплексное исследование строения, энергетики и реакционной способности трихлоридов лантанидов методами высокотемпературной масс-спектрометрии и неэмпирической квантовой химии» (руководитель Л.С. Кудин), 2001. Эта часть работы проводилась в Термоцентре РАН (г. Москва) Бергманом.

Таблица 4. Экспериментальные данные по парциальным давлениям ($-\ln p$) мономерных и димерных молекул (p , атм)

NdCl ₃				
12.358 (978),	13.571 (959),	12.564 (984),	15.006 (925),	17.163 (880),
15.632 (916),	14.555 (943),	13.145 (978),	11.629 (1013),	11.363 (1014),
12.080 (998),	12.761 (979),	13.285 (966),	13.776 (952),	14.287 (937),
14.955 (924),	17.290 (872),	15.496 (912),	12.907 (962),	12.885 (966),
12.919 (966),	12.678 (978),	11.845 (1003),	11.570 (1013),	11.951 (1010),
12.968 (984),	13.333 (971),	14.470 (949),	14.890 (935),	12.446 (1002),
15.381 (917),	15.489 (913),	16.270 (897),	11.951 (1010),	12.446 (1002),
12.968 (984),	13.333 (971),	14.470 (949),	14.890 (935),	15.381 (917),
15.489 (913),	16.270 (897),	10.433 (1034),	11.153 (1028),	10.400 (1043),
10.152 (1054),	9.571 (1065),	9.766 (1060),	10.081 (1052),	10.536 (1036),
10.896 (1029),	8.840 (1098),	8.550 (1121),	8.359 (1114),	8.770 (1105),
8.807 (1099),	8.990 (1092),	9.179 (1083),	9.427 (1079),	9.935 (1059),
9.935 (1035).				
Nd ₂ Cl ₆				
14.690 (1052),	13.808 (1085),	14.181 (1087),	13.434 (1109),	13.051 (1121),
12.376 (1147),	12.570 (1140),	13.029 (1129),	13.483 (1117),	13.889 (1104),
14.649 (1082),	15.225 (1065),	15.642 (1057),	16.323 (1041),	14.530 (1086),
14.431 (1072),	14.860 (1063),	15.117 (1049),	15.715 (1038),	15.653 (1036),
16.548 (1026),	15.400 (1042),	14.625 (1065),	14.126 (1082),	13.678 (1106),
13.234 (1129),	13.032 (1140),	13.327 (1131),	13.943 (1111),	14.334 (1087),
14.992 (1071),	15.857 (1040),	16.865 (1028).		

Примечание. В скобках даны значения T , К.

рительно согласуются между собой (табл. 5). Последняя, основанная на пяти измерениях, по мнению самого автора, может быть рассмотрена как предварительная величина. Следует отметить, что рассчитанные по III закону термодинамики величины согласуются заметно лучше: все значения укладываются в диапазон 309–327 кДж/моль, в то время как значения, полученные по II закону, лежат в интервале 303–339 кДж/моль. Важно также подчеркнуть, что как энтальпии, так и энтропии сублимации мономерных молекул, рассчитанные из наших данных по II и III законам согласуются между собой наилучшим образом. На основе анализа всей совокупности данных в качестве рекомендуемой энтальпии сублимации трихлорида не-

дима в форме мономерных молекул мы выбрали величину $\Delta_s H^\circ(\text{NdCl}_3, 298.15 \text{ K}) = 317 \pm 5 \text{ кДж/моль}$.

Что касается энтальпии сублимации в виде димерных молекул, вычисленные нами по II и III законам величины, хорошо согласуются между собой и не противоречат величине, рассчитанной по III закону по данным [11]; в качестве рекомендуемой принято значение $\Delta_s H^\circ(\text{Nd}_2\text{Cl}_6, 298.15 \text{ K}) = 440 \pm 20 \text{ кДж/моль}$.

Согласно полученным в данной работе результатам мольная доля димерных молекул в исследованном интервале температур находится на уровне 1–1.5%.

Энергия диссоциации димерной молекулы, $D^\circ(298.15 \text{ K}) = 194 \pm 20 \text{ кДж/моль}$, рассчитана комбинацией полученных величин энтальпий субли-

Таблица 5. Энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) сублимации/испарения трихлорида неодима в форме мономерных и димерных молекул

Ссылки	ΔT , К	II закон			III закон	
		$\Delta_f H^\circ(T)$	$\Delta_f S^\circ(T)$	$\Delta_f H^\circ(298)$	$\Delta_f H^\circ(298)$	$\Delta_f S^\circ(T)$
$NdCl_3(тв.) = NdCl_3(г)$						
*	872–1032	293.5 ± 9.0	192.9 ± 8.7	317.9 ± 9.0	314.7 ± 10	189.2 ± 10
[11]	932–1032	294.2 ± 7.4	182.5 ± 7.4	316.8 ± 7.4	322.2 ± 10	188.0 ± 10
[4]	973–1032	289.9	174.8	313.1	325.8 ± 10	187.5 ± 10
[3]	964–1107	285.7	183.6	309.9	310.8	186.4 ± 10
[9]	973–1073	311.3 ± 33.5	258.2 ± 31.8	334.9 ± 33.5	318.6 ± 10	187.5 ± 10
[12]	974–1031	309 ± 8	195 ± 8	332 ± 8	325 ± 10	188 ± 10
$NdCl_3(ж) = NdCl_3(г)$						
*	1032–1121	242.4 ± 9.7	146.9 ± 9.1	319.1 ± 9.7	309.2 ± 10	137.7 ± 10
[11]	1032–1080	241.1 ± 31.1	130.4 ± 29.4	315.0 ± 31.1	323.3 ± 10	138.2 ± 10
[18]	1055–1093	251.5		328.8		
[6]	1093–1278	180.5	80.8	262.1	321.8 ± 10	131.4 ± 10
[5]	1235–1465	247.5	135.5	339.2	322.5 ± 10	123.4 ± 10
[7]	1235–1465	237.5	127.7	329.1	323.0 ± 10	123.4 ± 10
[8]	1235–1465	234.9	125.8	326.5	323.0 ± 10	123.4 ± 10
[10]	1235–1465	237.8	124.9	329.4	327.1 ± 10	123.4 ± 10
[12]	1063–1199	269 ± 6	157 ± 5	347 ± 6	322 ± 6	134 ± 10
$2NdCl_3(ж) = Nd_2Cl_6(г)$						
*	1028–1121	299.8 ± 15.4	157.1 ± 14.2	439.8 ± 15.4	433.4 ± 25	148.6 ± 25
[11]	1014–1075				447.5 ± 25	151.6 ± 25

Примечание. Для II закона со знаком “±” приведена статистическая погрешность, соответствующая 95%-ному доверительному интервалу. Для III закона со знаком “±” приведена предельная погрешность, учитывающая систематические погрешности в температуре, в давлении, в функциях приведенной энергии Гиббса и статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу. Экспериментальные данные по давлению пара выше и ниже точки плавления аппроксимированы авторами [9] одним уравнением. В [18] энтальпия сублимации определена по температурной зависимости ионного тока $NdCl_2^+$. В [11] для $\Delta T = 1014–1075$ К обработка результатов по II закону авторами не проводилась ввиду ограниченного числа измерений. Звездочкой обозначены данные авторов.

мации мономерных и димерных молекул. Энтальпии образования молекул $NdCl_3$ и Nd_2Cl_6 определены на основании принятых значений энтальпий сублимации и энтальпии образования трихлорида неодима в кристаллическом состоянии³ $\Delta_f H^\circ(NdCl_3, к, 298.15 К) = -1041 \pm 1.5$ кДж/моль. Для $NdCl_3$ наша величина $\Delta_f H^\circ(NdCl_3, г, 298.15 К) = -724 \pm 6$ кДж/моль хорошо согласуется с величиной -730 ± 21 кДж/моль,

полученной в [19] на основе энтальпии обменной реакции



(Me = Ba, Eu) и не противоречит величине -715 ± 5 кДж/моль, рассчитанной в [20] из энергии появления $AE(Nd^+/NdCl_3)$. Для энтальпии образования димерной молекулы получена величина $\Delta_f H^\circ(Nd_2Cl_6, г, 298.15 К) = -1642 \pm 20$ кДж/моль.

Термохимические характеристики мономерных и димерных молекул, полученные в данной работе (кДж/моль): $\Delta_s H^\circ(NdCl_3) = 317 \pm 5$, $\Delta_s H^\circ(Nd_2Cl_6) = 440 \pm 20$, $\Delta_f H^\circ(NdCl_3) = -724 \pm 6$, $\Delta_f H^\circ(Nd_2Cl_6) = -1642 \pm 25$, $D^\circ(NdCl_3-NdCl_3) = 194 \pm 20$.

³ Величина энтальпии образования $NdCl_3$ в кристаллическом состоянии рекомендована Гусаровым на основе анализа литературных данных, проведенного в рамках указанного выше гранта.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F. // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1997. V. 11. P. 1536.
2. Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Khasanshin I.V., Motalov V.B. // *High Temp. High Press.* 2000. V. 32. № 5. P. 557.
3. Harrison E.R. // *J. Appl. Chem.* 1952. V. 2. № 8. P. 601.
4. Shimazaki E., Niwa K. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1962. B. 314. № 1/2. S. 21.
5. Новиков Г.И., Баев А.К. // *Журн. неорганической химии*. 1962. Т. 7. № 6. С. 1349.
6. Moriarty J.L. // *J. Chem. Eng. Data*. 1963. Part. 1. V. 8. № 3. P. 422.
7. Поляченко О.Г., Новиков Г.И. // *Вестник ЛГУ*. 18(16). Сер. физ. и хим. 1963. № 3. С. 133.
8. Дудчик Г.П., Поляченко О.Г., Новиков Г.И. // *Журн. физ. химии*. 1969. Т. 63. № 6. С. 1669.
9. Евсеева Г.В., Зенкевич Л.В. // *Вест. МГУ. Химия*. 1976. Т. 17. № 1. С. 110.
10. Nissel'son L.A., Lyslov Yu.A., Solov'ev S.I. // *Zh. Neorg. Khim.* 1978. V. 23. P. 787.
11. Kapala J., Miller M., Roszak S. // *High Temperature Materials Chemistry. Proceedings of the 10th International IUPAC Conference, 10 to 14 April 2000, Jülich, Germany. Part II*. P. 455.
12. Villani A.R., Scardala P., Brunetti B., Piacente V. // *J. Chem. Eng. Data*. 2000. V. 45. № 2. P. 231.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
14. Горохов Л.Н., Осина Е.Л. // “Исследовано в России”. Электронный журнал. 2002. Т. 188. С. 2086.
15. Соломоник В.Г., Марочко О.Ю. // *Журн. структур. химии*. 2000. Т. 41. № 5. С. 885.
16. Соломоник В.Г., Марочко О.Ю. // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74. № 12. С. 2296.
17. Martin W.E., Zalubas R., Hagan L. Atomic energy levels. The rare-earth elements. NSRDS NBS60. National Bureau of Standards. Washington. 1978. 411 p.
18. Ciach S., Nicolson A.J.C., Swingler D.I. // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. № 9. P. 2072.
19. Червонный А.Д. // *Журн. физ. химии*. 1977. Т. 51. № 6. С. 1308.
20. Сапегин А.М., Балугев А.В., Черкин О.П. // *Журн. неорганической химии*. 1987. Т. 32. № 2. С. 318.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

УДК 536.66

ПРОБЛЕМЫ ПРЕЦИЗИОННОГО ИЗМЕРЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ
СГОРАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2003 г. Ю. И. Александров, Е. Н. Корчагина, А. Г. Чуновкина

ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева", Санкт-Петербург

E-mail: Y.I.Alexandrov@vniim.ru

Проведен анализ всех работ, посвященных прецизионным измерениям теплоты сгорания высокочистого метана, включая методику сжигания газов на государственном первичном эталоне единицы энергии сгорания ГЭТ 16-96. Представлены результаты нескольких обобщений, на основании которых предложены рекомендованные значения высшей теплоты сгорания метана как стандартные справочные данные для расчетного метода.

Обобщены результаты экспериментальных работ периода 1987–2001 гг., отличительной особенностью которых является непосредственное измерение количества сжигаемого газа. Приведены оценки и анализ стандартной неопределенности измерений различных авторов. Показано, что пути повышения точности измерений теплоты сгорания газа лежат в повышении точности определения массы или количества сжигаемого газа. Изложены возможные пути решения этой проблемы: применение современных электронных весов при проведении опыта сжигания газа и разработка прецизионного дозатора газа.

Рассчитана суммарная стандартная неопределенность (0.22 кДж/моль) значения теплоты сгорания метана, полученного в результате проведенного авторами нового обобщения (890.49 кДж/моль), которая более чем в 4 раза меньше предельной доверительной погрешности, приведенной в настоящее время в ИСО 6976-96.

Калорийность природного газа (ПГ) устанавливают либо прямыми калориметрическими методами измерений, что характерно для крупных потребителей в теплоэнергетике, либо расчетным методом, основанным на определении компонентного состава природного газа, что характерно при его добыче, транспортировке и поставке.

При применении расчетного метода определения калорийности ПГ [1, 2] используются стандартные справочные данные по теплотам сгорания его компонентов. Анализ всех вероятных источников погрешности данного метода показывает, что в лучшем случае величина суммарной погрешности достигает $\geq 0.15\%$. При этом вклад погрешности данных по теплоте сгорания метана (основного компонента ПГ) в эту суммарную величину составляет $\approx 50\%$ [3]. Поэтому основная проблема заключается в повышении точности измерения энтальпии сгорания метана, по крайней мере, в 2–3 раза [4].

Первой работой по сжиганию газа в проточном режиме в изопериболическом калориметре была работа Россини в Национальном бюро стандартов в 1931 г. [5]. Калориметр Россини имел электрическую градуировку, а масса сгоревшего газа определялась путем взвешивания воды, полученной в результате реакции. Автор провел цикл исследований и получил данные по теплотам сгорания метана, этана и других предельных углеводородов.

Следующий цикл исследований был проведен в 1972 г. в Манчестерском университете Питтмом и Пильчером, которые использовали калориметр того же принципа действия [6]. Калориметр Пильчера градуировался по чистому водороду, а масса газа определялась путем сбора и взвешивания углекислого газа, образующегося в результате реакции. Обе указанные методики сжигания применялись для индивидуальных газов и не позволяли применить их к сжиганию природного газа, который представляет собой смесь газов.

Поэтому следующим этапом в развитии калориметрической методики сжигания газов явилось применение весового метода для определения массы сгоревшего газа. Созданный по принципу Россини калориметр (GOMB Reference calorimeter) имел электрическую градуировку, а масса газа определялась путем взвешивания баллона с газом до и после опыта [7]. Для определения плотности газа были применены чувствительные электронные микровесы и специальный сосуд, наполняемый калибровочным или испытываемым газом. На этом калориметре были проведены две серии измерений по сжиганию высокочистого метана в 1987 г. Новые измерения были повторены через 10 лет в 1997 г. на калориметре (OFGEM Reference calorimeter) [8], который представлял собой модернизированный и улучшенный аналог использованного в [7].

Во ВНИИМ для аттестации газов на государственном первичном эталоне единицы энергии

Таблица 1. Результаты прецизионных измерений высшей теплоты сгорания метана ($T = 298.15$ К, $p = 101.325$ кПа)

H_s° , МДж/моль	$\hat{H}_s^\circ, \tilde{H}_s^\circ$			Ссылка
	МДж/кг	МДж/м ³	кВт ч/м ³	
890.31 ± 0.12	55.495 ± 0.007	39.817 ± 0.005	11.060 ± 0.001	[5]
890.56 ± 0.27	55.514 ± 0.017	39.828 ± 0.012	11.063 ± 0.003	[5]
890.71 ± 0.17	55.520 ± 0.010	39.835 ± 0.008	11.065 ± 0.002	[6]
890.53 ± 0.09	55.509 ± 0.006	39.827 ± 0.004	11.063 ± 0.001	[7]
890.34 ± 0.08	55.497 ± 0.005	39.818 ± 0.004	11.061 ± 0.001	
890.72 ± 0.04	55.521 ± 0.002	39.835 ± 0.002	11.065 ± 0.001	[8]
890.51 ± 0.11	55.508 ± 0.007	39.826 ± 0.005	11.063 ± 0.001	
890.43 ± 0.14	55.503 ± 0.009	39.822 ± 0.006	11.062 ± 0.002	[9]

Обозначения: H_s° и \hat{H}_s° – молярная (данные приведены с неопределенностью типа А [10]) и массовая теплота сгорания (“идеальные” значения), \tilde{H}_s° – объемная теплота (реальные значения; при пересчете на реальные условия использовался реальный молярный объем метана при нормальных условиях (температура 0°C, давление 101.325 кПа), равный 22.360 м³/кмоль).

сгорания также применяется изопериболический калориметр, градуировка которого проводится с применением высокочистого метана. В состав эталона включен блок подготовки и дозирования газов, который состоит из системы увлажнения газов, узла термостатирования газов и дозирующего устройства. Для определения количества сжигаемого газа был разработан специальный дозатор, объем которого был определен с погрешностью ≈ 0.02%. В качестве дозатора применена спираль постоянного объема из фторопластовой трубки (диаметр 7 мм, длина 13 м). Спираль помещена в отдельный термостат при $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. В том же термостате размещены змеевики для термостатирования всех поступающих в горелку газов (кислород, аргон).

Внутренний объем спирали определен гравиметрически и составляет 506.20 ± 0.11 см³. Спираль перед опытом в течение 1 ч продувалась сжигаемым газом из баллона. При проведении опыта сжигания горючий газ вытеснялся из спирали потоком аргона.

Таким образом, в отличие от работ [7, 8] для расчета удельной теплоты сгорания определялась не масса сгоревшего газа, а его объем.

Поскольку эталонный калориметр градуируется по метану, то для наших измерений также становится очевидной необходимость повышения точности определения теплоты сгорания самого метана, которая в настоящее время известна с неопределенностью 0.1%. Поставленная задача привела к созданию в лаборатории калориметрии ВНИИМ им. Д.И. Менделеева нового изотермического газового калориметра [9]. Калориметр Ю.И. Александрова, в отличие от всех указанных калориметров, основанных на принципе Россини,

реализует совершенно иной принцип, позволяющий проводить прямые калориметрические измерения. Для определения количества газа применялись массовые регуляторы расхода, отградуированные весовым методом. На этом калориметре измерена теплота сгорания высокочистого метана, которая характеризовалась точностью, не уступающей точности перечисленных выше исследований на калориметрах типа Россини.

В табл. 1 представлены данные различных авторов по прецизионным измерениям высшей теплоты сгорания высокочистого метана. Ниже приведены результаты различных обобщений экспериментальных данных всего лишь двух работ [5, 6] рекомендованные как справочные данные высшей молярной теплоты сгорания метана: 890.36 [11, 12], 890.65 [13, 14], 890.63 [15, 16] и 890.63 ± 0.53 МДж/кмоль [1].

Появление новых прецизионных методов измерений теплоты сгорания метана [7–9], отличительной особенностью которых является непосредственное измерение количества сжигаемого газа, привело нас к выводу о возможности проведения нового обобщения этих данных с целью установления нового рекомендованного значения высшей теплоты сгорания метана как стандартного справочного значения для расчетного метода. Исходные данные [7–9], использованные для обобщения, представлены в табл. 2.

Обобщение пяти серий результатов с целью получения нового рекомендованного значения теплоты сгорания метана проведено в соответствии с рекомендациями работы [17]. На первом этапе статистической обработки был проведен анализ экспериментальных данных с целью определения грубых погрешностей или промахов. Это

Таблица 2. Результаты измерений теплоты сгорания метана [7–9] и оценка расширенной неопределенности значения теплоты сгорания

Величина	[7] (1 серия)	[7] (2 серия)	[8] (Lythall)	[8] (Dale)	[9]
Теплота сгорания $H_{i,s,25}^{\circ}$, кДж/моль	890.49	890.08	890.60	890.34	889.66
	890.78	890.11	890.69	*890.11	890.50
	890.55	890.05	890.87	890.49	890.88
	890.25	890.08	890.62	*891.34	890.40
	890.57	890.77	890.81	890.36	890.47
	890.36	890.56	890.94	890.44	890.82
	890.08	890.56	890.71	890.47	890.69
	890.76	890.60	890.59	*890.87	890.05
	890.97	890.55	890.64	890.31	
		890.30		890.33	
		890.33			
Число наблюдений n	9	10	9	7	8
Среднее арифметическое результатов наблюдений	890.53	890.34	890.72	890.39	890.43
$\bar{H} = \left(\sum_1^n H_i \right) / n$, кДж/моль					
Стандартная неопределенность типа А	0.093	0.083	0.042	0.028	0.144
$\vec{U}_A = \sum \left[\frac{(\bar{H} - H_i)^2}{n(n-1)} \right]^{1/2}$, кДж/моль					
Границы составляющих неопределенности, оцененной по типу В (%), обусловленные измерением:					
энергетического эквивалента (градуировка калориметра) δ_1	0.01	0.01	0.01	0.01	
подъема температуры δ_2	0.007	0.007	0.007	0.007	
количества газа δ_3	0.03	0.03	0.03	0.03	0.06
тепловой мощности δ_4	–	–	–	–	0.006
Стандартная неопределенность типа В	0.16	0.16	0.16	0.16	0.32
$\vec{U}_B = (\sum \delta_i^2 / 3)^{1/2}$, кДж/моль					
Суммарная стандартная неопределенность	0.19	0.18	0.17	0.16	0.35
$\vec{U}_C = (\vec{U}_A^2 + \vec{U}_B^2)^{1/2}$, кДж/моль					
Расширенная неопределенность (доверительная вероятность $p = 0.95$) $\vec{U}_p = t_n \vec{U}_C$, кДж/моль	0.37	0.35	0.33	0.31	0.69
Высшая удельная молярная теплота сгорания метана и ее расширенная неопределенность, кДж/моль	890.53 ± ± 0.37	890.34 ± ± 0.35	890.72 ± ± 0.33	890.39 ± ± 0.31	890.43 ± ± 0.69

Примечание. Обозначения приняты в соответствии с [18]. Результаты, отмеченные звездочкой, исключены из обобщения как выбросы по [17].

привело к тому, что в четвертой серии (результаты Dale [8]) три значения были исключены из рассмотрения. Правильность такого подхода была дополнительно подтверждена тем, что при обработке результатов [5] нами, так же как и самим автором, был выявлен результат, идентифицируемый как промах и исключенный из серии.

Оценка неопределенностей каждой серии результатов проведена в соответствии с [18, 19]. Здесь необходимо подчеркнуть, что четыре серии результатов экспериментов [7, 8] получены на калориметре с электрической градуировкой, реализующем один и тот же принцип действия. Уравнение связи между величинами, необходимое для оценки стандартной неопределенности типа *B* для этого калориметра, может быть записано в следующем виде:

$$\hat{H}_s^\circ(25^\circ\text{C}) = W\Delta t/m, \quad (1)$$

где *W* – энергетический эквивалент калориметра, полученный при электрической градуировке, Δt – скорректированный на теплообмен подъем температуры, *m* – масса газа.

Для калориметра, реализующего принцип тепловой трубы [9], уравнение связи выглядит следующим образом:

$$\hat{H}_s^\circ(25^\circ\text{C}) = P/G, \quad (2)$$

где *P* – тепловая мощность, *G* – массовый расход газа. Составляющие стандартной неопределенности типа *B*, обусловленные измерением параметров, входящих в уравнение измерения (1) и (2), приведены в табл. 2.

В качестве оценки совокупного среднего значения из приведенных в табл. 2 пяти серий измерений, полученных в работах [7–9], принято среднее взвешенное значение, рассчитываемое по уравнению:

$$\bar{\bar{H}}_s^\circ = \sum_{i=1}^L w_i \bar{H}_{i,s,25}^\circ, \quad (3)$$

где w_i – вес среднего арифметического *i*-й группы, *L* = 5 – число групп. Вес среднего арифметического каждой группы вычислялся по формуле, предложенной в [20, стр. 165] для случая, когда значимы и случайные, и неисключенные систематические погрешности, которая трансформировалась в терминах стандартных неопределенностей в следующую:

$$w_i = \frac{1}{\vec{U}_{C,i}^2(\bar{H}_{i,s,25}^\circ)} / \sum_{i=1}^5 \frac{1}{\vec{U}_{C,i}^2(\bar{H}_{i,s,25}^\circ)}, \quad (4)$$

где $\vec{U}_{C,i}(\bar{H}_{i,s,25}^\circ)$ – суммарная стандартная неопределенность результата измерения *i*-й группы.

Для дальнейшей оценки суммарной стандартной неопределенности среднего взвешенного мы предположили наличие корреляции между первой и второй группами измерений, а также между третьей и четвертой группами измерений, поскольку каждая пара групп измерений была проведена на одном приборе и соответственно характеризовалась одинаковыми значениями стандартной неопределенности типа *B*. Коэффициент корреляции был принят равным единице, т.е. $r(H_1, H_2) = r(H_2, H_1) = r(H_3, H_4) = r(H_4, H_3) = 1$, после чего была применена формула для расчета суммарной стандартной неопределенности для случая коррелированных оценок (см. п. 3.9.3 [18], которая для нашего случая трансформировалась следующим образом:

$$U_C^2(\bar{\bar{H}}) = \sum_{i=1}^5 w_i^2 U_C^2(\bar{H}_i) + 2w_1w_2 U_B(\bar{H}_1)U_B(\bar{H}_2) + 2w_3w_4 U_B(\bar{H}_3)U_B(\bar{H}_4). \quad (5)$$

Полученное значение суммарной неопределенности для среднего взвешенного значения $\bar{\bar{H}}$ составило $U_C(\bar{\bar{H}}) = 0.11$ кДж/моль (0.012%). Соответственно расширенная неопределенность при доверительной вероятности *p* = 0.95 и числе Стьюдента, равном 1.96, составила $U = 0.22$ кДж/моль (0.024%) и, таким образом, новое значение, полученное в результате проведенного нами обобщения, составило 890.49 ± 0.22 кДж/моль.

Сравнение полученного значения с рекомендованным с ИСО 6976-96 (890.63 ± 1.00 кДж/моль) показывает близость абсолютных величин при существенном снижении расширенной неопределенности этого значения (более чем в 4 раза), что обеспечено применением прямых методов при определении массы сгоревшего газа. Интересно, что наше значение теплоты сгорания оказывается ближе к полученному в первых обобщениях, чем приведенное в ИСО 6976-96.

Таким образом, проведенное обобщение позволило получить новое более точное значение теплоты сгорания высокочистого метана и может быть предложено в качестве рекомендованного значения. Ясно, что пути повышения точности измерений теплоты сгорания газа лежат в повышении точности определения массы или количества сжигаемого газа. Соответственно одной из основных проблем газовой калориметрии является совершенствование гравиметрического метода определения количества газа. Возможные пути решения этой проблемы – применение современных электронных весов при проведении опыта сжигания газа и разработка прецизионного дозатора газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ISO/DIS 6976:1996. Natural Gas – Calculation of calorific value, density, relative density and Wobbe index from composition. International Organisation for Standardization. 1996. 75 p.
2. ISO/DIS 6975:1995. Natural Gas. Determination of composition with defined uncertainty by gaschromatography. Parts 1–5.
3. Kenter R., Struis M., Smit A.L.C. // Process control and quality. 1991. V. 1. P. 127.
4. Gravin D., Domalski E.S., Wilhoit R.C. et al. // Gas Quality. Amsterdam, 1987. P. 59–73.
5. Rossini F.D. // J. Res. National Bureau of Standards. 1931. V. 6. P. 37.
6. Pittam D.A., Pilcher G.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1972. V. 68. P. 2224.
7. The GOMB Reference Calorimeter and Density Balance. Department of Energy, Gas & Oil Measurement Branch, February 1988.
8. Dale A., Lythall Chr., Aucott J., Sayer C. // Thermochemica Acta. 2002. V. 382. № 1–2. P. 47.
9. Alexandrov Y.I. // Thermochemica Acta. 2002. V. 382. № 1–2. P. 55.
10. Александров Ю.И. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 2. С. 118.
11. API Technical Data Book – Petroleum Refining, metric edition. V. 1 and 2. Washington: Amer. Petroleum Institute, 1977–1981.
12. ISO 6976: 1983 Natural Gas – Calculation of calorific value, density, relative density and Wobbe index from composition. Geneva: ISO, 1983.
13. Thermodynamics Research Center Hydrocarbon Project (TRCHP); Selected values of properties of hydrocarbons and related compounds. College Station, Texas A&M University, April 1984.
14. Humphres A.E. Some Thermophysical Constants of Components of Natural Gas and Cognate Fluids. GERG Technical Monograph № TPC/1. 1986.
15. ISO 6976: 1991 Natural Gas – Calculation of calorific value, density, relative density and Wobbe index from composition. Geneva: ISO, 1991.
16. DIN 51857: 1995 Berechnung von Brennwert, Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbe index von Gasen und Gasmischen, 1995.
17. Зайдель А.Н. Погрешности измерений физических величин. Л.: Наука, 1985.
18. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO. Geneva. Switzerland, 1993 (ISBN 92-67-10188-9).
19. МИ 2552-99 Рекомендация. ГСИ. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений». С.-Пб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999.
20. Грановский В.А., Синая Т.Н. Методы обработки экспериментальных данных при измерениях. Л.: Энергоатомиздат, 1990.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ФЛЮИДА

© 2003 г. А. И. Русанов

Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: rusanov@rus.usr.pu.ru

Разработан термодинамический подход к выводу уравнения состояния, основанный на статистико-механической интерпретации химического потенциала и рассмотрении исключенного объема. В терминах исключенного объема получено универсальное дифференциальное уравнение состояния, частными решениями которого в нулевом и первом приближении являются известные уравнения состояния Планка и Ван-дер-Ваальса. Второе же приближение дает новое высокоточное уравнение состояния, охватывающее, к тому же, и гораздо более широкий интервал состояний. При этом уравнение сохраняет первоначальную простоту, свойственную уравнениям Планка и Ван-дер-Ваальса.

Установление уравнения состояния вещества – одна из центральных задач познания природы, над решением которой человечество трудится уже ряд столетий. Конкретные результаты начали поступать с 1662 года, когда был открыт закон Бойля–Мариотта, но интерес к проблеме не ослабел до наших дней. В мире ежегодно публикуется около 350 работ по теме уравнения состояния. В десятках из них декларируется новое или усовершенствованное уравнение состояния, в еще меньшем числе – новые подходы. Автор надеется, что данная работа относится именно к этой последней группе. Используемый подход очень прост и, хотя уже сейчас дает уравнения, превосходящие в строгости уравнение Ван-дер-Ваальса, может быть значительно развит в дальнейшем.

В данной работе будем обращаться к молекулярным системам, для которых, в классическом понимании, уравнение состояния – это выраженная в явном виде взаимозависимость температуры, тензора давления, количества вещества и размеров тела (фазы). Для однородного флюида в отсутствие внешних полей тензор давления (как и тензор химического потенциала) изотропен, что позволяет использовать давление (как и химический потенциал) в виде скалярной величины. Идея Ван-дер-Ваальса об учете собственного объема молекулы v_0 и вклада в давление p от сил притяжения в виде a/v^2 (a – константа, v – объем, приходящийся на одну молекулу) остается, но мы отойдем от его интуитивной гипотезы о том, что, за вычетом указанных эффектов из давления, оно должно подчиняться законам идеальных газов. Как известно, эта гипотеза приводит к урав-

нению состояния Ван-дер-Ваальса (записанного здесь в безразмерной форме)

$$\frac{p v_0}{kT} \equiv \tilde{p} = \frac{\phi}{1 - 4\phi} - a' \phi^2, \quad (1)$$

где $\phi \equiv v_0/v$ – объемная доля вещества, $a' \equiv a/kT v_0$, kT имеет обычный смысл. Уравнение (1) допускает фазовый переход первого рода и критическую точку с константами $\tilde{p}_c = 1/32$, $\phi_c = 1/12$ и $a'_c = 27/2$.

О четверке в уравнении (1) следует сказать особо. Объяснения как самого Ван-дер-Ваальса, так и последующие слегка натянуты. Проще констатировать, что при данной функциональной зависимости только четверка обеспечивает правильное значение второго вириального коэффициента $B_2 = 4v_0$ для системы жестких шаров. Разлагая правую часть (1) в ряд по степеням ϕ , находим

$$\tilde{p} = \phi + (4 - a')\phi^2 + \dots \quad (2)$$

и, приравнявая нулю коэффициент при квадратичном члене (безразмерный второй вириальный коэффициент), определяем значение a' для точки Бойля $a'_B = 4$.

ВЫВОД УНИВЕРСАЛЬНОГО
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ
СОСТОЯНИЯ

Неэмпирические уравнения состояния выводятся статистической механикой. Для нас достаточно уже готового результата статистической

механики – выражения для химического потенциала μ_i молекул i -того сорта

$$\mu_i = \mu_{iv}^0 + w_i + kT \ln(c_i f_i \Lambda_i^3), \quad (3)$$

где μ_{iv}^0 – химический потенциал изолированной молекулы с неподвижным центром масс в вакууме, w_i – работа переноса молекулы из фиксированного положения в вакууме в фиксированное положение в среде (растворителе), c_i – концентрация (число молекул в единице объема), f_i – коэффициент активности и Λ_i – средняя длина волны де-Бройля. Работа w_i отражает взаимодействие вносимой молекулы с молекулами растворителя, а работа $kT \ln f_i$ – ее взаимодействие с другими молекулами растворенного вещества. Объединяя эти члены с μ_{iv}^0 , запишем (3) в более компактной форме как

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln(c_i \Lambda_i^3), \quad (4)$$

где μ_i^0 – химический потенциал молекулы (с учетом всех взаимодействий) с покоящимся центром масс в рассматриваемой системе.

Вторым нужным для вывода соотношением является уравнение Гиббса–Дюгема для многокомпонентной системы

$$dp = \sum_i c_i d\mu_i, \quad (5)$$

которое мы записали здесь в изотермической форме, имея в виду, что любое уравнение состояния можно задать набором изотерм. При подстановке (4) в (5) примем, что соотношение различных веществ в системе поддерживается неизменным и, значит, концентрации веществ меняются согласованно (это ограничение облегчает последующее интегрирование, после которого оно может быть снято). В условиях постоянства температуры и мольных долей всех компонентов химический потенциал зависит только от давления. Это выражается стандартным термодинамическим соотношением

$$d\mu_i = v_i dp, \quad (6)$$

где v_i – парциальный молекулярный объем i -того компонента. Само по себе соотношение (6) нам бесполезно (при подстановке (6) в (5) последнее, как и должно быть, обращается в тождество), но по аналогии можем записать

$$d\mu_i^0 = v_i^0 dp, \quad (7)$$

где v_i^0 – парциальный объем молекулы с покоящимся центром масс, т.е. объем, на который нужно изменить объем системы после внесения неподвижной молекулы, чтобы вернуть давление к

первоначальному значению. Хотя покоящаяся молекула и не принимает участия в трансляционном движении, она влияет на давление в силу двух причин. Во-первых, она занимает часть места и создает исключенный объем v_i^{ex} , тем самым уменьшая объем, в котором движутся центры масс других молекул, что приводит к увеличению давления. Во-вторых, покоящаяся молекула притягивает другие молекулы системы, что приводит, наоборот, к снижению давления. Точная компенсация этих двух эффектов – редкая случайность, так что в общем случае $v_i^0 \neq 0$.

Автор надеется, что само соотношение (7) не вызовет трудностей в понимании. Во-первых, термодинамический формализм для систем с покоящимся центром масс, очевидно, тот же, что и для обычных систем (разница только в значениях величин, например, энергия системы с покоящимся центром масс на $3kT/2$ меньше). Во-вторых, молекулы с покоящимся центром масс можно при желании рассматривать как отдельный компонент, а неподвижные компоненты – привычная категория, например, в термодинамике твердых тел.

С учетом (7) дифференциал химического потенциала при постоянстве состава смеси и температуры (напомним, что средняя длина волны де-Бройля Λ_i зависит только от температуры) имеет вид

$$d\mu_i = v_i^0 dp + kT d \ln c_i. \quad (8)$$

Подставив теперь (8) в (5), приходим к искомому уравнению

$$\left(1 - \sum_i c_i v_i^0\right) dp = kT \sum_i dc_i = kT dc \quad (9)$$

или

$$dp/dc = kT/(1 - cv^0), \quad (10)$$

где $v^0 \equiv \sum_i x_i v_i^0$ – усредненное по разным сортам молекул значение парциального объема одной неподвижной молекулы, x_i – мольная доля i -го компонента в смеси (величина в наших рассуждениях постоянная) и $c \equiv \sum_i c_i$ – суммарная концентрация молекул всех сортов. Вводя также усредненное значение собственного объема молекулы $v_0 \equiv \sum_i x_i v_{i0}$, можем записать (10) в безразмерной форме

$$d\tilde{p}/d\phi = 1/(1 - \phi v^0/v_0), \quad (11)$$

где \tilde{p} и ϕ (суммарная объемная доля молекул всех сортов) имеют тот же смысл, что и в (1).

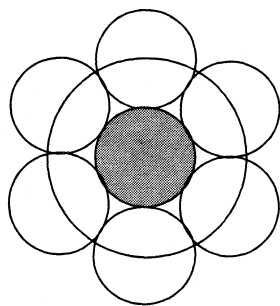


Рис. 1. Исключенный объем, создаваемый неподвижным твердым шаром (заштрихованная область) в газе.

Уравнение (9)–(11), дающее в дифференциальной форме связь между величинами, характерными для уравнения состояния, можно назвать универсальным дифференциальным уравнением состояния флюида. Вид его не зависит от числа компонентов. Можно лишь отметить, что в однокомпонентной системе парциальный объем v^0 и собственный объем v_0 имеют не усредненный, а буквальный смысл. Интегрирование дифференциального уравнения состояния осложняется вкладом притягательных сил в парциальный объем v^0 . Не снижая строгости, эту сложность можно обойти интегрированием в отсутствие сил притяжения, а их вклад в давление (благо он известен) приписать уже в конечное выражение.

В отсутствие сил притяжения между молекулами (например, в модели твердых шаров) для каждого компонента и в среднем парциальный объем совпадает с исключенным объемом

$$v^0 = v^{\text{ex}} \equiv \sum_i x_i v_i^{\text{ex}}. \quad (12)$$

Тогда (11) заменяется на

$$d\tilde{p}/d\phi = 1/(1 - \phi v^{\text{ex}}/v_0). \quad (13)$$

Отношение v^{ex}/v_0 , показывающее, во сколько раз исключенный объем больше собственного объема молекулы, можно назвать фактором исключения (объема). Вводя для него обозначение f^{ex} , приводим (13) к максимально компактному виду

$$d\tilde{p}/d\phi = 1/(1 - \phi f^{\text{ex}}). \quad (14)$$

Полное же уравнение состояния, согласно сказанному, представим в форме

$$\tilde{p} = \int_0^\phi \frac{d\phi}{1 - \phi f^{\text{ex}}} - \sum_{i,k} a'_{ik} \phi_i \phi_k, \quad (15)$$

где $a'_{ik} \equiv a_{ik} v_0 / kT v_{i0} v_{k0}$ – безразмерный образ константы a_{ik} притягательного взаимодействия компонентов i и k .

ФАКТОР ИСКЛЮЧЕНИЯ

Игнорирование сил притяжения упрощает, но не снимает проблему зависимости фактора исключения f^{ex} от концентрации (от объемной доли ϕ). Обратимся сначала к газу твердых шаров. Из рис. 1 видно, что $f^{\text{ex}} = 8$. Результат известный, но Ван-дер-Ваальс предлагал уменьшать его вдвое ввиду парности столкновений. В наших рассуждениях, однако, парной симметрии не прослеживается. У нас есть одна покоящаяся молекула и континуум движущихся молекул. Его термодинамическое состояние зависит от объема, в котором движутся центры масс молекул. Наличие же неподвижной молекулы создает зону радиусом $2r$ (r – радиус одного шара), недоступную для центров масс движущихся молекул (хоть и при одновременном столкновении шести молекул с неподвижной молекулой, как показано на рис. 1). Именно на объем такой зоны и нужно увеличить объем континуума, чтобы вернуть его к прежнему состоянию после внесения неподвижной молекулы, т.е. исключенный объем $v^{\text{ex}} = 8v_0$.

Приведенные рассуждения предполагают полную делокализацию молекул, которые свободно перемещаются по всему объему системы. Такое возможно при достаточно низкой плотности. По мере ее увеличения степень локализации молекул возрастает и становится полной при переходе к твердому состоянию. Можно наглядно представить, что возрастание степени локализации осуществляется в процессе кластеризации вещества, начинающемся еще в газовом состоянии. Молекулы в кластере в какой-то мере локализованы друг относительно друга, но не локализованы относительно других молекул, поскольку кластер способен к самостоятельному движению в пространстве. Вносимая молекула с неподвижным центром масс может оказаться внутри кластера, и тогда создаваемый ею исключенный объем будет меньше, чем для одиночной молекулы.

Пусть кластер имеет наиболее плотную структуру с минимальным объемом v_0 , приходящимся на одну молекулу. Сферический кластер с числом агрегации n (числом молекул в кластере) имеет объем $n v_0$ и радиус $R = (3n v_0 / 4\pi)^{1/3} = \lambda n^{1/3}$, где λ – радиус эквивалентной сферы, отвечающей объему v_0 . Определяя исключенный объем как

$$v^{\text{ex}} = 4\pi(R + \lambda)^3 / 3n = v_0(n^{1/3} + 1)^3 / n, \quad (16)$$

находим выражение для фактора исключения

$$f^{\text{ex}} = 1 + 3n^{-1/3} + 3n^{-2/3} + n^{-1}. \quad (17)$$

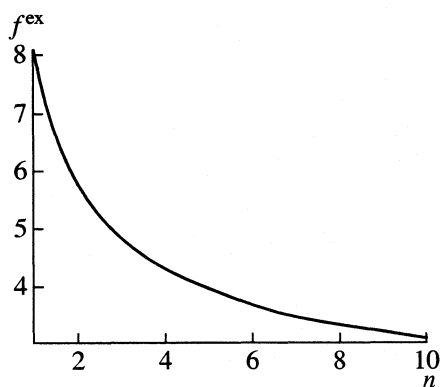


Рис. 2. Зависимость фактора исключения от числа агрегации кластера.

На рис. 2 изображен начальный ход зависимости f^{ex} от n при изменении n от единицы до десяти. Фактор исключения плавно уменьшается от значения $f^{\text{ex}} = 8$ при $n = 1$ до предельного значения $f^{\text{ex}} = 1$ при $n \rightarrow \infty$. Качественно такой же должна быть и зависимость фактора исключения от концентрации, поскольку кластеризация развивается по мере роста концентрации. Число n в формуле (17) можно понимать как среднее число агрегации в системе.

Указанное поведение фактора исключения можно подтвердить с помощью безразмерного вириального разложения

$$\tilde{p} = \sum_{i \geq 1} b_i \varphi^i. \quad (18)$$

Первые десять вириальных коэффициентов для твердых шаров известны [1] (табл. 1). Учитывая, что $b_1 = 1$, из (14) и (18) имеем:

$$f^{\text{ex}} = \sum_{i \geq 2} i b_i \varphi^{i-1} / \varphi \left(1 + \sum_{i \geq 2} i b_i \varphi^{i-1} \right). \quad (19)$$

Из (19) видно, что $f^{\text{ex}} \rightarrow 2b_2 = 8$ при $\varphi \rightarrow 0$ и $f^{\text{ex}} \rightarrow 1$ при $\varphi \rightarrow 1$ (ряд при этом расходится, но, поскольку он стоит как в числителе, так и в знаменателе, это не создает осложнений). График зависимости f^{ex} от φ по (19) при учете первых десяти вириальных коэффициентов приведен на рис. 3.

Теоретически нахождение явной связи между средним числом агрегации в системе и концентрацией является большой самостоятельной проблемой, выходящей за рамки этой работы. Подобные задачи решаются, например, в теории мицеллообразования [2] и, во-первых, требуют знания деталей молекулярного строения и межмолекулярного взаимодействия, а, во-вторых, как правило, не имеют аналитических решений. В качестве простейшего примера приведем расчет среднего

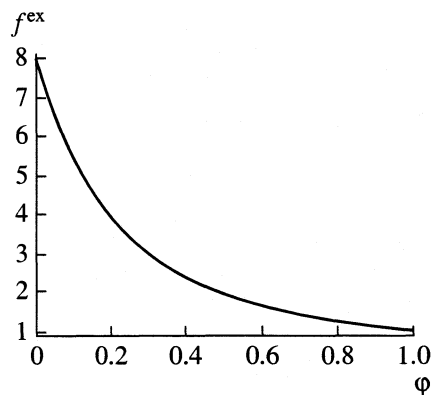


Рис. 3. Зависимость фактора исключения от объемной доли вещества по вириальному разложению с учетом первых десяти членов.

числа агрегации в разреженной системе при условии, что образуется только один вид кластера с постоянным числом агрегации n . Равновесие таких кластеров (концентрации c_n) и мономерных молекул (концентрации c_1) описывается законом действия масс (с константой K)

$$c_n = K c_1^n, \quad (20)$$

а среднее число агрегации \bar{n} дается выражением

$$\bar{n} = c / (c_1 + c_n) = 1 / (1 - \alpha + \alpha/n), \quad (21)$$

где c – брутто-концентрация молекул и $\alpha \equiv n c_n / c$ – степень кластеризации вещества в системе. С учетом баланса массы ($c = c_1 + n c_n$) (20) можно записать в терминах степени кластеризации как

$$c^{n-1} = \alpha / K n (1 - \alpha)^n. \quad (22)$$

Выражения (21) и (22) как раз и дают искомую связь между \bar{n} и c в параметрической форме (через α). В реальной системе распределение кластеров по размерам является функцией концентрации, и задача решается сложнее.

Таблица 1. Значения первых десяти безразмерных вириальных коэффициентов для системы твердых шаров

i	b_i	i	b_i
1	1	6	39.739392
2	4	7	53.538816
3	10	8	70.77888
4	18.364768	9	93.06112
5	28.224512	10	123.20768

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ
С ПОСТОЯННЫМ ФАКТОРОМ
ИСКЛЮЧЕНИЯ
(НУЛЕВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ)

Теперь, когда мы имеем представление о поведении и численных пределах фактора исключения, можно перейти к оценке интеграла в (15). Прежде всего, нужно ответить на вопрос, что дает, казалось бы, невозможное приближение (будем считать его нулевым), когда фактор исключения считается постоянным хотя бы для какого-то интервала состояния. В этом случае (15) принимает вид

$$\tilde{p} = -\frac{\ln(1 - \varphi f^{\text{ex}})}{f^{\text{ex}}} - \sum_{i,k} a'_{ik} \varphi_i \varphi_k. \quad (23)$$

В частности, для однокомпонентной системы

$$\tilde{p} = -\ln(1 - \varphi f^{\text{ex}}) / f^{\text{ex}} - a' \varphi^2. \quad (24)$$

Дальнейший анализ проведем для установленных выше двух предельных значений фактора исключения $f^{\text{ex}} = 8$ и $f^{\text{ex}} = 1$, обращаясь к случаям разреженного и плотного состояния вещества. Полагая $f^{\text{ex}} = 8$, получаем уравнение состояния Планка, выведенное им для одноатомного газа [3]

$$\tilde{p} = -\ln(1 - 8\varphi) / 8 - a' \varphi^2. \quad (25)$$

Сам вид его указывает, что оно адресовано малым плотностям: $\varphi < 1/8$. При разложении логарифма в ряд приходим опять к выражению (2) и значению $a'_B = 4$ для точки Бойля. Таким образом, уравнение (25), как и уравнение Ван-дер-Ваальса, дает правильное значение второго вириального коэффициента (третий уже сильно отличается от известных значений). Значения критических параметров (25): $\tilde{p}_c = (\ln 2 - 0.5) / 8 \approx 0.024$, $\varphi_c = 1/16$ и $a'_c = 16$. Эти величины заметно (хотя и не в разы) отличаются от приведенных выше критических параметров уравнения Ван-дер-Ваальса. Таким образом, в интервале величин $0 \leq \tilde{p} \leq 0.024$ и $22 \geq a' \geq 16$ уравнение (25) демонстрирует фазовый переход первого рода. Соотношение температур точки Бойля и критической точки $a'_c / a'_B = 16/4 = 4$ оказывается чуть хуже, чем для уравнения Ван-дер-Ваальса (3.375).

Обратимся теперь к случаю конденсированного состояния. Положив $f^{\text{ex}} = 1$, запишем уравнение (24) в виде

$$\tilde{p} = -\ln(1 - \varphi) - a' \varphi^2. \quad (26)$$

Заметим, что, в отличие от предыдущего случая, когда значение $f^{\text{ex}} = 8$ достигается при конечном наклоне кривой $f^{\text{ex}}(n)$ ($df^{\text{ex}}/dn = -4$, см. рис. 2), значение фактора исключения приближается к единице асимптотически (при $df^{\text{ex}}/dn \rightarrow 0$). Это позволяет надеяться, что уравнение (26) дееспособно в широкой области параметров состояния конденсированной фазы. Но к газам оно не применимо, и при разложении логарифма дает неправильное значение второго вириального коэффициента. Уравнение подобного вида уже встречалось в литературе. Впервые оно было получено Темперли [4] (см. также [5]) при применении модели Изинга в теории конденсации решеточного газа. В дальнейшем уравнения состояния логарифмического вида не раз встречались в решеточных моделях (см. обзор [6]). Как известно, решеточные теории флюидов возникли как попытка отразить локализацию молекул. Естественно, они приводят к значению $f^{\text{ex}} = 1$, которое в нашем более общем подходе представляет собой лишь одно из возможных предельных значений.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ С ЛИНЕЙНО
УМЕНЬШАЮЩИМСЯ ФАКТОРОМ
ИСКЛЮЧЕНИЯ (ПЕРВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ)

В качестве более высокого (первого) приближения рассмотрим уменьшение фактора исключения по линейному закону

$$f^{\text{ex}} = 8 - k\varphi. \quad (27)$$

Поскольку f^{ex} не может быть меньше единицы, задание коэффициента k определяет и область изменения переменной φ , охватываемую приближением (27): $0 \leq \varphi \leq 7/k$. Минимальное значение $k = 7$ соответствует охвату всей области от нуля до единицы. Максимальное же значение легко определяется с помощью вириального разложения и составляет $k = 34$.

Подставляя (27) в (15), приходим к уравнению состояния в первом приближении

$$\tilde{p} = \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{1 - 8\varphi + k\varphi^2} - \sum_{i,k} a'_{ik} \varphi_i \varphi_k. \quad (28)$$

Интеграл берется в квадратурах, но по-разному в зависимости от значения k . При $k > 16$ уравнение состояния (28) записывается как

$$\tilde{p} = \frac{1}{(k-16)^{1/2}} \left(\operatorname{arctg} \frac{k\varphi - 4}{(k-16)^{1/2}} - \operatorname{arctg} \frac{-4}{(k-16)^{1/2}} \right) - \sum_{i,k} a'_{ik} \varphi_i \varphi_k, \quad (29)$$

при $k < 16$ как

$$\tilde{p} = \frac{1}{2(16-k)^{1/2}} \left(\ln \left| \frac{k\varphi - 4 - (16-k)^{1/2}}{k\varphi - 4 + (16-k)^{1/2}} \right| - \ln \left| \frac{4 + (16-k)^{1/2}}{4 - (16-k)^{1/2}} \right| \right) - \sum_{i,k} a'_{ik} \varphi_i \varphi_k \quad (30)$$

и, наконец, при $k = 16$ как

$$\tilde{p} = \frac{1}{4-16\varphi} - \frac{1}{4} - \sum_{i,k} a'_{ik} \varphi_i \varphi_k. \quad (31)$$

Чем меньше значение константы k , тем шире охватываемый интервал состояния, но и ниже точность уравнения состояния. В газовой области при $k = 34$ уравнение (29) правильно отображает не только первый и второй, но и третий ($b_3 = 10$) вириальный коэффициент. При $k < 64/3$ на изотерме появляется ван-дер-ваальсова петля, указывающая на возможность фазового перехода первого рода и критических явлений. При наименьшем же значении $k = 7$, хотя формула (27) и охватывает всю область $0 \leq \varphi \leq 1$, результирующее уравнение состояния (30) фактически работает лишь до $\varphi = 1/7$.

Особого внимания заслуживает уравнение (31). Легко видеть, что в однокомпонентном случае оно совпадает с (1), а это значит, что (31) – не что иное, как уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Этот неожиданный результат позволяет дать знаменитому соотношению новую трактовку. Традиционно уравнение Ван-дер-Ваальса считается уравнением с постоянным исключенным объемом (т.е. относится к нулевому приближению в нашей классификации), который Ван-дер-Ваальс по ошибке приравнял не восьмикратному, а четырехкратному объему молекулы (эту ошибку исправил Планк [3]). Поскольку, однако, уравнение Ван-дер-Ваальса дает правильное значение второго вириального коэффициента, то, при его принадлежности к нулевому приближению, мы могли бы объяснить это лишь случайной компенсацией двух ошибок: неверной функциональной зависимости и неверного значения исключенного объе-

ма. В действительности, уравнение Ван-дер-Ваальса, как мы теперь видим, относится не к нулевому, а к первому приближению теории исключенного объема. Последний в уравнении Ван-дер-Ваальса не является постоянным, а уменьшается по определенному линейному закону. Функциональный же вид уравнения соответствует точному решению в рамках первого приближения.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВО ВТОРОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Уже зная качественно, как должна вести себя функция $f^{\text{ex}}(\varphi)$ (см рис. 3), мы можем теперь удивляться, насколько грубы приближения, лежащие в основе самых знаменитых уравнений состояния. Не удивительно, что они плохо согласуются с экспериментом. Об этом можно судить по отношению критической температуры к температуре Бойля, которое в нашем формализме задается отношением безразмерных констант притяжения a'_c и a'_b для критической точки и точки Бойля. В нулевом приближении (уравнение Планка) имеем $a'_c/a'_b = 4$, в первом приближении (уравнение Ван-дер-Ваальса) $a'_c/a'_b = 3.75$ против экспериментального значения 2.75.

Теперь мы попытаемся задать функцию $f^{\text{ex}}(\varphi)$ так, чтобы приблизиться к ее реальному поведению. Для этого скорректируем линейную зависимость (27) другой линейной функцией, поставив ее в знаменатель:

$$f^{\text{ex}} = (8 - k_1\varphi)/(1 + k_2\varphi). \quad (32)$$

Коэффициенты k_1 и k_2 согласуем таким образом, чтобы правильно отобразить начальные значения как самого исключенного объема $f^{\text{ex}} = 8$, так и его производной $df^{\text{ex}}/d\varphi = -34$ при $\varphi \rightarrow 0$:

$$k_1 = 34 - 8k_2.$$

Подстановка этого выражения в (32) дает

$$f^{\text{ex}} = \frac{8 - (34 - 8k_2)\varphi}{1 + k_2\varphi}, \quad (33)$$

где индекс 2 у k_2 для краткости опущен. Так как фактор исключения не может быть меньше единицы, численное задание k определяет и область изменения переменной φ как $\varphi < 7(34 - 7k)$, но, поскольку сама переменная φ не может быть больше единицы, это накладывает ограничение и на выбор k : $k \leq 27/7 \approx 3.857$.

Таблица 2. Основные параметры уравнения состояния в нулевом (уравнение Планка), первом (Ван-дер-Ваальса) и втором (38) приближениях теории исключенного объема (n – число правильно даваемых вириальных коэффициентов)

Уравнение	Интервал	n	\tilde{p}_c	φ_c	a'_c	a'_c/a_B
Планка	$0 < \varphi < 0.125$	2	0.02414	0.0625	16	4
Ван-дер-Ваальса	$0 < \varphi < 0.250$	2	0.03125	0.0833	13.5	3.75
(38)	$0 < \varphi < 0.461$	3	0.04358	0.1190	10.96	2.74

После подстановки выражения (33) уравнение состояния (15) принимает (во втором приближении) вид

$$\tilde{p} = \int_0^{\varphi} \frac{(1+k\varphi)d\varphi}{1-(8-k)\varphi+(34-8k)\varphi^2} - \sum_{i,k} a'_{ik}\varphi_i\varphi_k \quad (34)$$

или

$$\tilde{p} = \left(1 + \frac{k(8-k)}{68-16k}\right) \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{X} + \frac{k}{68-16k} \ln X - \sum_{i,k} a'_{ik}\varphi_i\varphi_k, \quad (35)$$

где X – знаменатель подынтегрального выражения в (34). Как и в первом приближении, вид квадратур оставшегося интеграла зависит от значения k , но мы не будем выписывать все выражения. Руководствуясь соображениями максимальной простоты, которые в первом приближении привели нас к уравнению Ван-дер-Ваальса, запишем решение для одного конкретного значения $k_0 = 136^{1/2} - 8 \approx 3.6619$, удовлетворяющего условию (известное условие $b^2 = 4ac$ для трехчлена, превращающее его в квадрат разности) $(8 - k_0)^2 = 4(34 - 8k_0)$. Заметим, что при этом упрощается

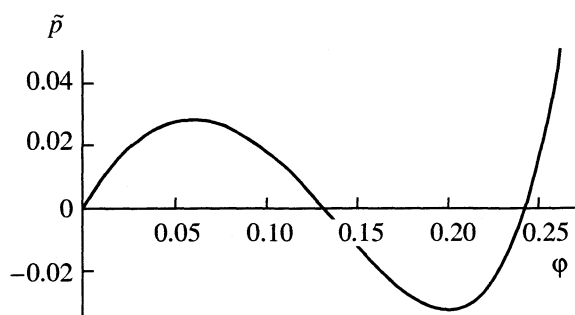


Рис. 4. Изотерма уравнения состояния (38), соответствующая фазовому переходу при нулевом давлении.

не только интеграл, но и логарифм. Тогда (35) запишется как

$$\tilde{p} = \frac{2(8+k_0)}{(8-k_0)^2} \left(\frac{1}{1-(4-k_0/2)\varphi} - 1 \right) + \frac{4k_0}{(8-k_0)^2} \ln[1-(4-k_0/2)\varphi] - \sum_{i,k} a'_{ik}\varphi_i\varphi_k \quad (36)$$

или, если подставить указанное выше приближенное численное значение k_0 ,

$$\tilde{p} = 1.239 \left(\frac{1}{1-2.169\varphi} - 1 \right) + 0.778 \ln(1-2.169\varphi) - \sum_{i,k} a'_{ik}\varphi_i\varphi_k. \quad (37)$$

Из (37) видно, что интервал, в котором действует данное уравнение состояния, ограничивается верхним значением $\varphi = 0.461$. Прямым разложением имеющихся в (37) простых функций, легко убедиться, что уравнение состояния (37) правильно воспроизводит первый, второй и третий вириальные коэффициенты для системы твердых шаров.

Запишем теперь уравнение (37) для однокомпонентной системы

$$\tilde{p} = 1.239 \left(\frac{1}{1-2.169\varphi} - 1 \right) + 0.778 \ln(1-2.169\varphi) - a'\varphi^2 \quad (38)$$

и исследуем его критические параметры. Полученные стандартным путем значения φ_c , a'_c и \tilde{p}_c приведены в табл. 2. В соответственных интервалах $0 < \tilde{p} < 0.04358$ и $13.5 > a' > 10.96$ уравнение (38) демонстрирует возможность фазового перехода первого рода. В качестве примера на рис. 4 приведена изотерма с фазовым переходом при нулевом давлении. Наконец, оценим полученное уравнение по отношению температуры Бойля к критической температуре. Как и в предыдущих случа-

ях, $a'_B = 4$, так что $a_c/a'_B = 10.96/4 = 2.74$ против экспериментального значения 2.75.

Подведем итоги: табл. 2 показывает, как улучшается уравнение состояния при переходе от нулевого ко второму приближению метода исключенного объема. Уже во втором приближении получилось высокоточное уравнение, охватывающее, к тому же, и гораздо более широкий интервал состояний. При этом уравнение сохраняет первоначальную простоту, свойственную уравнениям Планка и Ван-дер-Ваальса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-97357 и 01-03-32334).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trusler J.P.M.* Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures. Part 1 / Ed. by J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White (Jr.). Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 35.
2. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 78 с.
3. *Planck M.* Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. 1908. № 32. S. 633.
4. *Temperley H.N.V.* // Proc. Phys. Soc. A. 1954. V. 67. P. 233.
5. *Брайт Р.* Фазовые переходы. М.: Мир, 1967. С. 82.
6. *Smirnova N.A., Viktorov A.I.* Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures. Part 1 / Ed. by J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White (Jr.). Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 255.

**ТЕОРИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ.
РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ**

УДК 541.1

**ПРИМЕНЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ
СТАБИЛЬНЫХ, МЕТАСТАБИЛЬНЫХ И АМОРФНЫХ СОСТОЯНИЙ**

© 2003 г. Г. Н. Саркисов

Российская академия наук

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики,
Пушино Московской области*

Рассмотрена проблема описания как стабильных и метастабильных жидких состояний, так и аморфных твердых состояний с помощью приближенных уравнений теории жидкостей. Сформулированы условия использования уравнения Орнштейна–Цернике для описания метастабильных состояний. Дан анализ функций распределения содержащих признаки аморфного состояния.

Огромное разнообразие существующих жидких систем с самыми разнообразными свойствами обуславливают отсутствие более или менее удовлетворительной теории жидкого состояния. В настоящее время значительного прогресса достигла лишь теория равновесных свойств простых жидкостей, описывающая системы, для которых взаимодействие между атомами и молекулами могут быть представлены сферически симметричными потенциалами (системы, состоящие из атомов благородных газов, молекул метана и некоторые другие), например потенциалом Леннарда–Джонса или потенциалом твердых сфер [1, 2]. Уже несферичность межмолекулярных взаимодействий делает теорию простых жидкостей трудноприменимой для описания сложных молекул, например вытянутых.

Существующие методы расширения теории простых жидкостей базируются, в основном, на атом-атомном (site-site) описании взаимодействий сложных молекул, что, с одной стороны, порождает проблему адекватного описания взаимодействий, с другой, проблему построения соответствующих уравнений, в частности уравнений для атом-атомных функций распределения [3]. Совершенно новые проблемы возникают в описании систем с водородной связью. Такие системы характеризуются направленными насыщенными силами взаимодействия, что приводит к аномальным, по сравнению с другими системами, свойствам. Общеизвестными примерами таких систем являются вода и спирты. Эта особенность сил взаимодействия еще более затрудняет и их моделирование и их включение в соответствующие уравнения. Все это приводит к тому, что, вместо общетеоретических, но нереализуемых подходов, для исследования и описания свойств конкретных систем разрабатываются конкретные, применимые только для данной системы, модели. Такие модели, как правило, опираются на конкретные

параметры (феноменологические или экспериментальные) и поэтому их невозможно учесть в общетеоретическом смысле. Практическая значимость таких подходов, однако, весьма велика.

Таким образом, теория сложных жидкостей фактически распадается на теории конкретных жидкостей, часто имеющих мало общего. Подход, связанный с использованием функций распределения в исследовании жидкостей, несмотря на все вышеупомянутые трудности, содержит в себе принципиальную возможность исследования и сложных систем. Это обусловлено тем, что он опирается на общие и универсальные для всех систем структурные характеристики – корреляционные функции, набор которых однозначно связывает структуру жидкостей (микроскопические характеристики) с макроскопическими свойствами.

Корреляционные функции являются тем универсальным элементом, который может быть использован для сравнения сильно отличающихся друг от друга систем. Более того, метод корреляционных функций (функций распределения) может быть продолжен на исследование состояний кристалла. Нахождение этих функций распределения и соответствующих, в каждом случае, уравнений и является центральной задачей теории.

Фактически, существуют два неэкспериментальных метода нахождения функций распределения. Это чисто теоретический метод интегральных уравнений, проблемы и трудности которого упоминались выше, и методы численных экспериментов (метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики). Использование функций распределения позволяет описать структуру вещества не только в стабильной (устойчивое равновесие) области существования, но и в метастабильной (неустойчивое равновесие) области, устанавливая те или иные структурные различия или общие черты стабильного и метастабильного состояний. Более того, наблюдая за эволюцией

функций распределения в молекулярно численных экспериментах можно исследовать процессы и условия возникновения аморфных состояний, а также характеристики структурных особенностей, отличающих устойчивое кристаллическое состояние от состояний аморфной “замороженной” жидкости.

*Функции распределения
в статистической теории жидкостей*

Многие подходы в теории жидкостей основываются на представлениях о функциях распределения. Основные положения теории функций распределения хорошо известны и составляют предмет многочисленных монографий, поэтому мы кратко обсудим лишь один из современных методов нахождения функций распределения – метод интегральных уравнений. Основными уравнениями здесь являются интегральные уравнения для одночастичных и двухчастичных функций распределения, определяющих вероятности положения одной или пары частиц в пространстве.

Важным является то обстоятельство, что в приближении парной аддитивности потенциальной энергии системы эти функции не только определяют все макроскопические параметры [4] строго, но также описывают локальную структуру. В состоянии стабильного равновесия эти функции не зависят от времени и полностью определяют систему. В метастабильном состоянии эти функции также полностью определяют все свойства системы до тех пор, пока система под действием случайных сил не перейдет в какое-либо новое, но уже устойчивое равновесие. В неравновесном случае, например для аморфных состояний, функция распределения, вообще говоря, зависит от времени и должна содержать в себе структурные характеристики, связанные с динамическими свойствами системы.

Здесь необходимо сделать следующее замечание. Во многих случаях аморфное состояние, в котором структура содержит как и в обычной жидкости лишь элементы ближнего порядка, может существовать практически как угодно долго, времена релаксаций в таких состояниях практически бесконечны (например стекла), что означает фактическую независимость функций распределения от времени. Может ли форма функций распределения в этом случае быть описана формой функций распределения соответствующей равновесному или метастабильному случаю? Более того, можно ли использовать тогда уравнения, полученные для равновесного случая, также и для описания аморфного состояния? В современной научной печати в настоящее время идет острая дискуссия по этому вопросу (смотри ниже).

Для равновесной системы во внешнем поле система интегральных уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} \omega_1(\mathbf{r}_1) &= \ln g_1(\mathbf{r}_1) + \Phi(\mathbf{r}_1)/kT = \\ &= n \int g_2(\mathbf{r}_2) C_{12}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 + \text{const}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} h_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= C_{12}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \\ &+ n \int g_3(\mathbf{r}_3) C_{13}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h_{23}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь парная (total) корреляционная функция $h_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ связана с бинарной функцией распределения следующим образом

$$g_{ij} = g_i g_j (1 + h_{ij}), \quad (3)$$

где $n = N/V$ – плотность в системе, T – температура, $\Phi(\mathbf{r}_i)$ – внешнее поле, g_i – унарная корреляционная функция, ω_i – унарный термический потенциал; $h_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \exp(-\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)/kT + \omega_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)) - 1$, где $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ – потенциал взаимодействия между молекулами, $\omega_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ – бинарный термический потенциал.

Задачей теории является нахождение унарной и бинарной корреляционных функций g_i и g_{ij} или, что то же самое, термических потенциалов ω_i и ω_{ij} по заданным потенциальным функциям $\Phi(\mathbf{r}_i)$ и $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. В (1) и (2) входят так называемые прямые корреляционные функции $C_{ij}^{(1)}$ и $C_{ij}^{(2)}$, вид которых определен бесконечными рядами неприводимых диаграмм (многомерных интегралов), носящих название бридж-функционалов [4], зависящих в свою очередь от искомым функций ω_i и ω_{ij} . Точно эти бридж-функционалы вычислены быть не могут, поэтому одной из центральных теоретических задач теории жидкости является поиск и обоснование соответствующих аппроксимаций и приближений [5–7]. В пространственно однородном случае в отсутствие внешнего поля система (1) и (2) вырождается в определение избыточного химического потенциала

$$\mu^*/kT = -4\pi n \int C^{(1)}(r) r^2 dr \quad (4)$$

и в известное уравнение Орнштейна–Цернике

$$h(r_{12}) = C^{(2)}(r_{12}) + n \int C^{(2)}(r_{13}) h(r_{23}) d\mathbf{r}_3, \quad (5)$$

введенное еще в начале века для объяснения поведения вещества вблизи критической точки. В регулярной области приближенные уравнения теории жидкостей [5–7] с высокой точностью описывают как термодинамические, так и структурные свойства простых жидкостей. Проблемы как теоретического, так и вычислительного характера возникают при описании окрестности фазовых переходов, критической точки, а также в связи с использованием уравнения Орнштейна–Цернике для описания метастабильной области и аморфного состояния.

Метаустабильные состояния

В обзоре [8] разрабатывается идея о том, что решения уравнения Орнштейна–Цернике должны исчезать на границах фазовых равновесий. Идея обосновывается теоремой Ван–Хова [9], в соответствии с которой строгие уравнения статистической механики, полученные в термодинамическом пределе, не могут описывать метастабильные и, тем более, аморфные состояния. Кроме того, из теоремы Гиббса следует, что для конечных систем, в которых и могут возникать метастабильные состояния, статистическое распределение системы по фазовому пространству не единственно [10] и поэтому не может соответствовать уравнениям для функций распределения, полученным из распределения Гиббса в термодинамическом пределе. Таким образом, делается вывод о невозможности описания метастабильных состояний и с помощью уравнения Орнштейна–Цернике в связи с обязательным исчезновением решения на границе стабильной и метастабильной областей.

Однако, ни одно из известных приближенных уравнений теории жидкостей не приводит к решениям, исчезающим на линии фазового равновесия. Все они имеют решения, продолженные в метастабильную область. Более того, как численные, так и аналитические решения приближенных уравнений Орнштейна–Цернике не содержат каких-либо скачкообразных особенностей, указывающих на качественные различия стабильной и метастабильной областей. Окончательного теоретического решения эта проблема не имеет и до сегодняшнего дня. В [11] была предложена гипотеза, в соответствии с которой любая аппроксимация, сделанная при вычислении статистической суммы Q , искажает условия термодинамического предела и, поэтому, найденная приближенная статистическая сумма Q^* соответствует уже случаю конечной системы, что и объясняет существование решений в метастабильной области. Эта гипотеза, однако, вызывает сомнения, так как непонятно, почему искаженная статистическая сумма правильно описывает метастабильные состояния.

С другой стороны, бимодальность статистического распределения для конечных систем дает возможность сформулировать другую гипотезу, в соответствии с которой уравнение Орнштейна–Цернике адекватно описывает метастабильные состояния независимо от того, какое используется уравнение, точное или приближенное [12, 13].

Согласно этой гипотезе неканоническое статистическое распределение метастабильного состояния эквивалентно некоторому стабильному равновесному состоянию, отраженному (для случая системы пар–жидкость) на линии фазового равновесия таким образом, что уравнение Орнштейна–Цернике не имеет особенностей, связанных с исчезновением решений.

Нами было также показано, что если полное равновесие некоторого термодинамического состояния описывается полной замкнутой системой уравнений (1), (2), то термодинамическое состояние, описанное при тех же условиях только лишь уравнением Орнштейна–Цернике (5), соответствует метастабильному состоянию при тех же значениях термодинамических параметров. Для простых систем, например описываемых потенциалом Леннарда–Джонса $\Phi = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, имеют место два случая. Один соответствует переходной области пар–жидкость. Действительно, для описания неоднородной равновесной двухфазной системы пар–жидкость необходимо решение полной системы уравнений (1), (2). Однофазному метастабильному состоянию соответствуют решения уравнения Орнштейна–Цернике (5). Другой случай связан с кристаллическим состоянием системы. Хотя кристаллическое состояние и является однофазным, для его описания из-за неанізотропности опять необходимо прибегнуть к полной системе уравнений (1), (2) (полное описание кристалла требует знания как унарной, так и бинарной функций распределения). Это означает, что при кристаллических значениях термодинамических параметров решения уравнения Орнштейна–Цернике (5) будут соответствовать метастабильным состояниям жидкого типа.

Отметим, что в переходной области жидкость–кристалл могут существовать метастабильные состояния и кристаллического типа. Таким образом, мы приходим к выводу, что в переходной области жидкость–кристалл вблизи линии плавления могут существовать при одних и тех же значениях термодинамических параметров два типа метастабильных состояний: жидкое метастабильное и твердое метастабильное. Отметим, что и реальный эксперимент и данные численных экспериментов [13] полностью соответствуют приведенному описанию. Для простых систем с чисто отталкивательными потенциалами, например для системы твердых сфер, реализуется только второй случай, так как в таких системах фазовый переход пар–жидкость отсутствует. Для единообразного описания как стабильных, так и метастабильных состояний во всей области значений термодинамических параметров нами разработано соответствующее приближенное уравнение Орнштейна–Цернике [12, 13] с замыканием (бридж-функционалом)

$$B^{(2)} = \text{sign}[1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)]|^{1/2} + n\beta\Phi_2 - \gamma - 1, \quad (6)$$

где sign означает знак выражения $1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)$, $\gamma = h(r) - C(r)$, Φ_2 соответствует части потенциала, ответственной за притяжение [12].

Аморфные состояния

Неупорядоченные твердые тела (аморфные структуры) теоретически исследованы слабо, в то же время их роль в технике, технологии и окружающей жизни огромна. Все синтетические полимеры аморфны, новые технологии в оптике связаны именно с аморфным состоянием. Известны аморфные структуры в металлических сплавах. Считается, что вода, находящаяся в космических объектах, например в кометах, также находится в аморфном состоянии. Более того, последние эксперименты с водой [14] показывают, что в системах, состоящих из молекул воды, существует не одна, а две формы аморфного льда: аморфный лед низкой плотности (LDA) и аморфный лед высокой плотности (HAD) с возможными превращениями одной формы в другую по сценарию фазовых переходов первого рода (полиаморфизм) по аналогии с полиморфными переходами между различными кристаллическими формами в твердых телах. В обоих случаях можно наблюдать только элементы ближнего порядка и отсутствие дальнего порядка, присущего кристаллам.

Аморфные состояния можно получить из переохлажденной жидкости, под которой имеют в виду жидкость, существующую ниже точки плавления. При дальнейшем охлаждении при температуре $T_{ам}$ и ниже формируется аморфное состояние, причем в зависимости от условий охлаждения могут реализовываться разные аморфные структуры с разными температурами $T_{ам}$ “фазового перехода”.

Эксперименты по релаксации показывают, что движение молекул около $T_{ам}$ становится весьма медленным. В чем состоит структурная причина замедления динамики? Является ли это следствием каких-либо качественных структурных изменений, например возникновения кооперативного движения отдельных групп молекул? Некоторые представления состоят в следующем [15]. При дальнейшем охлаждении переохлажденной жидкости ее вязкость возрастает, и при некоторой температуре молекулы будут двигаться настолько медленно, что они не будут успевать перестроиться (релаксировать) к новому равновесному удельному объему в рамках принятой экспериментальной шкалы скорости изменения температуры. Таким образом система оказывается “замороженной”, при этом коэффициент термического расширения значительно падает, его значения становятся соизмеримыми с коэффициентом термического расширения кристалла и определяют, в основном, колебаниями молекул.

Важно отметить, что аморфный переход не является фазовым переходом первого рода. Этот переход носит кинетический характер, который зависит от соотношения экспериментальной шкалы наблюдений и временем релаксации. Термо-

динамические и динамические свойства зависят от того, как формируется аморфное тело. В противоположность этому, переохлажденная жидкость находится в равновесии. Хотя и было сделано много усилий понять структурную природу аморфного перехода, все они были безуспешными при построении теории этого явления.

Существуют несколько теоретических работ, в которых для простых молекул была сделана попытка связать аморфные состояния с идеологией функций распределения. В [16] для флюида твердых сфер при плотностях, превышающих плотность кристаллизации, получена радиальная корреляционная функция, структурные особенности которой, по мнению авторов, соответствуют аморфному состоянию. Характеристикой аморфного состояния служило расщепление второго максимума корреляционной функции на два острых пика, причем признаки расщепления содержались уже и в корреляционной функции, соответствующей стабильному жидкому состоянию при плотностях, близких к плотности кристаллизации. Данный результат примечателен тем, что он получен путем решения одного весьма точного приближенного уравнения Орнштейна–Цернике, предназначенным, как это уже обсуждалось, для описания равновесных и метастабильных состояний, т.е. состояний, не зависящих от времени. В [17] аналогичные результаты получены и для системы леннард-джонсовских частиц. На основании этих расчетов сделан вывод о том, что в некоторых случаях уравнения, разработанные для описания равновесных систем, могут быть использованы и для описания как переохлажденных, так и аморфных систем. Никаких теоретических гипотез по этому поводу не существует. Возможным физическим обоснованием здесь может быть ситуация с очень большими временами релаксации, о которых говорилось ранее. С другой стороны, эти результаты находят некоторое подтверждение в молекулярно-динамических численных экспериментах, в которых действительно обнаруживаются и стабильные состояния, и метастабильные состояния, и аморфное твердое тело. Некоторые исследования структуры систем при высоких плотностях входят, однако, в противоречие с интерпретацией признаков аморфности, отмеченных выше.

Авторами [18] метод молекулярной динамики применен для исследования структурных особенностей в системе твердых дисков и твердых сфер в переходной области кристаллизация–плавление и показано, что на кривых радиальной корреляционной функции в области второго максимума действительно возникает изгиб уже при плотностях, при которых происходит кристаллизация, причем изгиб более выражен в системе твердых дисков. Тщательный кристаллографический анализ позволил выявить в системе твердых дисков струк-

турный мотив, напоминающий плотную упаковку гексагонального типа. При приближении к точке кристаллизации формируется зародыш, соразмерный с образованиями, наблюдающимися в точке плавления кристалла. Аналогичная, но менее рельефная, картина была выявлена в системе твердых сфер. Это позволило авторам сформулировать представление о том, что расщепление второго пика радиальной корреляционной функции не является признаком аморфного твердого состояния, а скорее указывает на развитие дальнего порядка, присущего кристаллическому стабильному состоянию. В этой же связи был сформулирован приближенный однофазный критерий кристаллизации, в соответствии с которым появление изгиба в функциях распределения является признаком фазовых превращений. Окончательного ответа здесь, однако, не существует. Не очевидно, что некоторый локальный кристаллографический мотив не может быть присущ и аморфному состоянию. С другой стороны, не ясны структурные аспекты, связывающие расщепление второго пика корреляционной функции именно с аморфным состоянием.

Как было отмечено, метод интегральных уравнений оперирует с приближенными уравнениями. В этой связи отметим, что ни одно из известных приближенных уравнений теории жидкостей, кроме использованного в [16, 17], не предсказывает ни расщепления второго пика корреляционных функций, ни каких-либо других особенностей, которые могли бы быть связаны с аморфными состояниями. Наши расчеты с помощью приближенного уравнения, базирующегося на замыкании (6), также не содержат каких-либо специфических признаков аморфного состояния. Ответ на вопрос, является ли это обстоятельство следствием приближенности уравнений или это является отражением принципиальной невозможности описания аморфных состояний с помощью только лишь уравнения

Орнштейна–Цернике, связан с поиском все более точных физически обоснованных уравнений, что является фундаментальной проблемой теории жидкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hansen J.P., McDonald I.R.* Theory of Simple Liquids London: Academic, 1986.
2. *Саркисов Г.Н.* // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. С. 625.
3. *Monson P.A., Morris G.P.* // Adv. Chem. Phys. 1990. V. 77. P. 451.
4. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978.
5. *Zerah G., Hansen J.P.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 82. P. 2336.
6. *Duh D.-M., Henderson D.* // Ibid. 1996. V. 104. P. 6742.
7. *Martynov G.A., Sarkisov G.N., Vompe A.G.* // Ibid. 1999. V. 110. P. 3961.
8. *Мартынов Г.А.* // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. С. 595.
9. *Uhlenbeck G.T., Ford G.W.* Lectures in Statistical Mechanics. Providence: Am. Math. Soc., 1963.
10. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
11. *Hill T.H.* Statistical Mechanics. N.-Y.–Toronto–London: McGraw-Hill, 1956.
12. *Sarkisov G.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 9496.
13. *Саркисов Г.Н.* // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. С. 647.
14. *Mishima O., Stanley H.E.* // Nature. 1998. V. 396. P. 329.
15. *Ediger M.D., Angell C.A., Nagel S.R.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13200.
16. *Malijevsky A., Labic S., Smith W.R.* // Mol. Phys. 1991. V. 72. P. 193.
17. *Gazzillo D., Della-Valle R.G.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 6915.
18. *Truskett T.M., Torquato S., Sastry S. et al.* // Phys. Rev. 1998. V. 58. P. 3083.

**ТЕОРИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ.
РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ**

УДК 536.548.56

ТЕРМОДИНАМИКА ЭКСТРАКЦИИ И СОЛЬВАТАЦИЯ МОЛЕКУЛ

© 2003 г. В. А. Михайлов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

E-mail: vamikh@orc.ru

В связи с проблемой влияния растворителей на константы экстракции (K) выполнен инкрементный анализ энергий Гиббса переноса различных экстрагируемых комплексов, образуемых $UO_2(NO_3)_2$, UO_2Cl_2 , $Co(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $Th(NO_3)_4$, HNO_3 с экстрагентами класса R_nXO (три- n -бутилфосфатом, ди- n -октилсульфоксидом, триизоамилфосфиноксидом) из CCl_4 в n - C_7H_{16} , C_6H_6 , $CHCl_3$. Показано, что энергии переноса пропорциональны числу атомов углерода в экстрагируемом комплексе или, при другом подходе, включающем в рассмотрение экстрагируемые комплексы с 2- n -нонилпиридин- N -оксидом, – числу молекул экстрагента в экстрагируемом комплексе. Отмечено, что если в энергии Гиббса сольватации экстрагента выделить вклад от группы XO , описание влияния среды на константу экстракции упрощается и сводится к учету десольватации XO при экстракции. Предложен способ приведения константы экстракции к одному растворителю. Обнаружены линейные корреляции при $S = const$ между значениями $lg K$ для двух экстрагентов при вариации солей.

Стандартное изменение энергии Гиббса реакции, протекающей в гомогенной среде (растворителе S_j), равно $\Delta G^\circ(S_j) = -RT \ln K(S_j)$, всегда можно представить в виде суммы величины $\Delta G^\circ(vac)$, аналогичной по смыслу $\Delta G^\circ(S_j)$, но соответствующей проведению реакции в вакууме (точнее – в газовой фазе), и отвечающей данной реакции линейной комбинации энергий Гиббса сольватации $G_{sol}^\circ(S_j)$ всех участвующих в реакции частиц. Коротко это фундаментальное для химической термодинамики утверждение можно записать в виде

$$\Delta G^\circ(S_j) = \Delta G^\circ(vac) + \Delta G_{sol}^\circ(S_j). \quad (1)$$

Величина $\Delta G^\circ(vac)$ определяется изменениями энтальпии и энтропии вследствие образования и разрыва химических связей и не зависит от природы реакционной среды. В принципе она может быть вычислена методами квантовой химии и статистической термодинамики.

В качестве простого примера рассмотрим гомофазную реакцию $A + B \rightleftharpoons C$ в среде S_j , константа равновесия которой в соответствии с (1) равна

$$-RT \ln K(S_j) = \Delta G^\circ(vac) - G_{sol}^\circ(A, S_j) - G_{sol}^\circ(B, S_j) + G_{sol}^\circ(C, S_j), \quad (2)$$

т.е. зависит от энергий сольватации трех видов молекул. Для описания влияния растворителей на константу равновесия удобнее использовать соотношения вида

$$RT \ln K(S_j)/K(S_{st}) = \Delta G_{tr}^\circ(A, S_{st} \rightarrow S_j) + \Delta G_{tr}^\circ(B, S_{st} \rightarrow S_j) - \Delta G_{tr}^\circ(C, S_{st} \rightarrow S_j), \quad (3)$$

содержащие в правой части только стандартные энергии Гиббса переноса реагентов из стандартного растворителя S_{st} в растворитель S_j .

К сожалению, соотношения вида (1)–(3) используются относительно редко, хотя в общем виде способы учета влияния сольватации молекул и ионов на термодинамику и кинетику реакций в растворах хорошо известны и успешно применяются для отдельных классов реакций [1–3]. Вероятно, это связано с тем, что энергии сольватации и переноса (пересольватации) молекул часто неизвестны (или считаются неизвестными). Вместе с тем область применения подобных соотношений очень широка. Они могут быть полезны не только для целей описания зависимостей констант равновесия реакций от природы среды, но и при изучении сольватации молекул. Так, энергию переноса одного из реагентов можно найти по известным энергиям переноса остальных и константе равновесия.

Отдельную проблему представляет учет сольватационного фактора при обосновании, применении и интерпретации принципа ЛСЭ (линейности свободных энергий), широко используемого при изучении реакционной способности молекул в зависимости от их строения. Так, влияние заместителей A_i при реакционном центре X в реакционной серии $RA_iX + B \rightleftharpoons C$ в среде S_j на константу равновесия в соответствии с (2) определяется соотношением

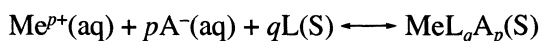
$$RT \delta_A \ln K(S_j) = -\delta_A \Delta G^\circ(vac) + \delta_A G_{sol}^\circ(RA_iX, S_j) - \delta_A G_{sol}^\circ(C, S_j), \quad (4)$$

где δ_A – соответствующий оператор Леффлера–Грюнвальда [1]. Если в стандартной серии $A_0 = H$, т.е. заместитель отсутствует, то левая часть (4) представляет собой $RT \ln K_i/K_0 = 2.3RT\sigma_i$, где σ_i – константа заместителя A_i в уравнении Гаммета, а правая наряду с разностью $\Delta G_0^\circ(\text{vac}) - \Delta G_i^\circ(\text{vac})$ содержит четыре сольватационных члена, связанных с изменением энергии сольватации двух реагентов и двух продуктов С (или двух переходных состояний, если рассматриваются константы скорости) в результате замены заместителя. Четыре других сольватационных члена в $\lg K_i/K_0$ появляются при том же заместителе для каждой новой реакционной серии независимо от того, проводится ли она в том же или в другом растворителе. В газовой фазе принцип ЛСЭ и его обычная электронная интерпретация кажутся достаточно естественными, но фактически он всегда применяется к реакциям в растворе. Формальное применение принципа ЛСЭ к реакциям в растворе приводит к простому уравнению Гаммета

$$(\lg K_i/K_0)_j = \rho_j \sigma_i, \quad (5)$$

не содержащему в явной форме сольватационных членов, тогда как на самом деле отвечающее этому уравнению сопоставление $\lg K_i/K_0$ для двух реакционных серий – стандартной и серии j – требовало бы учета вкладов от энергий сольватации восьми видов молекул (или четырех видов молекул и четырех переходных состояний).

Учет влияния среды на константы равновесия существенно упрощается, если необходимо оперировать энергиями переноса всего двух видов молекул. Это условие выполняется лишь для немногих гомофазных реакций, например, кетоэнольной изомеризации или димеризации карбоновых и подобных им кислот. Учета сольватации лишь двух видов молекул требуют также гетерофазные реакции координационной экстракции солей металлов и кислот из их водных растворов разбавленными растворами экстрагентов L в несмешивающихся с водой растворителях S. Эти относительно хорошо изученные реакции описываются стехиометрическими уравнениями вида



с константой равновесия K (константой экстракции). Координационной экстракции солей металлов и кислот экстрагентами класса $R_n\text{XO}$ (триалкилфосфаты, триалкилфосфиноксиды, триалкиламиноксиды, диалкилсульфоксиды и др.) и, в частности, обсуждению на основе уравнения (1) понятия экстракционной способности как характеристики эффективности экстрагента, не зависящей от природы экстрагируемой соли (кислоты) и растворителя S, посвящены работы [4–7]. Уравнение (2) для

процессов координационной экстракции приобретает вид [8]

$$RT \ln K(S_j)/K(S_{st}) = q\Delta G_{tr}^\circ(L) - \Delta G_{tr}^\circ(\text{ЭК}), \quad (6)$$

где последний член относится к переносу экстрагируемого комплекса (ЭК) MeL_qA_p .

Если массив экспериментальных данных достаточно велик, для удобства обращения с ним и облегчения отыскания управляющих им закономерностей целесообразно придать (6) матричную форму [8, 9]. Назовем упорядоченную таблицу логарифмов констант экстракции данной соли или кислоты при определенном значении q строками и столбцами, отвечающими соответственно различным L и S, матрицей экстракции $\|\lg K\|$. Вычитание из каждого ее столбца соответствующих элементов базового столбца для стандартного растворителя (у нас – CCl_4) приводит к матрице пересольватации $\|\lg K/K(\text{CCl}_4)\|$, элементы которой в соответствии с (6) определяются лишь энергиями переноса L и ЭК из CCl_4 в S.

В качестве примера ниже приведены заимствованные из обзора [8] матрицы экстракции и пересольватации для экстракции нитрата уранила, когда $q = 2$:

2.10	1.68	2.10	-0.20	0.42	0	0.42	-1.88
2.25	1.96	3.05	0.56	0.29	0	1.09	-1.40
-	2.82	4.15	2.09	-	0	1.33	-0.73
7.80	7.14	8.40	4.72	0.66	0	1.26	-2.42

Порядок следования строк и столбцов в матрицах не должен изменяться. Принято, что верхняя строка всегда соответствует трибутилфосфату (ТБФ), затем следуют ди-*n*-октилсульфоксид (ДОСО), 2-*n*-нонилпиридин-*N*-оксид (2-НПО) и триизоамилфосфиноксид (ТАФО). Столбцы соответствуют *n*-гептану (левый столбец), CCl_4 , C_6H_6 , CHCl_3 . Видно, что в случае нитрата уранила перемена растворителя может изменить константу экстракции на три порядка, перемена экстрагента – более чем на шесть порядков.

Теперь вместо (6) можно записать

$$2.3RT \|\lg K/K(\text{CCl}_4)\| = q \|\Delta G_{tr}^\circ(L)\| - \|\Delta G_{tr}^\circ(\text{ЭК})\|. \quad (7)$$

Энергии переноса экстрагентов в (7) могут быть определены из независимых данных о их распределении между водой и различными растворителями или их предельных коэффициентах активности в этих растворителях, что позволяет найти энергии переноса экстрагируемых комплексов.

Все приведенные уравнения справедливы при использовании любой из шкал концентрации вместе с отвечающими этим шкалам стандартными состояниями. При изучении экстракции используются молярными концентрациями частиц в орга-

нической фазе. Для перехода к шкале мольных долей каждую из констант экстракции следует умножить на $n^q - 1$, где $n = 1000\rho/M$, ρ и M – плотность (г/мл) и молекулярная масса растворителя соответственно. Поэтому матрицы пересольватации в этих шкалах связаны посредством

$$\| \lg K_x / K_x(\text{CCl}_4) \| = \| \lg K / K(\text{CCl}_4) \| - (q - 1) \| \lg n(\text{CCl}_4) / n \| \quad (8)$$

Различие между ними невелико т.к. все строки $\| \lg n(\text{CCl}_4) / n \|$ одинаковы и равны

$$0.18 \quad 0 \quad -0.03 \quad -0.08.$$

По причине, указанной ниже, мы отдаем предпочтение шкале мольных долей, сохраняя при этом в большинстве формул обычные константы экстракции K , хотя при использовании K_x формулы в шкале мольных долей выглядят несколько проще.

Окончательно для матрицы пересольватации экстрагируемых комплексов в соответствии с (7) следует записать

$$\| \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{ЭК}) \| = q \| \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{L}) \| - 2.3RT (\| \lg K / K(\text{CCl}_4) \| - (q - 1) \| \lg n(\text{CCl}_4) / n \|) \quad (9)$$

Приведенная в [8] матрица (кДж/моль)

	6.11	0	0.06	-8.73
$\ \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{L}) \ = 7.02$	0	-0.23	-8.67	
	6.68	0	-1.43	-8.73
	7.08	0	-0.51	-11.87

и матрицы экстракции различных солей позволяют вычислить матрицы пересольватации экстрагируемых комплексов. В качестве примера приведем такую матрицу для $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2$ (кДж/моль):

10.82	0	-2.45	-7.18
13.41	0	-6.85	-9.79
-	0	-10.62	-13.75
11.46	0	-8.40	-10.44

Ранее [8] было показано, что энергии переноса многих экстрагируемых комплексов из одной среды в другую в хорошем приближении пропорциональны n_C – числу атомов углерода в углеводородных радикалах экстрагируемого комплекса. В настоящей работе выполнен более строгий инкрементный МНК-анализ массива данных, представленного взятыми из [8, 9] матрицами пересольватации следующих 10 экстрагируемых комплексов: $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{UO}_2\text{L}_q\text{Cl}_2$ и $\text{ThL}_q(\text{NO}_3)_4$ с $q = 2, 3$, $\text{CoL}_q(\text{NO}_3)_2$ с $q = 2, 3, 4$, CoL_2Cl_2 , HLNO_3 с названными выше экстрагентами. Исходный массив содержал $N = 90$ матричных элементов включая нули, предварительный анализ привел к ис-

ключению 10 из них, в основном для $S = \text{CHCl}_3$, когда значения K малы и наименее точны. Кроме того, было принято во внимание, что хлорид-ион во внутренней сфере комплексов с CoCl_2 образует слабую Н-связь с CHCl_3 [4, 5, 8], а большое количество длинных углеводородных радикалов в $\text{Co}(\text{ДОСО})_4(\text{NO}_3)_2$, вероятно, в какой-то мере препятствует их полноценному контакту с молекулами некоторых растворителей. Среди 80 оставшихся матричных элементов содержалось 24 условно нулевых элемента для CCl_4 (исходные экспериментальные данные для стандартного растворителя отягощены теми же ошибками, что и для других растворителей, поэтому все нули в матрицах пересольватации являются условными).

При инкрементном анализе матриц без учета строк для 2-НПО ($N = 67$) предполагалось, что энергии пересольватации экстрагируемых комплексов пропорциональны n_C . Разветвленность радикалов в случае ТАФО и различия в сольватации CH_2 -групп и концевых CH_3 -групп во внимание не принимались. Минимизируемый функционал имел вид $\Phi = \sum \{ \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{ЭК, эксп}) - [n_C a(S) + \Delta(\text{Me}, q, \text{L})] \}^2$, где сумма берется по всем элементам матриц, а каждой строке матриц соответствует своя поправка $\Delta(\text{Me}, q, \text{L})$ к условному нулю. Число оптимизируемых параметров (P) равно 22 (три инкремента $a(S)$ и 19 поправок к условным нулям), они отыскивались решением линейной системы нормальных уравнений методом Гаусса. Энергии Гиббса переноса одной CH_2 -группы из CCl_4 в $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, C_6H_6 , CHCl_3 составили 388, -215, -358 Дж/моль соответственно. Отметим, что энергии Гиббса переноса CH_2 -группы из воды в обусуждаемые растворители по данным о распределении спиртов, карбоновых кислот и др. [10, 11], близки к -3.5 кДж/моль, вследствие чего энергии переноса между ними приходилось считать просто близкими к нулю [11]. Повышенная точность определения этих величин из данных о константах экстракции обусловлена высокими значениями n_C в ЭК, что усиливает эффекты среды.

Простая аддитивная схема с параметрами $a(S)$ неприменима к системам с 2-НПО и другими подобными экстрагентами, а также не позволяет без значительного усложнения учесть разветвленность углеводородных радикалов. Поэтому была также рассмотрена возможность представления энергии переноса экстрагируемого комплекса в виде произведения q на вклад от одной молекулы экстрагента $A_L(S)$. В этом случае $\Phi' = \sum \{ \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{ЭК, эксп}) - [q A_L(S) + \Delta'(\text{Me}, q, \text{L})] \}^2$, $N = 80$, $P = 36$ (12 инкрементов $A_L(S)$ и 24 поправки к условным нулям). Система нормальных уравнений при таком представлении расщепляется на от-

дельные системы для каждого экстрагента, которые удобнее решать методом итерации.

По качеству описания исходных данных обе аддитивные схемы почти эквивалентны, но вторая все же немного предпочтительнее, т.к. характеризуется меньшей дисперсией $s = (\Phi/(N - P))^{1/2}$ по сравнению с первой (1.22 и 1.40 кДж/моль).

Вычисленная по первой схеме матрица $\|n_c(L)a(S)\|$ энергий переноса экстрагируемых комплексов в расчете на одну молекулу экстрагента и матрица инкрементов $\|A_L(S)\|$ почти совпадают (обе в кДж/моль):

	4.66	0	-2.58	-4.30
$\ n_c(L)a(S)\ =$	6.21	0	-3.44	-5.73;
	-	0	-	-
	5.82	0	-3.22	-5.37
	4.90	0	-1.46	-3.96
$\ A_L(S)\ =$	6.43	0	-3.80	-5.03
	7.84	0	-5.72	-6.75
	5.86	0	-3.18	-6.05

Это означает, что пересольватация молекулы экстрагируемого комплекса в сущности сводится к пересольватации расположенных на его периферии углеводородных цепей (и пиридинового ядра в случае 2-НПО), а изолированная от контактов с растворителем центральная часть комплекса вклада в энергию переноса не вносит. Жесткие неорганические анионы на периферии комплекса также не вносят заметного вклада в энергию переноса (за исключением уже упоминавшихся систем с участием хлорид-иона в Н-связи).

Энергию Гиббса сольватации молекулы в хорошем приближении можно представить в виде суммы вкладов, отвечающих ее структурным фрагментам [8, 12]. Тогда каждый из элементов матрицы пересольватации экстрагента состоит из $\Delta G_{tr}^{\circ}(XO)$ – вклада от пересольватации функциональной группы XO этого экстрагента и вклада от углеводородных цепей, совпадающего с $A_L(S)$. Следовательно,

$$\| \Delta G_{tr}^{\circ}(XO) \| = \| \Delta G_{tr}^{\circ}(L) \| - \| A_L(S) \| = \begin{pmatrix} 1.21 & 0 & 1.52 & -4.77 \\ 0.59 & 0 & 3.57 & -3.64 \\ -1.16 & 0 & 4.29 & -1.98 \\ 1.22 & 0 & 2.67 & -5.82 \end{pmatrix} \quad (10)$$

К этой же матрице можно придти и другим более наглядным и прямым способом. Поскольку в результате реакции экстракции в растворе исчезают только группы XO, а с прочими фрагмента-

ми молекулы экстрагента ничего не происходит, уравнение (9) можно сразу же переписать в виде

$$q \| \Delta G_{tr}^{\circ}(XO) \| = 2.3RT (\| \lg K/K(CCl_4) \| - (q-1) \| \lg n(CCl_4)/n \|) \quad (11)$$

или проще

$$q \| \Delta G_{tr}^{\circ}(XO) \| = 2.3RT (\| \lg K_x/K_x(CCl_4) \|). \quad (12)$$

Уравнения (10) и (12) в сущности эквивалентны, но для вычисления вкладов от XO по второму из них данные о сольватации экстрагента вообще не нужны: они могут быть непосредственно найдены, минуя стадию отыскания $A_L(S)$, при инкрементном МНК-анализе правой части (12) точно так же, как находились инкременты $A_L(S)$. Можно показать (и было реально показано), что при точном решении систем нормальных уравнений, легче достигаемом при использовании метода итерации, результаты инкрементного анализа (9) и (12) полностью совпадают.

В шкале молярных концентраций вместо (12) следовало бы записать

$$q \| \Delta G_{tr}^{\circ}(XO) \| = 2.3RT \| \lg K/K(CCl_4) \| \quad (13)$$

с несколько иной матрицей в левой части по сравнению с (12). Результаты инкрементного МНК-анализа, выполненного и в этой шкале, которая ранее [8] использовалась для приближенной (и, как теперь ясно, весьма грубой) оценки вкладов от XO-групп, свидетельствуют о небольшом, но систематическом увеличении дисперсий, характеризующих качество описания массивов данных для каждого экстрагента по сравнению со шкалой мольных долей.

Сделанное нами предположение о неизменности сольватации всех фрагментов молекулы экстрагента за исключением группы XO как в составе свободной молекулы, так и в экстрагируемом комплексе может показаться недостаточно обоснованным или даже неверным из-за неучета перориентации молекул растворителя, стерических факторов и т.п. Это действительно так, что, однако, лишь уточняет смысл величины $G_{tr}^{\circ}(XO)$, которая включает в себя все подобные эффекты. Использованию предложенной инкрементной схемы могла бы помешать лишь существенная зависимость сольватации доступной для взаимодействия с растворителем части молекулы экстрагента от состава и строения экстрагируемого комплекса. Такая зависимость, во всяком случае, для обсуждаемых комплексов отсутствует. Таким образом, все эффекты сольватации в обсуждаемых системах удастся свести к десольватации в ходе экстракции одной только функциональной группы XO.

Уравнения (12) и (13) являются прямым следствием правила аддитивности для энергий сольва-

тации молекул и, в свою очередь, ведут к многочисленным следствиям весьма общего характера [8]. Наиболее очевидным из этих следствий является пропорциональность друг другу матриц пересольватации различных солей с коэффициентом пропорциональности, равным отношению значений q , или, что то же самое, равенство друг другу всех матриц пересольватации после их деления на q , т.е. отнесения к одной связи акцепторный центр – экстрагент. При переходе к матрицам экстракции эта пропорциональность означает линейную зависимость между элементами их соответствующих строк. В ряде систем зависимости для строк, отвечающих разным экстрагентам, совпадают, тогда все элементы одной матрицы экстракции находятся в линейной зависимости от соответствующих элементов другой, наклон этой единой зависимости также равен отношению q .

При использовании (12) или (13) для установления описанных корреляций между элементами различных матриц пересольватации или экстракции точного знания $\| \Delta G_{tr}^{\circ}(XO) \|$ не требуется. Выполненное в результате инкрементного анализа определение этой матрицы позволяет с помощью

$$\| \lg K/K(CCl_4) \| = (q/2.3RT) \| \Delta G_{tr}^{\circ}(XO) \| + (q-1) \| \lg n(CCl_4)/n \| \quad (14)$$

предвычислить любую матрицу пересольватации и, в конечном счете, восстановить любую строку матрицы экстракции по одному ее элементу. В принципе это полностью (разумеется, лишь на эмпирическом уровне) решает проблему влияния растворителя на константу экстракции. Практически полезной является также возможность приведения измеренных в разных средах констант экстракции к одному растворителю. Так, для приведения всех данных к CCl_4 служит уравнение

$$\| \lg K(CCl_4) \| = \| \lg K \| - (q/2.3RT) \| \Delta G_{tr}^{\circ}(XO) \| - (q-1) \| \lg n(CCl_4)/n \| \quad (15)$$

С помощью (15) были рассчитаны значения $\lg K(CCl_4)$ для ряда систем, при изучении которых использовались другие растворители. Это позволило составить достаточно полную матрицу $\| \lg K_{ij} \|$ в среде CCl_4

1.68	2.13	-	-0.70	-0.92	-1.05	-6.55*	-6.77	-
1.96	2.26	0.75	-0.14*	-0.08*	-0.70	-5.89*	-5.31	-
2.82	3.36	2.94	1.52*	-0.47*	-0.22	-2.84	-3.72	-4.40*
7.14	10.99	-	5.15	6.59	0.62	-	-1.46	-2.43,

строки которой с индексом i , как и прежде, соответствуют ТБФ (верхняя строка), ДОСО, 2-НПО и ТАФО, а столбцы с индексом j – реакциям экстракции с образованием $UO_2L_2(NO_3)_2$ (левый стол-

бец), $ThL_3(NO_3)_4$, $UO_2L_3Cl_2$, $UO_2L_2Cl_2$, $ThL_2(NO_3)_4$, $HLNO_3$, $CoL_3(NO_3)_2$, CoL_2Cl_2 , $CoL_2(NO_3)_2$, расположенным в совпадающем для всех экстрагентов порядке убывания величины $(1/q_j) \lg K_{ij}$. Рассчитанные значения отмечены знаком звездочкой (*).

В соответствии с (1) и с учетом взаимной компенсации всех сольватационных факторов кроме $G_{sol}^{\circ}(XO, L_i)$ каждый элемент этой матрицы определяется соотношением

$$\lg K(i, j) = C(j) + (q_j/2.3RT) \{ G_{sol}^{\circ}(XO, L_i) - \Delta G^{\circ}(L_i, Me_j, vac) \}, \quad (16)$$

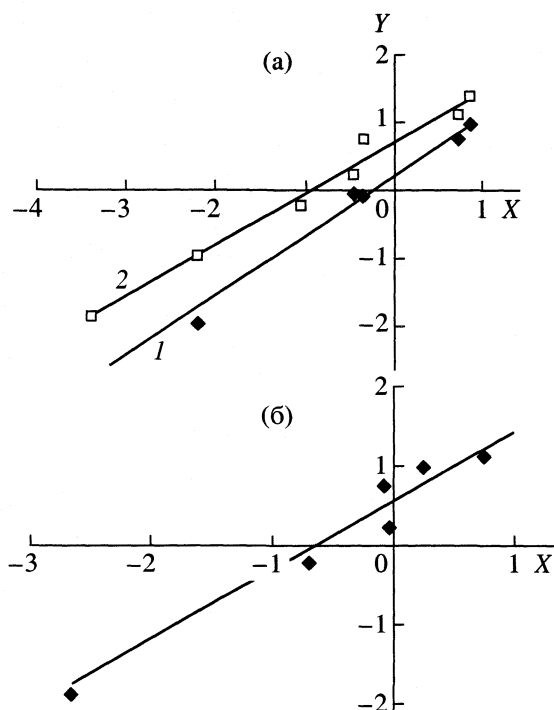
где C – постоянная, зависящая только от природы экстрагируемой соли и определяемая суммой энергий дегидратации ее ионов и их молизации в газе [8], $\Delta G^{\circ}(L_i, Me_j, vac)$ – среднее (в расчете на одну связь L_i-Me_j) изменение энергии Гиббса при присоединении L к продукту молизации в газовой фазе. Указание на постоянство среды в (16) для простоты опущено.

Рассмотрим корреляции между элементами столбцов обсуждаемой матрицы, т.е. между значениями $\lg K$ для двух солей при вариации экстрагентов. Выберем столбец с $j = 1$ для нитрата уранила (UN) в качестве стандартного. В соответствии с (16)

$$\begin{aligned} 1/q_j \lg K(i, j) &= 1/q_{UN} \lg K(i, UN) + (1/2.3RT) \times \\ &\times \{ \Delta G^{\circ}(L_i, UN, vac) - \Delta G^{\circ}(L_i, Me_j, vac) \} + \\ &+ C_j/q_j - C_{UN}/q_{UN}. \end{aligned} \quad (17)$$

Наблюдаемые зависимости $1/q_j \lg K(i, j)$ от $1/q_{UN} \lg K(i, UN)$ для j , отвечающих относительно хорошо экстрагируемым нитрату тория и хлориду уранила, приближенно линейны и характеризуются наклоном, близким к единице. Это означает, что разности в фигурных скобках в правой части (17) для разных экстрагентов приближенно совпадают. Для хуже экстрагируемых солей эти зависимости нелинейны ($CoCl_2$) или имеют другой наклон ($Co(NO_3)_2$, $q = 3$). На линейную зависимость для HNO_3 не укладывается точка для ТАФО. В целом сопоставление двух столбцов матрицы $\| \lg K_{ij} \|$ эквивалентно коротко рассмотренному выше сопоставлению двух матриц экстракции. Детально этот вопрос обсужден в [8, 9].

Корреляции между элементами строк матрицы $\| \lg K_{ij} \|$, т.е. между значениями $\lg K$ для двух экстрагентов при вариации солей охватывают все матрицы экстракции и ранее не рассматривались. Выберем для примера строку с ТБФ ($i = 1$) в качестве стандартной. Согласно (16)



Линейные корреляции констант экстракции: а) 1 – $X = (1/q_j) \lg K$ (ТБФ), $Y = (1/q_j) \lg K$ (ДОСО), $Y = 0.213 + 0.883X$, $R^2 = 0.9901$; 2 – $X = (1/q_j) \lg K$ (ТБФ), $Y = (1/q_j) \lg K$ (2-НПО), $Y = 0.711 + 0.762X$, $R^2 = 0.9814$; б) $X = (1/q_j) \lg K$ (ДОСО), $Y = (1/q_j) \lg K$ (2-НПО), $Y = 0.559 + 0.869X$, $R^2 = 0.9684$.

$$1/q_j \lg K(i,j) = 1/q_j \lg K(\text{ТБФ}, j) + (1/2.3RT) \times \\ \times \{ \Delta G^\circ(\text{ТБФ}, \text{Me}_j, \text{vac}) - \Delta G^\circ(\text{L}_i, \text{Me}_j, \text{vac}) + \\ + G_{\text{sol}}^\circ(\text{ХО}, \text{L}_i) - \Delta G_{\text{sol}}^\circ(\text{ХО}, \text{ТБФ}) \}.$$

Если первая разность в фигурных скобках в правой части (18) во всех столбцах одинакова (вторая разность всегда постоянна), это уравнение соответствует линейной корреляции с наклоном, равным единице. Фактически эти корреляции выполняются (рисунок), но с наклоном, несколько отличным от единицы, т.е. сама эта разность оказывается линейной функцией $1/q_j \lg K$ (ТБФ, j). Следует подчеркнуть, что (17) и (18) не позволяют пол-

ностью обосновать фактическую применимость соотношений ЛСЭ, несмотря на то, что в (17) сольватационные вклады отсутствуют, а в (18) они заведомо постоянны. Иначе говоря, неэмпирическое обоснование полученных линейных соотношений является задачей квантовой химии и статистической термодинамики. Отсутствие строго обоснования не препятствует использованию этих соотношений для целей прогнозирования констант экстракции и упорядочения больших массивов экспериментальных данных.

Развитые здесь представления почти без изменений могут быть перенесены на другие системы с координационной и катионообменной экстракцией, а также использованы при анализе обычно более сложных гомофазных равновесий.

Автор благодарит И.И.Образцову за помощь в расчетах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
2. Белоусов В.П., Панов В.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.
3. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
4. Mikhailov V.A., Torgov V.G., Gilbert E.N. et al. // Proc. ISEC-71. V. 2. P. 1112.
5. Torgov V.G., Mikhailov V.A., Drozdova M.K. et al. // Proc. ISEC-74. V. 1. P. 849.
6. Торгов В.Г., Дроздова М.К., Михайлов В.А. и др. // Изв. СО АН СССР. 1975. № 7. Сер. хим. наук. Вып. 3. С. 78.
7. Mikhailov V.A. // Proc. ISEC-77. V. 1. P. 52.
8. Михайлов В.А. // Химия экстракции. Новосибирск: Наука, 1984. С. 6.
9. Михайлов В.А., Образцова И.И. // Там же. С. 186.
10. Михайлов В.А., Ларичева В.С., Дорохова Т.Ф. // Математические методы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1982. С. 177.
11. Салов В.В., Петрухин О.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 11. С. 3039.
12. Hansch C., Leo A.J. Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. N.Y.: John Wiley and Sons. Wiley Interscience Publ., 1979. 339 p.

**ТЕОРИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ.
РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ**

УДК 541.8

**ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАТИОНОВ
С КРАУН-ЭФИРАМИ**

© 2003 г. Н. В. Бондарев, Е. Н. Кабакова, С. В. Ельцов, И. С. Зайцева

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

E-mail: n_bondarev@ukr.net

Проведен сравнительный количественный анализ эффектов водно-органических растворителей (вода–метанол, вода–пропанол-2, вода–ацетонитрил, вода–диоксан, вода–ацетон) в координации катионов натрия, калия и аммония с эфирами 18-краун-6 (18К6), дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) на основе термодинамического и эмпирического подходов. Установлено, что исследованные краун-эфиры образуют в растворах энтальпийно-стабилизированные комплексы и комплексы, устойчивость которых определяется как энтальпийными, так и энтропийными эффектами. Выявлено пять типов влияния термодинамических характеристик сольватации реагентов на устойчивость комплексов катионов аммония, натрия и калия с краун-эфирами. Показаны вклады структурно-чувствительных характеристик процесса комплексообразования – энтальпии и энтропии сольватации реагентов в изменение устойчивости коронатов калия в смеси вода–метанол. Рассчитаны изменения конформационной составляющей энергии Гиббса сольватации эфиров 18К6 и ДБ18К6. Рассмотрены термодинамические аспекты гипотетических экстракционных процессов извлечения катионов краун-эфирами. На основе внутримолекулярной концепции – принципа линейных соотношений свободных энергий установлено, что возрастание устойчивости коронатов аммония, натрия и калия в водно-органических растворителях обусловлено, в основном, уменьшением плотности энергии когезии растворителей.

При количественной интерпретации роли растворителя в процессах, протекающих в растворах, широкое распространение получили структурно-термодинамические [1, 2] и эмпирические подходы [3–6]. Наличие систематических данных по термодинамике комплексообразования катионов с электронодонорными лигандами различной природы в водно-органических растворителях позволяет на единой сольватационной основе разрабатывать обобщенную термодинамическую модель комплексообразования [7–11] и выявлять закономерности влияния свойств растворителей на энергетику равновесных процессов (диссоциации, ассоциации, комплексообразования, экстракции) в растворах, а также отслеживать структурные изменения растворителей и растворов.

Цель данной работы – сравнительный количественный анализ эффектов водно-органических растворителей (вода–метанол, вода–пропанол-2, вода–ацетонитрил, вода–диоксан, вода–ацетон) в координации катионов натрия, калия и аммония с эфирами 18-краун-6 (18К6), дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) на основе термодинамического и эмпирического подходов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Общее соотношение между энергетическими характеристиками равновесных процессов комплексообразования, диссоциации лиганда, ионной

ассоциации и сольватации реагентов в растворе имеет вид [7–11]

$$\prod K_i^s = \prod K_i^w \exp\left\{\sum \Delta_{\text{tr}} G_{i,R}/RT\right\}, \quad (1)$$

где $\prod K_i = K_{i,as}^1 K_{i,HmA} K_{i,ML}$; $K_{i,as}$ – константы ассоциации солей, $K_{i,HmA}$ – константы диссоциации лиганда; $K_{i,ML}$ – константы комплексообразования катионов с электронодонорными лигандами; $\Delta_{\text{tr}} G_{i,R}$ – энергия Гиббса переноса реагентов из воды (растворитель сравнения) в неводные (смешанные водно-органические) растворители (s).

Для частного случая диссоциации одноосновной карбоновой кислоты (электронодонорный лиганд) уравнение (1) преобразуется в уравнение Н.А. Измайлова [1]

$$K_{d,HA}^s = K_{d,HA}^w \exp\left\{(\Delta_{\text{tr}} G_{HA} - \Delta_{\text{tr}} G_{H^+} - \Delta_{\text{tr}} G_{A^-})/RT\right\}. \quad (2)$$

Краун-эфиры можно рассматривать как модельные соединения недиссоциированной формы карбоновых кислот. Поэтому для частного случая образования монолигандных комплексов катионов с краун-эфирами (коронатов)



общее уравнение (1) приводится к уравнению М. Абрахама и сотр. [12]

$$K_{ML}^s = K_{ML}^w \exp\{(\Delta_r G_M + \Delta_r G_L - \Delta_r G_{ML})/RT\}. \quad (3)$$

Термодинамика комплексообразования катионов с краун-эфирами. Первичные данные по температурной зависимости констант устойчивости комплексов и термодинамике комплексообразования катионов аммония, натрия и калия с эфирами 18К6, ДБ18К6 и ДЦГ18К6 приведены нами в [13–19]. Анализ термодинамических параметров комплексообразования (ΔG_{ML} , ΔH_{ML} , $T\Delta S_{ML}$) катионов с краун-эфирами в водно-органических растворителях вода–метанол, вода–2-пропанол, вода–ацетонитрил, вода–ацетон, вода–диоксан позволяет заключить, что исследованные краун-эфиры образуют в растворах главным образом два типа комплексов: энтальпийно-стабилизированные, для которых $\Delta H(ML^+) < 0$, $T\Delta S(ML^+) < 0$; $|\Delta H(ML^+)| \gg |T\Delta S(ML^+)|$ и комплексы, устойчивость которых определяется как энтальпийными, так и энтропийными эффектами $\Delta H(ML^+) < 0$, $T\Delta S(ML^+) > 0$.

Выявлены удовлетворительные линейные корреляции между энтальпийными и энтропийными эффектами комплексообразования катионов с краун-эфирами в смешанных растворителях, свидетельствующие о наличии энтальпийно-энтропийного компенсационного эффекта [20]

$$T\Delta S(ML^+) = \alpha\Delta H(ML^+) + (T\Delta S)_0, \quad (4)$$

$$\delta\Delta G(ML^+) = (1 - \alpha)\delta\Delta H(ML^+). \quad (5)$$

Коэффициент α в (4) и (5) является количественной мерой компенсации энтальпии процесса энтропийным вкладом, в то время как $(T\Delta S)_0$ отражает вклад стохастических эффектов в энергию Гиббса комплексообразования в отсутствие теплового эффекта процесса – $\Delta H(ML^+) = 0$. При 298 К устойчивость коронатов (L = 18-краун-6) аммония и калия в смешанных растворителях обусловлена только энтальпийными эффектами ($\alpha < 1$)

$$T\Delta S(NH_4L^+) = 0.9\Delta H(NH_4L^+) + 20.6$$

$$(n = 23, r = 0.92),$$

$$T\Delta S(KL^+) = 0.94\Delta H(KL^+) + 25.0 \quad (n = 19, r = 0.92).$$

В то же время устойчивость коронатов натрия обусловлена как энтальпийными, так и энтропийными эффектами ($\alpha > 1$)

$$T\Delta S(NaL^+) = 1.27\Delta H(NaL^+) + 23.3$$

$$(n = 23, r = 0.93),$$

где n – размер выборки, r – коэффициент корреляции.

Влияние сольватации на энергии Гиббса комплексообразования катионов с краун-эфирами. Влияние растворителя на устойчивость комплексов проявляется в различных вкладах энергии

сольватации реагентов – катиона (M^+), краун-эфира (L) и комплекса (ML^+) [7, 12, 21]

$$\begin{aligned} \Delta\Delta G(ML^+) &= \Delta G^s(ML^+) - \Delta G^w(ML^+) = \\ &= \Delta_r G(ML^+) - \Delta_r G(M^+) - \Delta_r G(L), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Delta\Delta G(ML^+)$ и $\Delta_r G$ – относительные изменения энергии Гиббса реакции комплексообразования и сольватации реагентов. В качестве среды сравнения нами выбрана вода.

Анализ зависимостей энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования $\Delta\Delta G(ML^+)$ и энергии Гиббса переноса реагентов $\Delta_r G$ из воды в водно-органические растворители от состава смешанного растворителя [13–19] позволил выделить пять типов влияния термодинамических характеристик сольватации реагентов на устойчивость комплексов катионов аммония, натрия и калия с краун-эфирами.

I. Увеличение содержания неводного компонента в смешанном растворителе сопровождается уменьшением стабильности сольватов всех реагентов: $\Delta_r G(M^+) > 0$; $\Delta_r G(L) > 0$; $\Delta_r G(ML^+) > 0$. Однако суммарное уменьшение сольватации катиона и лиганда перекрывает уменьшение сольватации комплекса $\{\Delta_r G(M^+) + \Delta_r G(L)\} > \Delta_r G(ML^+)$, что в результате и приводит к увеличению устойчивости коронатов $\Delta\Delta G(ML^+) < 0$.

II. Увеличение содержания неводного компонента в смешанном растворителе сопровождается увеличением энергии сольватации всех реагентов: $\Delta_r G(M^+) < 0$, $\Delta_r G(L) < 0$, $\Delta_r G(ML^+) < 0$, но $|\Delta_r G(ML^+)| > |\Delta_r G(M^+) + \Delta_r G(L)|$. В этом случае увеличение устойчивости коронатов обусловлено синергическим сольватационным эффектом.

Увеличение стабильности сольватов комплексных частиц ML^+ является общим условием образования комплексов типов III–V, в то время как стабильность сольватов катионов и краун-эфиров изменяется по-разному в зависимости от состава смешанных растворителей:

$$\text{III. } \Delta_r G(M^+) > 0, \quad \Delta_r G(L) > 0, \quad \Delta_r G(ML^+) < 0$$

$$\text{IV. } \Delta_r G(M^+) < 0, \quad \Delta_r G(L) > 0, \quad \Delta_r G(ML^+) < 0$$

$$\text{V. } \Delta_r G(M^+) > 0, \quad \Delta_r G(L) < 0, \quad \Delta_r G(ML^+) < 0.$$

Вклады энтальпии и энтропии сольватации реагентов в изменение устойчивости комплексов. Изменение устойчивости коронатов в водно-органических растворителях зависит от взаимодействия энтальпийного и энтропийного эффектов сольватации исходных веществ и продуктов реакции комплексообразования, т.е. от структурно-чувствительных термодинамических параметров процесса. Знание вкладов энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса сольватации реагентов в термодинамику комплексообразования позволяет выявить некоторые дополнитель-

ные факторы, управляющие комплексобразованием в различных реакционных средах.

На рисунке в качестве примера приведены термодинамические гистограммы для комплексов калия с 18-краун-6 в смесях вода-метанол, из анализа которых следует, что увеличение устойчивости короната калия обусловлено главным образом энтальпийным вкладом сольватации лиганда. Так, экзотермический характер переноса реакции комплексобразования катиона K^+ с 18-краун-6 из воды в смеси вода-метанол связан в основном с уменьшением сольватации краун-эфира водно-метанольным растворителем, чем водой, поскольку $\Delta_r H(18K6) > 0$. Это можно объяснить меньшей прочностью связей лиганд-растворитель в сольватах лиганда, чем в его гидратах.

В то же время дестабилизирующий эффект энтропийного фактора на устойчивость коронатов калия в водно-метанольных растворителях обусловлен увеличением энтропии сольватации лиганда ($T\Delta_r S(18K6) > 0$). При этом увеличение энтропии переноса лиганда перекрывает стабилизирующие энтропийные эффекты короната калия $T\Delta_r S(18K6K^+) > 0$ и катиона $T\Delta_r S(K^+) < 0$.

Изменения конформационной энергии Гиббса краун-эфиров. Образование комплексов между краун-эфиром и катионами сопровождается конформационной перестройкой лиганда [16], предшествующей инкапсулированию катиона электроннодонорной полостью краун-эфира. Изменения конформационной составляющей энергии Гиббса сольватации лиганда (18К6, ДБ18К6) при переносе его из воды в неводные растворители оценены в работе по данным об энергиях Гиббса переноса комплекса, краун-эфира и катиона [13–19]. Результаты статистической обработки параметров переноса реагентов по уравнению

$$\Delta G_r(ML^+) = \Delta \Delta G_{\text{конф}} + b[\Delta_r G(M^+) + \Delta_r G(L)] \quad (7)$$

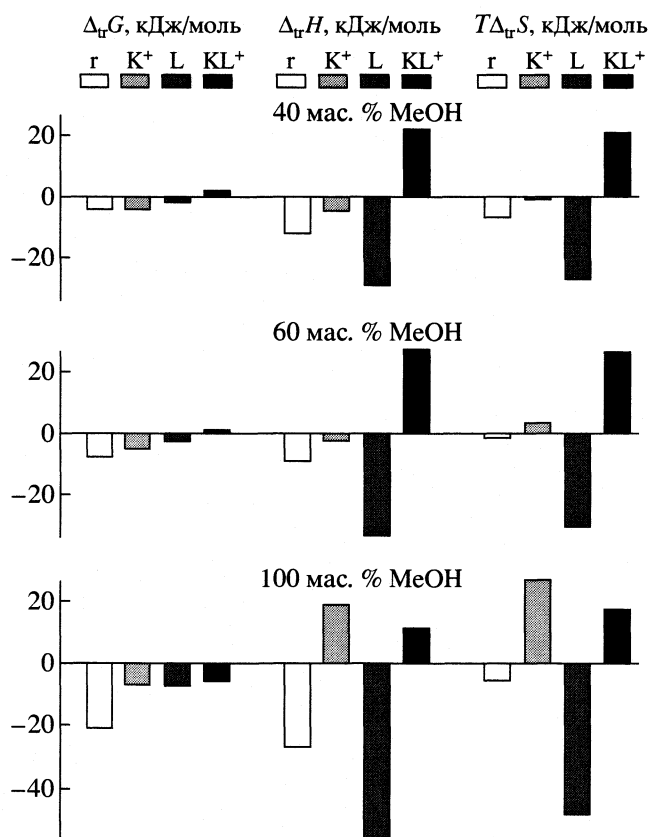
приведены в табл. 1.

В водно-органических растворителях, за исключением водно-метанольных, изменения конформации краун-эфиров в неводных растворителях по сравнению с водой благоприятствуют образованию устойчивых комплексов катионов Na^+ и K^+ с краун-эфирами ($\Delta \Delta G_{\text{конф}} < 0$).

Термодинамика гипотетических экстракционных процессов. Способность макроциклических соединений к комплексобразованию с катионами стимулирует исследования экстракции катионов из водных растворов в неводные (смешанные) растворители природными и синтетическими (краун-эфиры) лигандами.

Для стандартной энергии Гиббса переноса иона (i) из воды (w) в растворитель (s) можем записать

$$\Delta_r G_i(w \rightarrow s) = \mu_i^\circ(s) - \mu_i^\circ(w). \quad (8)$$

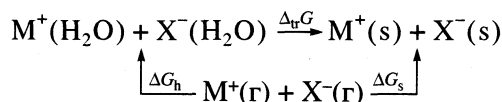


Энтальпийные ($\Delta_r H$) и энтропийные ($T\Delta_r S$) вклады сольватации реагентов в изменение устойчивости ($\Delta_r G_r = \Delta_r H_r - T\Delta_r S_r$) короната калия в смесях вода-метанол при 298 К.

Если вода и s представляют собой виртуально несмешивающиеся растворители [22], то для коэффициента переноса (коэффициента распределения) соли (или иона) D получаем

$$\lim_{c_i \rightarrow 0} D(M^+) = \exp[-\Delta_r G_i^\circ(w \rightarrow s)/RT]. \quad (9)$$

Для процесса межфазного переноса катионов и солей из воды в неводные (смешанные) растворители



можем записать [23]

$$D_1(MX) = \exp[-\Delta_r G(MX)/RT], \quad (10)$$

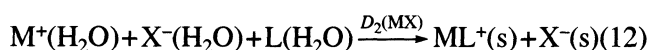
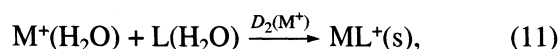
$$D_1(M^+) = \exp[-\Delta_r G(M^+)/RT],$$

где $D_1(MX)$, $D_1(M^+)$ – коэффициенты переноса солей и катионов из воды в водно-органические растворители.

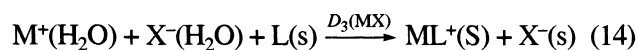
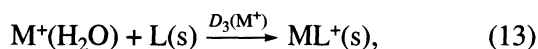
Гипотетические экстракционные равновесия [24] с участием краун-эфиров

Таблица 1. Изменения конформационной составляющей энергии Гиббса сольватации 18К6 и ДБ18К6 эфиров в водно-органических растворителях

Системы	$\Delta\Delta G_{\text{конф}}$, кДж/моль	b	r
Вода–диоксан–18К6– NH_4^+	-3.19	0.59	0.96
Вода–ацетон–18К6– NH_4^+	-1.64	1.47	0.99
Вода–метанол–18К6– NH_4^+	-1.92	-0.43	0.97
Вода–пропанол-2–18К6– NH_4^+	-7.18	0.35	0.96
Вода–диоксан–18К6– Na^+	-5.00	-0.52	0.97
Вода–ацетон–18К6– Na^+	-2.18	1.43	0.99
Вода–метанол–18К6– Na^+	2.55	-0.46	0.95
Вода–пропанол-2–18К6– Na^+	-1.55	0.51	0.98
Вода–диоксан–18К6– K^+	-0.16	1.51	0.99
Вода–метанол–18К6– K^+	5.19	-0.64	0.94
Вода–ацетонитрил–ДБ18К6– Na^+	-1.63	1.23	0.99
Вода–ацетонитрил–ДБ18К6– K^+	-1.74	1.23	0.99



и



характеризуются коэффициентами переноса катионов $D_2(\text{M}^+)$, $D_3(\text{M}^+)$ и солей $D_2(\text{MX})$, $D_3(\text{MX})$

$$D_2(\text{MX}) = D_1(\text{M}^+)D(\text{X}^-)D(\text{L})K_{\text{ML}^+}^{\text{s}}, \quad (15)$$

$$D_2(\text{M}^+) = D_1(\text{M}^+)D(\text{L})K_{\text{ML}^+}^{\text{s}} = D(\text{ML}^+)K_{\text{ML}^+}^{\text{s}}, \quad (16)$$

$$D_3(\text{MX}) = D_1(\text{M}^+)D(\text{X}^-)K_{\text{ML}^+}^{\text{s}} = D_1(\text{MX})K_{\text{ML}^+}^{\text{s}}, \quad (17)$$

$$D_3(\text{M}^+) = D_1(\text{M}^+)K_{\text{ML}^+}^{\text{s}} = \{D(\text{ML}^+)K_{\text{ML}^+}^{\text{w}}\}/D(\text{L}). \quad (18)$$

Коэффициенты переноса катионов и солей краун-эфирами и коэффициенты разделения $\beta_i = D_i(\text{K}^+)/D_i(\text{Na}^+)$ в работе оценены на основе изменений энергий Гиббса комплексообразования $\Delta\Delta G(\text{ML}^+)$ катионов с краун-эфирами (18К6 и ДБ18К6) и энергий Гиббса переноса реагентов – катионов металлов $\Delta_{\text{r}}G(\text{M}^+)$, коронатов $\Delta_{\text{r}}G(\text{ML}^+)$ и лигандов $\Delta_{\text{r}}G(\text{L})$ из воды в смешанные растворители.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, позволяет заключить, что:

1) термодинамически более предпочтителен перенос коронатов натрия и калия (ML^+) из воды в водно-органические растворители по сравнению с переносом свободных катионов (M^+). Внесение краун-эфира в смешанные растворители ведет к резкому возрастанию коэффициентов переноса катионов $D_1(\text{M}^+) < 1$, $D_2(\text{K}^+)$, $D_3(\text{K}^+) > D_2(\text{Na}^+)$, $D_3(\text{Na}^+)$,

2) лучшие экстракционные свойства по отношению к катионам проявляют безводные метанол и ацетонитрил (метанол: $D_3(\text{K}^+) = 3.2 \times 10^4$, ацетонитрил: $D_2(\text{K}^+) = 6.8 \times 10^6$),

3) ДБ18-краун-6 в водно-ацетонитрильных растворителях практически не оказывает влияние на коэффициенты разделения β_2 , β_3 катионов натрия и калия ($\beta_2, \beta_3 \approx \text{const}$),

4) смешанный растворитель вода – 80 мас. % метанола, содержащий 18-краун-6 эфир, термо-

Таблица 2. Коэффициенты переноса $D_i(\text{M}^+)$ катионов Na^+ и K^+ из воды в неводные (смешанные) растворители и коэффициенты разделения $\beta_i = D_i(\text{K}^+)/D_i(\text{Na}^+)$

[s], мас. %	$D_1(\text{Na}^+)$	$D_1(\text{K}^+)$	β_1	$D_2(\text{Na}^+)$	$D_2(\text{K}^+)$	$D_3(\text{Na}^+)$	$D_3(\text{K}^+)$	β_2, β_3
Вода–метанол–18К6– M^+								
20	0.4	0.4	1	3	55	5	86	18
40	0.1	0.1	1	3	44	7	120	15
60	0.07	0.07	1	3	56	14	305	19
80	0.05	0.03	0.60	4	148	47	1870	39
100	0.04	0.03	0.80	19	885	680	3.2×10^4	47
Вода–ацетонитрил–ДБ18-краун-6– M^+								
20	2	2	1	717	3500	110	525	5
40	2	3	1.5	2.7×10^4	1×10^5	300	1360	5
60	1	2	2	2.1×10^5	1×10^6	190	1180	5
80	0.6	1	2	1.1×10^6	7×10^6	360	2200	5
100	5×10^{-3}	5×10^{-2}	10	1.5×10^6	7×10^6	380	1665	4

динамически наиболее предпочтителен для разделения катионов K^+ и Na^+ . Коэффициент разделения увеличивается в 65 раз по сравнению со смесью без краун-эфира ($\beta_2/\beta_1 = \beta_3/\beta_1 = 65$).

В качестве резюме следует отметить, что термодинамический подход к исследованию влияния растворителя на энергетические характеристики равновесных процессов позволяет провести количественную оценку вкладов термодинамических характеристик сольватации реагентов (параметров переноса) в изменение устойчивости коронатов. Однако этот подход не раскрывает механизма действия эффектов среды, а также природу взаимодействий реагент – растворитель при протекании равновесных химических реакций. Эти проблемы термодинамики растворов в определенной мере решаются на основе различных эмпирических подходов. Наиболее популярными среди них являются электростатические модели сольватации и концепция линейных соотношений свободных энергий (ЛССЭ).

ЭМПИРИЧЕСКИЙ ПОДХОД

В основе эмпирического подхода [3–6] к исследованию механизма и химизма процессов в растворах лежит вне-термодинамическая концепция физической химии – ЛССЭ, получившая наибольшее распространение в приложении к энергии Гиббса. Принцип ЛССЭ служит основой для нахождения связи между термодинамическими и кинетическими характеристиками процессов, строением химических соединений, физическими и химическими свойствами среды [25]. В частности, для энергии Гиббса комплексообразования формально справедливым является соотношение

$$\Delta G_{LM}^S = \Delta G_{ML}^V + \Delta G(\varepsilon^{-1}, DN, AN, E_T^N, \alpha, \beta, \pi^*, \delta^2, \dots), \quad (19)$$

отражающее, во-первых, свойство аддитивности энергии Гиббса, а во-вторых, ее линейную зависимость от физических и химических свойств растворителя. Здесь ΔG_{LM}^S и ΔG_{ML}^V – энергии Гиббса комплексообразования в растворе и вакууме (инертном растворителе) соответственно, ε – диэлектрическая проницаемость среды; DN и AN донорные и акцепторные числа растворителей, E_T^N – параметр Димрота–Райхардта, α , β , π^* – сольватохромные параметры Камлета–Тафта; δ^2 – плотность энергии когезии.

Электростатический подход к исследованию процессов комплексообразования. В электростатических моделях предполагается, что изменение энергии Гиббса процессов (реакций) в растворах зависит только от диэлектрических свойств среды. Согласно общей теории сольватации [1, 26],

константы устойчивости комплексов в двух смешанных растворителях s_1 и s_2 связаны соотношением

$$\begin{aligned} pK_{ML}(s_1) - pK_{ML}(s_2) = & (e^2 N_A / 4.6 RT) \times \\ & \times \{ [1/r(ML^+) - 1/r(M^+)] (1/\varepsilon_{s_1} - 1/\varepsilon_{s_2}) \} + \\ & + \{ \Delta_s G^{s_2}(L) - \Delta_s G^{s_1}(L) \} / 2.303 RT. \end{aligned} \quad (20)$$

Откуда следует, что линейная зависимость энергии Гиббса комплексообразования от $1/\varepsilon$ будет наблюдаться только при условии постоянства ионных радиусов в различных растворителях $r(ML^+)_{s_1} = r(ML^+)_{s_2}$; $r(M^+)_{s_1} = r(M^+)_{s_2}$ и энергии Гиббса сольватации лиганда $\{ \Delta_s G^{s_2}(L) - \Delta_s G^{s_1}(L) \} = \text{const}$.

Выявленные нами [18, 19] отклонения от линейности зависимости энергии Гиббса комплексообразования и энергии Гиббса переноса катионов из воды в смешанные растворители от $1/\varepsilon$ позволяют заключить, что исследованные системы характеризуются не только электростатическими, но также и специфическими взаимодействиями.

Корреляции между энергиями Гиббса комплексообразования и свойствами растворителей (параметрами полярности и растворимости). В химических моделях предполагается, что основной вклад в изменение энергии Гиббса процессов в растворах вносят специфические (донорно-акцепторные, водородная связь) и когезионные свойства растворителей [2, 22].

В общем случае анализ корреляций между измеряемыми свойствами (константа равновесия, растворимость, скорость реакции) и параметрами полярности растворителя проводится на основе многопараметрических уравнений типа [3–5, 25]

$$\Delta G = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k. \quad (21)$$

Здесь x_i – различные свойства растворителей, b_i – коэффициенты множественной линейной регрессии. В идеале, величины x_i должны быть ортогональными друг другу, так как они характеризуют различные свойства растворителей. Наличие корреляций между параметрами полярности растворителей ($r > 0.8$) ведет к потере однозначности математической модели [25], описывающей влияние химических и физических свойств растворителей на термодинамику процессов в растворе. Поэтому вначале была проанализирована ортогональность параметров растворителей. Свойства растворителей были взяты из [4, 27] – β , α , π^* ; [2, 4] – DN^N , E_T^N ; [28] – ε , [4, 29] – δ^2 .

Ранее нами [18] был проведен корреляционный анализ влияния электронодонорных и электроноакцепторных свойств смешанных водно-органических растворителей на термодинамику образования коронатов (18К6) аммония, натрия и калия. Так, например, в смесях вода–ацетонитрил выяв-

Таблица 3. Коэффициенты уравнения регрессии $\Delta G_{\text{ML}^+} = A_0 + BE_T^N + C\beta + D\delta_N^2$

Комплекс	$-A_0$	B	C	D	n	σ^2	r
18C6NH ₄ ⁺	32.0	3.0	-7.0	16.0	20	1.0	0.975
18C6Na ⁺	39.0	-4.0	0.2	28.0	24	1.6	0.976
18C6K ⁺	45.0	1.0	-4.0	24.0	22	1.2	0.977

лены: а) удовлетворительные ($0.95 < r < 0.98$) однопараметрические линейные корреляции только для констант устойчивости коронатов калия и натрия: $\lg K(\text{LK}^+) = 10.04 - 6.40E_T^N$ ($r = 0.983$), $\lg K(\text{LNa}^+) = 9.41 - 7.25E_T^N$ ($r = 0.972$), т.е. возрастание устойчивости комплексов калия и натрия с ростом концентрации ацетонитрила обусловлено уменьшением электроноакцепторной способности водно-ацетонитрильных растворителей, что в первую очередь проявляется в снижении устойчивости сольватов эфира 18К6; б) удовлетворительная двухпараметрическая корреляция для константы устойчивости короната аммония $\lg K(\text{LNH}_4^+) = 5.6 - 3.7E_T^N + 3.1\beta$ ($r = 0.968$), свидетельствующая о том, что устойчивость комплексов катиона аммония обусловлена конкурирующим влиянием электроноакцепторных и электронодонорных свойств смешанного растворителя.

Ограниченность одно- и двухпараметрических корреляций в выяснении природы эффектов среды в процессах комплексообразования и сольватации обусловили проведение анализа на основе трехпараметрического корреляционного уравнения. В качестве третьего параметра использовалась плотность энергии когезии (δ^2), удовлетворяющая условию ортогональности свойств растворителей. В табл. 3 представлены результаты анализа корреляции между энергией Гиббса комплексообразования катионов аммония, натрия и калия с эфиром 18К6 и эмпирическими параметрами полярности и растворимости растворителей вода–метанол, вода–2-пропанол, вода–ацетонитрил, вода–ацетон и вода–диоксан.

Проведенный в работе регрессионный анализ значимости коэффициентов уравнения регрессии на основе нулевой гипотезы [30] позволяет заключить, что возрастание устойчивости коронатов в смешанных растворителях по сравнению с водой зависит в основном от уменьшения плотности энергии когезии водно-органических растворителей. Поэтому для практических целей представляют интерес однопараметрические уравнения, позволяющие проводить оценку констант устойчивости коронатов аммония, натрия и калия в растворителях по величине плотности энергии когезии

$$\Delta G(18\text{K6NH}_4^+) = (-36.2 \pm 2.2) + (18.9 \pm 2.8)\delta_N^2,$$

$$r = 0.957, \quad \sigma^2 = 1.4,$$

$$\Delta G(18\text{K6Na}^+) = (-40.3 \pm 2.1) + (26.3 \pm 2.7)\delta_N^2,$$

$$r = 0.974, \quad \sigma^2 = 1.6,$$

$$\Delta G(18\text{K6K}^+) = (-46.9 \pm 2.2) + (24.7 \pm 2.7)\delta_N^2,$$

$$r = 0.974, \quad \sigma^2 = 1.2.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во ХГУ, 1959. 958 с.
2. Комплексообразование в неводных растворах / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. 256 с.
3. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
4. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
5. Marcus Y. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 22. P. 8886.
6. Abraham M.H., Chadha H.S., Dixon J.P. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1997. P. 19.
7. Бондарев Н.В. // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 11. С. 14.
8. Бондарев Н.В. // Там же. 1998. Т. 64. № 8. С. 85.
9. Бондарев Н.В. // XIX Всерос. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Тез. докл. Иваново, 1999. С. 285.
10. Бондарев Н.В. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 2. С. 229.
11. Бондарев Н.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 74.
12. Abraham M.H., Danil de Namor A.F., Lee W.H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. P. 893.
13. Бондарев Н.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1019.
14. Зайцева И.С., Кабакова Е.Н., Бондарев Н.В. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 1. С. 174.
15. Зайцева И.С., Григорьева Н.Ю., Ельцов С.В., Бондарев Н.В. // Там же. 2001. Т. 71. № 4. С. 544.
16. Зайцева И.С., Белаиш Н.Н., Бондарев Н.В. // Там же. 2002. Т. 72. № 8. С. 1253.
17. Зайцева И.С., Кабакова Е.Н., Бондарев Н.В. // Укр. хим. журн. 2001. Т. 67. № 5. С. 18.
18. Зайцева И.С., Кабакова Е.Н., Бондарев Н.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2142.

19. Зайцева И.С., Руденко А.П., Кабакова Е.Н., Бондарев Н.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 416.
20. Inoue Y., Nakushi T. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985. V. 2. № 7. P. 935.
21. Abraham M.H., Danil de Namor A.F., Ling H.C., Schulz R.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 869.
22. Marcus Y. Ion solvation. N. Y.: Wiley-Interscience, 1985. 306 p.
23. Ельцов С.В., Цурко Е.Н., Бондарев Н.В. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 10. С. 1620.
24. Abraham M.H., Danil de Namor A.F., Ling H.C., Schulz R.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 869.
25. Лесникович А.И., Левчик С.В. Корреляции в современной химии. Минск: Изд. Университетское, 1989. 118 с.
26. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
27. Barthel J.M.G., Krenke H., Kunz W. Physical chemistry of electrolyte solutions. Darmstadt–Steinkopff. N.Y.: Springer, 1998. 401 p.
28. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворов. Водосодержащие системы. Иваново: РАН ИХР, 1988. 413 с.
29. Tanaka N., Ohtaki H., Tamamushi R. Ions and Molecules in Solution. A Collection of Invited Papers of VI International Symposium on Solute-Solute-Solvent Interactions. Minoo. Japan, 1982. 470 p.
30. Дубров А.М., Мхитарян В.С., Трошин Л.И. Многомерные статистические методы. М.: Финансы и статистика, 2000. 352 с.

ТЕОРИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ.
РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ

УДК 541.8:541.13

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ
И СОЛЬВАТАЦИИ α -АЛАНИНА
В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ПРОПАН-2-ОЛ-ВОДА

© 2003 г. Е. Н. Цурко, Н. В. Бондарев, Т. М. Шихова, Е. Н. Попенко

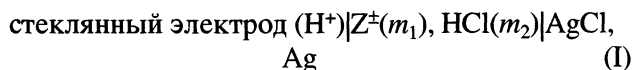
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина
E-mail: jelena.n.tsurko@univer.kharkov.ua

Для анализа влияния эффектов среды на процессы в растворах определены термодинамические константы диссоциации α -аланина по карбоксильной и аминогруппе в смесях пропан-2-ол-вода при 278–328 К из ЭДС гальванических цепей без жидкостного соединения. Рассчитаны стандартные термодинамические функции диссоциации α -аланина по карбоксильной и аминогруппе. Проанализированы вклады короткодействующего и далекодействующего взаимодействия в энергию Гиббса диссоциации по карбоксильной ($\Delta_d G_1^\circ$), и по аминогруппе ($\Delta_d G_2^\circ$). Определена стандартная энергия Гиббса переноса катионной (H_2Z^+) и анионной (Z^-) форм α -аланина из водной среды в смешанный растворитель этанол-вода и пропан-2-ол-вода при 298 К. Показано, что $\Delta_d G_i^\circ(Z^-)$, как и энергия Гиббса переноса неорганических анионов, демонстрирует изменение основности растворителей в области низких диэлектрических проницаемостей в ряду: $MeOH-H_2O \approx PrOH-2-H_2O < EtOH-H_2O$.

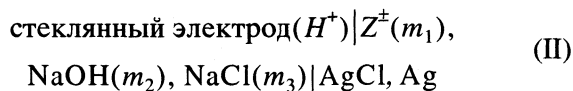
Термодинамические функции диссоциации и сольватации аминокислот необходимы для понимания особенностей межчастичного взаимодействия в растворах, а также в области биофизики, биологии и физической химии протеинов для описания природных биохимических сред. В наших предыдущих работах исследована термодинамика диссоциации, сольватации и комплексообразования некоторых аминокислот в смесях алифатических спиртов с водой [1–4]. В литературе результаты по термодинамике α -аланина в растворах представлены недостаточно широко. Большинство работ посвящено исследованию структурных и объемных свойств: молярного объема, адиабатической сжимаемости, вязкости этих растворов [5–7], а также их калориметрическим исследованиям [8, 9]. Исследования констант диссоциации, позволяющие рассчитать энергию Гиббса диссоциации, представлены в литературе только при 25°C и при фиксированной ионной силе [10, 11]. В данной работе потенциометрическим методом определены константы диссоциации α -аланина по карбоксильной и аминогруппе в смесях пропан-2-ол-вода с содержанием спирта 0, 20, 40, 60, 80 мас. % при температурах от 278.15 до 328.15 К (с шагом 10 К) с целью анализа влияния среды на термодинамические функции сольватации и диссоциации α -аланина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе проведены измерения ЭДС гальванических элементов без жидкостного соединения:



для определения констант диссоциации аминокислоты (Z^\pm) по карбоксильной группе (K_1) и цепи

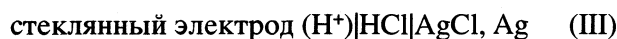


для определения констант диссоциации аминокислоты по аминогруппе (K_2).

Для приготовления водно-спиртовых смесей использовали дважды перегнанный пропан-2-ол (исходный реактив “ос.ч”), подготовленный к работе в соответствии с рекомендациями [12]. Смешанные растворители готовили весовым методом на основе бидистиллированной воды. Использовали хлорид натрия “ос.ч”, осушенный под вакуумом при 120°C. В работе использовали реактив L- α -аланина (ВФС-455492. С. 010894, Триполье), предварительно осушенный на воздухе при 100–101°C. Растворы соляной кислоты готовили из фиксана 0.1 HCl “х.ч”. Концентрацию приготовленных растворов кислот устанавливали тит-

рованием раствором NaOH точно известной концентрации. Щелочные растворы были защищены от доступа CO₂ системой защиты, содержащей натронную известь и аскарит.

Измерения ЭДС цепей проводили на потенциометре Р-37-1 класса точности 0.01 с рН-метром-милливольтметром рН-121. Измерения проводили параллельно с двумя стеклянными электродами. Для каждого раствора проводили два-три заполнения ячейки. Воспроизводимость значений ЭДС составляла 0.1–0.5 мВ. Конструкция ячейки препятствовала испарению растворителя. Предварительно в каждом растворителе при каждой температуре проводили определение стандартной ЭДС (E₀) цепи



по растворам HCl (пять–восемь концентраций) в интервале от 0.0005 до 0.05 моль/кг. Для определения величины E₀ значения вспомогательной функции

$$E'' = E + 2k \lg m_{\text{HCl}} - 2k \frac{A m_{\text{HCl}}^{1/2}}{1 + B a m_{\text{HCl}}^{1/2}} = E_0 + b m_{\text{HCl}}, \quad (1)$$

где

$$A, \text{ кг}^{1/2} \text{ К}^{3/2} \text{ моль}^{-1/2} = \frac{e_0^3 (2 \times 10^3 N_{\text{A}} \rho)^{0.5}}{8 \pi (\epsilon \epsilon_0 k T)^{1.5}},$$

$$B, \text{ кг}^{1/2} \text{ м}^{-1} \text{ К}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2} = \frac{e_0 (2 \times 10^3 N_{\text{A}} \rho)^{0.5}}{(\epsilon \epsilon_0 k T)^{0.5}},$$

a = 0.45 нм, b – эмпирический коэффициент, k = 2.303RT/F, экстраполировали на нулевую ионную силу.

Термодинамические константы диссоциации получены экстраполяцией на нулевую ионную силу вспомогательных функций

$$pK'_1 = -\frac{E_0 - E}{k} - \lg \frac{(m_1 - m_2 + m_{\text{H}^+})}{(m_2 - m_{\text{H}^+}) m_2}, \quad (2)$$

где

$$m_{\text{H}^+} = \exp \left[2.3026 \left(\frac{E_0 - E}{k} - \lg m_2 + \frac{2A m_2^{1/2}}{1 + B a m_2^{1/2}} \right) \right] \quad (3)$$

для определения константы диссоциации аминокислоты по карбоксильной группе из ЭДС цепи (I) и

$$pK'_2 = -\frac{E_0 - E}{k} + \lg \frac{(m_1 - m_2 + m_{\text{OH}^-})}{(m_2 - m_{\text{OH}^-})} m_3, \quad (4)$$

где

$$m_{\text{OH}^-} = K^w / m_{\text{H}^+} \gamma_{\pm}^2, \quad (5)$$

$$m_{\text{H}^+} = \quad (6)$$

$$= \exp \left[2.3026 \left(\frac{E_0 - E}{k} - \lg m_3 + \frac{2A(m_2 + m_3)^{1/2}}{1 + B a(m_2 + m_3)^{1/2}} \right) \right]$$

для определения константы диссоциации аминокислоты по аминокгруппе из ЭДС цепи (II).

В расчетах использованы литературные данные по физико-химическим свойствам водно-спиртовых смесей [13–17]. Аппроксимация величин ионного произведения смесей вода–пропан-2-ол (pK_s) проведена в нашей предыдущей работе [3]. Термодинамические константы диссоциации α-аланина в среде вода–пропан-2-ол представлены в табл. 1.

Диссоциация α-аланина по карбоксильной группе уменьшается с возрастанием содержания пропан-2-ола в воде (pK₂ увеличивается). Зависимость константы диссоциации pK₂ от состава смешанного растворителя проходит через минимум. По сравнению с водно-метанольными и водно-этанольными смесями [1, 18], где величины констант диссоциации α-аланина по карбоксильной группе практически одинаковы, в растворителе вода–пропан-2-ол эти величины значительно ниже. Константы диссоциации глицина и α-аланина в смесях вода–пропан-2-ол близки.

Стандартные термодинамические функции диссоциации α-аланина рассчитаны из температурной зависимости констант диссоциации, которая была аппроксимирована уравнением Харнеда–Робинсона

$$pK = A_1/T + A_2 + A_3 T. \quad (7)$$

Изменения стандартной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии диссоциации аминокислоты по карбоксильной и аминокгруппе найдены по формулам

$$\Delta_d G^\circ = 2.303 R (A_1 + A_2 T + A_3 T^2), \quad (8)$$

$$\Delta_d S^\circ = -2.303 R (A_2 + 2A_3 T), \quad (9)$$

$$\Delta_d H^\circ = 2.303 R (A_1 - A_3 T^2). \quad (10)$$

Стандартные термодинамические функции диссоциации представлены в табл. 2, 3. Энергия Гиббса диссоциации увеличивается при увеличении температуры, при этом энтальпии уменьшаются, а энтропии диссоциации становятся более отрицательными (рис. 1, 2). Зависимости энтальпии и энтропии диссоциации от состава смешанного растворителя демонстрируют максимум при 7 мол. % пропан-2-ола в воде. Высота максимума в смесях вода–пропан-2-ол выше, чем в смесях вода–метанол [1], что свидетельствует о различном характере изменений энтальпии и энтропии соль-

Таблица 1. Термодинамические константы диссоциации α -аланина по карбоксильной (pK_1) и по аминогруппе (pK_2) в системе пропан-2-ол-вода при содержании пропан-2-ола от 0 до 80 мас. %

T, K	0	20	40	60	80
	pK_1				
278.15	2.394	2.606 ± 0.015	2.838 ± 0.009	3.032 ± 0.009	4.035 ± 0.019
288.15	2.362	2.557 ± 0.010	2.812 ± 0.002	2.997 ± 0.011	4.048 ± 0.012
298.15	2.339	2.519 ± 0.005	2.784 ± 0.005	2.989 ± 0.005	4.120 ± 0.016
308.15	2.326	2.500 ± 0.005	2.767 ± 0.002	2.984 ± 0.004	4.202 ± 0.006
318.15	2.322	2.488 ± 0.001	2.763 ± 0.001	2.983 ± 0.001	4.320 ± 0.011
328.15	2.325	2.477 ± 0.001	2.769 ± 0.003	2.990 ± 0.002	4.438 ± 0.008
	pK_2				
278.15	10.446	10.478 ± 0.003	10.336 ± 0.014	10.435 ± 0.030	10.121 ± 0.054
288.15	10.146	10.104 ± 0.009	10.091 ± 0.016	10.160 ± 0.001	9.876 ± 0.045
298.15	9.870	9.790 ± 0.005	9.796 ± 0.002	9.921 ± 0.001	9.662 ± 0.037
308.15	9.614	9.519 ± 0.006	9.543 ± 0.008	9.709 ± 0.006	9.472 ± 0.022
318.15	9.377	9.306 ± 0.019	9.322 ± 0.001	9.511 ± 0.014	9.327 ± 0.028
328.15	9.158	9.042 ± 0.004	9.166 ± 0.020	9.333 ± 0.020	9.197 ± 0.025

Таблица 2. Термодинамические функции диссоциации α -аланина по карбоксильной группе в смесях пропан-2-ол-вода при содержании пропан-2-ола от 0 до 80 мас. %

T, K	0	20	40	60	80
	$\Delta_d G_1^\circ$, кДж/моль				
278.15	12.74	13.87	15.12	16.12	21.44
288.15	13.02	14.10	15.48	16.56	22.40
298.15	13.35	14.39	15.88	17.05	23.52
308.15	13.72	14.73	16.33	17.58	24.82
318.15	14.13	15.13	16.83	18.16	26.28
328.15	14.60	15.57	17.38	18.79	27.92
	$\Delta_d H_1^\circ$, кДж/моль				
278.15	5.6	7.9	5.8	4.5	-2.8
288.15	4.3	6.5	4.5	3.2	-7.6
298.15	2.9	5.0	3.1	1.9	-12.6
308.15	1.6	3.4	1.9	0.5	-17.7
318.15	1.5	1.8	0.2	-1.0	-22.9
328.15	-1.3	0.14	-1.3	-2.5	-28.5
	$-\Delta_d S_1^\circ$, Дж/(моль K)				
278.15	25	21	33	42	87
288.15	30	26	38	46	104
298.15	34	32	43	51	121
308.15	39	36	47	56	138
318.15	43	41	52	60	155
328.15	49	47	57	65	172

Таблица 3. Термодинамические функции диссоциации α -аланина по аминогруппе в смесях пропан-2-ол-вода при содержании пропан-2-ола от 0 до 80 мас. %

T, K	0	20	40	60	80
	$\Delta_d G_2^\circ$, кДж/моль				
278.15	55.60	55.73	55.12	55.53	53.88
288.15	55.96	55.78	55.47	56.05	54.45
298.15	56.32	55.91	55.88	56.62	55.12
308.15	56.70	56.15	56.35	57.23	55.89
318.15	57.10	56.47	56.88	57.90	56.77
328.15	57.51	56.89	57.46	58.62	57.76
	$\Delta_d H_2^\circ$, кДж/моль				
278.15	46.2	55.7	46.1	41.8	39.6
288.15	45.7	53.0	44.4	40.4	36.7
298.15	45.2	50.4	42.7	38.9	33.6
308.15	44.6	47.6	41.0	37.4	30.4
318.15	44.1	44.7	39.2	35.8	27.1
328.15	43.6	41.7	37.3	34.2	23.7
	$-\Delta_d S_2^\circ$, Дж/(моль K)				
278.15	33	0.2	32	49	51
288.15	35	9	38	54	62
298.15	37	19	44	59	72
308.15	39	27	49	64	83
318.15	40	37	55	69	93
328.15	42	46	61	74	104

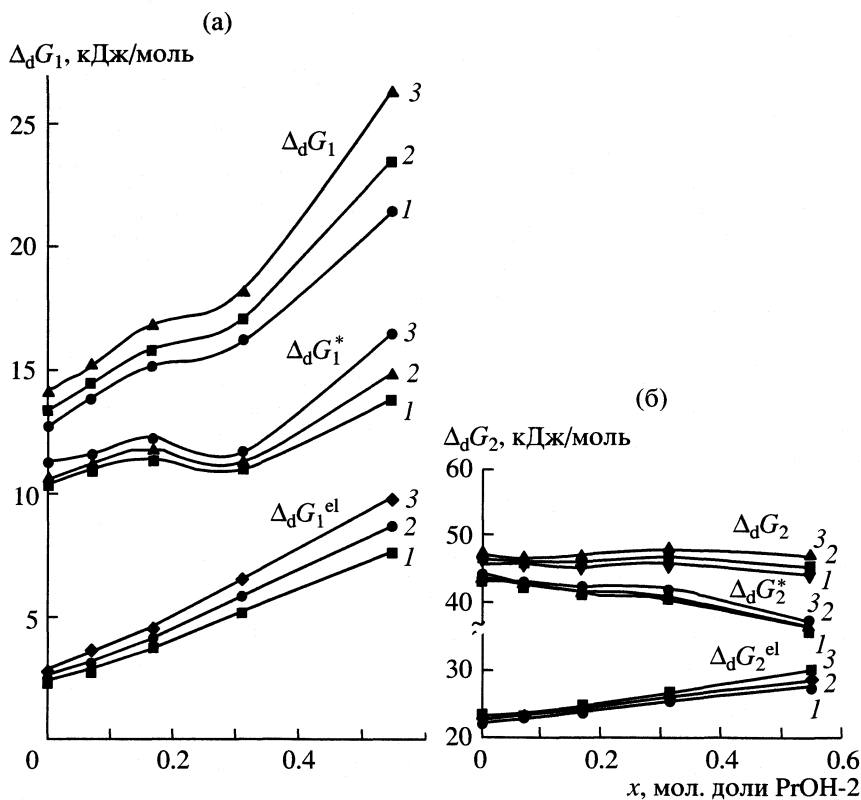


Рис. 1. Энергия Гиббса диссоциации α-аланина по карбоксильной группе (а) и аминогруппе (б) в системе пропан-2-ол–вода (Δ_dG₁, Δ_dG₂) и энергетические вклады в нее (Δ_dG₁^{*}, Δ_dG₁^{el} и Δ_dG₂^{*}, Δ_dG₂^{el}) при 278.15 (1), 298.15 (2), 318.15 К (3).

ватации ионной и недиссоциированной форм аминокислоты при замене растворителя.

Разделение энергии Гиббса диссоциации по карбоксильной (Δ_dG₁^o) и по аминогруппе (Δ_dG₂^o) α-аланина в системе пропан-2-ол на вклады короткодействующего (Δ_dG^{*}) и далекодействующего (Δ_dG^{el}) взаимодействия при различных температурах (рис. 1) проведено с учетом границ области ионной ассоциации аминокислоты [19]

$$K_A = 4\pi N_A \times 10^3 \int_{a'}^R r^2 \exp\left(\frac{2q}{r} - \frac{W_{+-}^*}{kT}\right) dr, \quad (11)$$

$$\Delta_d G^* = -\Delta_a G^* = -N_A W_{+-}^*, \quad (12)$$

$$\Delta_d G^{el} = \Delta_d G^o - \Delta_d G^*. \quad (13)$$

Расчеты проведены при $R = a' + s(\text{H}_2\text{O})$; $a' = a(\text{Z}^-) + a(\text{H}_{\text{hydr}}^+)$ при допущении, что протон существует в растворе в виде иона гидроксония, аминокислота гидратирована одной молекулой воды. Для α-аланина в расчетах использованы величины $a(\text{Z}^-) \approx a(\text{HZ}^+) = 0.2695$ нм [20]; $a(\text{H}_{\text{hydr}}^+) = 0.276$ нм [21]; $s(\text{H}_2\text{O}) = 0.28$ нм [22]. Вклады ко-

роткодействующей (Δ_dG^{*}) и электростатической (Δ_dG^{el}) составляющей энергии Гиббса диссоциации при различных температурах получены также для энергии Гиббса диссоциации аминокислот в системах: глицин–метанол–вода, α-аланин–метанол–вода, β-аланин–метанол–вода, валин–метанол–во-

Таблица 4. Стандартная энергия Гиббса переноса ионов HZ[±], Z⁻, H₂Z⁺ α-аланина, Δ_iG^o, кДж/моль, T = 298.15 К

Мас. % спирта	Δ _i G ^o (HZ [±])	Δ _i G ^o (Z ⁻)	Δ _i G ^o (H ₂ Z ⁺)
α-аланин–этанол–вода			
20	1.35	2.46	-2.31
40	5.07	7.33	-1.79
60	11.62	14.79	1.90
α-аланин–пропан-2-ол–вода			
20	1.73	2.74	-0.74
40	5.44	7.69	-0.20
60	8.49	12.34	1.24
80	13.49	16.05	-0.44

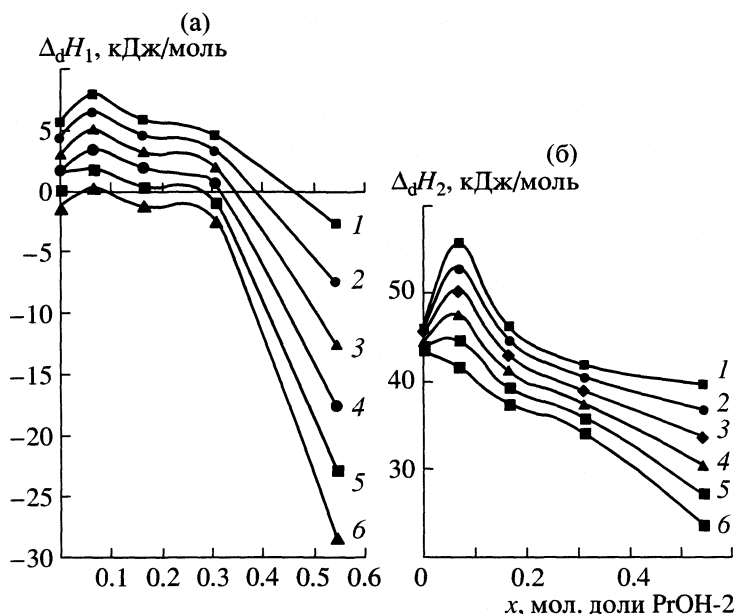


Рис. 2. Энтальпия диссоциации α -аланина по карбоксильной группе (а) и аминогруппе (б) в системе пропан-2-ол–вода при 278.15 (1), 288.15 (2), 298.15 (3), 308.15 (4), 318.15 (5), 328.15 К (6).

да, глицин–пропан-2-ол–вода, β -аланин–пропан-2-ол–вода, которые исследованы нами ранее [1–3], а также для энергии Гиббса диссоциации при 298.15 К в системах глицин–этанол–вода, α -аланин–этанол–вода на основании литературных данных [18].

Величина электростатической составляющей $\Delta_d G^{el}$ возрастает с возрастанием содержания спирта в системе. Величина короткодействующей составляющей $\Delta_d G^*$ возрастает в случае процесса диссоциации аминокислот по карбоксильной группе и уменьшается или проходит через минимум при диссоциации кислот по аминогруппе, что свидетельствует о доминирующем вкладе короткодействующей составляющей в изменение энергии Гиббса диссоциации. Во всех случаях $\Delta_d G^* > 0$ и $\Delta_d G^{el} > 0$, т.е. и электростатическая, и неэлектростатическая составляющие энергии Гиббса диссоциации уменьшают силу аминокислот. Вклад неэлектростатической составляющей в общую величину энергии Гиббса диссоциации составляет ~70–90% для диссоциации как по карбоксильной ($\Delta_d G_1$), так и по аминогруппе ($\Delta_d G_2$).

Разделение стандартной энергии Гиббса переноса α -аланина из воды в смеси спирт–вода на ионные вклады (молярная шкала) проведено с использованием наших данных по энергии Гиббса диссоциации аминокислоты в воде ($\Delta_d G_1^{o, H_2O}$, $\Delta_d G_2^{o, H_2O}$) и в системе пропан-2-ол–вода, ($\Delta_d G_1^{o, s}$, $\Delta_d G_2^{o, s}$), литературных данных по энергии Гиббса диссоциации α -аланина в системе этанол–вода [18], стандартной энергии Гиббса переноса цвиттер-ионной формы аминокислоты ($\Delta_d G^o(HZ^\pm)$) из данных по

растворимости [23, 24], стандартной энергии Гиббса переноса протона из воды в смешанный растворитель, $\Delta_d G^o(H^+)$ [25]. Стандартная энергия Гиббса переноса катионной (H_2Z^+) и анионной (Z^-) форм α -аланина рассчитана на основе соотношений

$$\Delta_d G^o(Z^-) = \Delta_d G^o(HZ^\pm) + \Delta_d G_2^{o, s} - \Delta_d G_2^{o, H_2O} - \Delta_d G^o(H^+), \quad (14)$$

$$\Delta_d G^o(H_2Z^+) = \Delta_d G^o(HZ^\pm) - \Delta_d G_1^{o, s} + \Delta_d G_1^{o, H_2O} + \Delta_d G^o(H^+). \quad (15)$$

Стандартная энергия Гиббса переноса частиц представлена в табл. 4. Эти величины для системы метанол–вода получены ранее [3]. Величины $\Delta_d G^o(Z^-)$ и $\Delta_d G^o(HZ^\pm)$ увеличиваются с увеличением содержания спирта во всех рассмотренных растворителях, что связано, вероятно, с большей относительной устойчивостью гидратов аланинат-ионов и цвиттер-ионов α -аланина по сравнению с их сольватами в смешанном растворителе. Величины $\Delta_d G^o(H_2Z^+)$ малы и демонстрируют максимум во всех системах, что совпадает с ходом кривой $\Delta_d G^o(H^+)$ в зависимости от состава смешанного растворителя (рис. 3).

В области низких диэлектрических проницаемостей (богатые спиртом смеси) величины как энергии Гиббса диссоциации по карбоксильной и по аминогруппе ($\Delta_d G_1^o$, $\Delta_d G_2^o$), так и их короткодействующей составляющей ($\Delta_d G_1^{o, *}$, $\Delta_d G_2^{o, *}$) для α -аланина уменьшаются в ряду спиртов в поряд-

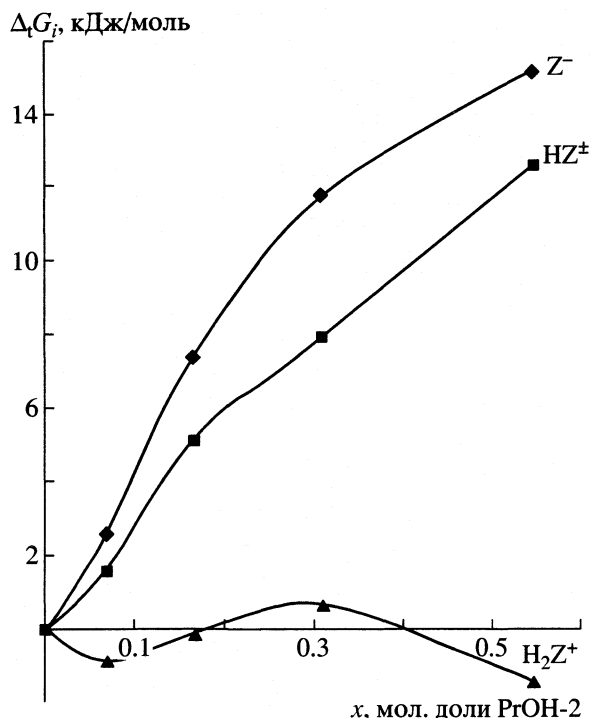


Рис. 3. Стандартная энергия Гиббса переноса индивидуальных ионных форм α -аланина в системе пропан-2-ол-вода.

ке: $\text{MeOH-H}_2\text{O} > \text{PrOH-2-H}_2\text{O} > \text{EtOH-H}_2\text{O}$; энергия Гиббса переноса аланинат-иона изменяется в последовательности: $\text{MeOH-H}_2\text{O} \approx \text{PrOH-2-H}_2\text{O} < \text{EtOH-H}_2\text{O}$. Эти изменения $\Delta_i G^\circ(Z^-)$ анионов аминокислоты (рис. 4) и неорганических ионов (SCN^- , CrO_4^{2-} , Cl^-) [25] находятся в соответствии и свидетельствуют об изменении основности растворителя (анионы являются донорами электронной плотности) в области низких диэлектрических проницаемостей в последовательности $\text{MeOH-H}_2\text{O} \approx \text{PrOH-2-H}_2\text{O} < \text{EtOH-H}_2\text{O}$. Таким образом, изодиэлектрические разрезы зависимостей энергии Гиббса диссоциации аминокислоты, энергии Гиббса переноса аниона аминокислоты и энергии Гиббса переноса неорганических ионов взаимосогласованны. Возможно, термодинамические функции модельных систем можно рассматривать в качестве меры полярности растворителя. Энергии Гиббса диссоциации и сольватации не коррелируют напрямую с общепринятыми индексами полярности, но, может быть, являются более адекватными индексами полярности для конкретных тройных систем, чем дескрипторы, связанные с выбором реперных веществ иной природы.

Зависимость $\Delta_i G^\circ(\text{HZ}^\pm)$ от $1/\epsilon$ следует ряду: $\text{MeOH-H}_2\text{O} > \text{EtOH-H}_2\text{O} > \text{PrOH-2-H}_2\text{O}$ во всей области составов, что свидетельствует об уменьшении вклада электростатических взаимодействий цвит-

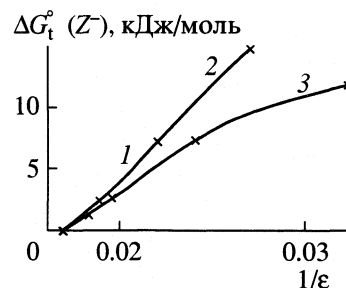


Рис. 4. Энергия Гиббса переноса аланинат-ионов ($\Delta_i G^\circ(Z^-)$, кДж/моль) в системе метанол-вода (1), этанол-вода (2), пропан-2-ол-вода (3), $T = 298.15$ К.

тер-ионов с молекулами растворителя в уменьшение силы аминокислоты.

Величина $\Delta_i G^\circ(Z^-)$ больше для α -аланина, чем для глицина в смесях пропан-2-ол-вода, что подтверждается меньшими константами диссоциации α -аланина по аминогруппе по сравнению с глицином. Значения $\Delta_i G^\circ(\text{H}_2\text{Z}^+)$ и $\Delta_i G^\circ(\text{HZ}^\pm)$ глицина превышают соответствующие величины α -аланина, что связано с меньшими значениями констант диссоциации по карбоксильной группе глицина по сравнению с α -аланином.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цурко Е.Н., Шихова Т.М., Бондарев Н.В., Денисенко Н.В. // Вестн. Харьк. нац. ун-та. 1999. № 454. Химические науки. Вып. 4 (27). С. 163.
2. Цурко Е.Н., Шихова Т.М., Бондарев Н.В., Самарская О.В. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1418.
3. Tsurko E.N., Shihova T.M., Bondarev N.V. // J. Mol. Liquids. 2002. V. 96-97. P. 423.
4. Цурко Е.Н., Шихова Т.М., Бондарев Н.В., Хребто Е.В. // XX Междунар. Чугаевская конференц. по коорд. химии: Тез. докл. Ростов-на-Дону, Россия. 25-29 июня 2001. С. 474.
5. Ogawa T., Mizutani K., Yasuda M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. № 8. P. 2064.
6. Kumar G., Dey N.C., Saikia B.K., Haque J. // Z. Phys. Chem. NF. 1986. B. 149. S. 183.
7. Kikuchi M., Sakurai M., Nitta K. // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. № 4. P. 935.
8. Gastronuovo G., Elia V., Giangola C., Puziello S. // J. Solut. Chem. 1990. V. 19. № 9. P. 855.
9. Fernandez J., Lilley T.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. № 17. P. 2503.
10. Brandariz J., Fiol S., Sastre de Vicente M. // J. Solut. Chem. 1995. V. 24. № 10. P. 1049.
11. Fiol S., Brandariz I., Herrero R.F. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. № 1. P. 117.
12. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во Иностран. лит., 1958. 518 с.

13. Справочник химика / Под ред. Б.П.Никольского. М.Л.: Химия, 1964. Т. 3. 255 с.
14. *Хименко М.Т., Литинская В.В.* // Вестн. Харьк. гос. ун-та. 1980. № 202. С. 3.
15. *Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В.* Физико-химические свойства бинарных растворов. Водосодержащие системы. Ч. I, II. Иваново. 1988. 412 с.
16. *Moore A., Felsing K.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 5. P. 1076.
17. *Akerlöf G.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 11. P. 4125.
18. *Chattopadhyay A.K., Lahiri S.C.* // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. № 2. P. 269.
19. *Barthel J.M.G., Krienke H., Kunz W.* Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects. Darmstadt: Steinkopff; N.Y.: Springer, 1998. 401 p.
20. *Куликов О.В., Лапшов П.В.* // Журн. хим. термодинам. и термохим. 1992. Т. 1. № 2. С. 167.
21. *Raabo M., Bates R.G., Robinson R.A.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 1. P. 247.
22. *Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R.* Non-aqueous electrolyte Solutions in Chemistry and modern Technology / Ed. by Boschke. Topics in Current Chemistry. III. Heidelberg: Springer, 1983. P. 33.
23. *Dey P.B., Lahiri S.C.* // Indian J. Chem., Sect. A. 1986. V. 25. P. 136.
24. *Kumar D., Goyal R.K.* // J. Indian Chem. Soc. 1997. V. 74. № 7. P. 521.
25. *Цурко Е.Н.* Термодинамические характеристики сольватации хромовой, тиоциановой, бромноватой и хлорной кислот в смесях алифатических спиртов с водой: Дис... канд. хим. наук. Харьков: Харьк. гос. ун-т, 1994.

**ТЕОРИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ.
РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ**

УДК 541.11

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ИХ ПАРАМЕТРЫ АГРЕГАЦИИ: РЕЗУЛЬТАТЫ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

© 2003 г. Д. С. Яковлев, В. А. Андреев, Н. А. Смирнова

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: smirnova@nonel.pu.ru

С помощью квазихимической модели Нагараяна–Рукенштайна изучена связь между рядом молекулярных параметров поверхностно-активных веществ (ПАВ) и такими характеристиками агрегации как критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), среднее число агрегации и полидисперсность распределения по числу агрегации в точке ККМ. Определено, как изменение параметров гидрофобной части молекулы ПАВ (число углеродных атомов, энергия Гиббса переноса из водного раствора в углеводородное ядро мицеллы), а также модельных параметров полярной группы влияет на указанные выше характеристики агрегации. Даны оценки эффекта двойной связи в углеводородном радикале, роли солевых добавок к раствору. Обсуждены факторы, способствующие росту мицелл.

Новые экспериментальные методы исследования, развитие теоретических подходов и расширение возможностей компьютерных расчетов позволили в последние десятилетия значительно глубже, чем ранее, проникнуть в природу явлений мицеллообразования. Исследования связи между молекулярным строением поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их агрегативным поведением в растворах стимулируются, помимо научного интереса, также прикладными задачами, поскольку знание молекулярных факторов, влияющих на мицеллообразование, помогает направленному поиску систем, обладающих заданными свойствами. Эффективный способ влияния на свойства системы – добавление к раствору ПАВ других веществ; в случае ионных ПАВ важным фактором является концентрация фонового электролита в растворе.

Существенную помощь в изучении связей между молекулярными свойствами ПАВ и агрегативным поведением оказывают термодинамические модели, опирающиеся на квазихимический подход. В этих моделях процесс агрегирования описывается подобно химической реакции, в которой участвуют мицеллы и мономерные молекулы ПАВ. Равновесная концентрация мономеров и агрегатов определяется общими условиями термодинамического равновесия, которые связывают ее со стандартной энергией Гиббса образования агрегатов. Через эту энергию и учитываются (обычно на полуэмпирическом уровне) молекулярные характеристики ПАВ [1–10]. В литературе приведены результаты модельных расчетов для растворов конкретных ПАВ, ионных и

неионных. Представляло интерес с помощью модельных расчетов получить более полную картину влияния характеристик неполярной и полярной групп молекулы ПАВ на агрегацию в растворе. С этой целью в настоящей работе значения модельных параметров, относящихся к полярной и неполярной группам, варьировались в широких пределах и оценивалось, как изменение каждого из параметров влияет на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), средние числа агрегации и полидисперсность распределения по числу агрегации в точке ККМ.

Была использована молекулярно-термодинамическая модель, изложенная в работе [5]. Предполагалось, что мицеллярные образования могут иметь форму сферы, глобулы или сфероцилиндра. Распределение агрегатов по размеру и форме определялось соотношением:

$$x_{g(\alpha)} = x_1^g \exp\{-g\Delta\mu_{g(\alpha)}^\circ/kT\},$$

где g – число агрегации, x_1 – мольная доля мономера в растворе, $x_{g(\alpha)}$ – мольная доля g -агрегатов формы α (сфера, глобула, сфероцилиндр), $\Delta\mu_g^\circ$ – стандартный химический потенциал образования агрегата (на молекулу ПАВ), k – постоянная Больцмана, T – температура. Учитываются следующие вклады в величину $\Delta\mu_g^\circ$:

1) $(\Delta\mu_g^\circ)_{tr}$ – потенциал переноса углеводородного хвоста из раствора в гидрофобное ядро агрегата, который рассматривается как бесструктурный жидкий углеводород;

2) $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{def}}$ – потенциал деформации углеводородного хвоста, возникающий за счет ограничений на конфигурацию углеродного скелета, накладываемых формой агрегата;

3) $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{int}}$ – вклад поверхностного натяжения на границе углеводородное ядро мицеллы – водное окружение;

4) $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{st}}$ – вклад стерического отталкивания гидрофильных групп молекул ПАВ, расположенных на поверхности агрегата;

5) $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{ion}}$ – вклад электростатического взаимодействия заряженных гидрофильных групп с окружающим раствором (для ионогенных ПАВ), который оценивается с учетом размера и формы мицеллы [11].

Способы вычисления перечисленных вкладов в потенциал мицеллообразования описаны в [5]. Расчетные формулы включают ряд параметров, связанных с молекулярной структурой ПАВ.

Потенциал переноса гидрофобного хвоста из воды в углеводородное ядро $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}}$ – главная движущая сила мицеллообразования. В литературе приведены выражения для $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}}$ *n*-алкильных радикалов в приближении аддитивности групповых вкладов, т.е. в виде

$$(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}} = (n_c - 1)(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}(\text{CH}_2)} + (\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}(\text{CH}_3)},$$

где n_c – число атомов углерода в углеводородной цепи, $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}(\text{CH}_2)}$ и $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}(\text{CH}_3)}$ – вклады метиленовой и метильной групп, которые оценены по данным о растворимости алканов в воде [1, 5]. В пределах данной гомологической серии величина $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}}$ линейно зависит от n_c . Однако величину $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}}$ можно изменять не только за счет числа углеродных атомов, но и путем изменения химической структуры радикала (наличие кратных связей, разветвленность цепи, присутствие заместителей). На эту величину могут влиять также состав водного раствора и степень проникновения воды в гидрофобный остов.

Оригинальная модель [5] была развита для ПАВ с насыщенными углеводородными радикалами. В данной работе были рассмотрены также непредельные соединения, которые представляют значительный интерес. Согласно модельной трактовке, основной причиной возрастания ККМ при введении кратных связей является уменьшение абсолютной величины отрицательного потенциала переноса $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}}$, тогда как другие вклады изменяются незначительно. Предполагая, что вклады групп аддитивны, для потенциала переноса

углеводородного радикала с одной двойной связью получаем

$$(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}} = (n_c - 3)(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}(\text{CH}_2)} + (\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}(\text{CH}_3)} + 2(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}(\text{CH})}.$$

Вклад СН-группы был оценен на основании данных о растворимости предельных и непредельных углеводородов [12]. При $T = 298$ К величина $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}(\text{CH})}/kT = -0.705$, тогда как $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}(\text{CH}_2)}/kT = -1.48$. В расчетах других перечисленных выше вкладов в энергию Гиббса мицеллообразования учитывалось влияние двойной связи на длину и объем углеводородного радикала [13].

Важным параметром углеводородного радикала является число атомов углерода в нем n_c . От величины n_c зависят, помимо $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}}$, геометрические характеристики гидрофобной части молекулы ПАВ (объем и длина), которые в свою очередь влияют на возможные размеры агрегатов и, что весьма существенно, на площадь поверхности углеводородного ядра, приходящуюся на одну молекулу ПАВ. Через геометрические характеристики величина n_c оказывает влияние на ряд указанных выше вкладов в энергию Гиббса мицеллизации и, как следствие, на разность стандартных химических потенциалов молекулы ПАВ в цилиндрической и сферической частях стержнеобразной мицеллы, а эта разность определяет тенденцию мицелл к росту.

В силу того, что потенциал переноса $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{tr}}$ и число атомов углерода n_c можно в известной степени изменять автономно, представляет интерес рассмотреть независимо влияние этих двух параметров гидрофобной части молекулы ПАВ на мицеллообразование.

Полярная группа характеризуется в модели двумя параметрами. Один из них – эффективное сечение a_{ef} , входящее в выражение для стерического отталкивания гидрофобных частей ПАВ:

$$(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{st}} = -kT \ln(1 - a_{\text{ef}}/a),$$

где a – площадь поверхности углеводородного ядра в расчете на одну молекулу ПАВ. Второй параметр – сечение экранирования a_{scr} , которое представляет собой площадь поверхности ядра мицеллы, экранированную полярной группой от контакта с раствором. Этот параметр влияет на вклад $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{int}}$ согласно соотношению:

$$(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{int}} = \sigma_{\text{wc}} \ln(a - a_{\text{scr}}).$$

Здесь σ_{wc} – натяжение на границе раствор–углеводородное ядро. В число параметров модели входит также расстояние от поверхности гидрофобного ядра до центра связанного противоиона. Величи-

на этого параметра δ зависит от природы полярной группы молекулы ПАВ и от противоиона.

В ходе расчетов было изучено влияние параметров строения гидрофобной (n_c , $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{тр}}$) и гидрофильной (a_{ef} , a_{scr}) частей ПАВ на ККМ, среднечисловое число агрегации $\langle g \rangle_n$ и стандартное отклонение s_n распределения по числам агрегации:

$$\langle g \rangle_n = \sum_g g x_g / \sum_g x_g,$$

$$s_n = (\langle g^2 \rangle_n - \langle g \rangle_n^2)^{1/2}.$$

ККМ была определена как мольная доля мономера x_1 , при которой количества молекул ПАВ в свободном состоянии и в составе агрегатов равны:

$$x_1 = \sum_{g=2}^{\infty} g x_g.$$

При этом параметры гидрофобной части молекулы ПАВ независимо варьировались в следующих интервалах: длина углеводородной цепи n_c – от 10 до 30 атомов углерода, потенциал переноса ($\Delta\mu^\circ$) от -30 до $-10kT$. Параметры полярной части соответствовали сульфатной функциональной группе [5] и не изменялись: $a_{\text{ef}} = a_{\text{scr}} = 17 \text{ \AA}^2$. Значение параметра δ было фиксировано (5.45 \AA). Расчеты были выполнены для 0.01, 0.10 и 1.00 М растворов NaCl. Полученные зависимости ККМ $\langle g \rangle_n$ и s_n от параметров гидрофобной части представлены на рис. 1.

Аналогичным образом было исследовано влияние параметров строения полярной группы ПАВ на агрегацию. Эффективное сечение a_{ef} и площадь экранирования a_{scr} изменялись в интервале от 0.5 до $2.0L^2$, где L^2 – площадь сечения углеводородного хвоста, равная 21.2 \AA^2 . В этом случае параметры гидрофобной части были постоянными и соответствовали углеводородному хвосту додецилсульфата ($n_c = 12$). Результаты расчетов при различной концентрации фонового электролита представлены на рис. 2.

Модельные расчеты показывают, что величина ККМ уменьшается с ростом абсолютного значения потенциала переноса гидрофобной части $(\Delta\mu_g^{(\alpha)})_{\text{тр}}$, но при фиксированном значении этого потенциала практически не зависит от длины углеводородного хвоста n_c . Для гомологической серии ПАВ потенциал переноса линейно зависит от числа метиленовых групп, и при увеличении n_c изменение ККМ происходит по диагонали из правого в левый угол поверхности (рис. 1а). Однако, изменяя строение гидрофобной части или добавляя соль, можно смещать ККМ при фиксированном значении n_c . Например, при введении кратных связей потенциал $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{тр}}$ сдвигается в сторону

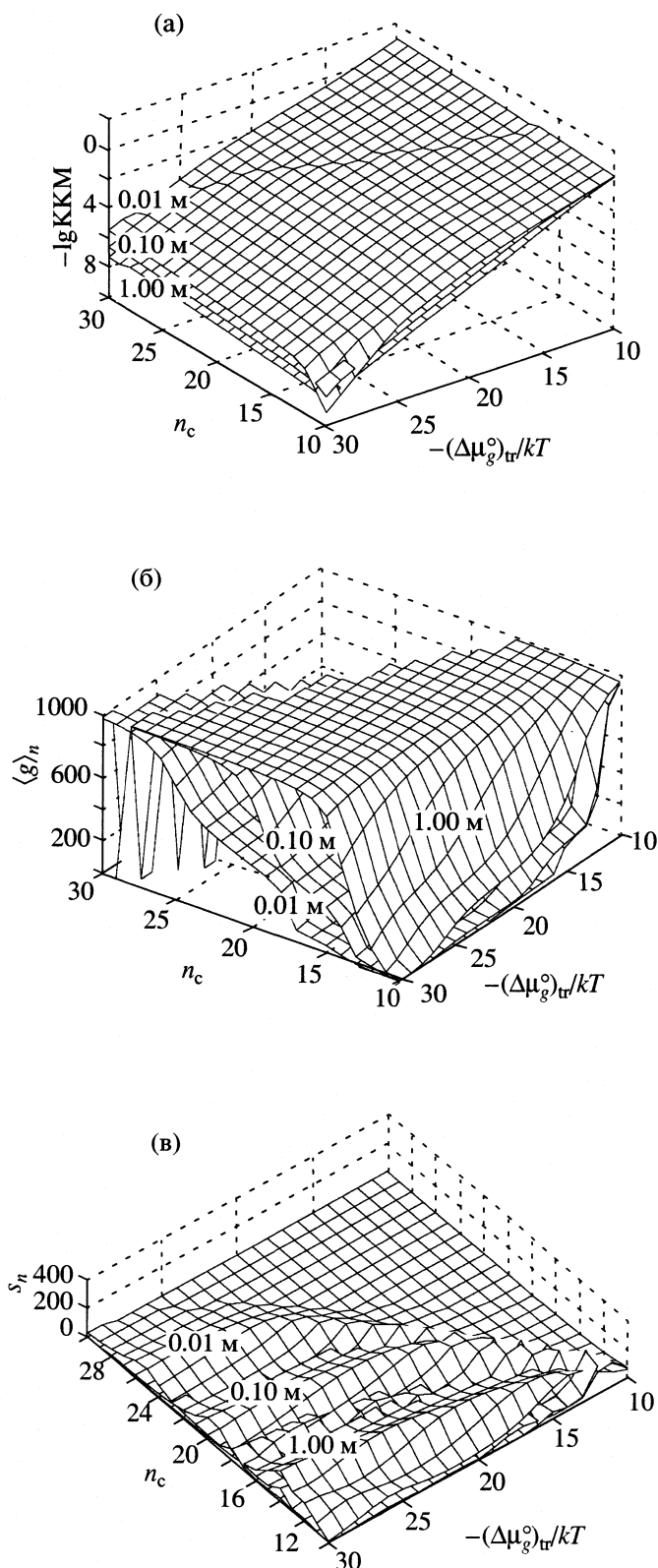


Рис. 1. Зависимости ККМ (а), среднечислового числа агрегации (б) и стандартного отклонения распределения мицелл по размерам (в) от параметров n_c и $(\Delta\mu_g^\circ)_{\text{тр}}$ гидрофобной части молекулы ПАВ при различных молярных концентрациях фонового электролита (NaCl).

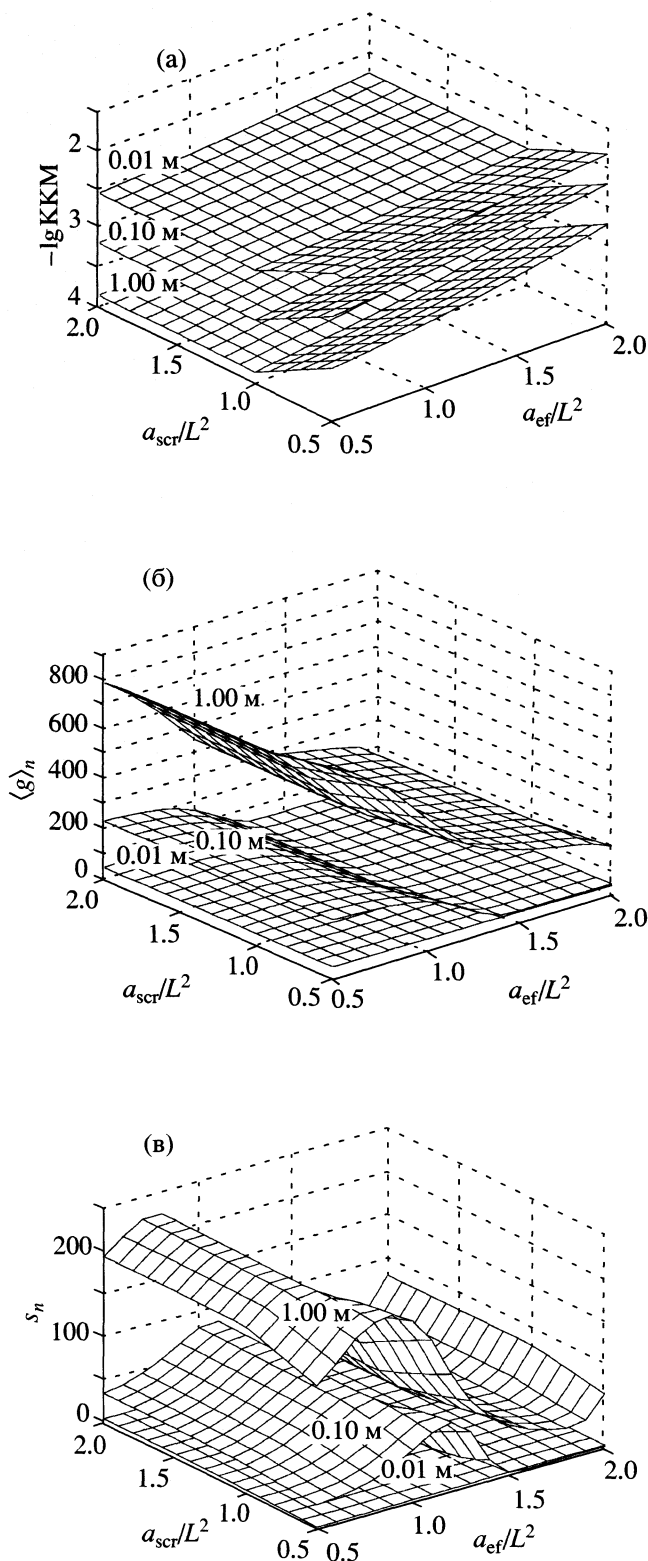


Рис. 2. Зависимости ККМ (а), среднечислового числа агрегации (б) и стандартного отклонения распределения мицелл по размерам (в) от эффективного сечения полярной группы (a_{ef}) и площади экранирования (a_{scr}) при различной концентрации фонового электролита (NaCl).

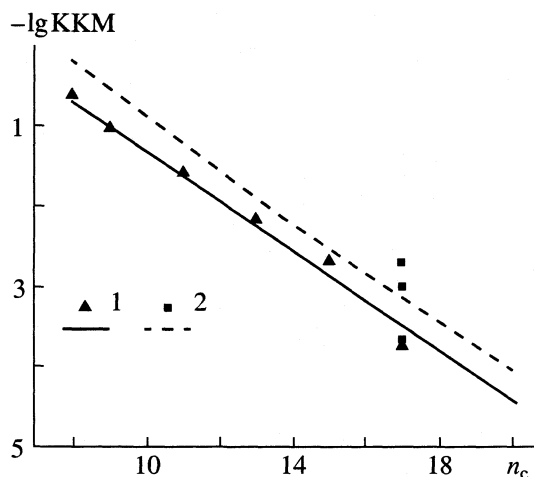


Рис. 3. Зависимости ККМ от длины углеводородной цепи для карбоксилатов натрия с насыщенным и содержащим одну двойную связь хвостом; 1 – $C_nH_{2n+1}COONa$, 2 – $C_nH_{2n-1}COONa$; точки – эксперимент, линии – расчет.

меньших абсолютных значений, а ККМ возрастает (рис. 3). Среднечисловое число агрегации $\langle g \rangle_n$ резко возрастает с увеличением n_c , особенно при высокой концентрации фонового электролита (рис. 1б). Изменяя длину и степень насыщенности углеводородной цепи, можно при фиксированной ККМ изменять среднее число агрегации. Анализ зависимости стандартного отклонения распределения s_n от параметров строения гидрофобной части (рис. 1в) показывает, что для заданного n_c существует определенная концентрации электролита, при которой достигается максимальная полидисперсность системы, причем с удлинением цепи эта концентрация падает.

При изучении зависимости агрегации от параметров a_{ef} и a_{scr} акцент ставился на соотношение размеров полярной группы и площади сечения гидрофобной части L^2 . Величина ККМ (рис. 2а) закономерно снижается при увеличении a_{scr} и уменьшении a_{ef} . При $a_{\text{scr}} \geq L^2$ происходит полное экранирование гидрофобного остова мицеллы от взаимодействия с водой (согласно модели). Зависимость среднего числа агрегации $\langle g \rangle_n$ от параметров строения полярной группы (рис. 2б) проявляется только при значительной концентрации электролита, когда в системе преобладают сфероцилиндры. Таким образом, небольшая полярная группа способствует росту цилиндров. Максимальная полидисперсность системы достигается при эффективных размерах a_{ef} полярной группы, равных площади L^2 поперечного сечения углеводородного хвоста (рис. 2в). Характерно, что в рамках модели значения $\langle g \rangle_n$ и s_n практически не зависят от способности полярной группы экрани-

ровать гидрофобный остов мицеллы от взаимодействия с водой, т.е. от параметра a_{scr} .

Рассмотренные закономерности влияния химического строения ПАВ на его агрегативное поведение могут служить определенными ориентирами в направленном поиске соединений, образующих мицеллярные растворы с требуемыми свойствами, что актуально для решения целого ряда технологических проблем. В частности, речь идет о факторах, способствующих росту мицелл и, следовательно, увеличению вязкости раствора (удлинение углеводородного радикала, добавка соли). Что касается химической структуры полярных групп, то здесь тенденции определены лишь на уровне модельных параметров. Оценка этих параметров для конкретных групп проводится, как правило, эмпирически. Актуальна сложная задача определения модельных параметров исходя только из молекулярной структуры ПАВ. Один из возможных подходов к ее решению заключается в использовании методов численного моделирования, Монте-Карло или молекулярной динамики.

Авторы благодарят компанию «Schlumberger Research Ltd.» и Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32319) за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tanford C.* The Hydrophobic Effect. 2nd ed. N.Y.: Wiley, 1980.
2. *Shinoda K.* (ed.) //Solvent Properties of Surfactants. N.Y.: Marcel Dekker, 1970.
3. *Rao I.V., Ruckenstein E.* // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 133. P. 375.
4. *Blankschtein D., Puvvada S.* // MRS Symp. Proc. 1990. V. 177. P. 129.
5. *Nagarajan R., Ruckenstein E.* // Langmuir. 1991. V. 7. P. 2934.
6. *Heindl A., Kohler H.-H.* // Langmuir. 1996. V. 12. P. 2464.
7. *Ruckenstein E., Nagarajan R.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 3010.
8. *Puvvada S., Blankschtein D.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 5567.
9. *Shiloach A., Blankschtein D.* // Langmuir. 1998. V. 14. P. 7166.
10. *Eriksson J.Ch., Ljungren S., Heriksson U.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1985. V. 81. P. 833.
11. *Evans D.F., Ninham B.W.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 5025.
12. *Tsonopoulos C.* // Fluid Phase Equilibria. 2001. V. 186. P. 185.
13. *Bondi A.* // Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses. N.Y.: Wiley, 1968.

ТЕОРИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ.
РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ

УДК 541.183

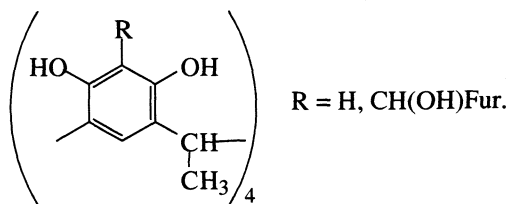
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРА(МЕТИЛ-*o*-РЕЗОРЦИЛМЕТАНА)

© 2003 г. Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова, Л. А. Сапожникова, О. Г. Альтшулер

Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт угля и углехимии, Кемерово
E-mail: sorbent@kemnet.ru

Разработаны компьютерные модели супрамолекулярных ансамблей на основе производных тетра(метил-*o*-резорцилметана) и исследована термодинамика их образования в сетчатых полимерах. Выполнены квантово-химические расчеты энтальпии образования различных конформаций тетра(метил-*o*-резорцилметана). Установлено, что энтальпия образования линейной конформации тетра(метил-*o*-резорцилметана) равна -1215 кДж/моль, энтальпия образования спиралевидной конформации составляет -1257 кДж/моль. Исследован модельный процесс образования ансамблей каликсрезорцинаренов с катионами аммония в вакууме и проведено экспериментальное изучение взаимодействия каликсрезорцинареносодержащего полимера с водными растворами хлорида и гидроксида аммония. Показано соответствие характера изменений энтальпии модельного и энергии Гиббса экспериментально изученного процесса.

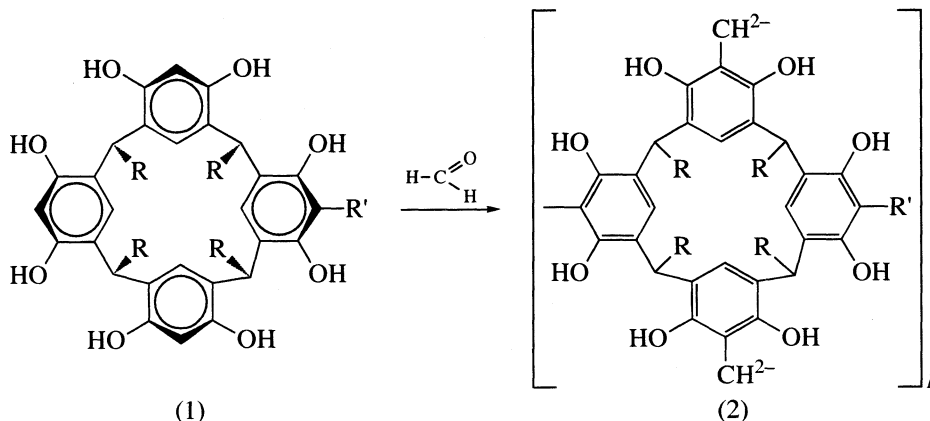
Дизайн и экспериментальное исследование структурно организованных полимерных систем, построенных по принципу супрамолекулярной архитектуры, позволяют получать информацию о свойствах многокомпонентных самосогласованных природных ансамблей. Особый интерес, по нашему мнению, представляют полифенолы, составляющие основу как некоторых природных полимеров, например, органического вещества гумусовых углей, так и синтетических высокоструктурных лигандов, в частности, каликсрезорцинаренов. В данной работе методом MNDO/PM3 рассчитаны статистические конфигурации и энтальпии образования нейтральных, ионизированных форм линейных и циклических структур тетра(метил-*o*-резорцилметана)



Выполнено экспериментальное исследование процессов образования в полимерной фазе супрамолекулярных ансамблей каликсрезорцинаренов (циклических производных тетра(метил-*o*-резорцилметана)) с катионами аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры 2a, 2b синтезировали резольной поликонденсацией соединений 1a и 1b в *цис*-конформации с формальдегидом по методике [1]



a: R = CH₃, R' = H; b: R = CH₃, R' = CH(OH)Fur.

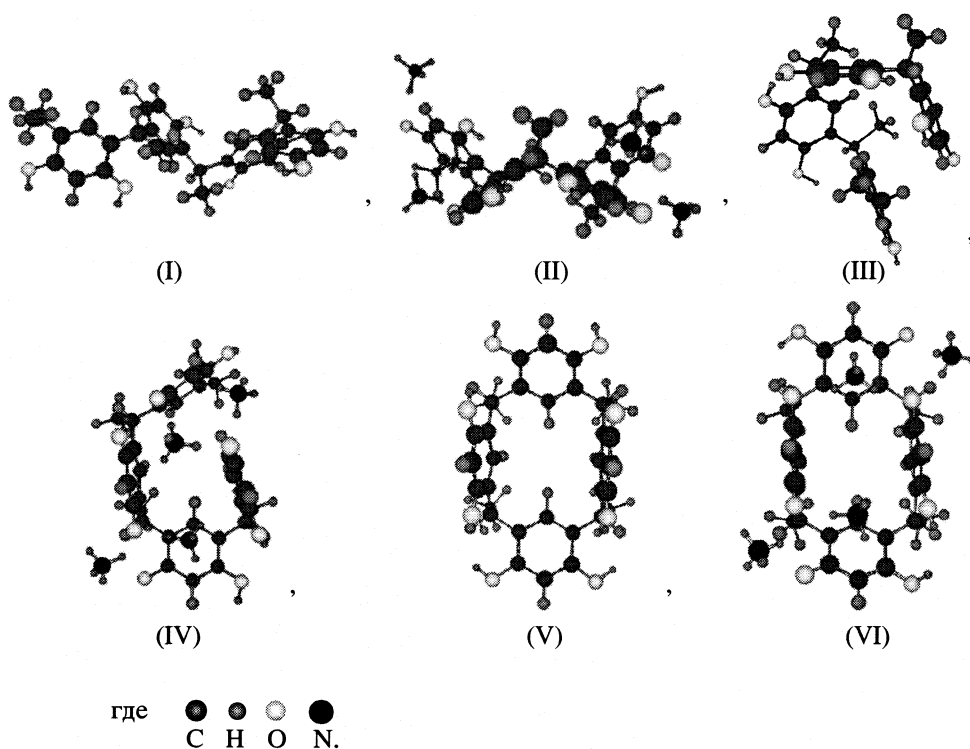
Исследование равновесия в системах сетчатый полимер – водный раствор хлорида и гидроксида аммония проводили по методике [2]. Данные о равновесных составах фаз полимера и раствора приведены в табл. 1.

Средние ионные моляльные коэффициенты активности и активность воды в растворах рассчитывали по данным [3]. Квантово-химические расчеты

проводили на PC Pentium IV-1700 с использованием комплекса программ MORAC 3.5.1.

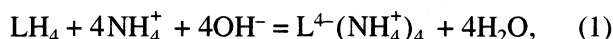
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 представлены энтальпии образования различных конформаций тетра(метил-*o*-резорцилметана) и *цис*-тетраметилкаликс[4]резорцинарена (соединения 1a), их солей с четырьмя катионами аммония. Структуры исследуемых соединений приведены ниже:



Из табл. 2 видно, что энтальпия образования нейтральной молекулы тетра(метил-*o*-резорцилметана) в спиральной конформации на 42 кДж/моль меньше, чем для линейной структуры. Энтальпии образования соответствующих солей аммония составляют –1168 кДж/моль и –1066 кДж/моль, т.е. различаются на 102 кДж/моль.

Энтальпии взаимодействия производных тетра(метил-*o*-резорцилметана) с гидроксидом аммония по реакции



где LH₄ – тетра(метил-*o*-резорцилметан), уменьшаются при переходах от линейной конформации к спиралевидной. Наименьшее изменение энталь-

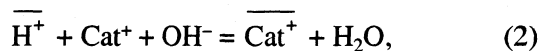
пии соответствует (1), протекающей с участием макроцикла. Энтальпийная составляющая макроциклического эффекта, равная разности энтальпий реакции (1) с участием макроцикла и спирали, макроцикла и линейной молекулы, составляет –15 и –76 кДж/моль соответственно. Вероятно, процесс (1) сопровождается уменьшением энтропии в связи с ростом упорядоченности системы.

Экспериментальное исследование процессов образования ансамблей каликсрезорцинаренов с катионами аммония основано на изучении равновесий в гетерогенных системах: сетчатый полимер, содержащий макроцикл, – водный раствор хлорида и гидроксида аммония. Ранее [1] показано, что

Таблица 1. Равновесное распределение катионов в системах каликсаренсодержащий полимер–раствор (m_i – молярность компонента в растворе, моль/кг; \bar{m}_i – молярность компонента в полимере, рассчитанная на 1 кг сухого полимера в Н-форме, моль/кг)

$\bar{m}_{\text{NH}_4^+}$	\bar{m}_{H^+}	$m_{\text{NH}_4^+}$	pH
Полимер 2a			
0.10	4.90	0.211	2.67
0.45	4.55	0.211	3.47
0.70	4.30	0.209	4.22
0.88	4.12	0.211	4.60
1.00	4.00	0.211	4.94
1.41	3.59	0.218	4.88
1.75	3.25	0.215	5.82
2.10	2.90	0.204	6.12
2.80	2.20	0.207	6.72
3.42	1.58	0.215	6.90
Полимер 2b			
0.27	3.53	0.198	2.61
1.27	2.53	0.212	3.86
1.70	3.10	0.212	4.90
2.13	1.67	0.212	5.38
2.56	1.24	0.208	5.70
2.73	1.07	0.224	6.02
3.35	0.45	0.212	6.40
3.53	0.27	0.212	6.65

сетчатые полимеры 2a и 2b вступают в реакцию обмена протонов резорциновых OH-групп на однозарядные катионы из слабощелочных водных растворов по реакции



где черта над символом означает принадлежность компонента к полимерной фазе. В данной работе рассмотрено взаимодействие сетчатых полимеров 2a, 2b с растворами хлорида и гидроксида аммония. Из данных материального баланса при сорбции катионов аммония из водных растворов следует, что, полимеры 2a и 2b, содержащие в своей структуре каликсрезорцинареновые фрагменты, вступают в “стехиометрическое” ионообменное взаимодействие с гидроксидом аммония по (2).

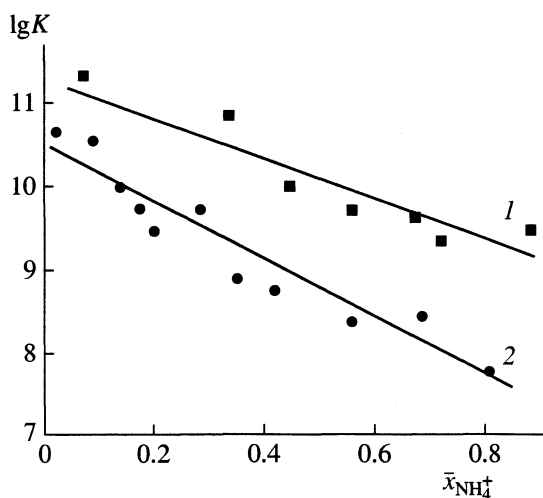
Принимая во внимание строение элементарного звена полимеров, мы рассмотрели процесс в вакууме, как модель (2) с гидроксидом аммония



где LH_4 – соединение 1a или 1b; $\text{LH}_{4-n}^{n-}(\text{NH}_4^+)_n$ – соединения, образующиеся в результате обмена протонов гидроксигрупп 1a и 1b на катионы аммония, n – целое число, не превышающее 4 в связи с существенными различиями в значениях констант ионизации OH-групп резорцина ($pK_{a1} = 9.15$, $pK_{a2} = 11.33$ [4]). Выполнены квантово-химические расчеты энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$) соединений LH_4 и $\text{LH}_{4-n}^{n-}(\text{NH}_4^+)_n$. В табл. 3 приведены величины $\Delta_f H^\circ$, отвечающие структурам с минимальными значениями энтальпии образования, и изменения энтальпии (ΔH_n°) в процессе (3) с участием соединений 1a, 1b. Из данных, представленных в табл. 3, видно, что процесс (3) сопровождается выделением тепла. Для 1b энтальпия обмена протонов на катионы аммония во

Таблица 2. Структуры и энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$, кДж/моль) тетра(метил-*o*-резорцилметана) и *цис*-тетраметилкаликс[4]резорцинарена (LH_4), их солей ($\text{L}^4(\text{NH}_4^+)_4$); изменение энтальпии (ΔH° , кДж/моль) процесса (1) при 298 К

Молекула	Конформация	Соединение	Структура	$-\Delta_f H^\circ$	$-\Delta H^\circ$
Тетра(метил- <i>o</i> -резорцилметан)	Линейная	LH_4	I	1215	3019
		$\text{L}^4(\text{NH}_4^+)_4$	II	1066	
	Спиральная	LH_4	III	1257	3080
		$\text{L}^4(\text{NH}_4^+)_4$	IV	1168	
<i>цис</i> -Тетраметилкаликс[4]резорцинарен	“Boat” – конформация макроцикла	LH_4	V	1202	3095
		$\text{L}^4(\text{NH}_4^+)_4$	VI	1129	



Зависимость константы равновесия (2) от молярной доли катионов аммония в полимере 2b (1), 2a (2).

сия (2) по уравнению

$$\lg K = \lg(\bar{m}_{\text{NH}_4^+}/\bar{m}_{\text{H}^+}) - \lg(m_{\text{NH}_4^+}\gamma_{\pm}) + \lg a_w + 14 - \text{pH},$$

где γ_{\pm} – средний ионный моляльный коэффициент активности электролита, a_w – активность воды. Полученные значения $\lg K$ приведены на рисунке. Из данных, представленных на рисунке, видно, что парциальная молярная энергия Гиббса ($\Delta\bar{G} = -RT\ln K$) процесса (2) линейно зависит от молярной доли катионов аммония в полимере (коэффициенты корреляции 0.95). Причем $\Delta\bar{G}$ взаимодействия с гидроксидом аммония полимера 2b, содержащего в качестве элементарного звена фурилкаликсрезорциарен (1b), во всем интервале составов меньше энергии взаимодействия 2a с щелочными растворами аммония.

Сопоставление результатов квантово-химических расчетов и экспериментального изучения равновесий с участием сетчатых полимеров, содержащих каликсрезорциарены, и водных растворов хлорида и гидроксида аммония показывает соответствие характера изменений расчетной энтальпии модельного и энергии Гиббса реального процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32589).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altshuler H.N., Fedyaeva O.N., Ostapova E.V. et al. // Macromolecular Symposia. 2002. V. 181. № 1. P. 1.
2. Альтшулер Г.Н., Федяева О.Н., Остапова Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. Т. 50. № 8. С. 1475.
3. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 417 с.
4. Химическая энциклопедия. М.: БРЭ, 1995. Т. 4. С. 228.

всем исследованном интервале составов меньше, чем для 1a.

На основании экспериментальных данных (табл. 1) рассчитаны значения констант равнове-

Таблица 3. Энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$, кДж/моль) каликсрезорциаренов 1a и 1b и соединений, образующихся в результате обмена протонов гидроксигрупп 1a и 1b на катионы аммония, рассчитанные методом MNDO/PM3; изменение энтальпии (ΔH_n° , кДж/моль) для процесса (3) при 298 К

Соединение	$-\Delta_f H^\circ$	n	$-\Delta H_n^\circ$
Макроцикл 1a			
LH ₄	1202		
LH ₃ ⁻ (NH ₄ ⁺)	1166	1	756
LH ₂ ²⁻ (NH ₄ ⁺) ₂	1167	2	1549
LH ³⁻ (NH ₄ ⁺) ₃	1130	3	2305
L ⁴⁻ (NH ₄ ⁺) ₄	1129	4	3095
Макроцикл 1b			
LH ₄	1379		
LH ₃ ⁻ (NH ₄ ⁺)	1371	1	784
LH ₂ ²⁻ (NH ₄ ⁺) ₂	1353	2	1558
LH ³⁻ (NH ₄ ⁺) ₃	1332	3	2330
L ⁴⁻ (NH ₄ ⁺) ₄	1317	4	3107

Примечание. Для расчета ΔH_n° использовали значения $\Delta_f H^\circ$, равные 642, -73.2, -223.4 кДж/моль для NH₄⁺, OH⁻, H₂O соответственно, полученные методом MNDO / PM3.

ТЕОРИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ.
РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ

УДК 669.85.186-154:536.777

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ЛЕГКОПЛАВКИМИ *p*- И *d*-МЕТАЛЛАМИ

© 2003 г. Л. Ф. Ямщиков, А. А. Зяпаев, С. П. Распопин

Уральский государственный технический университет – УПИ, Екатеринбург

Систематизированы опубликованные сведения о термодинамических характеристиках лантаноидов в жидкометаллических расплавах галлия, индия и цинка. Установлено монотонное изменение от лантана к лютетию значений активности и коэффициентов активности трехвалентных лантаноидов в расплавах, которое позволяет рассчитать их в тех системах перечисленных легкоплавких металлов, где отсутствуют опытные данные.

Плавное изменение от лантана к лютетию значений логарифмов активности и коэффициентов активности лантаноидов в расплавах галлия, индия и цинка позволяет рассчитать их в системах, где отсутствуют опытные данные. При обилии объектов исследований физико-химических свойств в двойных системах Ln–Me (Ln–лантаноид, Me–легкоплавкий металл) важное значение имеет установление эмпирических связей типа “состав–свойство”, которые позволяют прогнозировать характеристики неизученных систем или подбирать составы с требуемыми параметрами. Отыскание закономерностей изменения свойств в системах Ln–Me от лантана к лютетию полезно не только с утилитарной точки зрения, но также способствует лучшему пониманию химической природы сплавов.

Поскольку число неспаренных 4*f*-электронов увеличивается в первой половине лантаноидов и уменьшается во второй с ростом их атомного номера (Z_{Ln}), это приводит к возникновению вторичной периодичности свойств в ряду этих элементов. Вторичная или малая периодичность может проявляться в различной форме (тетрад-, дубль–дубль-эффекты и др.), или отсутствовать совсем [1].

Ранее [2] нами было показано, что значения логарифмов активности ($\lg a_{Ln}$) и коэффициентов активности ($\lg \gamma_{Ln}$) трехвалентных лантаноидов в расплавах олова, свинца, сурьмы и висмута линейно возрастают от лантана к лютетию. В настоящей работе рассмотрены закономерности изменения указанных термодинамических характеристик редкоземельных металлов в жидкометаллических расплавах галлия, индия и цинка.

Подавляющее большинство опубликованных экспериментальных данных [4, 6–8, 10–15, 17–28, 30–42, 48, 49], приводимых в табл. 1, найдено методом электродвижущих сил; результаты [43–47]

получены измерением давлений паров Me. Во всех цитируемых исследованиях расплавы отвечали фазовому равновесному состоянию: (Ж + + LnMe_y) или (Ж) при температурах 660–1100 К (Ж – насыщенный лантаноидом жидкометаллический раствор, LnMe_y – первый интерметаллид со стороны легкоплавкого металла). Стандартное состояние компонентов: Ln – твердые (β -La, γ -Ce, остальные – α -модификация); Me – жидкие Ga, In, Zn.

Проведенный анализ показал, что в расплавах цинка и галлия значения $\lg a_{Ln}$ и $\lg \gamma_{Ln}$ линейно возрастают от лантана к лютетию во всем исследованном температурном интервале. В индиевых же расплавах такая зависимость лучше описывается полиномом второй степени

$$\lg a_{Ln}(\gamma_{Ln}) = \sum_{j=0}^2 b_j(Z_j)^j. \quad (1)$$

В табл. 2 приведены параметры уравнений, описывающих изменение термодинамических характеристик жидкометаллических расплавов в ряду Ln при различных температурах. На рисунке же, в качестве примера, зависимости $\lg a_{Ln}(\gamma_{Ln}) = f(Z_{Ln})$ приведены только при 800 К.

Нелинейный характер (1) для систем Ln–In, возможно, связан с проявлением вторичной периодичности свойств лантаноидов. Однако имеющиеся термодинамические данные не позволяют четко идентифицировать тетрад-, дубль–дубль-, или другие эффекты на зависимостях “свойство – Z_{Ln} ” как в нашей предыдущей публикации [2], так и в настоящей работе. Это обусловлено недостаточным количеством экспериментальных результатов и заметным их разбросом. Переход к другому стандартному состоянию (Ln-, Me-жидкие металлы) не меняет картины. Авторы [3] также не отмечают их на линейных зависимостях стандарт-

Таблица 1. Активности и коэффициенты активности лантаноидов в жидкометаллических расплавах

Ln	$\lg a = b_0 + b/T$ (I)		Источ- ник	$\lg a = b_0 + b/T$ (II)		$-\lg a$ (I) 800 K	$-\lg a$ (II) 800 K	$\lg \gamma = b_0 + b/T$ (I)		Источ- ник	$\lg \gamma = b_0 + b/T$ (II)		$-\lg \gamma$ (I) 800 K	$-\lg \gamma$ (II) 800 K
	b_0	$-b$		b_0	$-b$			b_0	$-b$		b_0	$-b$		
Ga														
La	5.367	15624	[4]	6.199	16111	14.16	13.94	5.013	13130	[5]	11.78	13776	11.40	11.78
La	5.383	15644	[6]	6.199	16111	14.17	13.94	4.737	13386	[6]	11.78	13776	12.00	11.78
La	5.659	15390	[7]	6.199	16111	13.58	13.94	—	—	—	—	—	—	—
Ce	4.588	14490	[8]	5.905	15677	13.52	13.69	3.018	11670	[8, 9]	5.202	13395	11.57	11.54
Ce	7.756	16660	[10]	5.905	15677	13.07	13.69	7.568	15173	[10]	5.202	13395	11.40	11.54
Ce	—	—	—	—	—	—	—	1.946	10535	[8]	5.202	13395	11.22	11.54
Ce	—	—	—	—	—	—	—	7.694	15408	[6]	5.202	13395	11.57	11.54
Pr	6.071	15855	[11]	5.611	15243	13.75	13.44	5.327	13564	[11]	4.964	13013	11.63	11.30
Pr	5.765	15308	[12]	5.611	15243	13.37	13.44	—	—	—	—	—	—	—
Nd	5.440	14970	[13]	5.316	14809	13.27	13.20	—	—	—	—	—	—	—
Nd	6.077	15752	[14]	5.316	14809	13.61	13.20	5.594	13669	[14]	4.730	12634	11.49	11.06
Pm	—	—	—	5.022	14375	—	12.95	—	—	—	4.495	12254	—	10.82
Sm	6.191	16146	[15]*	4.728	13941	13.99	12.70	3.465	12330	[15, 9]*	4.256	11871	11.95	10.58
Sm	—	—	—	—	—	—	—	4.996	11924	[5]*	4.256	11871	9.91	10.58
Sm	—	—	—	—	—	—	—	3.721	12673	[16]*	4.256	11871	12.12	10.58
Eu	9.361	14978	[17]*	4.434	13507	9.36	12.45	8.892	13128	[16]*	4.022	11492	7.52	10.34
Gd	4.398	13185	[18]	4.140	13073	12.08	12.20	4.408	11595	[9, 5]	3.782	11109	10.09	10.10
Gd	4.633	13681	[19]	4.140	13073	12.47	12.20	—	—	—	—	—	—	—
Tb	—	—	—	3.845	12639	—	11.95	—	—	—	3.548	10730	—	9.86
Dy	3.284	11883	[20]	3.551	12205	11.57	11.71	3.210	10210	[20]	3.309	10347	9.55	9.62
Ho	3.812	12111	[21]	3.257	11771	11.33	11.46	4.401	11040	[21]	3.074	9967	9.40	9.38
Ho	4.761	12951	[21]	3.257	11771	11.43	11.46	—	—	—	—	—	—	—
Er	1.731	10309	[22]	2.963	11337	11.16	11.21	2.351	9079	[22]	11.21	9586	9.00	9.14
Er	2.325	11143	[23]	2.963	11337	11.60	11.21	3.509	10106	[24]	11.21	9586	9.12	9.14
Tm	—	—	—	2.667	10903	—	10.96	6.816	13672	[25]*	2.600	9204	10.27	8.91
Yb	—	—	—	2.375	10469	—	10.71	—	—	—	2.364	8823	—	8.66
Lu	1.557	9434	[23]	2.080	10035	10.24	10.46	0.587	7264	[23]	2.129	8444	8.49	8.43
In														
La	3.977	12133	[5]	4.020	12177	11.19	11.20	3.097	9841	[5]	3.585	10237	9.20	9.21
La	3.644	11840	[26]	4.020	12177	11.16	11.20	2.764	9548	[26]	3.585	10237	9.17	9.21
Ce	3.968	12228	[8]	4.232	12343	11.32	11.20	2.413	8648	[8, 27]	3.895	10383	8.40	8.90
Ce	6.364	13543	[28]*	4.232	12343	10.56	11.20	5.381	11449	[28]	3.895	10383	8.93	8.90
Ce	—	—	—	—	—	—	—	4.744	10783	[8, 29]	3.895	10383	8.74	8.90
Pr	4.773	12742	[30]	4.333	12383	11.16	11.15	3.346	10012	[30]	4.157	10467	9.17	8.93
Pr	4.722	12675	[12]	4.333	12383	11.12	11.15	—	—	—	—	—	—	—
Nd	4.271	12218	[13]	4.336	12308	11.00	11.05	4.070	10268	[16]	4.371	10490	8.76	8.74
Nd	4.709	12600	[31]	4.336	12308	11.04	11.05	3.775	10291	[31]	4.371	10490	9.09	8.74
Nd	—	—	—	—	—	—	—	3.748	10238	[5]	4.371	10490	9.05	8.74
Pm	—	—	—	4.258	12134	—	10.91	—	—	—	4.538	10452	—	8.53
Sm	5.370	13891	[16]*	4.116	11876	11.99	10.73	3.631	11013	[16]*	4.657	10352	10.14	8.28
Sm	5.371	13831	[15]*	4.116	11876	11.92	10.73	4.274	11797	[15]*	4.657	10352	10.47	8.28
Sm	6.795	13481	[32]*	4.116	11876	10.06	10.73	4.406	9763	[5]*	4.657	10352	7.80	8.28

Таблица 1. (Окончание)

Ln	$\lg a = b_0 + b/T$ (I)		Источ- ник	$\lg a = b_0 + b/T$ (II)		$-\lg a$ (I) 800 К	$-\lg a$ (II) 800 К	$\lg \gamma = b_0 + b/T$ (I)		Источ- ник	$\lg \gamma = b_0 + b/T$ (II)		$-\lg \gamma$ (I) 800 К	$-\lg \gamma$ (II) 800 К
	b_0	$-b$		b_0	$-b$			b_0	$-b$		b_0	$-b$		
Eu	5.55	9130	[33]*	3.925	11547	5.86	10.51	5.232	7973	[29, 33]*	4.728	10191	4.73	8.01
Gd	4.476	11696	[18]	3.702	11161	10.14	10.25	6.076	10818	[5, 29]	4.751	9968	7.45	7.89
Gd	2.694	10320	[34]	3.702	11161	10.21	10.25	5.913	11282	[35]	4.751	9968	8.19	7.89
Gd	3.659	11093	[36]	3.702	11161	10.21	10.25	–	–	–	–	–	–	–
Tb	3.140	10662	[37]	3.462	10734	10.19	9.96	4.811	9855	[29, 37]	4.728	9684	7.51	7.38
Tb	3.376	10806	[38]	3.462	10734	10.13	9.96	–	–	–	–	–	–	–
Dy	2.680	9748	[20]	3.221	10279	9.51	9.63	4.260	8770	[20]	4.655	9339	6.70	7.02
Ho	3.588	10189	[39]	2.997	9811	9.15	9.27	5.093	9279	[29, 39]	4.536	8932	6.51	6.63
Ho	3.450	10051	[39]	2.997	9811	9.11	9.27	–	–	–	–	–	–	–
Er	2.109	8836	[34]	2.803	9342	8.94	8.87	–	–	–	–	–	–	–
Er	2.525	9117	[40]	2.803	9342	8.87	8.87	–	–	–	–	–	–	–
Er	0.990	8099	[24]	2.803	9342	9.13	8.87	–	–	–	–	–	–	–
Er	3.468	9993	[22]	2.803	9342	9.02	8.87	3.730	8036	[22, 29]	4.368	8464	6.32	6.21
Tm	–	–	–	2.658	8890	–	8.45	–	–	–	4.153	7935	–	5.77
Yb	–	–	–	2.577	8466	–	8.01	–	–	–	3.891	7344	–	5.29
Lu	2.631	8113	[41]	2.575	8085	7.51	7.53	3.681	6863	[5]	3.580	6692	4.90	4.79
Zn														
La	10.768	20460	[5]	10.460	20138	14.81	14.71	5.100	12520	[5]	5.804	13063	10.55	10.52
La	10.523	20252	[42]	10.460	20138	14.79	14.71	4.211	11482	[42]	5.804	13063	10.14	10.52
Ce	9.399	18865	[5]	10.271	19734	14.18	14.40	5.942	12980	[5]	5.424	12546	10.28	10.26
Ce	10.870	20665	[43]	10.271	19734	14.96	14.40	5.784	14640	[43]*	5.424	12546	12.52	10.26
Ce	9.605	19011	[22]	10.271	19734	14.16	14.40	5.304	12263	[42]	5.424	12546	10.02	10.26
Pr	10.491	19247	[12]	10.094	19331	13.57	14.07	6.226	12660	[5]	5.041	12027	9.60	9.99
Pr	9.372	18675	[42]	10.094	19331	13.97	14.07	4.836	11843	[42]	5.041	12027	9.97	9.99
Pr	9.940	19527	[44]	10.094	19331	14.47	14.07	4.869	12314	[44]	5.041	12027	10.52	9.99
Pr	–	–	–	–	–	–	–	5.676	12939	[45]	5.041	12027	10.50	9.99
Nd	11.05	20090	[46]	9.911	18927	14.06	13.75	5.566	12689	[46]	4.651	11503	10.30	9.73
Nd	9.637	18360	[13]	9.911	18927	13.31	13.75	4.937	11364	[13, 50]	4.651	11503	9.27	9.73
Pm	–	–	–	9.729	18523	–	13.42	–	–	–	4.276	10986	–	9.46
Sm	10.820	20133	[47]*	9.546	18120	14.35	13.10	6.330	14654	[16]*	3.892	10469	11.99	9.19
Sm	–	–	–	–	–	–	–	6.241	13202	[15]*	3.892	10469	10.26	9.19
Eu	–	–	–	9.363	17716	–	12.78	–	–	–	3.512	9951	–	8.93
Gd	9.988	17868	[18]	9.180	17312	12.35	12.46	–	–	–	3.120	9425	–	8.66
Tb	–	–	–	8.997	16908	–	12.14	–	–	–	2.746	8913	–	8.40
Dy	8.313	16131	[48]	8.814	16505	11.85	11.82	1.805	7800	[48]	2.432	8446	7.94	8.13
Ho	8.802	16221	[49]	8.632	16101	11.47	11.49	–	–	–	1.981	7875	–	7.86
Er	8.104	15521	[22]	8.449	15698	11.30	11.17	0.940	6789	[22]	1.600	7356	7.55	7.60
Er	–	–	–	–	–	–	–	2.098	7815	[5]	1.600	7356	7.67	7.60
Tm	–	–	–	8.266	15294	–	10.85	–	–	–	1.217	6837	–	7.33
Yb	–	–	–	8.083	14890	–	10.53	–	–	–	0.835	6318	–	7.06
Lu	–	–	–	7.900	14486	–	10.21	–	–	–	0.452	5799	–	6.80

Обозначения: I – экспериментальные данные, II – расчет.

Таблица 2. Параметры уравнений (1), описывающих термодинамические характеристики жидкометаллических расплавов в ряду лантаноидов

T, К	$\lg a_{Ln} = b_0 + bZ_{Ln} + cZ_{Ln}^2$			S_0^2	$\lg \gamma_{Ln} = b_0 + bZ_{Ln} + cZ_{Ln}^2$			S_0^2	
	$-b_0$	b	$-c$		$-b_0$	b	c		
Ga; $l = 17$					Ga; $l = 14$				
700	35.39	0.3258	–	0.112	31.79	0.3078	–	0.157	
750	31.50	0.2845	–	0.093	28.41	0.2715	–	0.087	
800	28.10	0.2484	–	0.084	25.45	0.2397	–	0.052	
850	25.10	0.2165	–	0.083	22.84	0.2117	–	0.040	
900	22.43	0.1881	–	0.086	20.52	0.1868	–	0.045	
950	20.04	0.1627	–	0.093	18.44	0.1645	–	0.062	
In; $l = 19$					In; $l = 16$				
700	56.25	2.4660	0.0218	0.025	71.94	2.8996	0.0254	0.140	
750	51.10	2.2405	0.0198	0.014	57.70	2.4021	0.0213	0.137	
800	46.59	2.0428	0.0180	0.052	45.30	1.9687	0.0178	0.097	
850	42.58	1.8677	0.0165	0.014	34.29	1.5842	0.0147	0.113	
900	39.06	1.7133	0.0151	0.018	24.52	1.2429	0.0119	0.096	
950	35.84	1.5731	0.0139	0.044	15.80	0.9381	0.0094	0.093	
Zn; $l = 14$					Zn; $l = 13$				
700	40.76	0.3938	–	0.159	33.33	0.3591	–	0.216	
750	36.64	0.3553	–	0.123	29.26	0.3097	–	0.168	
800	33.05	0.3217	–	0.098	25.71	0.2664	–	0.134	
850	29.88	0.2920	–	0.080	22.57	0.2280	–	0.111	
900	27.06	0.2656	–	0.068	19.79	0.1944	–	0.096	
950	24.54	0.2421	–	0.060	17.29	0.1640	–	0.088	

Обозначения: S_0^2 – дисперсия выборки, l – число пар точек в выборке.

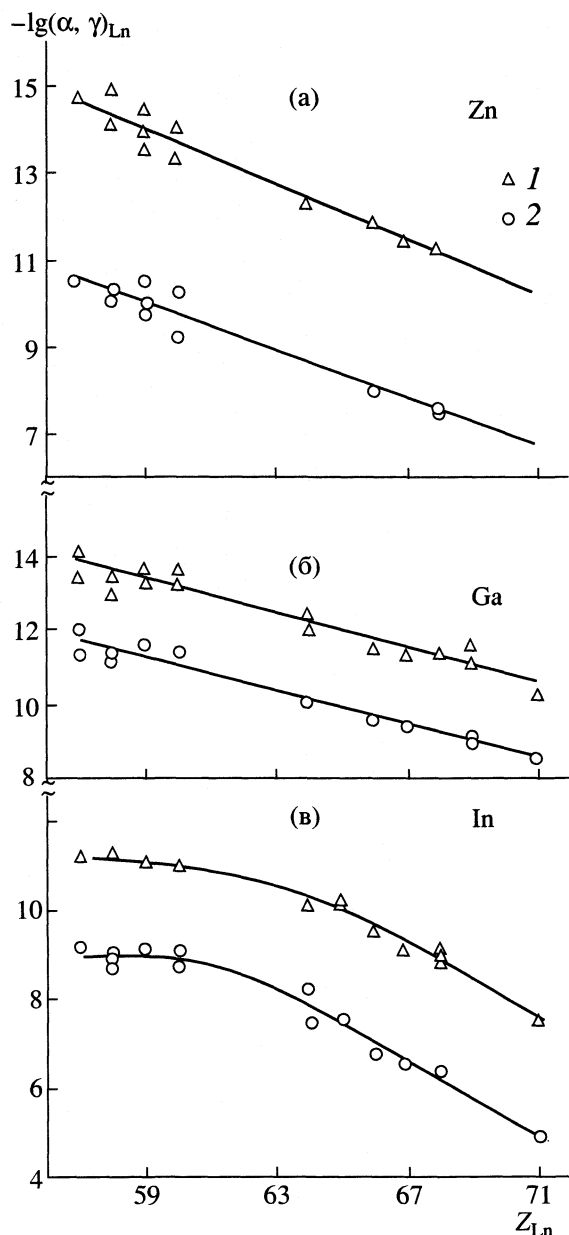
ных энтальпий образования соединений $\Delta_f H^\circ = f(Z_{Ln})$ в гомологических рядах интерметаллидов. Вероятно, термодинамические характеристики сплавов малочувствительны к подобным эффектам.

Следует отметить, что степень (j) полинома (1), который описывает изменение термодинамических свойств расплавов от лантана к лутецию, для каждого Me при любых температурах остается постоянной, изменяются лишь коэффициенты b_j . Вопросы адекватности описания термодинамических характеристик выражениями (1), проверки их на аномальное отклонение от аппроксимирующих уравнений (1) (в табл. 1 такие данные отмечены звездочкой, на рисунке не показаны и в последующую обработку не включены), а также причины того, почему системы Sm–Me и Eu–Me вы-

падают из плавного хода зависимостей $\lg a_{Ln} (\gamma_{Ln}) = f(Z_{Ln})$ были рассмотрены нами ранее [2].

Монотонное изменение от лантана к лутецию термодинамических характеристик трехвалентных Ln в жидкометаллических расплавах при различных температурах позволяет получить расчетные зависимости $\lg a_{Ln} (\gamma_{Ln}) = b_0 + b/T$ по всему ряду редкоземельных металлов. Для этого использовали обработку методом наименьших квадратов точек изотермических сечений уравнений (1) с шагом 50 К в интервале от 700 до 950 К.

Найденный по дисперсии рассеяния (S_0^2) опытных значений $\lg a_{Ln} (\gamma_{Ln})$ от вычисленных по (1) доверительный интервал ($\alpha = 0.95$) для систем Ln–Ga, Ln–In не превышает ± 0.48 и для систем Ln–Zn – ± 0.82 логарифмических единиц соответственно.



Изменение активности (1) и коэффициентов активности (2) лантаноидов в жидкометаллических расплавах при 800 К: Zn (а), Ga (б), In (в).

Он является мерой достоверности наших расчетов (табл. 1) значений активности и коэффициентов активности трехвалентных Ln в тех расплавах, где отсутствуют опытные данные. Выражения (1) могут быть полезны также при анализе достоверности резко выделяющихся результатов эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицин В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актиноидов. М.: Наука, 1990. 240 с.
- Ямщиков Л.Ф., Зяпаев А.А. // Расплавы. 2001. № 3. С. 43.
- Witusiewicz V.T., Sidorko V.R., Bulanova M.V. // J. Alloys Compd. 1997. V. 248. P. 233.
- Внучкова Л.А., Баянов А.П., Серебренников В.В. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 1. С. 177.
- Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов: Справ. изд. Челябинск: Металлургия. Челябинское отд., 1989. 336 с.
- Баянов А.П. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 8. С. 1889.
- Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П. и др. // Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами. Редкоземельные и благородные металлы / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Наука, 1983. С. 130.
- Ямщиков Л.Ф., Лебедев В.А., Кобер В.И. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 5. С. 90.
- Яценко С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами. М.: Наука, 1974. 220 с.
- Внучкова Л.А., Баянов А.П., Серебренников В.В. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 8. С. 2010.
- Внучкова Л.А., Баянов А.П., Серебренников В.В. // Там же. 1972. Т. 46. № 4. С. 1051.
- Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П. и др. // Термодинамика металлических систем / Под ред. Л.Ф. Козина. А.-Ата: Наука, 1979. Ч. 2. С. 67.
- Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П. и др. // Там же. 1979. Ч. 2. С. 72.
- Внучкова Л.А., Баянов А.П., Серебренников В.В. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 4. С. 1052.
- Лебедев В.А., Ефремов В.В., Кобер В.И. и др. // Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Наука, 1975. С. 96.
- Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия. Челябинское отд., 1993. 232 с.
- Дубинин В.А., Кобер В.И., Кочкин В.И. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 5. С. 1260.
- Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П. и др. // Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами. Редкоземельные и благородные металлы / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Наука, 1983. С. 132.
- Баянов А.П., Ганченко Е.Н. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 5. С. 1355.
- Ямщиков Л.Ф., Распопин С.П., Саттаров Ф.Н. и др. // Расплавы. 1988. № 5. С. 119.
- Ямщиков Л.Ф., Распопин С.П., Лебедев В.А. и др. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 289.
- Ямщиков Л.Ф. Термодинамическое обоснование эффективности технологических процессов в расплавах, содержащих редкие металлы: Автореф. дис... докт. хим. наук. Екатеринбург: УГТУ, 1997. 36 с.
- Баянов А.П., Соболев Н.А., Ганченко Е.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 1. С. 198.

24. Ямицков Л.Ф., Распопин С.П., Лебедев В.А. и др. // Термодинамика металлических систем / Под. ред. Л.Ф. Козина. А.-Ата: Наука, 1979. Ч. 2. С. 181.
25. Школьников Т.М., Баянов А.П., Серебренников В.В. // Вопросы химии: Тр. Томского ун-та. Томск: ТГУ, 1973. Т. 237. С. 192.
26. Дегтярь В.А., Баянов А.П., Внучкова Л.А. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 4. С. 149.
27. Ямицков Л.Ф., Лебедев В.А., Ничков И.Ф. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1980. № 5. С. 50.
28. Дегтярь В.А., Баянов А.П., Внучкова Л.А. и др. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 6. С. 1594.
29. Диева Э.Н. // Физико-химические исследования жидких металлов и сплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. С. 98.
30. Дегтярь В.А., Баянов А.П., Внучкова Л.А. и др. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 7. С. 1816.
31. Дегтярь В.А., Баянов А.П., Серебренников В.В. // Вопросы химии: Тр. Томского ун-та. Томск: ТГУ, 1971. Т. 204. Вып. 5–6. С. 401.
32. Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1987. № 5. С. 116.
33. Дубинин В.А., Кобер В.И., Кочкин В.И. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 5. С. 1258.
34. Баянов А.П., Афанасьев Ю.А. // Там же. 1973. Т. 47. № 8. С. 2105.
35. Вдовкина С.П., Серебренников В.В. // Тез. докл. 1-ой Уральской конф. по высокотемпературной физ. химии. III. Жидкие металлы и расплавленные шлаки. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1975. С. 9.
36. Васильев В.П., Ву Динь Кхуэ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. № 7. С. 1144.
37. Баянов А.П., Ганченко Е.Н., Афанасьев Ю.А. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 9. С. 2381.
38. Васильев В.П., Храмцова Л.А., Морозова В.В. // Вестн. МГУ. Химия. 1986. Т. 27. № 1. С. 38.
39. Ямицков Л.Ф., Распопин С.П., Лебедев В.А. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1984. № 5. С. 122.
40. Васильев В.П., Ву Динь Кхуэ, Герасимов Я.И. и др. // Вестн. МГУ. Химия. 1982. Т. 23. № 1. С. 17.
41. Васильев В.П., Ву Динь Кхуэ, Герасимов Я.И. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 1. С. 123.
42. Johnson J., Yonco R.M. // Met. Trans. 1970. V. 1. № 4. P. 905.
43. Chiotti P., Mason J.T. // TMS AIME. 1965. V. 233. № 4. P. 786.
44. Chiotti P. // Met. Trans. 1972. V. 3. № 11. P. 2911.
45. Chiotti P., Mason J.T. // Ibid. 1971. V. 2. № 4. P. 967.
46. Chiotti P., Mason J.T. // Ibid. 1973. V. 4. № 6. P. 1527.
47. Mason J.T., Chiotti P. // TMS AIME. 1967. V. 239. P. 547.
48. Ямицков Л.Ф., Самтаров Ф.Н., Москаленко Н.И. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1988. № 6. С. 123.
49. Ямицков Л.Ф., Лебедев В.А., Ничков И.Ф. // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 3. С. 219.
50. Дьяченко В.И., Юров В.И., Ковалевский А.В. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1971. № 6. С. 95.

**ТЕОРИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ.
РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ**

УДК 536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТРЫ
СТЕКЛОВАНИЯ ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ
И ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ**

© 2003 г. В. М. Ушаков, Н. В. Борисова

*Российская академия наук, Институт химии силикатов, Санкт-Петербург
E-mail: ushakov@iscl.nw.ru*

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы стекла и кристаллы, отвечающие по составу конгруэнтно плавящимся соединениям: V_2O_5 , $Rb_2O \cdot nB_2O_3$ ($n = 2, 3, 5$); $Cs_2O \cdot nB_2O_3$ ($n = 3, 5, 9$); $M_2O \cdot 2B_2O_3$ ($M = Li, Na$) и $K_2O \cdot 4SiO_2$. Для стекол получены значения структурной температуры (T_f) и их избыточной энтропии по отношению к соответствующим кристаллам при T_f в зависимости от предыстории стекол (скорость охлаждения расплавов варьировалась от 0.5 до 10^6 К/мин), оценены величины энергии активации процесса стеклования (Δh^*). На основании комплекса полученных данных сопоставлены термодинамический (отношение избыточной по отношению к соответствующему кристаллу энтропии стекла при T_f к энтропии плавления кристалла) и кинетический (показатель фразильности $m = f(\Delta h^*, T_f)$) параметры щелочноборатных и щелочносиликатных расплавов. Показана недостаточность термодинамического параметра и необходимость совместного рассмотрения термодинамического и кинетического параметров для описания процесса стеклования.

Создание общей теории стеклообразного состояния равно, как и теории стеклования, – дело будущего. Свойства различных стеклообразующих систем, как правило, обсуждаются или в рамках термодинамики, или общей теории релаксации, или обоих подходов. При этом рассмотрение одних и тех же объектов с разных точек зрения встречается нечасто. Целью настоящей работы было сопоставление количественных термодинамического и кинетического параметров стеклования, полученных для одних и тех же веществ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Термодинамический параметр. Начиная с классической работы Козмана [1], переход метастабильной жидкости (МСЖ) в стекло (С) связывается с исчезновением конфигурационной энтропии (ΔS_c), определяемой как избыточная энтропия жидкости по отношению к кристаллу (К). При более строгом рассмотрении, по-видимому, следует говорить об исчезновении вклада в избыточную энтропию, обусловленного возможностью коррелированных перестроек атомов, при сохранении части избыточной энтропии, вызванной разупорядочением положения частиц в стекле по сравнению с соответствующим кристаллом. Неравновесность стекла диктует необходимость введения дополнительного параметра для описания его термодинамического состояния.

Таким параметром по Тулу [2] может служить структурная (фиктивная) температура (T_f), определяемая как температура, при которой в равновес-

ной жидкости замораживается структура, соответствующая структуре рассматриваемого стекла. Тогда величину ΔS_c при структурной температуре можно рассматривать как конфигурационную энтропию при T_f (если пренебречь эффектами ангармонизма), т.е. как меру позиционного разупорядочения МСЖ (С) при T_f по отношению к соответствующему кристаллу.

Конфигурационная энтропия, вообще говоря, зависит от структуры расплава, сложившейся при его охлаждении к моменту прохождения процесса стеклования, в большей степени, нежели от равновесной конфигурации, т.е. является функцией структурной температуры, определяемой экспериментально через разность теплоемкостей жидкости и стекла, а точнее кристалла. Различные структурные температуры стеклования, получаемые для одного и того же объекта при разных условиях охлаждения стеклообразующей жидкости (различная предыстория стекла), отвечают с большей степенью вероятности различному строению стекла и соответственно различным конфигурационным энтропиям.

Тогда непосредственно вблизи интервала стеклования генетическая связь между структурой расплава и стекла, полученного в результате охлаждения расплава, представляется достаточно очевидной и в термодинамическом плане свойства этого стекла могут характеризоваться отношением избыточной по сравнению с соответствующим кристаллом энтропии $\Delta S_c(T_f)$ к энтропии плавления кристалла (ΔS_m). Очевидно, что величина ΔS_m

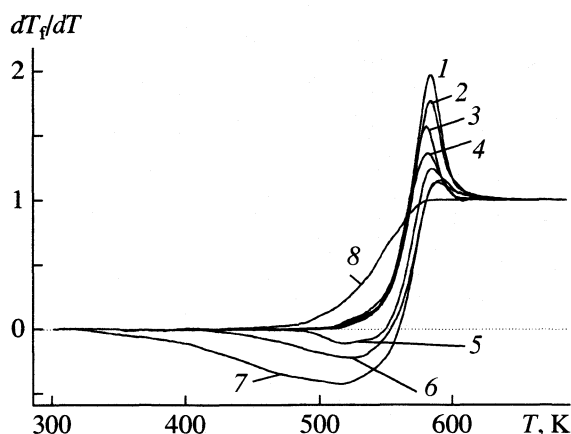


Рис. 1. Термограммы нагревания стеклообразного V_2O_5 вслед за охлаждением со скоростями, равными 1 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 80 (5), 2.5×10^3 (6) и 10^6 (К/мин) (7), а также термограмма охлаждения расплава со скоростью 2 К/мин (8).

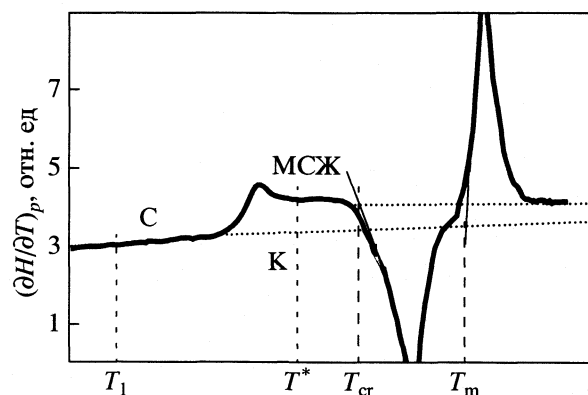


Рис. 2. Схематическая ДСК-термограмма нагревания стекла и кристалла одного и того же состава: С – стекло, К – кристалл, МСЖ – метастабильная жидкость; T_1 – температура, достаточно далекая от интервала стеклования, T^* – температура в области равновесной метастабильной жидкости; T_{cr} и T_m – температуры кристаллизации МСЖ и плавления кристалла.

соответствует максимальному разупорядочению по отношению к кристаллу. Тогда отношение $\Delta S_e(T_f)/\Delta S_m$ может служить мерой замороженного разупорядочения МСЖ (С) при T_f . Это отношение и использовалось в качестве термодинамического параметра. Чем больше это отношение, тем более разупорядочена МСЖ (С) по отношению к кристаллу.

Кинетический параметр. Измерения свойств стекол с разной предысторией позволяет не только определять величину $\Delta S_e(T_f)/\Delta S_m$ в зависимости от T_f , но и учесть кинетический аспект в описании процесса стеклования.

В качестве кинетического параметра использовался показатель фразильности (m) [3], определяемый энергией активации процесса стеклования (Δh^*), приведенной к структурной температуре ($m = \Delta h^*/RT_f \ln 10$). Энергия активации определялась в приближении Аррениуса из зависимостей логарифма скорости охлаждения расплава от обратной структурной температуры. Описание температурной зависимости времени структурной релаксации уравнением Аррениуса:

$$\tau_p = \tau_0 \exp(\Delta h^*/RT), \quad (1)$$

где τ_p – время релаксации некоторого свойства p , R – газовая постоянная, приводит к следующему соотношению, связывающему скорость охлаждения и структурную температуру [4]:

$$d \ln |q| / d(1/T_f) \approx -\Delta h^*/R, \quad (2)$$

где q ($\equiv dT/dt$) – скорость изменения температуры. Согласно уравнению (2), зависимость $\ln |q|$ от $1/T_f$ прямолинейна, а ее наклон определяет величину Δh^* .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны следующие конгруэнтно плавящиеся стехиометрические стеклообразующие соединения: борный ангидрид, щелочные бораты $Rb_2O \cdot nB_2O_3$ ($n = 2, 3, 5$); $Cs_2O \cdot nB_2O_3$ ($n = 3, 5, 9$) и $M_2O \cdot 2B_2O_3$ ($M = Li, Na$), а также $K_2O \cdot 4SiO_2$. Температурные зависимости теплоемкости в жидком, кристаллическом и стеклообразном состояниях, температуры и энтальпии фазовых превращений получены с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 111 “Setaram”. Измерения проводились в режиме нагрева со скоростью $v_n = 10$ К/мин. Расплавы предварительно подвергались охлаждению в калориметре со скоростями охлаждения $v_o = 0.5, 1, 2, 5, 10, 20$ К/мин. Исследовались также образцы, полученные следующими способами: отливкой расплава на изложницу (закаленные стекла), ручным прессованием (среднезакаленные стекла) и методом движущегося поршня (сверхзакаленные стекла). Метод оценки соответствующих скоростей охлаждения (80, 2500 и 10^6 К/мин) описан в [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использование всего спектра скоростей v_o , как обеспечиваемых калориметром, так и оцененных нами, позволило установить взаимосвязь между скоростью охлаждения стеклообразующих расплавов, остаточной конфигурационной энтропией, отвечающей структурной температуре T_f получаемого стекла и оценить энергии активации процесса стеклования. На рис. 1 на примере V_2O_5 приведены видоизменения ДСК-термограмм в зависимости от предыстории стекла. На

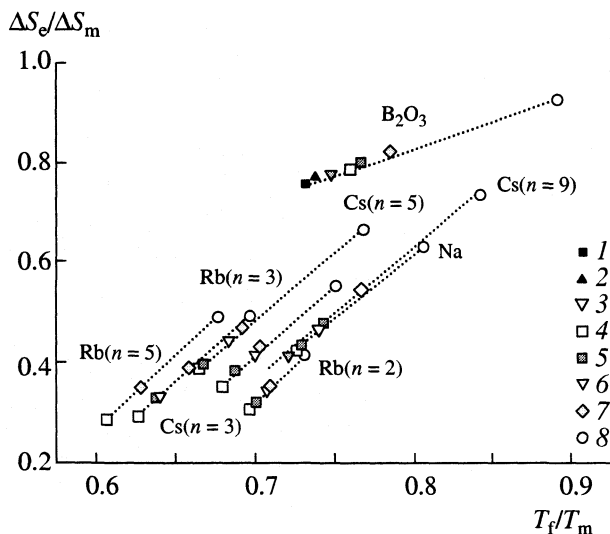


Рис. 3. Термодинамический параметр стеклования щелочноборатных стекол (расплавов) в зависимости от приведенной структурной температуры при различных скоростях охлаждения: 1 – 0,5, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 5, 5 – 10, 6 – 20, 7 – 80, 8 – 10⁶ К/мин.

рис. 2 представлена схематическая ДСК-термограмма стекла и кристалла с указанием характеристических температур (T_l – температура ниже интервала стеклования, T^* – температура выше интервала стеклования, T_m – температура плавления кристалла) и пояснением всех обозначений, используемых в расчетах. Значения T_f рассчитывались, согласно [4]

$$\int_{T^*}^{T_f} [C_p(\text{МСЖ}) - C_p(\text{C})] dT = \int_{T^*}^{T_f} [C_p(T) - C_p(\text{C})] dT, \quad (3)$$

где $C_p(\text{МСЖ})$ и $C_p(\text{C})$ – теплоемкости образца в равновесном ($T > T_f$) и неравновесном ($T < T_f$) состояниях соответственно, $C_p(T)$ – экспериментально полученная температурная зависимость теплоемкости во всем интервале температур (от T_l до T^*). Использование всего набора скоростей охлаждения расплавов позволило получить стекла с заметными вариациями избыточной конфигурационной энтропии:

$$\Delta S_e = \Delta S_m - \int_{T_f}^{T_m} \frac{[C_p(\text{МСЖ}) - C_p(\text{K})]}{T} dT, \quad (4)$$

где $c_p(\text{K})$ – теплоемкость кристалла.

На рис. 3 показаны величины приведенной конфигурационной энтропии при T_f для боратных стекол, полученных с разными скоростями, в за-

висимости от приведенной структурной температуры. Отметим, что даже сверхвысокие скорости охлаждения для ряда стекол не позволяют получить уровень избыточной энтропии, сравнимый с величиной для борного ангидрида.

Стеклообразующую способность расплава удобно описывать, используя противоположное свойство расплава – склонность стекла (МСЖ) к кристаллизации, поскольку она может быть охарактеризована эмпирическим параметром, выраженным, например, через отношение температуры кристаллизации МСЖ (T_{cr}) к температуре плавления (ликвидуса) или разностью T_f и T_{cr} . Так, для стекол, полученных в одинаковых условиях, чем больше значение отношения остаточной конфигурационной энтропии к энтропии плавления, т.е. выше степень разупорядочения по отношению к максимальной степени разупорядочения стекла по сравнению с кристаллом, тем меньше склонность стекла к кристаллизации (больше отношение T_{cr}/T_m), следовательно, больше его стеклообразующая способность. Стекла, имеющие $\Delta S_e(T_f)/\Delta S_m < 0.33$ ($v_0 = 5$ К/мин), кристаллизуются в отличие от тех, для которых неравенство обратное.

Однако не кристаллизующийся в ходе опыта ДСК тетрасиликат калия выпадает из этой схемы ($\Delta S_e(T_f)/\Delta S_m = 0.13$). Поскольку энтропия в статистическом смысле является логарифмом числа допустимых состояний системы, то чем больше это отношение, тем больше доля остаточной энтропии, тем больше возможных замороженных конфигураций в структуре данного стекла, тем ближе это стекло в термодинамическом смысле к жидкости. Можно полагать, что кристаллизация МСЖ тем вероятнее, чем меньше число возможных состояний (меньше избыточная энтропия).

Рассмотрение термодинамического стимула кристаллизации – избыточной энергии Гиббса расплава относительно соответствующего кристалла при T_{cr} является, безусловно, более строгим. Калориметрические данные позволяют рассчитать избыточную энергию Гиббса стекла (расплава) относительно кристаллического состояния (рис. 4):

$$\Delta G_e(T) = \Delta H_m - \int_T^{T_f} [C_p(\text{МСЖ}, \text{C}) - C_p(\text{K})] dT - T \left(\Delta S_m - \int_T^{T_m} \frac{[C_p(\text{МСЖ}, \text{C}) - C_p(\text{K})]}{T} dT \right). \quad (5)$$

На рис. 4 указаны также значения T_f и температур кристаллизации T_{cr} (чем меньше разность температур стеклования и кристаллизации, тем больше склонность к кристаллизации).

Как видно из рис. 4, термодинамический стимул процессов стеклования и кристаллизации $\Delta G_e(T)$ мало зависит от состава при температурах T_f и T_{cr} .

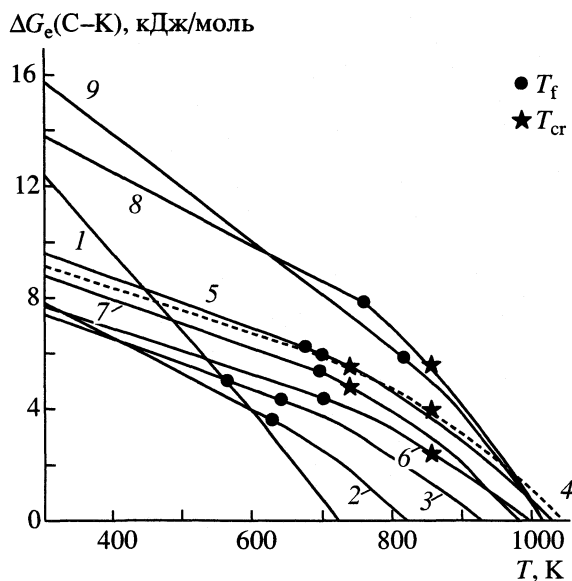


Рис. 4. Температурные зависимости избыточных по отношению к кристаллу энергий Гиббса исследованных щелочноборатных и щелочносиликатных расплавов (стекло): 1 – B_2O_3 , 2–4 – $\text{Cs}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$, 5–7 – $\text{Rb}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$, 8 – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, 9 – $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$; $n = 9$ (2), 5 (3, 5), 3 (4, 6) и 2 (7).

но только B_2O_3 , девятиборат и пентоборат цезия и тетрасиликат калия не кристаллизуются в ходе опыта ДСК. Однако для боратов очевидно, что чем хуже кристаллизуется стекло, тем больше остаточная энтропия при структурной температуре: $\partial \Delta G_e(T) / \partial T|_{T_f} = -\Delta S_e(T_f)$ (величина энтропии определяет наклон кривых на рис. 4), т.е. тем более разупорядочено стекло по отношению к кристаллу.

Из рис. 4 видно, что термодинамический стимул и величина $\Delta S_e(T_f) / \Delta S_m$ не дают однозначного ответа о склонности к кристаллизации и свидетельствуют об ограниченности термодинамического подхода при описании таких процессов как стеклование и кристаллизация, требующих учета не только термодинамики, но и кинетики процессов.

Величины энергий активации (Δh^*) процесса стеклования щелочноборатных и щелочносиликатных расплавов B_2O_3 , $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ соответственно равны 363, 433, 467, 671, 685, 756, 832, 758 и 276 кДж/моль. Погрешность определения Δh^* составляет $\pm 10\%$. Отметим, что для B_2O_3 полученное значение близко к энергии активации его вязкого течения (377 кДж/моль). С повышением содержания щелочных атомов и с увеличением их электроотрицательности величины Δh^* растут. Если для боратов принять за характеристику степени ионности связей отношение количества атомов бора

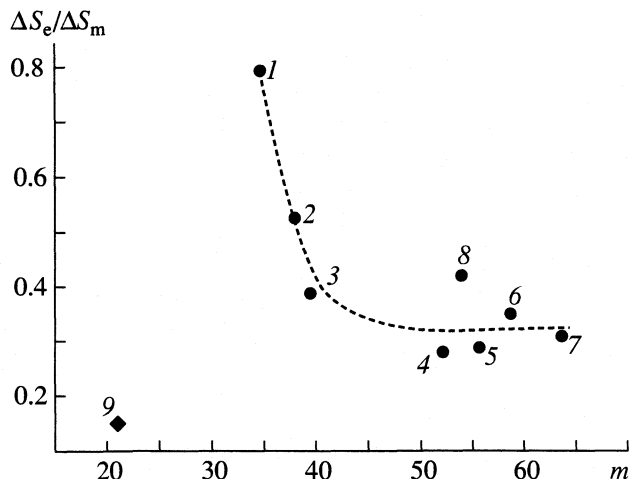


Рис. 5. Взаимосвязь между фразильностью и термодинамическим параметром стеклования щелочноборатных и щелочносиликатных расплавов (стекло). Пунктирная линия проведена для наглядности; 1–9 – см. рис. 4.

в тетраэдрической координации (группы $[\text{BO}_{4/2}]^{-1}$) к атомам бора в тригональной координации $[\text{BO}_{3/2}]^0$, то Δh^* увеличивается с ростом ионности структуры.

Кристаллизационная способность исследованных боратных стекол увеличивается по мере роста содержания щелочного оксида, что коррелирует с ростом величин Δh^* . Чем больше Δh^* , тем меньше вязкость метастабильного расплава, тем вероятнее его кристаллизация. Полученные значения Δh^* носят оценочный характер, так как при охлаждении расплава величина Δh^* в интервале стеклования нелинейно зависит от температуры. Большие величины энергий активации служат косвенным свидетельством кооперативности процесса стеклования, в который вовлекаются значительные количества частиц.

На рис. 5 сопоставлены термодинамический и кинетический параметры стеклования исследованных стекол. Можно заметить, что величины фразильности нарастают в концентрационных рядах боратов цезия и рубидия, причем стекла, для которых $m < 40$ не кристаллизуются в отличие от тех, для которых $m > 50$. Величины же $\Delta S_e(T_f) / \Delta S_m$ не показывают однозначного соответствия с тенденцией стекол к кристаллизации. Так, хорошо кристаллизующийся диборат натрия, имеющий такую же избыточную относительную энтропию, как и некристаллизующийся пентоборат цезия, характеризуется большим значением фразильности.

Обращает внимание низкое значение фразильности для тетрасиликата калия, что в отличие от термодинамического параметра соответствует его

чрезвычайно низкой склонности к кристаллизации, однако, характер изменения фразильности калиевосиликатных расплавов по мере увеличения содержания щелочного оксида проявится после проводимого в настоящее время исследования.

Таким образом, стеклообразующая способность расплавов тем выше, чем больше значение термодинамического параметра, и растет с уменьшением показателя фразильности. Недостаточно использовать лишь термодинамический параметр для характеристики стеклообразующей способности расплавов, необходимо совместное рассмотрение указанных параметров, что будет способствовать количественному пониманию стеклообразующей способности жидкофазных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32502).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kauzmann W.* // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 219.
2. *Tool A.Q.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1946. V. 29. P. 240.
3. *Bohmer R., J.* // Non-cryst. Solids. 1994. V.172–174. P. 628.
4. *Moynihan C.T., Eastel A.J., DeBolt M.A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1976. V. 59. P. 12.
5. *Ushakov V.M., Borisova N.V., Shultz M.M.* // Glass Physics and Chemistry. 1999. V. 25. P. 414.

**ТЕОРИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ.
РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ**

УДК 546.47'48'49

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДОГО РАСТВОРА ZnTe–CdTe ПРИ 899 К**

© 2003 г. А. С. Алиханян, В. Н. Гуськов, А. М. Натаровский

Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

Методом Кнудсена с масс-спектральным анализом пара исследована квазибинарная система ZnTe–CdTe при 899 К. Определены состав и давление пара, активности компонентов и энергия смещения Гиббса. Показано, что зависимость активности CdTe от состава имеет отрицательное отклонение от идеальности, активность ZnTe – положительное, а энергия смещения Гиббса меньше, чем для идеального раствора. Построено p – x -сечение квазибинарного разреза. Установлено, что при 899 К в системе CdTe–ZnTe образуется непрерывный твердый раствор, отсутствует расщепление, сублимация происходит инконгруэнтно.

Твердые растворы квазибинарной системы CdTe–ZnTe являются перспективными материалами для изготовления устройств ИК-оптики и регистрации рентгеновского и ядерного излучений [1–3]. Для этих целей необходимы высокочистые однородные кристаллы большого размера с отсутствием включений второй фазы. Кристаллизацию как соединений, так и самих твердых растворов осуществляют при высоких температурах и соответственно, высоком давлении паров сложного состава. Для определения путей кристаллизации, отжига и охлаждения кристалла заданного состава необходимы детальные исследования фазовых равновесий с участием пара и анализ термодинамических свойств системы. Общая схема p – T – x -равновесий в системе Cd–Zn–Te приведена в [4], а термодинамический анализ равновесий с участием конденсированных фаз выполнен в [5–8]. Фазовые равновесия с участием пара экспериментально изучены лишь для двухкомпонентных систем CdTe [9, 10] и ZnTe [11, 12]. Для трехкомпонентной системы Cd–Zn–Te в литературе имеются лишь общие оценки состава и давления пара [7, 13, 14].

В этой работе мы приводим результаты первых детальных исследований термодинамики и процессов парообразования квазибинарной системы CdTe–ZnTe при 899 К во всем диапазоне составов ее существования.

Работа выполнена эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов сублимации на приборе МС1301. Для исследований использовали молибденовые эффузионные камеры с отношением площади сублимации к площади эффузии ~600, температуру измеряли Pt/Pt–Rh-термопарой и поддерживали постоянно с точностью ± 1 К. Для проведения измерений образцы твердого раствора готовили из предварительно синтезированных стехиометрических CdTe и ZnTe.

Необходимые количества компонентов взвешивали, перетирали, вакуумировали в кварцевых ампулах и отжигали при 1350 К в течение 24 ч, 1300 К – 24 ч, 1250 К – 24 ч и затем медленно охлаждали в течение недели. Полученные препараты по данным РФА были однофазными. Исходные теллуриды готовили прямым сплавлением компонентов из цинка и теллура высокой чистоты, предоставленных IMARAD Co, и кадмия КД0000. Для взвешивания использовали весы Sartorius Research R160P.

В табл. 1 приведены масс-спектры газовой фазы над системой CdTe–ZnTe различного исходного состава и значения потенциалов появления (эВ) основных ионов. Низкие значения потенциалов появления ионов Zn^+ , Cd^+ , Te_2^+ , высокое для Te^+ и отсутствие заметных изломов на кривых эффективности ионизации свидетельствуют о том, что газовая фаза над изучаемой системой состоит главным образом из атомов Zn, Cd и молекул Te_2 .

Для определения абсолютных величин парциальных давлений и характера парообразования были сняты изотермы полной сублимации образцов системы исходного состава 5, 10, 15, 20, 29 и

Таблица 1. Масс-спектр газовой фазы над системой CdTe–ZnTe при 899 К ($U_{\text{иониз}} = 60$ В, $I_{\text{эм}} = 1.5$ мА)

Ион	AP, эВ	Относительная интенсивность		
		I	II	III
Zn^+	9.4 ± 0.3	0.14	0.7	1.4
Cd^+	9.0 ± 0.3	60	60	59
Te_2^+	8.3 ± 0.3	100	100	100
Te^+	11.7 ± 0.4	13	13	13

Обозначения: AP – потенциал появления; I – 5, II – 20, III – 30 мол. % ZnTe. Масс-спектры приведены с учетом изотопного состава.

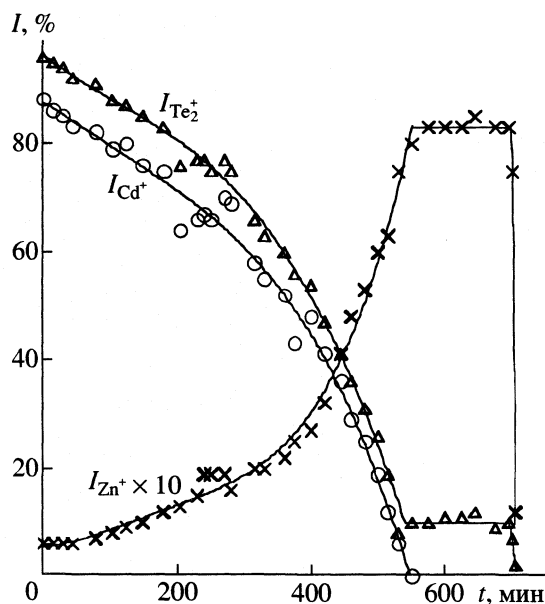


Рис. 1. Изотермы полной сублимации навески ZnTe–CdTe начального состава 10 мол. % ZnTe, $T = 899$ К.

90 мол. % ZnTe. На рис. 1 в качестве примера приведена изотерма полной сублимации образца начального состава 10 мол. % ZnTe при 899 К. Первоначальное монотонное падение интенсивностей ионных токов (величин, пропорциональных парциальным давлениям) Cd^+ , Te_2^+ , Te^+ и возрастание ионного тока Zn^+ соответствует движению состава системы в процессе сублимации в сторону теллурида цинка. Последующее постоянство значений ионных токов Zn^+ , Te_2^+ , Te^+ отвечает равновесной газовой фазе над чистым теллуридом цинка. Аналогичная картина наблюдается при сублимации образцов других начальных составов. Простой термодинамический анализ изменений ионных токов (величин парциальных давлений) позволяет сделать три важных вывода: в системе CdTe–ZnTe при 899 К наблюдается конгруэнтная сублимация по соотношению $(\text{Cd} + \text{Zn})/\text{Te}$, инконгруэнтная – по соотношению Cd/Zn ; отсутствует азеотропноперегоняющийся состав и система представляет собой твердый раствор во всем интервале составов, т.е. в конденсированной фазе отсутствуют соединения и области расслаивания.

Экспериментальные данные по полной изотермической сублимации дали возможность по уравнению Герца–Кнудсена, записанного для каждого компонента газовой фазы

$$q_{\text{Cd}} = S_{\text{eff}} (M_{\text{Cd}} T / 2\pi R)^{1/2} K_{\text{Cd}} \int_0^t I_{\text{Cd}} dt, \quad (1)-(3)$$

где q_{Cd} (q_{Zn} , q_{Te_2}) – масса Cd (Zn, Te) в образце, S_{eff} – эффективная площадь эффузии, $K_{\text{Cd}}(\text{Zn}, \text{Te}_2)$ – ко-

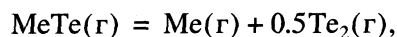
эффициент чувствительности по Cd (Zn, Te), $I_{\text{Cd}}(I_{\text{Zn}}, I_{\text{Te}_2})$ – ионный ток, возникающий при ионизации молекул Cd (Zn, Te_2) с учетом изотопного состава, t – время сублимации, рассчитать абсолютные величины парциальных давлений компонентов газовой фазы Zn, Cd, Te_2 и перейти от временных зависимостей к концентрационным (табл. 2).

Для построения p - x -сечения p - T - x -фазовой диаграммы системы и зависимостей активностей a_{CdTe} , a_{ZnTe} от состава необходимы данные по парциальным давлениям компонентов для чистых теллуридов цинка и кадмия. Экспериментальные данные по сублимации образцов CdTe–ZnTe различного состава позволяют рассчитать величины парциальных давлений Zn и Te_2 над чистым теллуридом цинка, поскольку происходит разгонка системы до чистого ZnTe (рис. 1). Что касается теллурида кадмия, то величины парциальных давлений Cd и Te_2 для него были рассчитаны из самостоятельного эксперимента по полной сублимации навески CdTe, которую проводили совместно с сублимацией образца 5 мол. % ZnTe в двояной камере Кнудсена с идентичными эффузионными отверстиями. Такая постановка эксперимента позволила не только определить величины парциальных давлений над чистым компонентом и контролировать чувствительность прибора, что весьма важно при исследовании многокомпонентной системы, но и рассчитать активности теллурида кадмия a_{CdTe} , также как и активность теллурида цинка a_{ZnTe} в любой момент времени (т.е. при любом составе) не прибегая к расчету абсолютных величин парциальных давлений.

По определению

$$a_{\text{MeTe}} = p_{\text{MeTe}} / p_{\text{MeTe}}^0, \quad (4)$$

где p_{MeTe} (p_{MeTe}^0) – парциальные давления теллурида цинка или кадмия в системе (над чистым компонентом). Содержание подобных молекул однако ниже экспериментальной чувствительности аппаратуры и определить непосредственно активность компонентов не представляется возможным, но значения их парциальных давлений могут быть легко выражены с помощью константы равновесия K_p газовой реакции



$$p_{\text{MeTe}} = p_{\text{Me}} p_{\text{Te}_2}^{1/2} / K_p,$$

и активность компонентов запишется в виде

$$\begin{aligned} a_{\text{ZnTe}} &= p_{\text{Zn}} p_{\text{Te}_2}^{1/2} / p_{\text{Zn}}^0 p_{\text{Te}_2}^{0 1/2}, \\ a_{\text{CdTe}} &= p_{\text{Cd}} p_{\text{Te}_2}^{1/2} / p_{\text{Cd}}^0 p_{\text{Te}_2}^{0 1/2} \end{aligned} \quad (5)$$

Таблица 2. Парциальные давления (Па) и активности компонентов системы CdTe–ZnTe при 899 К

x, мол. % ZnTe		p_{Zn}	p_{Cd}	p_{Te_2}	Σp_i	a_{CdTe}	a_{ZnTe}
I	II						
100	100	0.307	–	0.153	0.460	0	1
95	55.9	0.253	0.200	0.227	0.680	0.013	0.98
90	38.1	0.213	0.347	0.280	0.840	0.026	0.92
85	30.0	0.200	0.467	0.333	1.000	0.038	0.94
80	25.4	0.187	0.547	0.367	1.101	0.046	0.92
75	21.0	0.173	0.653	0.413	1.239	0.059	0.90
70	17.1	0.160	0.773	0.467	1.400	0.074	0.89
65	13.9	0.147	0.907	0.527	1.581	0.086	0.86
60	11.2	0.133	1.053	0.593	1.779	0.114	0.83
55	9.5	0.127	1.200	0.667	1.994	0.160	0.84
50	7.7	0.116	1.387	0.747	2.250	0.168	0.81
45	6.5	0.107	1.533	0.827	2.467	0.20	0.79
40	5.2	0.099	1.787	0.960	2.846	0.25	0.78
35	4.1	0.088	2.040	1.067	3.195	0.30	0.74
30	3.3	0.080	2.346	1.213	3.639	0.36	0.72
25	2.2	0.067	2.933	1.507	4.507	0.51	0.66
20	1.7	0.056	3.253	1.653	4.962	0.59	0.58
15	1.4	0.048	3.466	1.760	5.274	0.65	0.52
10	0.72	0.031	4.213	2.120	6.363	0.86	0.36
5	0.35	0.016	4.533	2.280	6.829	0.96	0.20
0	0.0	–	4.666	2.333	6.999	1	0

Обозначения: I – кристаллическая фаза, II – газовая фаза.

или через непосредственно измеряемые в ходе эксперимента соответствующие ионные токи

$$\begin{aligned} a_{\text{ZnTe}} &= I_{\text{Zn}} I_{\text{Te}_2}^{1/2} / I_{\text{Zn}}^0 I_{\text{Te}_2}^{0 1/2}, \\ a_{\text{CdTe}} &= I_{\text{Cd}} I_{\text{Te}_2}^{1/2} / I_{\text{Cd}}^0 I_{\text{Te}_2}^{0 1/2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Расчет парциальных давлений компонентов твердого раствора проводили исходя из условия конгруэнтной сублимации по соотношению (Cd + Zn)/Te

$$p_{\text{Zn}} + p_{\text{Cd}} = 2p_{\text{Te}_2}, \quad (7)$$

откуда, с учетом (5), получаем

$$a_{\text{ZnTe}}^0 p_{\text{Zn}}^0 p_{\text{Te}_2}^{0 1/2} + a_{\text{CdTe}}^0 p_{\text{Cd}}^0 p_{\text{Te}_2}^{0 1/2} = 2p_{\text{Te}_2}^{3/2}. \quad (8)$$

Уравнение (8) позволило рассчитать парциальные давления Te_2 , а соотношения (5) – найти парциальные давления металлов (табл. 2).

Состав газовой фазы в исследуемой системе достаточно прост, поэтому точность расчета величин парциальных давлений определяется главным образом ошибкой самого метода Кнудсена и составляет 10–15%. Что касается активностей, а, следовательно, и энергии Гиббса, то использование методики сдвоенной эффузионной камеры позволяет уменьшить погрешность в определении этих величин до 5–10%.

По найденным таким образом величинам парциальных давлений и активностям (табл. 2) были построены зависимости активностей a_{ZnTe} , a_{CdTe} от состава конденсированной фазы (рис. 2), p - x -сечение квазибинарного разреза CdTe–ZnTe (рис. 3) и энергия Гиббса образования твердого раствора ZnTe–CdTe (рис. 4). Как видно из рис. 2, активность теллурида цинка a_{ZnTe} характеризуется положительными, а теллурида кадмия a_{CdTe} – отрицательными отклонениями от идеальности. Подобная

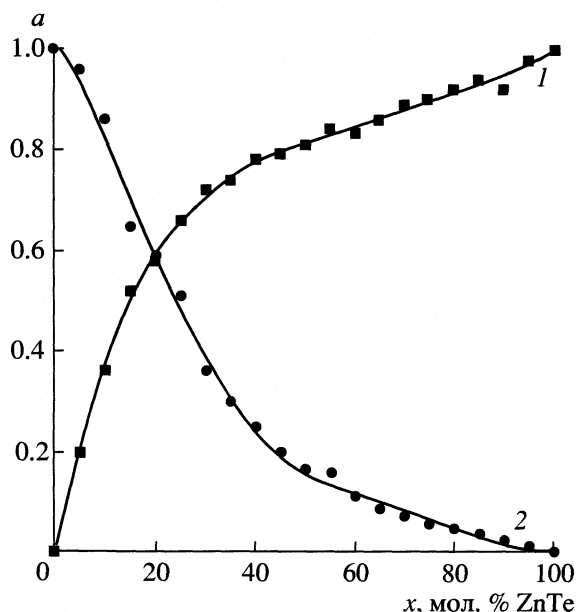


Рис. 2. Зависимости активностей a_{ZnTe} (1), a_{CdTe} (2) от состава конденсированной фазы системы ZnTe–CdTe, $T = 899$ К.

картина встречается довольно редко. Заметим, что степень положительных и отрицательных отклонений для этого твердого раствора примерно одинакова, в результате энергия смешения Гиббса близка к величине, рассчитанной для идеального раствора (см. рис. 4).

Как отмечалось выше, для полного термодинамического описания системы CdTe–ZnTe необходимы величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над чистыми компонентами. Эти значения были определены нами из экспериментов по полной изотермической сублимации CdTe и образцов системы CdTe–ZnTe (табл. 3). Это позволило найти основные термодинамические характеристики теллуридов цинка и кадмия (табл. 4). Хорошее согласие рассчитанных величин с известными литературными значениями [15–21] свидетельствует о корректности полученных данных.

Необходимые для расчетов значения приведенных потенциалов, стандартных энтальпий образования Cd(г), Zn(г) и Te₂(г) взяты в [22].

Одной из основных проблем исследования многокомпонентных систем динамическими методами является проблема достижения равновесия в конденсированной фазе. В процессе инконгруэнтного парообразования в системе за счет преимущественной сублимации легколетучего компонента поверхность конденсированной фазы может обогащаться труднолетучим компонентом, и в этом случае состав поверхности может существенно отличаться от брутто-состава кристаллической фазы и, что самое неприятное, не соответство-

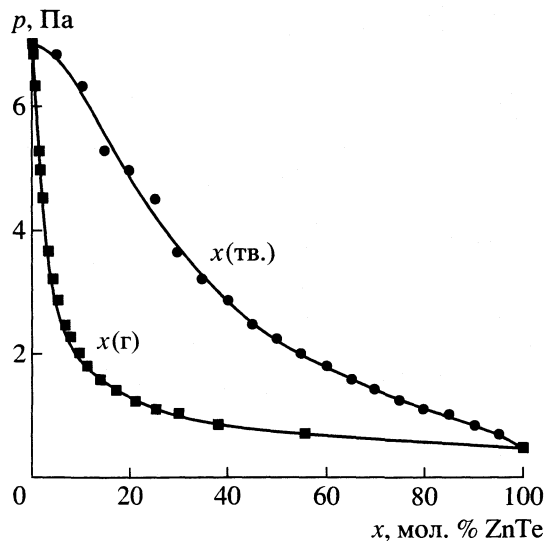


Рис. 3. p - x -сечение p - T - x -фазовой диаграммы системы ZnTe–CdTe, $T = 899$ К.

вать равновесному фазовому составу. Чтобы избежать или, по крайней мере, снизить вероятность возникновения подобной картины, процесс сублимации следует проводить достаточно медленно и, как показывает практика, скорость изменения состава образца не должна превышать 1–2 мол. % в час. Однако для каждой конкретной системы необходим соответствующий контроль за состоянием равновесия. В табл. 2 приведены значения составов кристаллической фазы системы CdTe–ZnTe, рассчитанные по (1)–(3), которые отражают изме-

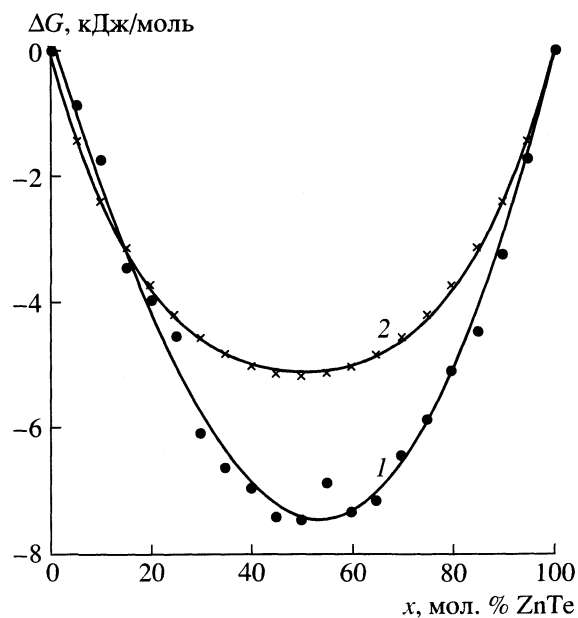


Рис. 4. Энергии Гиббса образования реального (1) и идеального (2) раствора ZnTe–CdTe, $T = 899$ К.

Таблица 3. Величины парциальных давлений (Па) над теллуридами цинка и кадмия в минимуме давления (конгруэнтная сублимация) при 899 К

p_{Me}	p_{Te_2}	Литература
	ZnTe	
0.308	0.153	*
0.593	0.296	[7]
0.201	0.101	[8]
0.143	0.072	[9]
0.076	0.038	[10]
0.353	0.177	[11]
0.464	0.232	[12]
	CdTe	
4.666	2.333	*
4.026	2.013	[12]
2.693	1.400	[13]
3.493	1.747	[8]

Примечание. Звездочкой обозначены данные авторов.

Таблица 4. Термодинамические характеристики теллуридов цинка и кадмия

Реакция	ΔH_{298}° , кДж/моль	Литература
$CdTe(тв.) = Cd(г) + 0.5Te_2(г)$	290.9 ± 5.2	*
$ZnTe(тв.) = Zn(г) + 0.5Te_2(г)$	325.5 ± 5.2	*
$Cd(тв.) + Te(тв.) = CdTe(тв.)$	-97.5 ± 5.5	*
	-100.2	[14]
$Zn(тв.) + Te(тв.) = ZnTe(тв.)$	-113.6 ± 5.5	*
	-116.4 ± 2.0	[14]
	-115.06	[15]
	-119.244	[23]

Примечание. Звездочкой обозначены данные авторов.

Таблица 5. Изменение состава кристаллической фазы (x, мол. %) при сублимации образца 90 мол. % ZnTe системы CdTe–ZnTe

x, мол. % ZnTe		τ
I	II	
90.5	90.0	0
93.6	90.5	35
94.3	93.3	65
94.9	95.1	100
96.9	96.0	185
98.5	96.5	270

Обозначения: I – интегральный расчет, II – дифференциальный расчет, τ – время сублимации.

нения масс навесок в процессе парообразования (интегральный метод) и представляют изменение брутто-состава кристаллической фазы. Значения составов могут быть также рассчитаны по уравнению Гиббса–Дюгема [24]

$$\frac{d \ln p_{CdTe}}{d \ln p_{ZnTe}} = \frac{d \ln (p_{Cd} p_{Te_2}^{1/2})}{d \ln (p_{Zn} p_{Te_2}^{1/2})} = \frac{d \ln p_{Cd}}{d \ln p_{Zn}} = \frac{d \ln I_{Cd}}{d \ln I_{Zn}} = -\frac{n_{Zn}}{n_{Cd}}, \tag{9}$$

которое, строго говоря, дает состав поверхностного слоя конденсированной фазы (дифференциальный метод). В табл. 5 приведены результаты расчета состава кристаллической фазы при сублимации образца исходного состава 90 мол. % ZnTe интегральным и дифференциальным методами. Эти расчеты позволяют сделать заключение, что при скорости изменения состава не более 1–2 мол. % в час составы поверхности образца и его объема остаются одинаковыми, т.е. процесс сублимации по Кнудсену происходит равновесно.

В заключение отметим, что характер изотермического p – x -сечения области минимума давления в системе (рис. 3) показывает, что задача синтеза монокристаллических образцов строго заданного состава из газовой фазы представляет собой непростую проблему: взаимное расположение линий солидуса и пара в области составов 20–100 мол. % ZnTe таково, что небольшие изменения в составе кристаллической фазы приводят к довольно значительному изменению состава пара.

Авторы благодарят проф. Я.Х. Гринберга (Hebrew University of Jerusalem) и проф. К.В. Бенца (Albert-Ludwigs Universitaet Freiburg) за помощь и поддержку в проведении эксперимента и обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС (код проекта № 99-01456).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fiederle M., Feltgen T., Meinhard J. et al. // J. Crystal Growth. 1999. V. 197. P. 635.
2. Schieber M., James R.B., Herman H. et al. // Ibid. 2001. V. 231. P. 235.
3. Schlesinger T.E., Toney J.E., Yoon H. et al. // Mat. Sci. Eng. Reports. 2001. V. R32. P. 103.
4. Нипан Г.Д. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 94.
5. Ruault M.-O., Kaitasov O., Triboulet R. et al. // J. Crystal Growth. 1994. V. 143. P. 40.
6. Haloui A., Feutualas Y., Legendre B. // Alloys & Compounds. 1997. V. 260. P. 179.
7. Yu T.C., Brebrick R.F. // Phase Equilibria. 1992. V. 13. P. 476.
8. Steininger J., Strauss A.J., Brebrick R.F. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. P. 1305.

9. *Greenberg J.H., Guskov V.N., Lazarev V.B., Shebershneva O.V.* // *J. Solid State Chem.* 1993. V. 102. P. 62.
10. *Greenberg J.H.* // *J. Crystal Growth.* 1996. V. 161. P. 1.
11. *Brebrick R.F.* // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V. 118. P. 2014.
12. *Guskov V.N., Greenberg J.H., Alikhanian A.S. et al.* // *Physica Status Solidi.* 2002. V. B. P. 229.
13. *Sang W., Qian Y., Shi W. et al.* // *J. Crystal Growth.* 2000. V. 214/215. P. 30.
14. *Vyduyanath H.R., Ellsworth J.A., Risher R.F.* // *J. Electronic Mat.* 1992. V. 22. P. 1067.
15. *Корнеева И.В., Беляев А.В., Новоселова А.В.* // *Журн. неорган. химии.* 1960. Т. 1. С. 5.
16. *Goldfinger P., Jeunehomme M.* // *Trans. Faraday Soc.* 1963. V. 59. P. 2851.
17. *Lee W.T., Munir Z.A.* // *J. Electrochem. Soc.* 1967. V. 114. P. 1236.
18. *Reynolds R.A., Stroud D.G., Stevenson D.A.* // *Ibid.* 1967. V. 114. P. 1281.
19. *Brebrick R.F.* // *Ibid.* 1969. V. 116. P. 1274.
20. *Пашилкин А.С.* // *Журн. физ. химии.* 1964. Т. 38. С. 2690.
21. *Физика и химия соединений А^{IV}В^{VI}* / Под ред. С.А. Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.
22. *Gurvich L.V., Iorish V.S., Chekhovskoy D.V., Yungman V.S.* IVTANTERMO – A Thermodynamic Database and Software System for PC. User's Guide. CRC Press Inc. Boca Raton. 1993.
23. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. VCH. Weinheim, 1989.
24. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 208.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.
 НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ

УДК 666.11.01

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 В СТЕКЛЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$

© 2003 г. В. М. Фокин*, О. В. Потапов**, В. Л. Уголков**, Э. Д. Занотто***,
 Ф. М. Спиандорелло***

*Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

**Российская академия наук, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург

***Федеральный университет г. Сан-Карлос, Бразилия

Показано, что кристаллизация стекла стехиометрического состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ осуществляется через зарождение и рост кристаллов твердых растворов, состав которых обогащен натрием по сравнению с исходным стеклом и меняется в процессе фазового перехода, приближаясь к стехиометрическому. Установлено, что рост кристаллов сопровождается изменением состава стекла в частично закристаллизованном образце, что в свою очередь приводит к прекращению зарождения кристаллов на ранних стадиях фазового перехода и к замедлению их роста. Причина зарождения кристаллов смещенного состава обсуждена в рамках классической теории нуклеации.

В случае кристаллизации сильно переохлажденных стеклообразующих расплавов идентификация зарождающихся кристаллов нетривиальна, потому что большинство методов измерения скорости нуклеации имеет дело с кристаллами, размер которых на 2–3 порядка величины превышает размер критического зародыша, составляющий несколько десятков ангстрем. В связи с рядом неудачных попыток применения классической теории нуклеации для количественного описания скорости зарождения кристаллов в силикатных стеклах в последние годы широко обсуждается возможность образования метастабильных фаз, катализирующих зарождение экспериментально наблюдаемой стабильной фазы [1].

Образование твердых растворов, типичное для силикатных систем, позволяет рассмотреть другую возможную причину различия свойств критического зародыша и макрофазы – непрерывное изменение состава кристалла в процессе его изотермического роста от критического до макроскопического размера. Экспериментальные свидетельства реальности такого пути представлены в настоящей статье.

Состав исследованного стекла – $17\text{Na}_2\text{O} \cdot 33.2\text{CaO} \cdot 49.8\text{SiO}_2$ (мол. %, по анализу) близок к стехиометрическому – $16.7\text{Na}_2\text{O} \cdot 33.3\text{CaO} \cdot 50\text{SiO}_2$ (мол. %). На рис. 1 приведены температурные зависимости стационарной скорости зарождения кристаллов, полученные методом “проявления” [2, 3], и скорости их роста на ранней стадии фазового перехода, когда доля закристаллизованного объема (α) не превышает 0.05–0.10. Согласно рентгенофазовому анализу, кристаллы представляют собой твердый раствор на основе структуры метасиликата $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ [3]. На рис. 2 показано

изменение параметра a элементарной гексагональной ячейки в зависимости от доли закристаллизованного объема (l) и содержания оксида натрия (2). Зависимость 2 получена для полностью закристаллизованных стекол различных составов, приведенных в [2, 3]. Сопоставляя зависимости 1 и 2, естественно предположить, что уменьшение параметра a с ростом α обусловлено уменьшением содержания натрия в кристаллах.

Это предположение подтверждается данными рентгеноспектрального микроанализа, приведенными на рис. 3. Пунктирными линиями 1 и 2 представлены результаты расчета содержания Na и Ca в кристаллической фазе из экспериментальных

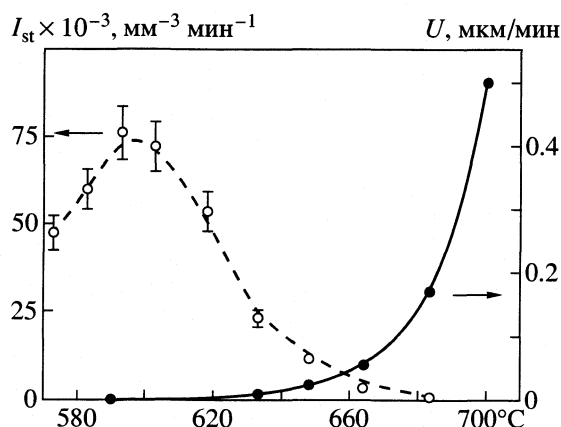


Рис. 1. Температурные зависимости скоростей зарождения I_{st} и роста U кристаллов в стекле стехиометрического состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ [2, 3]. Штриховая линия проведена для наглядности. Сплошная кривая – аппроксимация экспериментальных данных по экспоненциальному закону.

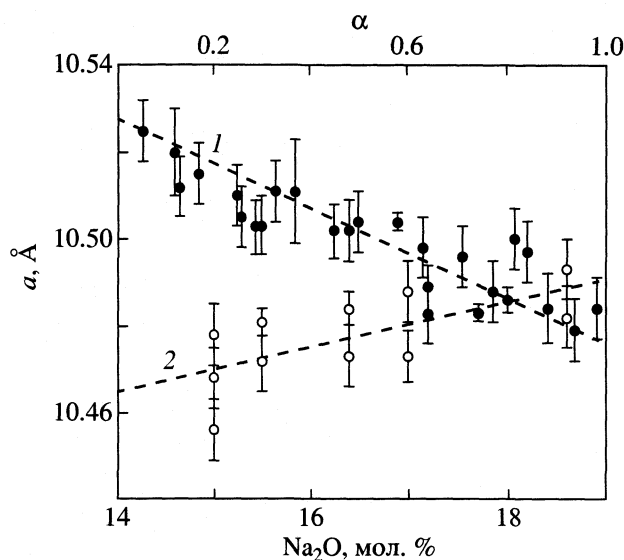


Рис. 2. Зависимости параметра a гексагональной кристаллической ячейки от доли закристаллизованного объема (1) и от содержания оксида натрия (2). Прямые линии проведены через экспериментальные точки по методу наименьших квадратов.

данных по изменению состава стекла. По сравнению со стеклом кристаллы обогащены натрием и обеднены кальцием. С ростом α состав кристаллов приближается к стехиометрическому составу исходного стекла. Ход зависимости состава кристаллов от величины доли закристаллизованного объема позволяет предположить, что кристаллы критического размера также обогащены натрием. Содержание Si и O в стекле (и, следовательно, в кристалле) практически не меняется, т.е. изменение состава в процессе кристаллизации не затрагивает кремнекислородный каркас, а происходит только за счет перераспределения Na и Ca. Согласно наклонам линейных зависимостей 1 и 2, изменение состава кристаллов происходит посредством замены Ca на 2Na, что соответствует ряду твердых растворов с химической формулой $\text{Na}_{4+2x}\text{Ca}_{4-x}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, где $0 \leq x \leq 1$ [4].

Изменение состава кристаллов в процессе кристаллизации стекла приводит к сильному смещению температуры обратимого полиморфного фазового перехода T_{pm} , происходящего при температурах существенно ниже температуры стеклования T_g (570°C). Так, согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии и дилатометрии, увеличение α от 0.5 до 1, сопровождающееся уменьшением содержания натрия в кристаллах, приводит к повышению температуры T_{pm} на ~150 K [3].

Различие между составом кристаллов и составом стекла в частично закристаллизованном образце приводит к образованию вокруг кристаллов

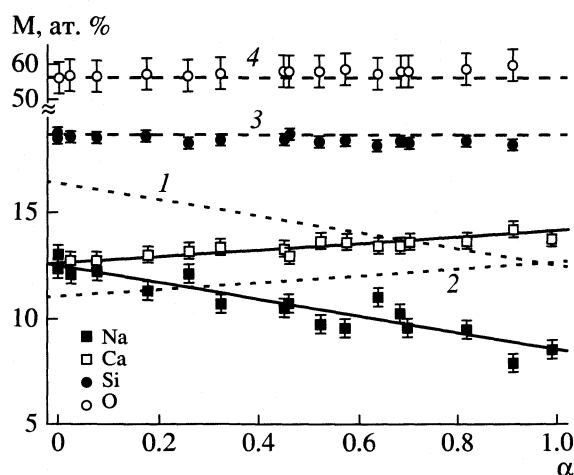


Рис. 3. Зависимости состава стекла и кристаллов от доли закристаллизованного объема при 650°C. Содержание элементов (M) в стекле определено методом рентгеноспектрального микроанализа. Сплошные прямые линии проведены через экспериментальные точки по методу наименьших квадратов. Пунктирные линии 1 и 2 – содержание Na и Ca в кристаллической фазе, рассчитанное из экспериментальных данных по изменению состава стекла. Штриховые линии 3 и 4 – содержание Si и O в исходном стекле.

диффузионных зон, обедненных натрием. Так как скорость нуклеации быстро падает с уменьшением содержания оксида натрия в стекле [2, 3], новые кристаллы практически не образуются в диффузионных зонах, в то время как в областях, достаточно удаленных от уже имеющихся кристаллов, зарождение и рост кристаллов продолжают [3, 5]. Естественно ожидать прекращения зарождения в системе к моменту столкновения диффузионных зон вокруг растущих кристаллов. К такому выводу приводит анализ кинетики изотермической массовой кристаллизации, для описания которой часто используется уравнение Аврами [6]

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (1)$$

где K включает такие параметры, как скорость роста кристаллов, скорость зарождения (или число растущих кристаллов, в том случае, когда число кристаллов постоянно); n – так называемый коэффициент Аврами, который может быть определен из наклона графика зависимости $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ от $\ln t$. В случае трехмерного роста коэффициент Аврами может быть записан как

$$n = k + 3m, \quad (2)$$

где k и m – показатели степени, в которой время входит в выражения для числа ($N \sim t^k$) и размера ($R \sim t^m$) кристаллов.

Определив n и m из экспериментальных зависимостей $\alpha(t)$ и $R(t)$, легко получить значение k , характеризующее процесс нуклеации. На рис. 4

представлены в соответствующих координатах зависимости доли закристаллизованного объема и размера наибольших кристаллов от времени термообработки при 650°C. Приведенные на рис. 4 зависимости можно условно разбить на два приблизительно линейных участка, соответствующих следующим значениям n и m : $n \approx 4$, $m \approx 1$ до $t \approx 150$ мин и $n \approx 1$, $m \approx 0.33$ после 150 мин. Следовательно, согласно формуле (2), значение k меняется от 1 до 0. Это означает, что на ранней стадии фазового перехода ($\alpha < 0.2$) зарождение и рост кристаллов происходят с постоянными скоростями, в то время как при $\alpha > 0.2$ число кристаллов не меняется, и кинетика массовой кристаллизации определяется только их ростом. Таким образом, начиная с $\alpha \approx 0.2$ скорость нуклеации становится пренебрежимо малой. Прекращение процесса нуклеации наблюдается даже при температуре максимума скорости зарождения кристаллов ($\approx 590^\circ\text{C}$), когда α достигает 0.1–0.15 [3].

Перечисленные выше результаты являются следствием значительного отклонения состава кристаллов от стехиометрического состава исходного стекла, начиная, по-видимому, с кристаллов критического размера. Такое отклонение должно приводить к уменьшению термодинамической движущей силы кристаллизации (ΔG_V). Тем не менее, образование кристаллов твердых растворов, обогащенных натрием – экспериментальный факт. Согласно теории (см., например, [6]), стационарная скорость гомогенной нуклеации в переохлажденной жидкости может быть записана в следующем общем виде:

$$I_{st} = A \exp\left[-\frac{W^* + \Delta G_D}{k_B T}\right], \quad (3)$$

$$W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2}, \quad (4)$$

где W^* и ΔG_D – термодинамический и кинетический барьеры нуклеации соответственно; σ – удельная энергия Гиббса поверхности раздела кристалл/жидкость.

Так как отклонение состава критического зародыша от стехиометрического состава стекла может приводить только к увеличению кинетического барьера, зарождение кристаллов смещенного состава происходит вследствие уменьшения термодинамического барьера в результате их обогащения натрием. Таким образом, мы можем предположить, что уменьшение термодинамической движущей силы ΔG_V компенсируется уменьшением поверхностной энергии σ (см. формулу (4)).

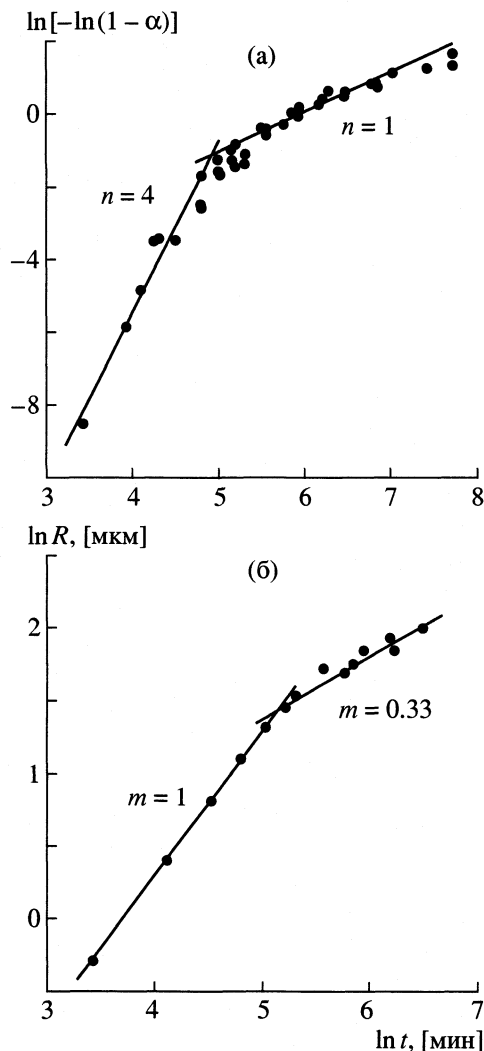


Рис. 4. Зависимости $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ (а) и $\ln R$ (б) от $\ln t$ (α – доля закристаллизованного объема, R – размер наибольших кристаллов, t – время термообработки при 650°C). Прямые линии проведены через экспериментальные точки по методу наименьших квадратов.

Вывод об уменьшении поверхностной энергии с ростом содержания оксида натрия был сделан также в [2, 3] на основании анализа концентрационной зависимости скорости зарождения кристаллов в стеклах составов, близких к $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Приведенная интерпретация зарождения кристаллов твердого раствора в стехиометрическом стекле $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ согласуется с правилом ступеней Оствальда, обобщенным в [7]: “В процессах фазовых превращений свойства критического зародыша могут качественно отличаться от свойств не только исходной, но и конечной макрофаз. Процесс превращения определяется теми критическими зародышами, которым соответствует минимальная работа образования (по сравнению с другими альтернативными структурами

и составами, которые могут образоваться при данных термодинамических условиях)".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burgner L.L., Lucas P., Weinberg M.C. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 274. P. 188.
2. Потанов О.В., Фокин В.М., Уголков В.Л. и др. // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26. № 1. С. 39.
3. Потанов О.В. Кинетика зарождения и роста кристаллов $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ в стеклах составов, близких к стехиометрии: влияние воды и изменений состава: Дис. ... канд. хим. наук. С.-Петербург, 2001.
4. Ohsato H., Takeuchi Y., Maki I. // Acta Cryst. 1990. V. B46. P. 125.
5. Fokin V.M., Potapov O.V., Chinaglia C.R., Zanotto E.D. // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 258. P. 180.
6. Кристьян Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. М.: Мир, 1978. 806 с.
7. Schmelzer J.W.P., Schmelzer J. (Jr.), Gutzow I.S. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 8. P. 3820.

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.
НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ**

УДК 621.317

**МОДЕЛЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ УПРУГИХ СРЕДАХ**

© 2003 г. В. А. Еремеев

Ростовский государственный университет

E-mail: eremeyev@math.rsu.ru

Построена математическая модель фазовых переходов в многокомпонентных твердых телах, учитывающая влияние упругих деформаций и напряжений. На основе законов сохранения механики сплошной среды получена система разрешающих уравнений на границе раздела фаз. Выведено дополнительное условие, необходимое для определения положения движущейся фазовой границы.

Построение моделей фазовых превращений и их исследованию посвящено значительное число работ [1–15], в которых авторы ограничиваются в основном рассмотрением однокомпонентных материалов. Вместе с тем хорошо известно, что на практике структурные и фазовые переходы происходят в средах, которые не являются однокомпонентными, это оказывает существенное воздействие на процессы превращения. В качестве примеров отметим влияние примесей на рост кристаллов [16] и процессы конденсации в тонких пленках [17].

Далее в работе предложено обобщение модели фазовых переходов [1–3, 5, 8, 10–12, 14] на случай сплошной среды с примесями. Будем считать движение среды достаточно медленным, так что инерционными эффектами можно пренебречь. Поля перемещений и температуры предполагаются непрерывными. С математической точки зрения наличие границы раздела фаз означает возможность разрывов у деформаций, градиентов температуры и других полевых величин на фазовой границе. В этой связи естественно использовать интегральные соотношения механики сплошной среды. Запишем уравнения, выражающие законы сохранения массы, массы примесей, импульса, энергии и энтропии для произвольной части V_* объема тела, содержащей границу раздела фаз Γ и ограниченной поверхностью Σ_* [18]

$$\frac{d}{dt} \int_{V_*} \rho dV = 0; \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} \int_{V_*} \rho c_\alpha dV = - \int_{\Sigma_*} \mathbf{N} \mathbf{j}_\alpha d\Sigma, \quad (\alpha = 1, \dots, m); \quad (2)$$

$$\int_{V_*} \rho \mathbf{f} dV + \int_{\Sigma_*} \mathbf{N} \mathbf{T} d\Sigma = 0; \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} \int_{V_*} \rho \epsilon dV = - \int_{\Sigma_*} \mathbf{N} \epsilon d\Sigma + \int_{V_*} (\rho s + \mathbf{T} \cdot \cdot \boldsymbol{\epsilon}) dV; \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} \int_{V_*} \rho \eta dV \geq - \int_{\Sigma_*} \frac{1}{\theta} \mathbf{N} \mathbf{h} d\Sigma + \int_{V_*} \frac{\rho s}{\theta} dV. \quad (5)$$

Здесь ρ – плотность тела в актуальной конфигурации, c_α ($\alpha = 1, \dots, m$) – концентрация α -й примеси (компоненты), \mathbf{j}_α – вектор потока массы α -й компоненты, \mathbf{f} – плотность массовых сил, \mathbf{N} – вектор нормали к Σ_* , \mathbf{T} – тензор напряжений Коши, ϵ – массовая плотность внутренней энергии, \mathbf{h} – вектор потока тепла, Grad и Div – операторы градиента и дивергенции в эйлеровых координатах, $\mathbf{v} = d\mathbf{u}/dt$, \mathbf{u} – векторы скорости и перемещений, s – плотность источников тепла, η – массовая плотность энтропии, $\boldsymbol{\epsilon}$ – тензор скоростей деформации: $\boldsymbol{\epsilon} = \frac{1}{2} (\text{Grad } \mathbf{v} + (\text{Grad } \mathbf{v})^T)$.

В предположениях о термодинамическом деформировании из интегральных соотношений (1)–(5) следуют законы сохранения в дифференциальной форме (уравнение неразрывности, переноса компоненты, равновесия, теплопереноса и неравенство Клаузиуса–Дюгема)

$$\frac{d}{dt} \rho + \rho \text{Div } \mathbf{v} = 0; \quad (6)$$

$$\rho \frac{dc_\alpha}{dt} + \text{Div } \mathbf{j}_\alpha = 0, \quad (\alpha = 1, \dots, n); \quad (7)$$

$$\text{Div } \mathbf{T} + \rho \mathbf{f} = 0; \quad (8)$$

$$\rho \frac{d}{dt} \epsilon + \text{Div } \epsilon = \rho s + \mathbf{T} \cdot \cdot \boldsymbol{\epsilon}; \quad (9)$$

$$\rho \theta \frac{d}{dt} \eta + \text{Div } \mathbf{h} \geq \rho s - \frac{1}{\theta} (\text{Grad } \theta) \mathbf{h}. \quad (10)$$

Представим вектор потока энергии \mathbf{e} в виде

$$\mathbf{e} = \mathbf{h} + \mu_\alpha \mathbf{j}_\alpha,$$

где $\mu_\alpha = \partial\psi/\partial c_\alpha$ – химический потенциал α -й примеси, $\psi = \varepsilon - \theta\eta$ – массовая плотность энергии Гиббса. Здесь и далее производится суммирование по повторяющимся индексам. При этом неравенство Клаузиуса–Дюгема (10) сводится к следующему диссипативному неравенству

$$(\text{Grad}\mu_\alpha)\mathbf{j}_\alpha + \frac{1}{\theta^2}\mathbf{h}\text{Grad}\theta \geq 0, \quad (11)$$

накладываемому ограничению на вид уравнений состояний упругой среды с примесями.

Опуская математические рассуждения, запишем систему соотношений на Γ , следующую из законов сохранения (1)–(5)

$$[\rho(\mathcal{L} - \mathbf{v}\mathbf{N})]_-^+ = 0; \quad (12)$$

$$[\rho c_\alpha(\mathcal{L} - \mathbf{v}\mathbf{N})]_-^+ = -\mathbf{N}[\mathbf{j}_\alpha]_-^+ \quad (\alpha = 1, \dots, m); \quad (13)$$

$$\mathbf{N}[\mathbf{T}]_-^+ = 0; \quad (14)$$

$$[\rho\varepsilon(\mathcal{L} - \mathbf{v}\mathbf{N})]_-^+ = -\mathbf{N}[\mathbf{h} + \mu_\alpha \mathbf{j}_\alpha]_-^+ + \mathbf{N}[\mathbf{T}\mathbf{v}]_-^+; \quad (15)$$

$$[\rho\theta\eta(\mathcal{L} - \mathbf{v}\mathbf{N})]_-^+ = -\mathbf{N}[\mathbf{h}]_-^+, \quad (16)$$

где \mathcal{L} – скорость движения фазовой границы по нормали к ней [18], квадратными скобками обозначен скачок соответствующей величины при пересечении Γ , например, $[\rho]_-^+ = \rho_+ - \rho_-$. Величины, относящиеся к разным фазам, обозначены индексами “+”, “-”. В (12)–(16) \mathbf{N} – вектор нормали к Γ , внешний по отношению к фазе “+”.

Соотношения (12)–(16) получены в предположении об отсутствии источников энтропии, энергии и других на межфазной границе, связанных, например, с поверхностной энергией. Учет поверхностных явлений в рамках данной модели возможен путем включения в уравнения баланса слагаемых, описывающих поверхностную энергию и другие термодинамические характеристики, связанные с поверхностью.

Краевая задача, дополненная краевыми условиями на внешней поверхности тела, представляет собой математическую модель квазистатических процессов деформирования многокомпонентной упругой среды, испытывающей фазовые превращения.

В случае термодинамического равновесия жидкой однокомпонентной среды из (12)–(16) вытекают классические условия равновесия фаз Гиббса [19, 20]

$$\left[\psi + \frac{p}{\rho}\right]_-^+ = 0,$$

где p – давление.

Другой предельный случай системы уравнений (6)–(16) может быть получен, если пренебречь влиянием упругих деформаций и движением среды. Тогда можно получить условие на движущейся границе типа задачи Стефана [16, 22]

$$[\rho\varepsilon]_-^+ \mathcal{L} = -\mathbf{N}[\mathbf{h}]_-^+,$$

где величина $[\rho\varepsilon]_-^+$ представляет собой скрытую теплоту плавления.

Таким образом, систему граничных условий (6)–(16) можно рассматривать как обобщение частных случаев – условий термодинамического равновесия фаз Гиббса и задачи Стефана на случай деформирования многокомпонентной упругой среды.

Рассмотрим некоторые следствия системы (6)–(16) для практически интересных случаев.

Пусть выполнены условия

$$[\mu_\alpha]_-^+ = 0 \quad (\alpha = 1, \dots, m). \quad (17)$$

Предположения (17) выполняются в случае термодинамического равновесия многокомпонентной среды [19]. Тогда можно получить уравнение, не содержащее скорости движения фазовой границы

$$[\psi]_-^+ - [c_\alpha \mu_\alpha]_-^+ - \mathbf{N}\left[\frac{1}{\rho}\mathbf{T}\right]_-^+ \mathbf{N} = 0. \quad (18)$$

Для гидростатического напряженного состояния (18) дается формулой

$$[\psi]_-^+ - [c_\alpha \mu_\alpha]_-^+ + \left[\frac{p}{\rho}\right]_-^+ = 0 \quad (19)$$

и выражает собой отсутствие скачка энергии Гиббса (термодинамического потенциала Гиббса [19]) на межфазной границе.

В качестве второго частного случая рассмотрим отсутствие примеси в одной из фаз. Это условие описывает предельный случай бесконечно малой растворимости примеси в какой-то фазе материала. В этой фазе не только концентрация c_α равна нулю, но и химический потенциал μ_α и вектор потока α -й компоненты \mathbf{j}_α . Можно показать, что при этих условиях также выполняется (18).

Уравнение (18) выполняется также и в том случае, когда часть примесей отсутствует в какой-либо из фаз, а оставшаяся часть удовлетворяет условию (17).

Соотношение (18) может быть записано также при помощи тензора энергии–импульса $\boldsymbol{\mu}$

$$\mathbf{N}[\boldsymbol{\mu}]_-^+ \mathbf{N} = 0, \quad \boldsymbol{\mu} = \psi \mathbf{E} - c_\alpha \mu_\alpha \mathbf{E} - \frac{1}{\rho} \mathbf{T}. \quad (20)$$

Здесь \mathbf{E} – единичный тензор. Выражение $\mathbf{N}[\boldsymbol{\mu}]_-^+ \mathbf{N}$ представляет собой термодинамическую (конфигурационную) силу [12], действующую на фазовую границу.

В рамках предложенной математической модели решен ряд модельных задач (рост сферического зародыша в неограниченной среде, затвердевание шара с примесями), которые продемонстрировали количественные и качественные отличия получаемых результатов от случая однокомпонентной среды. В частности, возможен учет эффектов концентрационного переохлаждения или перегрева.

Следует отметить, что учет упругой энергии, возникающей в результате фазового перехода в твердых телах, может оказывать значительное влияние на устойчивость двухфазных конфигураций, в значительной степени дополняя механизмы морфологической неустойчивости [16, 21, 22]. Полученные результаты могут быть использованы для исследования таких явлений как распад твердых растворов (в частности, эвтектического состава), сплавов, устойчивость процессов роста тонких пленок, разделения сплавов на компоненты.

Автор благодарит С.А. Кукушкина и А.Б. Фрейдина за внимание к работе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-01-00879) и ФЦП Минпромнауки (код проекта № 40.010.11.1195).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гринфельд М.А.* Методы механики сплошных сред в теории фазовых превращений. М.: Наука, 1990. 312 с.
2. *Еремеев В.А., Зубов Л.М.* // Изв. АН СССР. МТТ. 1991. № 2. С. 56.
3. *Еремеев В.А., Сотниченко Д.М.* // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. Спецвыпуск. Нелин. пробл. мех. сплошных сред. 2000. С. 52.
4. *Кондауров В.И., Никитин Л.В.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 6. С. 1348.
5. *Осмоловский В.Г.* Вариационная задача о фазовых переходах в механике сплошной среды. СПб: СПбГУ, 2000.
6. *Ройтбурд А.Л.* // УФН. 1974. Т. 113. Вып. 1. С. 69.
7. *Ройтбурд А.Л.* // ФТТ. 1986. Т. 28. № 10. С. 3051.
8. *Фрейдун А.Б., Чускис А.М.* // Изв. РАН. МТТ. 1994. № 4. С. 91.
9. *Dunn J.E., Fosdick R.L.* // Arch. Rat. Mech. Anal. 1980. V. 74. P. 1.
10. *Fosdick R., Royer-Carfagni G.F.* // J. Elasticity. 1996. V. 42. P. 49.
11. *Gurtin M.E.* Thermomechanics of Evolving Phase Boundaries in the Plane. Oxford: Clarendon-Press, 1993. 149 p.
12. *Gurtin M.E.* Configurational Forces as Basic Concepts of Continuum Physics. Berlin, Heidelberg, N.Y. et al.: Springer-Verlag, 2000. 249 p.
13. *James R.D.* // J. Elasticity. 1983. V. 13. № 4. P. 357.
14. *James R.D.* // J. Mech. and Phys. Solids. 1986. V. 34. № 4. P. 359.
15. *Knowles J.K.* // Computational Mechanics. 1999. V. 22. № 6. P. 429.
16. *Лодиз Р., Паркер Р.* Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. 540 с.
17. *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* Процессы конденсации тонких пленок // УФН. 1998. Т. 168. Вып. 10. С. 983.
18. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. Т. 1. М.: 1983.
19. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1983. 344 с.
20. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
21. *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 8. С. 1464.
22. *Любов Б.Я.* Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1980. 512 с.

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.
НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ**

УДК 541.124

**КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ В ТОЧКЕ ЭВТЕКТИКИ
И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ**

© 2003 г. С. А. Кукушкин, А. В. Осипов

Российская академия наук, Институт проблем машиноведения, Санкт-Петербург

E-mail: oav@fhase.ipme.ru

Построена феноменологическая теория нуклеации в точке эвтектики на основе подхода Гинзбурга–Ландау. Выведена основная система уравнений кинетики нуклеации, состоящая из двух уравнений, одно из которых описывает эволюцию плотности вещества, другое – эволюцию состава (первое уравнение определяет рост зародышей новой фазы и аналогично уравнению образования однокомпонентного зародыша; второе уравнение, аналогичное уравнению нелинейного спиновального распада, описывает распад неустойчивого однородного состояния плотной фазы и образование доменной структуры). Показано, что источником неустойчивости по составу является градиент плотности на границе зародыша. В качестве конкретного примера изучено образование доменной структуры в двухкомпонентной эвтектической жидкости Ван-дер-Ваальса.

Кинетика нуклеации новой фазы в однокомпонентных системах изучена в настоящее время практически полностью [1–4]. Иначе обстоит дело с многокомпонентными системами. Причина этого состоит в том, что взаимодействие между различными компонентами резко усложняет кинетику нуклеации. Следует различать два возможных механизма зарождения новой фазы. Первый механизм имеет место, когда новая фаза может быть только одного состава, который определяется составом исходной фазы, например, кристаллизация растворов с неограниченной растворимостью компонентов в твердой фазе. В этом случае можно ввести такие переменные, в которых кинетика нуклеации будет описываться почти аналогично однокомпонентному случаю. Такие системы исследовались в последнее время достаточно часто [5–8].

Второй механизм имеет место, когда новая фаза может иметь несколько составов, каждый из которых находится в равновесии с исходной фазой, например, кристаллизация двухкомпонентного раствора в точке эвтектики. В этом случае зародыш новой фазы неоднороден по составу и обладает так называемой доменной структурой [9]. Процесс формирования доменной структуры в новой фазе все время сопровождает процесс нуклеации самой новой фазы и тем самым резко усложняет его и делает невозможным использование классической теории нуклеации. Именно по этой причине кинетика нуклеации в точке эвтектики в настоящее время почти не изучена. Исследовалась лишь эволюция самой доменной структуры в рамках микроскопических моделей [9–13].

Следует подчеркнуть, что нуклеация в точке эвтектики не является чем-то исключительным. Наоборот, при охлаждении двухкомпонентного

эвтектического раствора произвольного состава система неизбежно придет в точку эвтектики, так как кристаллизация избыточного компонента приводит к изменению состава исходного раствора.

Цель настоящей работы – построение феноменологической теории нуклеации в точке эвтектики на примере простейшей симметричной двухкомпонентной системы Ван-дер-Ваальса, испытывающей фазовый переход типа газ–жидкость. При этом будет использоваться метод функционала плотности – наиболее общий и строгий метод описания кинетики нуклеации и роста новой фазы [14–16]. Разумеется, при определенных упрощениях он сводится к классической теории нуклеации, которая по причинам, указанным выше, вообще не применима к данному случаю.

**ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ВЫВОД
ОСНОВНОЙ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ**

Отправная точка построения кинетической модели фазового превращения в методе функционала плотности – вычисление энергии Гельмгольца F системы на единицу объема. Рассмотрим для определенности двухкомпонентный случай. Эволюция системы описывается уравнением Гинзбурга–Ландау [14], которое в данном случае распадается на два уравнения (по числу компонентов):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\frac{1}{t_1} \frac{\partial H}{\partial \rho_1} + h_1, \\ \frac{\partial \rho_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\frac{1}{t_2} \frac{\partial H}{\partial \rho_2} + h_2. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь безразмерные поля параметров порядка ρ_1 и ρ_2 при фазовом переходе первого рода – плот-

ности первого и второго компонента системы соответственно, которые удобно выражать в единицах ρ_{c1} и ρ_{c2} – критической плотности каждого компонента; H – безразмерный гамильтониан системы, равный большому термодинамическому потенциалу, выраженному в единицах $k_B T_{c1}$, где k_B – постоянная Больцмана, T_{c1} – критическая температура первого компонента, \mathbf{r} – координата точки среды; t – время, h_1 и h_2 – внешние силы, имитирующие тепловой ансамбль, t_1 и t_2 – характерные времена изменения ρ_1 и ρ_2 соответственно. Для случая двухкомпонентной системы, испытывающей фазовый переход первого рода, гамильтониан H равен

$$H = \int_V \left[F - \mu_1 \rho_1 - \mu_2 \rho_2 + \frac{\lambda_1^2}{2} (\nabla \rho_1)^2 + \frac{\lambda_2^2}{2} (\nabla \rho_2)^2 \right] d\mathbf{r} + H_0, \quad (2)$$

где F – плотность энергии Гельмгольца однородной среды, выраженная в единицах $k_B T_{c1}$, $d\mathbf{r}$ – элементарный объем, H_0 представляет вклады всех остальных степеней свободы, λ_1 и λ_2 – характерные масштабы пространственного изменения ρ_1 и ρ_2 соответственно, μ_1 и μ_2 – химические потенциалы первого и второго компонента. В работе [16] было показано, что

$$\lambda_1 = (m_1/\rho_1)^{1/3}, \quad \lambda_2 = (m_2/\rho_2)^{1/3}, \quad (3)$$

где m_1 и m_2 – массы одной молекулы первого и второго компонента соответственно. Методом, предложенным в [16], можно также вычислить t_1 и t_2 для каждой конкретной системы.

Таким образом, зная F , можно в рамках теории Гинзбурга–Ландау описать кинетику нуклеации любой системы. Будем рассматривать наиболее простой случай двухкомпонентной системы, а именно, симметричный, когда все константы обоих компонентов равны друг другу, т. е. $\rho_{c1} = \rho_{c2}$, $T_{c1} = T_{c2}$, $\lambda_1 = \lambda_2$, $t_1 = t_2$. В этом случае и сама функция F , и все основные характеристики двухкомпонентной системы имеют максимально простой вид (несимметричный случай рассматривается совершенно аналогично).

Возьмем в качестве примера газ Ван-дер-Ваальса – наиболее простую и изученную систему, допускающую фазовый переход первого рода. Плотность энергии Гельмгольца однокомпонентного газа Ван-дер-Ваальса из N частиц в объеме V имеет вид

$$F = T \frac{N}{V} \ln \frac{N/V}{1 - N/(3V)} - \frac{9}{8} \left(\frac{N}{V} \right)^2. \quad (4)$$

Здесь T и V выражены в единицах T_c и V_c , а F – в единицах $k_B T_c$. Энергию (4) легко распространить

на случай двухкомпонентной симметричной системы со взаимодействием между компонентами, при этом необходимо правильно учесть изменение исключенного объема:

$$F = T \frac{N_1}{V} \ln \frac{N_1/V}{1 - (N_1 + N_2)/(3V)} - \frac{9}{8} \left(\frac{N_1}{V} \right)^2 + T \frac{N_2}{V} \ln \frac{N_2/V}{1 - (N_1 + N_2)/(3V)} - \frac{9}{8} \left(\frac{N_2}{V} \right)^2 - A \frac{N_1 N_2}{V}. \quad (5)$$

Здесь константа A описывает взаимодействие между компонентами (энтальпию смешения). Если $A > 0$, то при образовании смеси выделяется тепло, если $A < 0$, то тепло поглощается. Энергия взаимодействия выбрана в наиболее простом виде – в виде произведения плотностей компонентов. Подставляя (5) в (2), а затем в (1), и учитывая, что $\rho_1 = N_1/V$, $\rho_2 = N_2/V$, $\mu_1 = \partial F/\partial N_1$, $\mu_2 = \partial F/\partial N_2$, нетрудно вывести эволюционное уравнение двухкомпонентной системы.

Ключевую роль для построения теории нуклеации в двухкомпонентной системе играет следующая нелинейная замена переменных:

$$\rho = \frac{N_1 + N_2}{V}, \quad x = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}. \quad (6)$$

Новая переменная ρ имеет смысл плотности вещества, $-1 < x \leq 1$ имеет смысл состава вещества. В этих новых переменных энергия F , давление p и химические потенциалы компонентов μ_1 и μ_2 имеют следующий вид:

$$F(\rho, x) = T \rho \ln \frac{\rho(1-x^2)^{1/2}}{1-\rho/3} - \frac{9}{8} \rho^2 + \quad (7)$$

$$+ A \rho^2 (1-x^2) + T \rho x \operatorname{ar} h x,$$

$$\rho(\rho, x) = \frac{T \rho}{1-\rho/3} - \frac{9}{8} \rho^2 + A \rho^2 (1-x^2), \quad (8)$$

$$S = \ln \frac{1-\rho/3}{\rho(1-x^2)^{1/2}} - x \operatorname{ar} h x, \quad (9)$$

$$\mu_1 = T \ln \frac{\rho(1-x)}{1-\rho/3} + \frac{T}{1-\rho/3} - \frac{9}{4} \rho + 2A \rho (1+x), \quad (10)$$

$$\mu_2 = T \ln \frac{\rho(1+x)}{1-\rho/3} + \frac{T}{1-\rho/3} - \frac{9}{4} \rho + 2A \rho (1-x). \quad (11)$$

Кривые равновесия фаз (диаграмма состояний) могут быть вычислены из условий равновесия фаз при температуре T и давлении p_0

$$\begin{aligned} \mu_1(\rho_I, x_I) &= \mu_1(\rho_{II}, x_{II}), \\ \mu_2(\rho_I, x_I) &= \mu_2(\rho_{II}, x_{II}), \end{aligned} \quad (12)$$

$$p(\rho_I, x_I) = p_0,$$

$$p(\rho_{II}, x_{II}) = p_0,$$

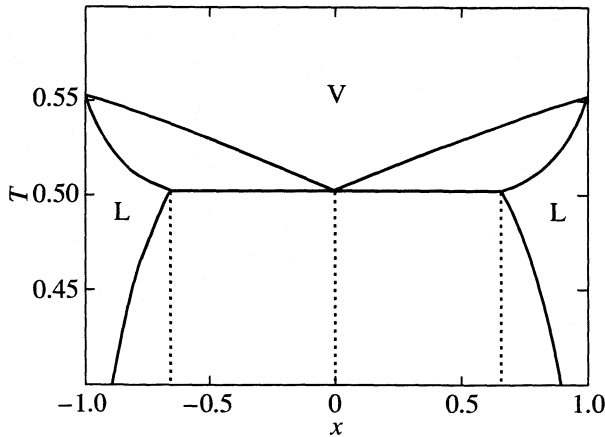


Рис. 1. Диаграмма состояний температура–состав для двухкомпонентной системы Ван-дер-Ваальса при $p_0 = 0.02$, $A = 0.125$; V – область газообразного состояния, L – область жидкого состояния.

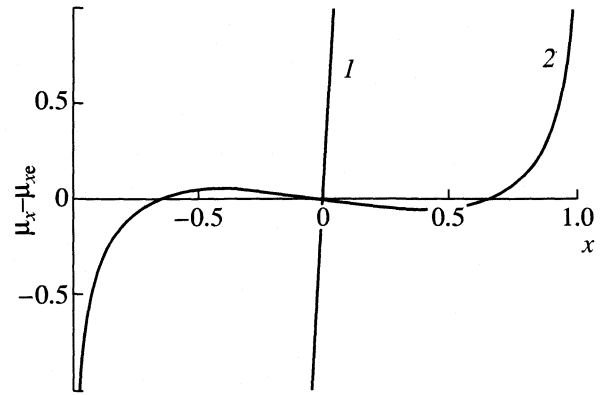


Рис. 2. Зависимости величины $\mu_x - \mu_{xe}$, входящей в уравнение формирования доменной структуры (14), от состава для двух фаз в точке эвтектики: 1 – пар, 2 – жидкость.

где индексы I и II относятся к первой и второй фазе соответственно.

Расчеты, выполненные на основе системы уравнений (12), показывают, что при $A < 0$ двухкомпонентная смесь азеотропна с точкой максимума на кривой давления; при $A > 0$, но меньше некоторого значения $A_c > 0$, зависящего от p_0 , смесь азеотропна с точкой минимума на кривой давления. Причем ниже кривой равновесия пар–жидкость проходит кривая равновесия жидкость–жидкость с критической точкой. При $A = A_c$ эти кривые пересекаются, и азеотропная точка совпадает с критической точкой жидкость–жидкость. При $A > A_c$ смесь становится эвтектической, причем в некоторой области A вблизи A_c критическая точка продолжает существовать для метастабильной (перегретой) жидкости и располагается несколько выше точки эвтектики. Аналогичная эволюция диаграмм происходит при увеличении p_0 и постоянном значении $A > 0$.

В частности, при $p_0 = 0.02$ и $A = 0.125$ смесь является эвтектической (см. рис. 1). В точке эвтектики $T_e = 0.503$, $x_e = 0$ находятся в равновесии три фазы: газ с плотностью $\rho_v = 0.043$ и составом $x_v = 0$ и две жидкости с одинаковой плотностью $\rho_L = 2.407$, но с разными составами $x_{L1} = -0.654$ и $x_{L2} = 0.654$. Поэтому при охлаждении газа с эвтектическим составом образуется не одна фаза, а сразу две – жидкости с составами x_{L1} и x_{L2} . Кинетика этого процесса описывается уравнениями Гинзбурга–Ландау (1).

Подставив (5) в (2), а затем в (1) и сделав замену переменных (6), получим основную систему уравнений кинетики нуклеации в точке эвтектики для симметричной двухкомпонентной системы:

$$\partial \rho / \partial t = \Delta \rho - (\mu_\rho - \mu_{\rho e}) + \varepsilon, \quad (13)$$

$$\partial x / \partial t = \Delta x - \nabla \nabla x - (\mu_x - \mu_{xe}) + h. \quad (14)$$

Здесь v – скорость “потока состава” по оси состава x

$$v = \frac{2}{\rho} \nabla \rho, \quad (15)$$

$\mu_\rho = \mu_1 + \mu_2$ – эффективный химический потенциал «по плотности»

$$\mu_\rho = 2T \ln \frac{\rho(1-x^2)^{1/2}}{1-\rho/3} + \frac{2T}{1-\rho/3} - \frac{9}{2}\rho + 4A\rho, \quad (16)$$

$\mu_x = [\mu_1 - \mu_2 - x(\mu_1 + \mu_2)]/\rho$ – эффективный химический потенциал “по составу”

$$\mu_x = \frac{2T}{\rho} \operatorname{arth} x - 4Ax - \frac{x}{\rho} \mu_\rho, \quad (17)$$

$\mu_{\rho e}$ и μ_{xe} – соответствующие равновесные химические потенциалы, ε – эффективное переохлаждение, т.е. разность химических потенциалов (по плотности) в исходной фазе и в состоянии равновесия [16], $h = [h_1 - h_2 - x(h_1 + h_2)]/\rho$ – эффективная случайная сила, действующая на состав и имитирующая тепловой ансамбль (в уравнении для μ_ρ ею можно пренебречь, если только мы не находимся вблизи критической точки [16]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из (13) видно, что уравнение для μ_ρ имеет точной такой же вид, что и в однокомпонентной системе. Поэтому скорость образования зародышей плотной фазы вычисляется так же, как и в классической теории, но с учетом особенностей поверхностного натяжения [16]. После того как образовался однородный зародыш плотной фазы (жидкости с плотностью ρ_L и составом $x_v = 0$), в нем начинается процесс образования доменной структуры. Состав $x_v = 0$ распадается на два: x_{L1} и

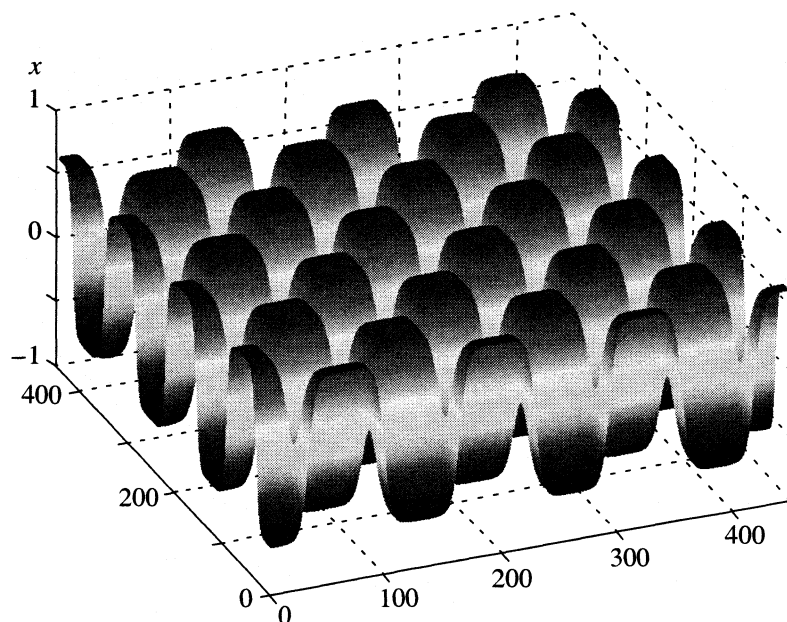


Рис. 3. Доменная структура для двухкомпонентной эвтектической жидкости Ван-дер-Ваальса при $p_0 = 0.02$, $A = 0.125$ и достаточно больших временах, полученная численным решением уравнения (14) при $h = 0$.

x_{L2} (см. рис. 1). Кинетика этого процесса описывается уравнением (14).

Исследуем его подробнее. Зависимость $\mu_x - \mu_{xc}$ от состава x изображена для начальной и конечной фаз на рис. 2. Видно, что для исходной газообразной фазы решением этого уравнения всегда будет $x = 0$. Ни тепловые флуктуации h , ни гидродинамическая сила $v \nabla x$ не могут вывести исходную фазу из состояния равновесия $x = 0$. Иначе обстоит дело в жидкой фазе. Решение $x = 0$ существует, но оно абсолютно неустойчиво, и под действием гидродинамической силы $v \nabla x$ и тепловых флуктуаций h эта фаза распадается на две: x_{L1} и x_{L2} . Из рис. 2 видно, что зависимость $\mu_x - \mu_{xc}$ от x в новой фазе можно приближенно аппроксимировать функцией $-ax + bx^3$ (в нашем случае $a \approx 0.20$, $b \approx 0.45$), тогда $x_L \approx \pm(a/b)^{1/2}$.

Уравнение кинетики формирования доменной структуры [12] полностью аналогично уравнению спиноподобного распада [17, 18] (только нелинейность несколько иная) и поэтому исследуется аналогичными методами. Именно этим объясняется схожесть спиноподобных структур с эвтектическими. Главное отличие между уравнением (14) и уравнением спиноподобного распада состоит в наличии гидродинамического источника неустойчивостей $v \nabla x$. Из (15) видно, что он действует прежде всего на границе зародыша новой фазы.

В работе [16] был развит метод решения уравнения (13), который использует малость параметра метастабильности ε . Данное решение можно использовать для расчетов скорости v . Для нас прежде всего важно, что она является потенци-

альной, т.е. $v = \nabla \phi$ ($\phi = \ln p^2$) равна нулю в старой и новой фазах и достигает максимума там, где максимален $\nabla \phi$, т.е. на границе зародыша новой фазы. При этом необходимо подчеркнуть, что вектор v имеет разное направление на противоположных границах зародыша. Поэтому зародыш всегда будет неоднородным и содержать как минимум две области с противоположными составами.

Применение методов теории спиноподобного распада к уравнению (14) позволяет сделать вывод, что вначале усиливаются наиболее длинноволновые колебания состава, затем – колебания с меньшей длиной волны, но больше некоторой критической длины волны L_c , затем нелинейность bx^3 приводит к стабилизации получившейся структуры. Таким образом, вначале однородный зародыш новой фазы распадается на две области противоположного состава, затем по мере роста зародыша образуются 4, 6, 8 и т.д. областей с составами x_{L1} и x_{L2} , т.е. формируется доменная структура (каждый домен отвечает области определенного состава). На эту картину накладываются случайные тепловые флуктуации h , которые искажают регулярную доменную структуру. Число образовавшихся доменов зависит от размера зародыша, скорости его роста, т.е. величины ε , максимального значения $|v|_{\max}$ гидродинамической скорости “потока состава” и нелинейности по x (т.е. величины коэффициента b). Кроме того, могут повлиять случайные тепловые флуктуации. На рис. 3 изображена доменная структура ван-дер-ваальсовой эвтектической жидкости при

$A = 0.125$, $p_0 = 2$, полученная численным решением уравнения (14) при $h = 0$.

В заключение подчеркнем, что в работе [13] на основе микроскопического описания было показано, что доменная структура эвтектик состоит из так называемых “диффузионных диполей”, т.е. связанных областей с противоположными составами (поэтому и диффузия к этим областям протекает по-разному). Однородный зародыш неустойчив по отношению к образованию одного “диполя”. Этот диполь может при определенных условиях распасться на два “диполя” и т.д. В настоящей работе аналогичный сценарий был получен на основе чисто феноменологического подхода Гинзбурга–Ландау (в рамках метода функционала плотности). Была выведена основная система уравнений кинетики нуклеации в точке эвтектики, исследованы причины и механизмы возникновения доменной структуры. Показано, что однородный зародыш новой фазы абсолютно неустойчив по отношению к длинноволновым колебаниям состава зародыша. Основным источником таких колебаний является граница зародыша (вследствие перепада плотности). Тепловые флуктуации оказывают дополнительное влияние. (В случае эвтектической кристаллизации из расплава при высокой температуре и малой разности плотностей кристалла и расплава роль тепловых флуктуаций может резко возрасти.) Через некоторое время нелинейные эффекты, определяемые уравнением состояния, стабилизируют доменную структуру.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32503), Комплексной программы 17 Президиума РАН (проект 3.1.4) и Программы поддержки Научных школ (Н.Ш. 2288.2003.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* // Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
2. *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1083.
3. *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. № 6. С. 2193.
4. *Kashchiev D.* Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
5. *Шнейдман В.А.* // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 2(8). С. 520.
6. *Куни Ф.М., Мелихов А.А.* // ТМФ. 1990. Т. 83. № 2. С. 274.
7. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 56. № 6. P. 831.
8. *Кукушкин С.А., Осипов А.В., Шмитт Ф., Хесс П.* // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36. № 10. С. 1177.
9. *Elliott R.* Eutectic Solidification Processing of Crystalline and Glassy Alloys. L.: Butterworth, 1983.
10. *Datye V., Langer J.S.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. № 8. P. 4155.
11. *Бренер Е.А., Гейликман М.Б., Темкин Д.Е.* // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 1. С. 165.
12. *Бренер Е.А., Темкин Д.Е.* // Там же. 1996. Т. 109. № 1(7). С. 1038.
13. *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 8. С. 1464.
14. *Паташинский А.З., Шумило Б.И.* // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. № 4(10). С. 1418.
15. *Oxtoby D.W., Evans R.J.* // Chem. Phys. 1988. V. 89. № 12. P. 7521.
16. *Гордон П.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 11. С. 2079.
17. *Langer J.S., Baron M., Miller H.D.* // Phys. Rev. A. 1975. V. 11. № 4. С. 1417.
18. *Митлин В.С.* // ЖЭТФ. 1989. Т. 97. № 9. С. 1826.

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.
НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ**

УДК 541.8

**ПАРАМЕТРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ
ПРИ ГОМОГЕННОЙ КОНДЕНСАЦИИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

© 2003 г. В. Б. Курасов

E-mail: Victor.Kurasov@pobox.spbu.ru

Предложен метод определения основных характеристик спектра размеров зарождающихся капель, применимый и для случая эффективного источника метастабильности с нелинейным поведением. Получены аналитические выражения для характеристик спектра. Проанализирована точность приближения.

Результат исследования конденсации в [1] может быть сведен к следующему. Для анализа кинетики необходимо решить уравнение баланса

$$\Phi = \zeta + g, \quad g(z) = \int_{-\infty}^z dx (z-x)^3 f(x). \quad (1)$$

Идеальное пересыщение Φ может быть представлено в виде

$$\Phi = \Phi_* + \Phi_*(cx + lx^2)/\Gamma \quad (2)$$

с двумя параметрами

$$c = \left. \frac{\Gamma}{\Phi_*} \frac{d\Phi}{dx} \right|_{x=0}, \quad l = \left. \frac{\Gamma}{2\Phi_*} \frac{d^2\Phi}{dx^2} \right|_{x=0} \leq 0. \quad (3)$$

Аппроксимация

$$f(x) = f_s \exp\left(\Gamma \frac{\zeta(x) - \Phi_*}{\Phi_*}\right), \quad f_s = f_s(\zeta)|_{\zeta=\Phi_*} \quad (4)$$

справедлива в течение нуклеации. Индекс * соответствует максимуму пересыщения.

Проанализируем поведение $g(z)$. Выделим три области. Пусть пока $l \sim 0$. Выделим период возникновения основных потребителей пара на стадии нуклеации. Поведение g в первом приближении можно увидеть из

$$g(z) \sim \exp(z) \int_0^{\infty} y^3 \exp(-y) dy. \quad (5)$$

Подинтегральная функция в последнем соотношении существенна лишь при

$$2 - y_{\min} \leq y \leq y_{\max} \sim 4, \quad y = c\rho. \quad (6)$$

Этот период соответствует появлению основных потребителей пара в текущий момент. Если последние соотношения не верны, то подинтегральная функция пренебрежима. Этот период, соответствующий (6), играет основную роль в формирова-

нии спектра капель. В нуклеации можно выделить начальный этап согласно

$$-5 \leq cz \leq cz_b. \quad (7)$$

Величина z_b определяется из

$$\frac{f(x) - f_1(x)}{f_1(x)} \ll 1, \quad (8)$$

где f – распределение капель и f_1 – воображаемое распределение на основе Φ вместо ζ . Величины в этот период обозначаются индексом “in”, стадия нуклеации завершается при $cz \sim 1$. Она начинается при $cz \sim -1$. Определим пик нуклеации согласно

$$-c^{-1} < z < c^{-1}. \quad (9)$$

Можно заключить, что

$$-y_{\min} \leq cz_b, \quad -y_{\min} + 1 \leq cz_b.$$

Аппроксимация спектра

Необходимо построить некоторую аппроксимацию для $f(x)$. Тогда необходимо получить $\zeta - \zeta_*$ в стандартной аппроксимации

$$f(x) = f_* \exp\left(\frac{\Gamma(\zeta - \zeta_*)}{\Phi_*}\right) \exp\left(\frac{\Gamma(\zeta_* - \Phi_*)}{\Phi_*}\right). \quad (10)$$

Можно разложить $\zeta - \zeta_*$ в окрестности $z = 0$. Выражения для производных следующие

$$\frac{d\zeta}{dz} = \frac{d\Phi}{dz} - 3 \int_{-\infty}^z f(x)(z-x)^2 dx, \quad (11)$$

$$\frac{d^2\zeta}{dz^2} = \frac{d^2\Phi}{dz^2} - 6 \int_{-\infty}^z f(x)(z-x) dx, \quad (12)$$

$$\frac{d^3\zeta}{dz^3} = \frac{d^3\Phi}{dz^3} - 6 \int_{-\infty}^z f(x) dx, \quad (13)$$

$$\frac{d^n \zeta}{dz^n} = \frac{d^n \Phi}{dz^n} - 6 \frac{d^{n-4} f(z)}{dz^{n-4}}, \quad n \geq 4. \quad (14)$$

Величина $d^3 g/dz^3$ пропорциональна полному числу капель. Из итерационной процедуры следует, что на первом шаге итераций [2] относительная ошибка равна ∞ . На втором шаге все характеристики определены с достаточной точностью. Тогда учет двух последних членов не существенен и можно ограничиться двумя первыми членами

$$f(x) = f_* \exp\left(\Gamma \frac{d^2 \zeta}{2dz^2} \Big|_{z=0} \frac{x^2}{\Phi_*}\right) \exp \frac{\Gamma(\zeta_* - \Phi_*)}{\Phi_*}. \quad (15)$$

Эта аппроксимация верна только около пика нуклеации. Стандартный метод наискорейшего спуска распространяет эту аппроксимацию на весь период нуклеации (включая начальную область). Это ведет к значительной ошибке. В то же время аппроксимация в начальной области не нужна, поскольку правильное приближение для спектра уже установлено

$$f(x) = f_* \exp\left(\Gamma \frac{\Phi(x) - \Phi_*}{\Phi_*}\right). \quad (16)$$

СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРА

Для получения соотношений для параметров спектра можно продифференцировать уравнение баланса при $z = 0$ и получить

$$\Phi(0) = g_{in}(0) + g_{ex}(0) + \zeta(0), \quad (17)$$

$$\frac{d\Phi}{dz} \Big|_{z=0} = \left\{ \frac{dg_{in}}{dz} + \frac{dg_{ex}}{dz} + \frac{d\zeta}{dz} \right\} \Big|_{z=0}, \quad (18)$$

$$\frac{d^2 \Phi}{dz^2} \Big|_{z=0} = \left\{ \frac{d^2 g_{in}}{dz^2} + \frac{d^2 g_{ex}}{dz^2} + \frac{d^2 \zeta}{dz^2} \right\} \Big|_{z=0}. \quad (19)$$

Индексы "in" и "ex" отмечают части g , соответствующие каплям, зародившимся в начальный период и вне его. Выражения (16) и (2) ведут к соотношениям

$$g_{in} = \sum_{i=0}^3 z^{3-i} \alpha_i, \quad \frac{dg_{in}}{dz} = \sum_{i=0}^2 z^{2-i} (3-i) \alpha_i, \quad (20)$$

$$\frac{d^2 g_{in}}{dz^2} = \sum_{i=0}^1 z^{1-i} (3-i)(2-i) \alpha_i. \quad (21)$$

В этих соотношениях α_i определены согласно

$$\alpha_i = (-1)^i \frac{3!}{i!(3-i)!} f_* \int_{-\infty}^{z_b} x^i \exp(cx + lx^2) dx. \quad (22)$$

Для получения алгебраической системы достаточно заменить интегральный член одной из оценок Бойда

$$\frac{\pi/2}{(z^2 + \pi)^{1/2} + (\pi - 1)z} \leq \exp(z^2) \int_z^{\infty} \exp(-t^2) dt \leq \frac{\pi/2}{((\pi - 2)z^2 + \pi)^{1/2} + 2z} \quad z > 0. \quad (23)$$

Аналогичная процедура применима для g_{ex} , dg_{ex}/dz , $d^2 g_{ex}/dz^2$. Согласно (15) выражения для

$$g_{ex}(0), \quad dg_{ex}/dz \Big|_{z=0}, \quad d^2 g_{ex}/dz^2 \Big|_{z=0}$$

имеют следующий вид

$$g_{ex}(0) = f_m \int_{z_b}^0 \exp\left(-\left(\frac{x}{x_p}\right)^2\right) x^3 dx = f_m x_p^4 \lambda_3, \quad (24)$$

$$\frac{dg_{ex}}{dz} \Big|_{z=0} = 3f_m \int_{z_b}^0 \exp\left(-\left(\frac{x}{x_p}\right)^2\right) x^2 dx = 3f_m x_p^3 \lambda_2, \quad (25)$$

$$\frac{d^2 g_{ex}}{dz^2} \Big|_{z=0} = 6f_m \int_{z_b}^0 \exp\left(-\left(\frac{x}{x_p}\right)^2\right) x dx = 6f_m x_p^2 \lambda_1, \quad (26)$$

где

$$\lambda_i = \int_{\xi_0}^0 \xi^i \exp(-\xi^2) d\xi, \quad \xi_0 = \frac{z_b}{x_p} \quad (27)$$

и x_p – характерная полуширина.

В результате имеем систему алгебраических уравнений, которая может быть решена стандартными методами.

Линейный источник

В случае $l = 0$ окончательные выражения проще. Для z_b можно взять величину $-x_p$. Учитывая, что $\Gamma \gg 1$, получим

$$\alpha_i = f_* \frac{3!(-1)^i}{i!(3-i)!} c^{-i-1} \times \sum_{j=0}^i \frac{i!}{(i-j)!} (-1)^j (-cx_p)^{i-j} \exp(-cx_p). \quad (28)$$

Это приводит к следующим выражениям

$$g_{in}(0) = \alpha_3 = -f_*c^{-4} \sum_{j=0}^3 \frac{3!}{(3-j)!} (-1)^j (-cx_p)^{3-j} \exp(-cx_p), \quad (29)$$

$$\left. \frac{dg_{in}}{dz} \right|_{z=0} = \alpha_2 = f_*3c^{-3} \sum_{j=0}^2 (-1)^j \frac{2!}{(2-j)!} (-cx_p)^{2-j} \exp(-cx_p), \quad (30)$$

$$\left. \frac{d^2g_{in}}{dz^2} \right|_{z=0} = 2\alpha_1 = -f_*6c^{-2} \sum_{j=0}^1 (-1)^j (-cx_p)^{1-j} \exp(-cx_p). \quad (31)$$

Величины λ_i становятся универсальными константами

$$\lambda_i = \int_{-1}^0 \exp(-x^2) x^i dx. \quad (32)$$

Установление связи между $d^2\zeta/dz^2$ и x_p

$$\left| \frac{d^2\zeta}{dz^2} \right| = \frac{2\zeta_*}{\Gamma x_p^2} \approx \frac{2\Phi_*}{\Gamma x_p^2} \quad (33)$$

ведет к переходу от (28)–(31) к

$$\Phi_* = \zeta_* - f_*c^{-4} \times \sum_{j=0}^3 \frac{3!}{(3-j)!} (-1)^j (-cx_p)^{3-j} \exp(-cx_p) + f_m x_p^4 \lambda_3, \quad (34)$$

$$\frac{\Phi_*c}{\Gamma} = f_*c^{-3} \times \sum_{j=0}^2 \frac{2!}{(2-j)!} (-1)^j (-cx_p)^{2-j} \exp(-cx_p) + 3f_m x_p^3 \lambda_2, \quad (35)$$

$$0 = -f_*c^{-2} \times \sum_{j=0}^1 (-1)^j (-cx_p)^{1-j} \exp(-cx_p) + 6f_m x_p^2 \lambda_1 - \frac{2\Phi_*}{\Gamma x_p^2}. \quad (36)$$

Тогда

$$f_* = \frac{\Phi_*c}{\Gamma} \left[c^{-3} 3 \sum_{j=0}^2 \frac{2!}{(2-j)!} (-1)^j (-cx_p)^{2-j} \times \exp(-cx_p) + 3\Psi x_p^3 \lambda_2 \right]^{-1}, \quad (37)$$

где

$$\Psi = f_m/f_*$$

и (36) переходит в

$$\frac{\Phi_*c \left\{ c^{-2} 6 \sum_{j=0}^1 (-1)^j (-cx_p)^{1-j} \exp(-cx_p) + 6x_p^2 \lambda_1 \Psi \right\}}{\Gamma \left\{ c^{-3} 3 \sum_{j=0}^2 \frac{2!}{(2-j)!} (-1)^j (-cx_p)^{2-j} \exp(-cx_p) + 3\Psi x_p^3 \lambda_2 \right\}} = \frac{2\Phi_*}{\Gamma x_p^2}. \quad (38)$$

Система (34)–(36) допускает модификации, применимые и для нелинейного случая. Заметим, что $f(x)x$ в выражении для d^2g/dz^2 существенно только в конечной области нуклеации. Аппроксимация (15) также ведет к тому же заключению. Тогда аппроксимация (15) может быть формально распространена на весь период нуклеации. При этом соотношение (36) ведет к следующему выражению для x_p :

$$x_p = \left(\frac{2\Phi_*}{3\Gamma f_m} \right)^{1/4}. \quad (39)$$

В нелинейном случае соотношение (36) имеет следующий вид:

$$\frac{d^2\Phi}{dz^2} = 3x_p^2 f_m - 2 \frac{\Phi_*}{\Gamma x_p^2}. \quad (40)$$

Биквадратное уравнение дает зависимость x_p от f_m . Тогда второе соотношение системы (34)–(36) становится замкнутым и может быть решено итерациями. Итерации учитывают резкую зависимость $\exp(-F_c)$ от пересыщения. Нулевое приближение выбирается как $\Gamma = 1$, $\Phi_* = 1$. Тогда уже второе приближение дает достаточно точные выражения для всех характеристик. Естественно, амплитуда f_m должна находиться по следующей (скрытой) итерации вместо вычисления по явным формулам классической теории нуклеации.

Система еще упростится, если заметить, что приближение (16) может быть распространено на всю стадию нуклеации в первом и втором уравнениях системы. Окончательно система уравнений станет

$$\left. \frac{d\Phi}{dz} \right|_{z=0} = 3f_* \int_{-\infty}^0 x^2 \exp(cx + lx^2) dx, \quad (41)$$

$$\frac{d^2\Phi}{dz^2} = 6\hat{\lambda}_1 x_p^2 f_m - 2 \frac{\Phi_*}{\Gamma x_p^2}, \quad (42)$$

$$\hat{\lambda}_1 = \int_{-\infty}^0 y \exp(-y^2) dy = 0.5.$$

Надо учесть различие между f_m и f_* , которая дается первым уравнением (42), где

$$\frac{f_*}{f_m} = \exp\left(-\frac{\Gamma d\Phi}{3\Phi_* dz}\right)_{z=0} \times \left. \int_{-\infty}^0 x^3 \exp(cx + lx^2) dx / \int_{-\infty}^0 x^2 \exp(cx + lx^2) dx \right). \quad (43)$$

Существенно, что соотношения (41) и (42) расцеплены. Соотношение (41) может быть решено итерациями. Полное число капель получается как

$$N = f_m \pi^{1/2} x_p. \quad (44)$$

Можно доказать, что относительная ошибка δ последнего соотношения возрастает с убыванием l по абсолютной величине

$$\frac{d|\delta|}{dl} > 0. \quad (45)$$

В линейном случае

$$g(0) = \frac{\Phi_*}{\Gamma}, \quad x_p = c^{-1}(4 \exp(1))^{1/4}, \quad (46)$$

$$N = \frac{\Phi_* c^3 (4 \exp(1))^{1/4} \sqrt{\pi}}{6\Gamma \exp(1)}. \quad (47)$$

Тогда N в 1.19 раз больше чем результат второй итерации и в 1.03 раз больше чем результат на третьем шаге. Это может рассматриваться как практически точный результат. Все оценки, полученные для $l = 0$, остаются и в нелинейном случае.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курасов В.Б. Депонировано в ВИНТИ 5147-В от 1.06.1980. 50 с.
2. Kurasov V.B. // Phys. Rev. E. 1994. V. 49. P. 3948.

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.
НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ**

УДК 541.128

**КРИВЫЕ РАССЛАИВАНИЯ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АДСОРБАТА В УЗКОПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ**

© 2003 г. Ю. К. Товбин

*Государственный научный центр Российской Федерации
«Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», Москва
E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru*

Предложен способ расчета фазовых диаграмм расслаивания адсорбата для микро- и мезопористых адсорбентов, имеющих сложную структуру. В его основу положена процедура выделения модельных участков простых регулярных геометрий (щелевидных, цилиндрических, сферических и глобулярных) в пористой системе с дополнительным включением сочленений разных типов участков пор, а также с учетом неоднородности их стенок и структурной дефектности самих участков. Обсуждены выражения для локальных и интегральных коэффициентов самодиффузии и сдвиговой вязкости. Уравнения для расчета равновесных и динамических характеристик построены на основе модели решеточного газа в квазихимическом приближении учета межмолекулярных взаимодействий. Рассмотрены вклады пристеночных областей, обусловленные потенциалом системы молекула–стенка, и центральных частей пор; эффекты, обусловленные капиллярной конденсацией, и эффекты поверхностной подвижности молекул.

Известно, что условия фазовых переходов расслаивания для веществ, адсорбированных в узких порах, существенно отличаются от условий сосуществования макроскопических фаз. Потенциал стенок пор меняет условия капиллярной конденсации, уменьшая критическую температуру [1–5]. Эти условия сильно зависят от структуры пористой системы. В первую очередь, принципиальное значение имеет характерный размер пор. На условия конденсации адсорбата также влияют неоднородности стенок пор [6] и распределение пор по размерам. В свою очередь, фазовые распределения адсорбата, как и структура пористой системы, влияют на все его динамические характеристики.

Напомним, что все фазовые переходы первого рода для любых агрегатных состояний являются переходами расслаивания или конденсации (термин “расслаивание” более общий), в отличие от фазовых переходов второго рода, при которых происходят процессы упорядочения. В сложных адсорбционных полях природа поверхностного потенциала непосредственно определяет пространственные области, в которых происходит процесс расслаивания на фазы низкой и высокой плотности. Эти области различаются в зависимости от степени заполнения адсорбента: от квазиплоских (квазидвумерных) при относительно малых заполнениях, до объемных (трехмерных) при высоких степенях заполнения. При определенных соотношениях энергий взаимодействий молекул со стенками пор и между собой указанные пространственные области могут отделяться друг от друга. В этих условиях реализуется последова-

тельное их заполнение при увеличении давления адсорбтива. Тогда для однокомпонентной системы сферически симметричных молекул (атомов) каждая пространственная область имеет кривую расслаивания в виде «купола», характеризующуюся своими критическими плотностями и температурами. (Все фазовые диаграммы обсуждаются в стандартных координатах “температура–плотность (или концентрация)”.)

В настоящее время можно считать установленным ряд основных свойств фазовых диаграмм для сферически симметричных и коротких цепных молекул адсорбата в порах простой геометрии (щелевидных, цилиндрических, сферических, квадратных и т.д.). Разные методы (Монте-Карло, молекулярной динамики, функционала плотности и модель решеточного газа) привели примерно к одинаковым результатам для свойств центрального купола в простых щелевидных и цилиндрических порах [7–10]. Детально исследованы фазовые диаграммы расслаивания адсорбата в зависимости от ширины поры для щелевидных и цилиндрических микропористых и мезопористых систем (ширина пор варьировалась от 1 до 20 монослоев). При этом получено, что кривые расслаивания при слабом взаимодействии адсорбата со стенками имеют вид, подобный виду для объемной фазы, а при сильном взаимодействии – критические плотности смещены к плотностям плотной фазы. Характер этого изменения зависит от соотношений энергий взаимодействий молекул адсорбата со стенками и между собой [8, 11]. Величина критической температуры монотонно уменьшается с уменьшением ширины поры. Ско-

рость уменьшения критической температуры увеличивается с усилением взаимодействия адсорбата со стенками.

В то же время вопрос о типах фазовых диаграмм для сложных пористых систем остается практически открытым. Так, имеющиеся диаграммы для глобулярных систем, построенные разными теоретическими методами, во многом отличаются друг от друга [12–14]. Условно можно выделить три основных типа модельных представлений о сложных пористых системах (хотя имеется классификация, включающая до 15 типов пористых систем [15]): модель, учитывающая распределение пор по размерам для цилиндрических пор бесконечной длины (она не учитывает вклада концевых эффектов пор и их связанности), решеточная модель с регулярным расположением каналов [16, 17] и модель ветвящихся пор [18]. Принципиально важным моментом развития теории для динамических характеристик является учет связанности пор разных размеров в сложных пористых системах, который обеспечивается решеточной моделью с регулярным расположением каналов и моделью ветвящихся пор.

В данной работе молекулярная теория адсорбции обобщена на сложные пористые системы, включающие как участки пор определенной геометрии (щелевидные, цилиндрические и сферические), так и промежуточные области их пересечений с учетом распределения пор по размерам и их связанности. Учет промежуточных областей детализирует строение системы пор (по сравнению с моделями второго и третьего типов), отражая атомарные свойства их поверхностей.

При построении выражений для локальных молекулярных и надмолекулярных распределений адсорбата используется модель решеточного газа [19]. Идеи этой модели используются дважды: 1) для описания структуры сложной пористой системы (надмолекулярный уровень) и 2) для учета межмолекулярных взаимодействий в квазихимическом приближении (молекулярный уровень). В основе расчета структуры сложной системы находится процедура выделения модельных участков пористой системы с простой регулярной геометрией (щелевидной, цилиндрической, сферической и глобулярной) заданной длины, а также включающая в себя сочленения (переходных участков) разных типов участков пор. Структура сочленений соседних участков пор отражает их связанность и позволяет взвешивать вероятность реализаций последовательностей конкретных типов пор с помощью парных функций распределений, которые являются известными аналогами парных функций на молекулярном уровне, в том числе, и аналогами радиальных парных функций в рентгеноструктурном анализе. Учет сочленений позволяет описать структурные дефектности соседних

участков пор, а также дополнительно согласовать атомарные строения стенок пор на разных участках, включая описание неоднородности их стенок.

На молекулярном уровне в модели решеточного газа [19] учитывают собственный объем молекул и взаимодействия между ними (наиболее распространены приближения квазихимическое и среднего поля учета этого взаимодействия). Данная модель обеспечивает самосогласованное описание в рамках квазихимического приближения равновесных характеристик парожидкостной системы и коэффициентов переноса молекул в объемной фазе при использовании единого набора энергетических параметров модели. Она применима в широких диапазонах изменений концентраций флюида и температур. Для узкопористых систем модель дает фазовые диаграммы, хорошо согласующиеся с полученными с помощью методов молекулярной динамики и Монте-Карло [9, 10].

Для расчета изотермы адсорбции и локальных заполнений узлов разных групп используем систему уравнений [19], учитывающих энергетическую неоднородность узлов решетки и взаимодействия между молекулами на расстоянии R координационных сфер:

$$\theta(p) = \sum_{k=1}^i F_k \theta_k(p), \quad a_k p = \frac{\theta_k}{1 - \theta_k} \Lambda_k, \quad \sum_{k=1}^i F_k = 1,$$

$$\Lambda_k = \prod_r \prod_{n \in Z_k(r)} (1 + x(r) t_{kn}(r)),$$

$$x(r) = \exp[-\beta \varepsilon_{AA}(r)] - 1, \quad (1)$$

$$t_{kn} = 2\theta_n / [\delta_{kn}(r) + b_{kn}(r)],$$

$$\delta_{kn}(r) = 1 + x(r)(1 - \theta_k - \theta_n),$$

$$b_{kn}(r) = (\delta_{kn}(r))^2 + 4x(r)\theta_k\theta_n^{1/2},$$

где a_k – константа Генри адсорбата в слое k , молекулы которого имеют энергию связи со стенками поры Q_k ; F_k – доля узлов типа k ; θ – степень заполнения объема пор при давлении p ; θ_k – мольная доля молекул в узлах типа k ; $\varepsilon_{AA}(r)$ – параметр латерального взаимодействия частиц на расстоянии r ; t – число разных типов групп узлов системы. Индекс n нумерует всех соседей $z_k(r)$ узла k на расстоянии $r \leq R$ внутри поры. Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения для парных вероятностей θ_{kn}^{ij} нахождения частиц i и j на соседних узлах в слоях k и n : $\theta_{kn}^{AA}(r) + \theta_{kn}^{Av}(r) = \theta_k \equiv \theta_k^A$ и $\theta_{kn}^{vA}(r) + \theta_{kn}^{vv}(r) = \theta_k^v = 1 - \theta_k$ (ин-

декс “v” означает вакансию – свободный узел); а также $\theta_k^A + \theta_k^v = 1$.

Равновесное распределение частиц по узлам разного типа θ_k находили итерационным методом Ньютона из системы уравнений (1), задавая θ . Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз определяли с помощью построения Максвелла [19, 20].

На рис. 1 показаны изотерма и скачки плотности, отвечающие сосуществующим фазам для щелевидной поры шириною 9 монослоев (расчет при учете взаимодействия между ближайшими соседями, $\epsilon = \epsilon_{AA}(1)$). По оси ординат на рис. 1б отложена приведенная температура $(\beta\epsilon)^{-1} = kT/\epsilon$. Двум приповерхностным слоям соответствует двумерная конденсация в пределах каждого слоя, а в центральной части поры один скачок плотности может отвечать нескольким слоям. Первые два купола отвечают заполнениям первого и второго поверхностных слоев, третий – заполнению оставшейся центральной части поры. Именно свойства последнего купола обычно подразумеваются, когда речь идет об объемном заполнении пор и их фазовых диаграммах. Он возникает в результате кооперативного поведения молекул адсорбата в поле стенок, покрытых адсорбированной пленкой в случае сильного притяжения адсорбата стенкой. В целом, фазовая диаграмма имеет несколько куполов со своими критическими значениями плотности и температур.

Структура уравнений (1) остается неизменной при переходе к пористым системам любого типа. Изменения касаются только способа отнесения узлов разного типа k по соответствующим группам, относящихся к слоям в разных типах участков пор. Например, на рис. 2 представлены изолинии, относящиеся к монослойному разбиению полости дефекта (включающего объем двух отсутствующих глобул и все соседние объемы межглобулярных пор в регулярной структуре с числом ближайших соседей 6). Естественно, что в пределах каждого монослоя его объем делится на элементарные ячейки $v_0 = \lambda^3$ (λ – постоянная решетки), соответствующие размеру молекулы, которые исключают двойное заполнение ячейки разными молекулами. При этом вместо индекса k в функции F_k должны быть два индекса ($k \rightarrow q, f$), характеризующие принадлежность ячейки элементу надмолекулярной структуры (со своим номером q) и но-

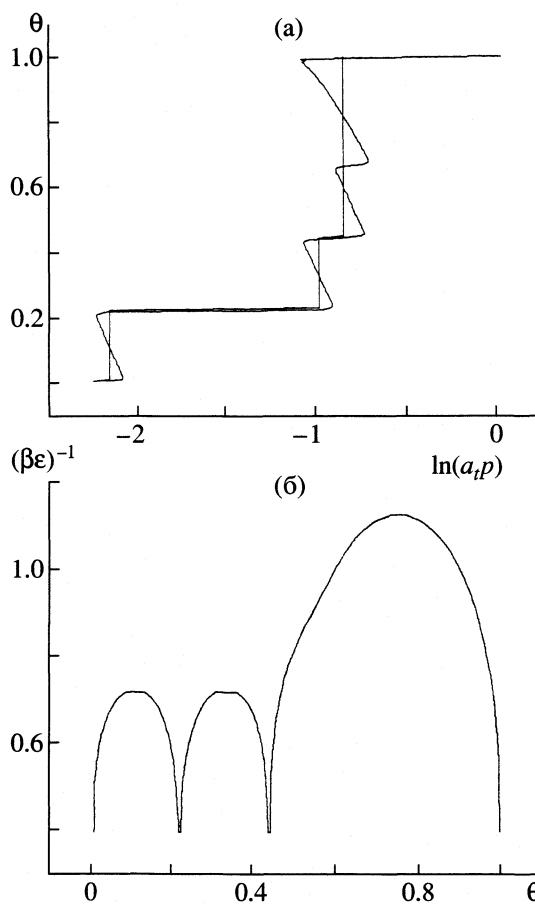


Рис. 1. Изотерма и скачки плотности, отвечающие сосуществующим фазам для щелевидной поры шириною $H=9$ монослоев при 100 К (а) и фазовая диаграмма для атомов аргона в углеродной поре (б). Расчеты проведены при $z=6$, что отвечает величине $\beta\epsilon = 1.19$ для атомов аргона; в поре графита имеем $Q_1 = \epsilon_a = 9.24\epsilon$ и $Q_2 = Q_1/8$.

меру ячейки f внутри данного элемента. Уравнения (1) переписутся как

$$\theta(p) = \sum_q F_q \sum_{f=1}^{t(q)} F_{q,f} \theta_{q,f}(p), \quad (1a)$$

$$a_{q,f} p = \frac{\theta_{q,f}}{1 - \theta_{q,f}} \Lambda_{q,f} \sum_{f=1}^{t(q)} F_{q,f} = F_q,$$

где F_q характеризует долю пористых участков типа q , $F_{q,f}$ – доля узлов типа f для поры типа q .

Аналогичным образом переписется выражение для функции $\Lambda_{q,f}$, которая учитывает неидеальность адсорбционной системы, если вместо индекса k использовать два индекса q и f , а вместо индекса n использовать два индекса p и g . Такая форма записи автоматически требует введения функции связности между всеми ячейками, включая переходную область между структурными

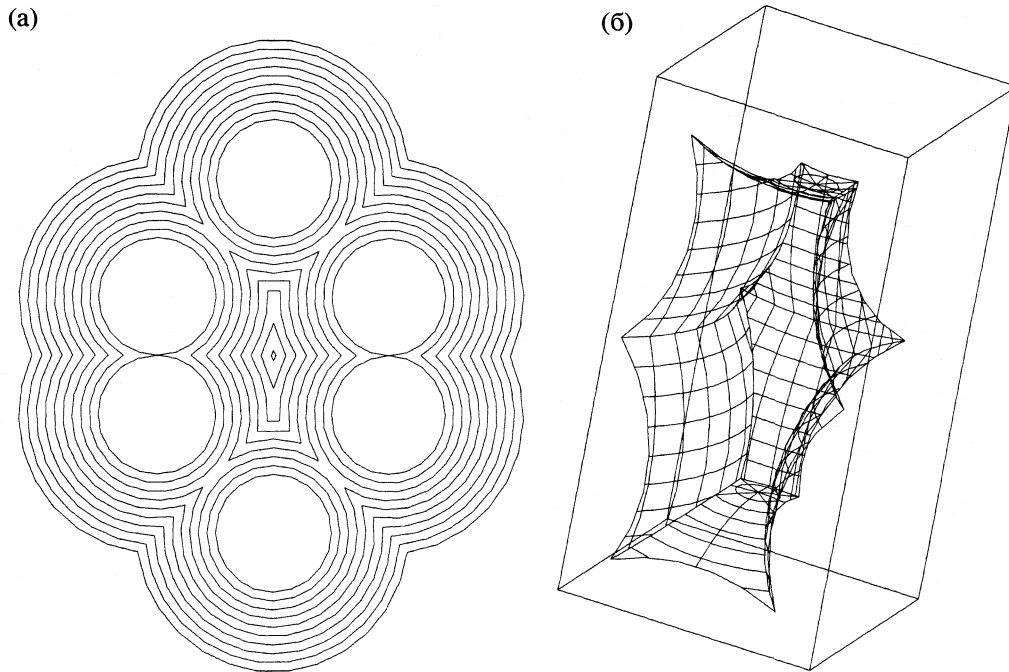


Рис. 2. Плоское сечение глобулярной структуры $z = 6$ с дефектом в центре, состоящим из двух соседних удаленных глобул (а): сечение проходит по плоскости xu , точка отсчета координат находится в точке касания двух отсутствующих глобул; вид сверху: показаны связанные области (изолинии), относящиеся к одному слою, заполняемому адсорбатом, и внутренние круги (ближайшие глобулы, более далекие глобулы в этой же плоскости не показаны); б – объемное изображение области порового пространства в той же глобулярной структуре, содержащей два пустых узла в решеточной надмолекулярной структуре, с изолиниями, иллюстрирующими слоевые разбиения пространства данной поры на отдельные слои, заполняемые адсорбатом (изолинии отражают решеточную молекулярную структуру).

элементами разного типа. Условную вероятность нахождения участка поры типа p около участка поры типа q (в некотором выбранном направлении) будем характеризовать функцией D_{qp} , которая является полным аналогом функции $d_{fg}(1)$ для ближайших узлов неоднородной системы на молекулярном уровне [19], определяющей услов-

ную вероятность нахождения узла типа g рядом с узлом типа f . Функция $H_{qp} = F_q D_{qp}$ характеризует вероятность нахождения рядом двух участков пор типа q и p ($\sum_p H_{qp} = F_q$ или $\sum_p D_{qp} = 1$). Она учитывает связанность разных типов участков пор на надмолекулярном уровне.

Для сложных пористых систем можно ввести соотношения, характеризующие структуру взаимного расположения разных ячеек на молекулярном уровне, которые аналогичны выражениям для описания структуры узлов неоднородной решетки [19]:

$$H_{qp,fg}(r) = F_{q,f} D_{qp,fg}(r), \quad \sum_{g=1}^{i(p)} D_{qp,fg}(r) = D_{qp},$$

где индекс g относится к участку поры типа p , как и выше в (1) $r \leq R$. Если при построении функций $H_{qp,fg}(r)$ учитывать характер изменения свойств узлов (адсорбционных центров) в переходной области, то данная схема обобщения решеточной модели будет отражать не только связанность участков пор разного типа, но и особенности их областей сочленений (учет структурной дефектности самих участков и неоднородности их стенок).

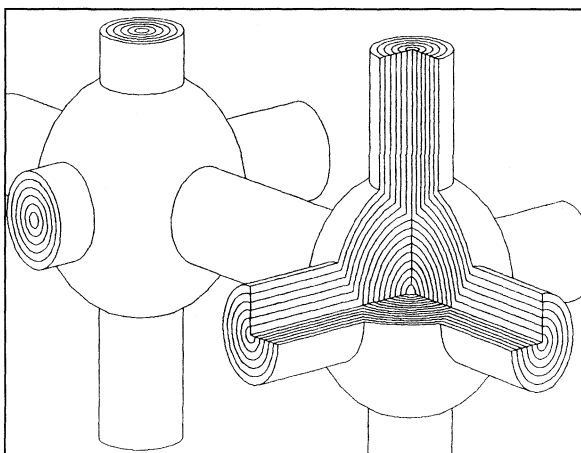


Рис. 3. Схема разбиения на монослой порового пространства в сфероцилиндрах.

В качестве простейшего примера пористой системы, имеющей конечную протяженность двух ее элементов (сферы и цилиндра), на рис. 3 представлено слоевое разбиение порового объема в сфероцилиндрах (на срезе в первом квадранте, ориентированном вверх в направлении перед плоскостью рисунка). Такие структуры могут моделировать самые разные типы пористых систем, начиная от полостей цеолитов, аппроксимируемых сферами, при относительно короткой длине цилиндрической части разного диаметра, до сочленений (пересечений) длинных цилиндрических участков в новых мезопористых материалах, например, типа МСМ-41 и МСМ-49 [21, 22].

Характерной особенностью фазовых диаграмм узкопористых систем является значительная доля объема, приходящаяся на несколько приповерхностных слоев, имеющих на диаграмме свои купола (при увеличении характерного размера пор вклад этих участков на фазовых диаграммах быстро уменьшается, поэтому их трудно выявить с помощью численных методик). Как показали последние исследования фазовых диаграмм с помощью модели решетчатого газа [8, 11], под узкими порами следует понимать такие поры, для которых необходимо учитывать влияние поверхностного потенциала на вид фазовых диаграмм.

Для короткодействующего потенциала взаимодействия между адсорбентом типа Леннард-Джонса 6–12 и для потенциала адсорбат–адсорбент типа 3–9 при адсорбции неполярных адсорбатов область узких пор не превышает 25–30 монослоев, т.е. она включает в себя область микропор и нижнюю часть область мезопор (по классификация пористых систем М.М. Дубинина). Поэтому область мезопор (2–50 нм) при адсорбции неполярных адсорбатов необходимо разделить на три участка: 1) от 2 нм до $H \approx 10$ монослоев, 2) H от ≈ 10 монослоев до 25–30 монослоев (т.е. ~ 10 нм), и 3) от 10 до 50 нм. Для первого участка потенциал стенок оказывает сильное влияние на вид фазовых диаграмм (в частности, это приводит к зигзагообразному изменению критической плотности в зависимости от ширины поры). Для второго участка роль потенциала стенок в основном сводится к ограничению общего объема системы, и критические условия заполнения объема пор монотонно зависят от размера пор. Наконец, для третьего участка влиянием стенок на критические условия поведения адсорбата можно пренебречь. При наличии дальнедействующего вклада в потенциал взаимодействия адсорбат–стенка эти области соответственно увеличиваются пропорционально радиусу потенциала взаимодействия адсорбат–адсорбент.

Зависимость вида фазовых диаграмм от величины потенциала взаимодействия адсорбент–адсорбат показана на рис. 4 для регулярных глобу-

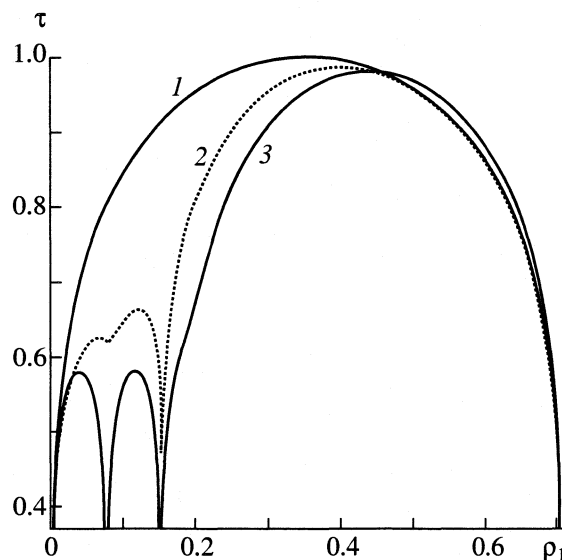


Рис. 4. Фазовые диаграммы регулярных глобулярных систем, отличающиеся величинами Q_1/ϵ_{AA} (Q_1 – глубина потенциала системы адсорбат–адсорбент, ϵ_{AA} – глубина потенциала системы адсорбат–адсорбат; размер глобул в 30 раз больше размера адсорбата); 1 – объемная фаза флюида, 2 – случай слабой адсорбции ($Q_1/\epsilon_{AA} \sim 1$, когда энергия связи с поверхностью того же порядка, что и между адсорбатами), 3 – случай сильной адсорбции ($Q_1/\epsilon_{AA} = 7$, когда энергия связи адсорбата с поверхностью в 7 раз превышает энергию их взаимодействия между собой (система силикагель–азот)).

лярных систем. Ось ординат $\tau = T/T_c(\text{bulk})$, $T_c(\text{bulk})$ – критическая температура в объемной фазе; ось абсцисс $\rho_1 = \theta/\lambda^3$, $\lambda \sim 1.12\sigma$. Из рис. 4 следует, что вид фазовых диаграмм сильно зависит от энергии связей адсорбент–адсорбат и адсорбат–адсорбат. При сильной связи реализуются все последовательно заполняемые приповерхностные слои. При слабой связи кривая расслаивания приближается к аналогичной кривой для объемной фазы, и число куполов уменьшается. Таким образом, найденные ранее типы фазовых диаграмм для простых геометрий пор с несколькими приповерхностными куполами сохраняются для сложных пористых систем.

Возникает вопрос, в какой степени наличие множественности куполов для сложных систем зависит от используемых упрощений для потенциалов системы адсорбент–адсорбат. При расчете (рис. 4) использовали описание, в котором по аналогии с рис. 1 полагали, что вероятности заполнения всех центральных узлов одинаковы для любых размеров пор – следствие упрощенного потенциала [14]. Однако, если учесть различие в вероятностях заполнения центральных узлов в разных по размеру порах, то получим качественно новый эффект (рис. 5). Суть его состоит в том, что купол, относящийся к заполнению объемных

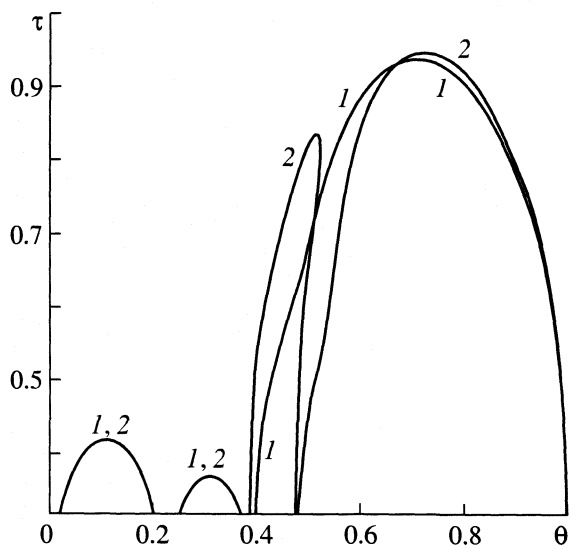


Рис. 5. Фазовые диаграммы для пористой системы, содержащей в одинаковой пропорции два типа цилиндрических пор диаметром 10 и 20 монослоев.

частей пористой системы, расщепляется на отдельные вклады, присущие конденсации флюида в разных по размерам порах. Следовательно, если под действием поверхностного потенциала кривая сосуществования пар–жидкость для простых геометрий пор расщепляется на несколько куполов, то в сложных пористых системах эта кривая должна дополнительно расщепляться на большее число куполов из-за различия в характерных размерах пор, входящих в полную систему пор (или число куполов в порах простой геометрии является минимальным для числа куполов фазовой диаграммы сложной пористой системы).

Этот факт имеет важное значение для интерпретации явления адсорбционно-десорбционного гистерезиса (так как до настоящего времени фазовые диаграммы сложных пористых систем вообще не рассматривались) и для анализа транспортных характеристик адсорбата в случае реализации многофазного состояния. Наличие локальных фаз, распределение которых зависит от последовательности соединения пор разного типа (размера и/или имеющих разный адсорбционный потенциал), будет существенно влиять на наблюдаемые потоковые характеристики. Молекулярная интерпретация таких данных в принципе невозможна без соответствующего знания (расчета) фазовых диаграмм.

Следует отметить, что полученные ранее выражения для коэффициента самодиффузии и коэффициента сдвиговой вязкости формально также сохраняют свою форму записи, как и выражения для равновесного распределения (1). Для этих коэффициентов при переходе от простых геометрий пор к сложным системам необходимо учиты-

вать, что индексы k, n характеризуют тип участка пористой системы и номер ячейки в этом участке.

Коэффициент самодиффузии. Уравнения для коэффициентов самодиффузии в неоднородных средах были получены в [23]. Локальный коэффициент самодиффузии характеризует процесс перераспределения молекул между соседними ячейками. В рассматриваемой ситуации будем иметь следующее выражение для локального коэффициента самодиффузии:

$$D_{qp,fg}^*(\rho) = \rho^2 z_{qp,fg}^* U_{qp,fg}(\rho) / \theta_{q,f}, \quad (2)$$

где $z_{qp,fg}^*$ – число возможных перескоков из узла q, f в узел p, g на расстоянии ρ . Здесь $U_{qp,fg}(\rho) = K_{qp,fg}(\rho) V_{qp,fg}(\rho)$ – поток (скорость перескоков молекул в единицу времени) из узла f в узел g на расстоянии ρ , характеризующий скорость перемещения молекул в данном направлении; $K_{qp,fg}(\rho)$ – константа скорости перескоков; $V_{qp,fg}(\rho)$ – концентрационная составляющая скорости перескоков (она зависит от соотношения взаимодействий молекул в основном $\epsilon_{AA}(r)$ и переходном состояниях $\epsilon^*(r) = \alpha \epsilon_{AA}(r)$). Выражения $U_{qp,fg}(\rho)$, построенные в рамках теории абсолютных скоростей реакций в конденсированных фазах, подробно описаны в [19, 24].

В качестве средней характеристики движения меток вдоль оси поры используют коэффициент самодиффузии

$$D_{aver}^* = \lambda^2 \sum_q F_q \sum_{f=1}^{i(q)} F_{q,f} \times \sum_{p,g=1}^{i(p)} z_{qp,fg} U_{qp,fg} / \theta_{q,f} \frac{d\theta_{q,f}^*}{d\theta^*}, \quad (3)$$

где $z_{qp,fg} = z_{qp,fg}^* D_{qp,fg}$ – число связей узла в слое q, f с ближайшими соседними узлами в слое p, g , $d\theta_{q,f}^* / d\theta^* = d\theta_{q,f} / d\theta$; причем между константами перескоков и локальными константами Генри имеет место связь: $a_{q,f} K_{qp,fg} = a_{p,g} K_{pq,gf}$

Коэффициент сдвиговой вязкости. В рамках обобщенной модели Эйринга [25] выражение для локального коэффициента вязкости при сдвиге флюида в ячейке g относительно ячейки f , имеет вид

$$\eta_{qp,fg} = \eta_0 \exp(\beta E_{qp,fg}(\rho)) / V_{qp,fg}(\rho), \quad (4)$$

где $\eta_0 = (mk_B T / \pi)^{1/2} / \pi \sigma^2$ – вязкость идеального разреженного газа, m – масса атома, σ – диаметр молекулы, $E_{qp,fg}(\rho)$ – энергия активации перескока молекулы между узлами q, f и p, g .

По аналогии с формулой (3) можно ввести средний коэффициент сдвиговой вязкости для потока флюида вдоль выбранного направления образца. Однако такая характеристика имеет смысл

только для качественного сопоставления изменения вязкостей потоков в порах разного типа и характерного размера, так как локальные коэффициенты вязкости (4) имеют ярко выраженный тензорный характер [25]. В то же время выражение (4) позволяет дать молекулярную интерпретацию так называемого “коэффициента трения скольжения β_1 ” при расчете профилей скоростей флюидов в различного типа порах (или каналах) [26, 27].

Этот коэффициент присутствует в граничном условии на стенке канала, и при его увеличении скорость на стенке канала обращается в ноль, что отвечает традиционным представлениям механики сплошных сред [28]. Однако такой способ описания противоречит молекулярной картине поверхностной подвижности молекул и известным моделям для поверхностных потоков, которые имеют экспериментальное подтверждение [29, 30]. В частности, расчеты вкладов “поверхностного” и “объемного” потоков в общий поток молекул вдоль оси поры (в отсутствие гидродинамического потока), рассмотренные в работах [25, 31] указывают на важность роли поверхностной подвижности молекул. Поверхностный поток преобладает в случае сильного притяжения стенок при малых плотностях и остается соизмеримым почти до полного заполнения монослоя. При отталкивающих стенках его роль увеличивается с ростом степени заполнения поры. При этом принципиальную роль играет энергия активации поверхностной миграции молекул. Чем меньше энергия активации, тем больше вклад поверхностного потока. Эффекты скольжения рассматривались ранее только для разреженных газов. В плотных адсорбатах эффект скольжения обусловлен поверхностной подвижностью молекул (в отличие от определяющей роли зеркального отражения молекул от стенки для разреженных газов).

Сопоставлением уравнения (4) с выражением для граничного условия на скорость потока флюида вдоль стенки поры [26, 27] легко показать, что коэффициент $\beta_1 = \eta_{11}/\lambda$, где индексы 11 отвечают поверхностному слою флюида, λ – ширина монослоя или размер ячейки ($\sim 1.12\sigma$). В случае сильного притяжения адсорбат–адсорбент или понижения температуры, согласно (4), резко увеличивается величина η_{11} , что приводит к увеличению коэффициента β_1 и уменьшению скорости потока вблизи стенки.

Рассмотренное обобщение модели решеточного газа позволяет перейти к анализу фазовых диаграмм сложных пористых систем. При этом могут быть сделаны следующие выводы.

Можно выделить три типа фазовых диаграмм, в зависимости от энергетика связи адсорбат–адсорбент (меняющейся от сильного притяжения до его отсутствия). В случае сильного притяжения ре-

ализуется послойная конденсация молекул, приводящая к дополнительным пристеночным куполам для кривых расслаивания адсорбата. Число таких дополнительных куполов зависит от энергии связи, от дальнего действия потенциала адсорбат–адсорбент, от среднего характерного размера пор системы и от доли вкладов пор с минимальным размером.

В отсутствие сильной адсорбционной связи тип фазовых диаграмм подобен фазовым диаграммам для объемной фазы, однако, температура критической точки ниже, чем для объемной фазы. В промежуточном случае пристеночные купола отсутствуют, но кривая расслаивания имеет изгиб перед “основным” куполом объемной конденсации в пористой системе, связанный с повышенной концентрацией адсорбата вблизи стенок пор.

Если имеется дискретное распределение пор по размерам, то реализуется расщепление общего купола, относящегося к заполнению центральных узлов на ряд отдельных (узких) куполов, характерных для заполнений конкретных типов участков пор, т.е. разработанная методика отражает эффект ограниченности объема в порах с разным характерным размером. Это имеет принципиальное значение для интерпретации экспериментальных изотерм адсорбции для микро- и мезопористых сорбентов, характеризующихся гистерезисом, а также для интерпретации данных по коэффициентам самодиффузии, переноса массы и проницаемости пористых систем. В реальных адсорбатах с непрерывным распределением пор по размерам характер фазового состояния адсорбата зависит от размера пор в данной локальной области адсорбента и от размера пор в областях, окружающих данную область. Расчет фазовых распределений адсорбата требует информации не только о функции распределения пор по размерам, но и о функциях, характеризующих строение адсорбента.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32153).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher M.E., Nakanishi H. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 5857.
2. Nakanishi H., Fisher M.E. // Ibid. 1983. V. 78. P. 3279.
3. Tarasona P., Marconi U.M.B., Evans R. // Molec. Phys. 1987. V. 60. P. 573.
4. de Kreizer A., Michalski T., Findenegg G.H. // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 1495.
5. Tovbin Yu.K., Votyakov E.V. // Langmuir. 1993. V. 9. C. 2652.
6. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 287.
7. Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinski-Bartkowiak M. // Rep. Prog. Phys. 1999. V. 62. P. 1573.

8. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 48.
9. Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 5713.
10. Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 501.
11. Товбин Ю.К. // Материалы конференции, посвященной 100-летию М.М. Дубинина. М.: ИФХ РАН, 2001. С. 27.
12. Sarkisov L., Page K.S., Monson P.A. // *Fundamentals of Adsorption 6*, Paris: Elsevier, 1998. P. 847.
13. Kierlik E., Rosinberg M.L., Tarjus G., Monson P.A. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 264.
14. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 488.
15. de Boer J.H. // *Proc. 10-th Symposium Colston Res. Soc.* 1958. V. 10. P. 68.
16. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
17. Mayagoitia V., Rojas F., Kornhauser I. // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 2748.
18. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич В.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука. 1971. 362 с.
19. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
20. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 486 с.
21. Dufau N., Llewellyn P.L., Martin C. et al. // *Fundamentals of Adsorption 6*. Paris: Elsevier, 1998. P. 63.
22. Grun M., Schumacher K., Unger K. // *Ibid.* P. 569.
23. Товбин Ю.К. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 1425.
24. Tovbin Yu.K. // *Progress in Surface Science*. 1990. V. 34. P. 1.
25. Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 9. С. 1496.
26. Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1974. 687 с.
27. Ламб Г. Гидродинамика. М.; Л.: ОГИЗ, 1947. 928 с.
28. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.
29. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
30. Саттерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
31. Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 319.

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.
НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ**

УДК 532.612.3

**ЭФФЕКТЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ АНСАМБЛЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ
В СЛАБОМ ПОЛЕ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПОДЛОЖКИ
ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ
В РЕЗКО НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ**

© 2003 г. А. П. Беляев, В. П. Рубец, И. П. Калинин, М. Ю. Нурдин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: belyaev@tu.spb.ru

Приведены результаты исследования свойств и процессов формирования пленочных систем при конденсации в вакууме из паровой фазы на подложку, охлаждаемую жидким азотом (в резко неравновесных условиях (РНУ)). Использованы методы электронографии, дифракции рентгеновского излучения, электронной микроскопии и измерения вольтамперных и вольт-фарадных характеристик, в качестве модельного материала – порошки теллурида и сульфида кадмия.

Установлено, что РНУ позволяют реализовать рост ориентированных слоев на подложках, охлажденных до отрицательных (по шкале Цельсия) температур; конкретные условия формирования ориентированных слоев коррелируют со свойствами материала подложки. Сделан вывод о возможности целенаправленно изменять структуру конкретной системы от эпитаксиальной до аморфной, от гомогенной до гетерогенной при варьировании РНУ. Выявлена возможность формирования в РНУ гетеросистем с двумя устойчивыми состояниями, различающимися по проводимости на несколько порядков. Результаты исследований интерпретированы на основе солитонной модели гетероэпитаксии.

Логика развития науки и практического материаловедения стимулирует изучение процессов формирования твердотельных систем в нетривиальных условиях. К таким условиям относятся, в частности, и резко неравновесные условия (РНУ), перспективность которых была продемонстрирована в последние годы [1–4]. В связи с этим в настоящей работе приводятся новые результаты исследования процессов формирования пленочных систем и гетерограниц при конденсации в вакууме из паровой фазы на подложку, охлаждаемую жидким азотом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процессов формирования строилось на основе технологических экспериментов, структурных и электрических исследований. Технологические эксперименты проводились по методике [1] с подложками из слюды и монокристаллического кремния КДБ 10 с ориентацией поверхности (100). В качестве модельного материала использовались, главным образом, порошки теллурида и сульфида кадмия. Структурные исследования включали в себя электронографию и дифракцию рентгеновского излучения; электрические – измерения вольтамперных (ВАХ) и вольт-фарадных характеристик. Электронографические исследования проводились на электронографе ЭМР-100. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрак-

тометре ДРОН-2. Расшифровка рентгенограмм осуществлялась по картотеке ASTM. Все электрические измерения проводились в вакууме при остаточном давлении $\sim 10^{-3}$ Па. Вольтамперные характеристики измерялись с помощью электрометра У5-9, вольт-фарадные – с помощью измерителя импеданса ВМ-507.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 показаны типичные температурные кривые конденсации (зависимости скорости роста от температуры подложки) пленок теллурида кадмия в РНУ. Отличительная черта диаграммы – наличие двух температурных областей с аномально низкой скоростью роста (области I и II на рис. 1). Пленки, выращенные при указанных температурах, отличались совершенством кристаллической структуры. Этот факт демонстрируется на рис. 2, на котором представлены типичные электронограммы от пленок, синтезированных при температурах $T_s = 220$ и 180 К.

Качественно аналогичные результаты были получены и при конденсации пленок сульфида кадмия. Диаграмма их конденсации также содержала две области аномально низкой скорости роста пленок. Положение же их на температурной шкале изменялось: при той же плотности падающего потока области с аномально низкой скоростью роста несколько сдвигались в область

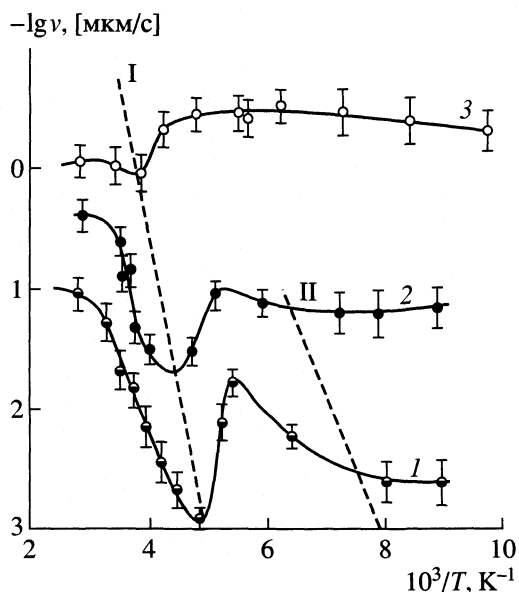


Рис. 1. Диаграммы конденсации пленок теллурида кадмия на слюду в РНУ, полученные при различной плотности падающего потока R : 1 – 1.8×10^{17} , 2 – 8.0×10^{17} , 3 – $8.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

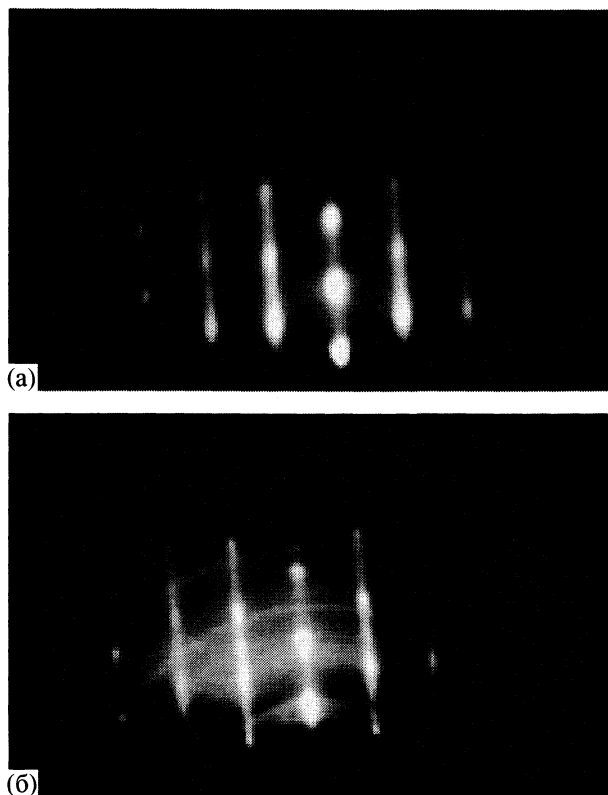


Рис. 2. Типичные электронограммы от пленок теллурида кадмия, синтезированных на слюду в РНУ при плотности падающего потока $R = 1.8 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и температуре подложки $T_r = 220$ (а) и 180 К (б).

низких температур. В то же время для золота кривая конденсации содержала только одну область anomalно низкой скорости конденсации (150–160 К). Ей также соответствовала наиболее совершенная кристаллическая структура кубической модификации.

Близкие экспериментальные результаты были получены нами и при исследовании процессов конденсации на подложке из кремния. В частности, для пленок сульфида кадмия было установлено, что на подложке, охлажденной до температуры $T_r \sim 215$ К и $T_r \sim 150$ К растут ориентированные пленки CdS (рис. 3а). При $T_r < 100$ К пленка была аморфной (рис. 3б), в области температур $100 \text{ К} < T_r < 150 \text{ К}$ – двухфазной: наряду с аморфной фазой присутствовали кристаллические включения (рис. 3в).

Между собой пленки, выращенные при режимах I и II, отличались модификацией кристаллической структуры. Пленки теллурида кадмия, синтезированные в области I, были кубической модификации, а структура пленок, синтезированных в области II, представляла собой смесь кубической и гексагональной модификаций. Это подтверждают рентгенограммы рис. 4. То же самое имело место для пленок сульфида кадмия. В области I росли пленки со структурой одной кристаллической модификации (рис. 5а), а в области II – высокоориентированные пленки со структурой двух модификаций (рис. 5б).

Таким образом, РНУ позволяют реализовать рост ориентированных слоев на подложках, ох-

лажденных до отрицательных (по шкале Цельсия) температур. Конкретные условия формирования ориентированных слоев коррелируют со свойствами материала подложки. Варьирование РНУ для конкретной системы позволяет целенаправленно изменять ее структуру: от эпитаксиальной до аморфной, от гомогенной до гетерогенной.

Наиболее интересные экспериментальные результаты были получены при исследовании электрических свойств гетероструктур, сформированных в РНУ пленками сульфида кадмия на кремниевой подложке. Изучались гетеропереходы (ГП) с ориентированной, аморфной и двухфазной пленками. Прямые ветви ВАХ всех трех разновидностей ГП носили экспоненциальный характер, вид обратных ветвей зависел от структуры пленки CdS (рис. 6). ВАХ ГП с ориентированной пленкой имела вид, характерный для выпрямляющего контакта (кривая 1); обратная ветвь ВАХ ГП с аморфной пленкой почти не отличалась от прямой ветви (кривая 2); обратная же ветвь ВАХ ГП для двухфазной пленки свидетельствовала о наличии двух устойчивых состояний, различающихся по проводимости на несколько порядков (кривая 3). До момента переключения проводимости

ВАХ ГП для двухфазной и ориентированной пленок были качественно подобны. Напряжение переключения зависело от толщины пленки сульфида кадмия. Переключение происходило при напряженности электрического поля $E \sim 10^5$ В/см. Начало переключения проводимости сопровождалось токовыми неустойчивостями в виде переменноточковых осцилляций.

Зависимость емкости ГП от приложенного напряжения с ориентированной и двухфазной пленок имела вид, характерный для случая резкого распределения примесей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже было показано ранее [1, 5], процесс формирования пленок в РНУ включает несколько стадий: зародышеобразование (образование дисперсных частиц (ДЧ) в объеме паровой фазы), конденсацию ДЧ на поверхность подложки, встраивание (ориентация ДЧ в потенциальном поле подложки), коалесценцию и слияние в сплошной слой. Определяющей для совершенства структуры является стадия встраивания. Встраивание ДЧ в кристаллическую решетку, при столь низких температурах, осуществляется *бездиффузионным* путем – за счет солитонного механизма переноса массы.

Возможность солитонного переноса массы в твердых телах была известна до наших работ. В частности, Р. Додд [6] в конце 80-х годов использовал этот механизм для объяснения деформаций сдвига, а С.А. Кукушкин и А.В. Осипов [7] в конце 90-х для объяснения миграции частиц по поверхности твердого тела. Развивая эти идеи, мы предположили (а в последующем экспериментально подтвердили это) солитонный перенос массы при формировании ориентированных пленок в РНУ.

Солитонный механизм переноса массы представляет собой перемещения ДЧ за счет движения дислокаций несоответствия между ДЧ и подложкой, причем своеобразного движения – в виде частицеподобных волн (солитонов). При таком движении происходит последовательное перемещение атомов в плоскости ДЧ–подложка. В каждый момент времени почти все атомы ДЧ остаются неподвижными относительно подложки, а двигается только очень небольшая группа атомов. Атомы перед фронтом волны не двигаются, потому что до них волна еще не дошла, атомы за фронтом не двигаются, потому что через них волна уже распространилась. В перемещении участвуют только атомы, составляющие в данный момент фронт волны. При прохождении такой волны (одного солитона) ДЧ сдвигается на одну постоянную решетку. При низких температурах, когда коэффициент диффузии атомов очень мал,

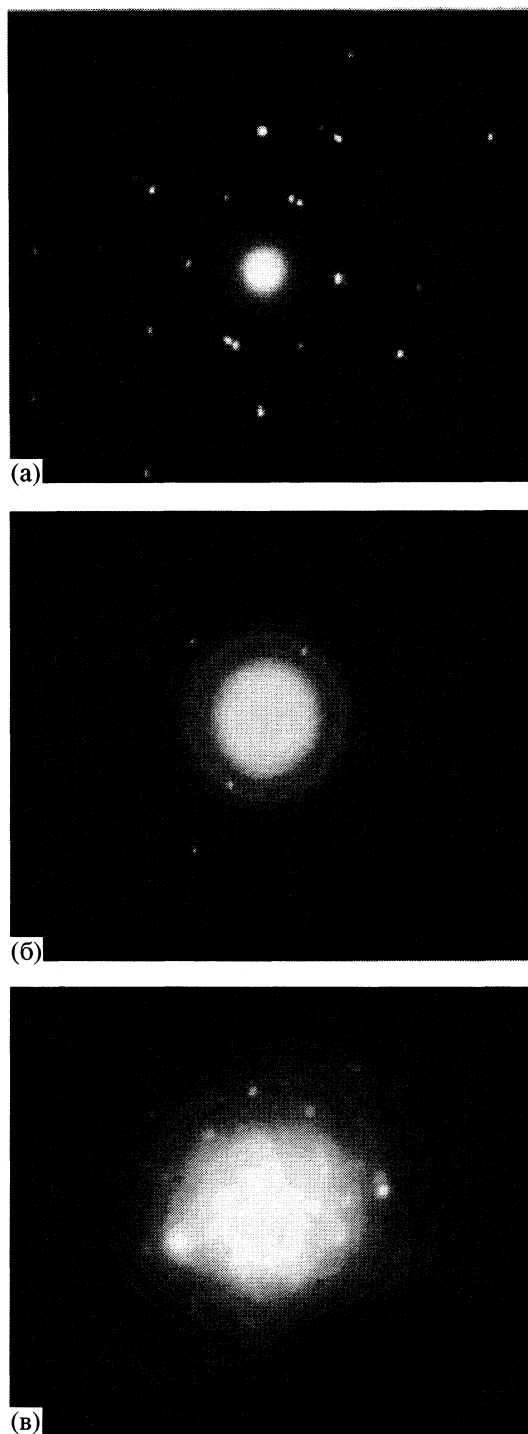


Рис. 3. Электронограммы эпитаксиальных (а), аморфных (б) и двухфазных (в) пленок сульфида кадмия, выращенных в РНУ на кристаллической подложке из кремния.

бездиффузионный, солитонный механизм становится предпочтительнее по сравнению с другими механизмами массопереноса, в силу способности солитонов распространяться с малыми потерями энергии.

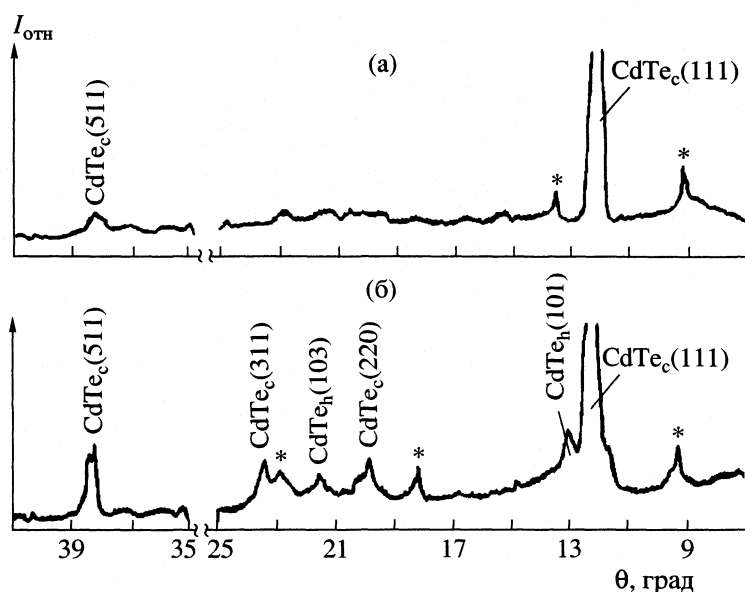


Рис. 4. Типичные рентгенограммы от пленок теллурида кадмия, синтезированных в РНУ при плотности падающего потока $R = 1.8 \times 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$; а, б – см. рис. 2; индексы “с” и “h” относятся соответственно к кубической и гексагональной модификациям, звездочкой отмечены сигналы слюды.

Согласно солитонной модели, после конденсации ДЧ ее температура еще некоторое время остается высокой. Это время зависит от того, возникнут ли в системе нелинейные колебания типа солитонов или нет. Если солитоны не возникают, то энергия рассеивается быстро, обратного испарения атомов и молекул с ДЧ почти нет, скорость роста пленки высокая, но кристаллическое совершенство структуры низкое. Наоборот, если в системе возникают солитоны, то кинетическая энергия ДЧ долгое время остается высокой, возникает сильное обратное испарение атомов и молекул с ДЧ, скорость роста пленки понижается, а кристаллическое совершенство структуры пленки в силу высокой подвижности ДЧ возрастает.

Возникновение солитонов обусловлено определенным соотношением между постоянными решеток ДЧ $a(T_s)$ и подложки $b(T_r)$. При близости $a(T_s)$ и $b(T_r)$ необходимое соотношение между ними можно достигнуть варьированием температуры подложки (T_r) в силу ее отличия от температуры ДЧ (T_s). Теоретически необходимое условие возникновения солитонов было получено только для одномерной модели [7]. С учетом температурной зависимости параметров решеток $a(T_s)$ и $b(T_r)$ оно имеет вид:

$$\frac{a(T_s) - b(T_{rs})}{b(T_r)} > \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} \left[\left(\frac{f}{\lambda}\right) a(T_s)\right]^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь f и λ – параметры, характеризующие взаимодействие между атомами ДЧ и подложки и взаимодействия между атомами подложки соответственно.

Из условия (1), казалось бы, не следует наличие нескольких температурных областей, в которых формируются высокоориентированные пленки. Однако в (1) не учтено, что соединения A^2B^6 могут кристаллизоваться в двух кристаллических модификациях – кубической и гексагональной, существенно отличающихся значением постоянных решеток. При учете такой возможности из (1) следуют уже две температурные области высокоориентированного роста: одна – для кубической модификации, другая – для гексагональной. Этому соответствуют экспериментальные данные. Для пленок теллурида и сульфида кадмия были выявлены по две области гетероэпитаксиального роста. В одной из них формировались пленки монофазной структуры (кубической для CdTe и гексагональной для CdS), в другой – смешанной (смесь кубической и гексагональной модификаций). В то же время для золота, кристаллизовавшегося только в одной модификации (кубической) была выявлена только одна область ориентированного роста.

Теперь рассмотрим влияние температуры конденсирующихся ДЧ на кристаллическое совершенство формирующейся пленки. Разная температура ДЧ при одной и той же температуре подложки, приводит к разным условиям для упорядочения закритических ДЧ разного размера. В результате ДЧ одного размера расположены на подложке коррелированно, другого – некоррелированно.

Функция распределения ДЧ в пространстве размеров при формировании пленок в РНУ близка к дельтообразной [1, 5]. Это обусловлено, с одной

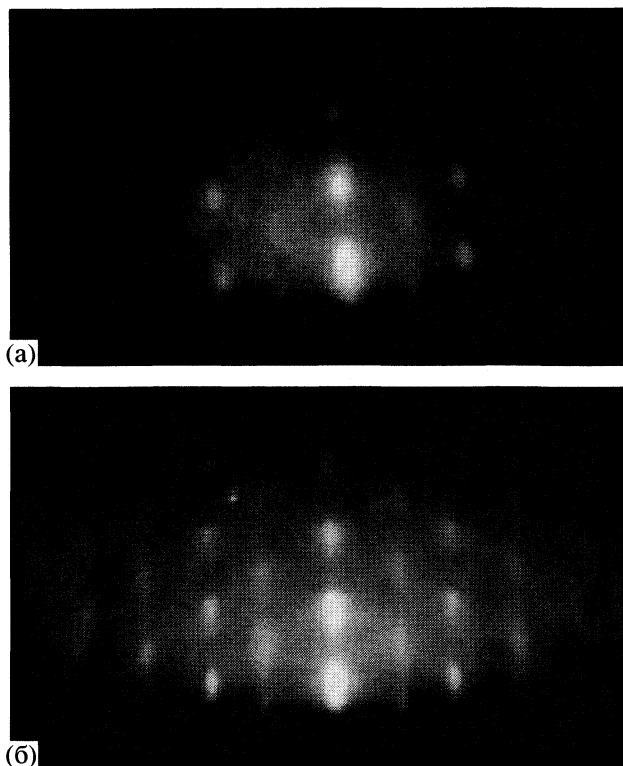


Рис. 5. Типичные электронограммы от пленок сульфида кадмия, синтезированных на слюде в РНУ при плотности падающего потока $R = 1.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и температуре подложки $T_s = 235$ (а) и 145 К (б).

стороны, указанным выше обратным испарением докритических ДЧ, а с другой – флуктуационным механизмом их возникновения (вероятность флуктуации падает с увеличением ее размера). Дельтообразный характер функции распределения приводит к тому, что только в ограниченном температурном диапазоне пленки формируются кристаллически совершенными. За его пределами условия возникновения солитонов не выполняются, и образуются пленки с неупорядоченной структурой.

Однако реальная функция распределения имеет “хвосты”. Поэтому ДЧ, размер которых попадает в “хвосты”, могут коррелированно ориентироваться на подложке за пределами температурного диапазона, соответствующего формированию совершенных пленок. Следовательно, можно ожидать, что на границе температурного диапазона совершенного роста может формироваться смешанная структура, в которой наряду с неупорядоченной фазой будет присутствовать кристаллически совершенная фаза.

Описанные выше представления полностью коррелируют с результатами обсуждаемого эксперимента. Только в ограниченном температурном

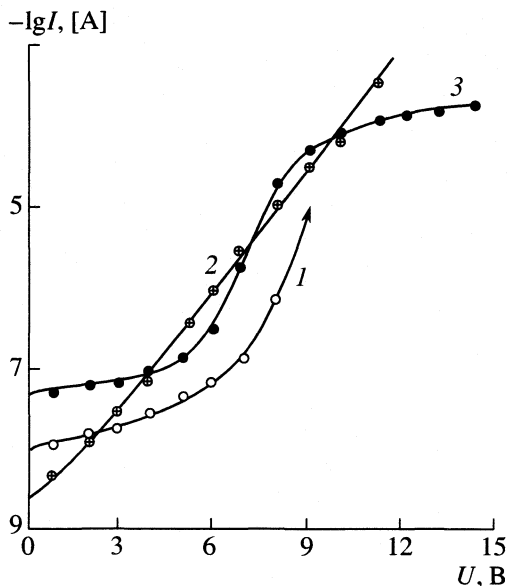


Рис. 6. Обратные ветви вольтамперных характеристик гетеропереходов Si – CdS, сформированных на основе ориентированной (1), аморфной (2) и двухфазной (3) пленок сульфида кадмия.

диапазоне формировались аморфные пленки, содержащие кристаллическую фазу. При более высоких температурах росли ориентированные пленки, а при более низких – аморфные (рис. 3).

Электрические свойства ГП также непротиворечиво объясняются в рамках рассмотренной выше модели. Действительно, при формировании аморфных пленок граница раздела между пленкой и подложкой содержит множество дефектов. В результате свойства образующегося ГП будут определяться главным образом этими поверхностными состояниями. Ожидаемая в таком случае ВАХ должна быть близка к симметричной, что и наблюдалось нами в эксперименте (рис. 6). При формировании на подложке совершенных слоев влияние границы не столь существенно. Здесь свойства ГП определяются характеристиками контактирующих материалов. ВАХ ГП для системы Si–CdS, согласно теории, должна быть асимметрична, что опять-таки наблюдалось нами (ГП в ориентированных пленках, выращенных в РНУ).

Механизм ГП в двухфазной пленке еще требует детальных исследований. Исходя из полученных нами результатов, можно сделать лишь некоторые предположения. Первое касается области ВАХ до точки переключения проводимости. Здесь ВАХ ГП для двухфазной и ориентированной пленок качественно подобны. Следовательно, можно полагать, что в этой области напряжений ВАХ формируется контактом кремневой подложки с кристаллическими включениями двухфазной пленки. Второе предположение касается механизма

переключения. Учитывая наличие токовых неустойчивостей и величину напряженности электрического поля ($E \sim 10^5$ В/см) в момент переключения, можно предположить, что переключение связано с лавинным пробоем подложки с кристаллической фазой. В этих условиях второе устойчивое по проводимости состояние, очевидно, будет связано с наличием аморфной фазы, выполняющей функции балластного сопротивления, не позволяющего лавине развиться до уровня, приводящего к необратимым изменениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32405).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беляев А.П., Рубец В.П., Калинин И.П.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 2. С. 382.
2. *Беляев А.П., Рубец В.П., Калинин И.П.* // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. № 8. С. 966.
3. *Беляев А.П., Рубец В.П.* // Там же. 2001. Т. 35. № 3. С. 294.
4. *Беляев А.П., Рубец В.П.* // Там же. 2002. Т. 36. № 7. С. 843.
5. *Беляев А.П., Рубец В.П., Калинин И.П.* // Неорг. матер. материалы. 1998. Т. 34. № 3. С. 283.
6. *Доод Р., Эйлбек Дж., Моррис Х.* Солитоны и нелинейные волновые уравнения. М.: Мир, 1988. 698 с.
7. *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 1994. Т. 36. № 5. С. 1461.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.
НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ

УДК 541.124

КИНЕТИКА МАССОПЕРЕНОСА
ПРИ ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНОМ
РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЗЕРЕН В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© 2003 г. М. В. Рябов, В. П. Морозов, И. Л. Максимов

Нижегородский государственный университет

E-mail: mihen@mail.ru

Исследовано поведение полуограниченной системы “жидкометаллический раствор – зародыши” при резком снижении температуры (“quench”). Приведены приближенные теоретические оценки значений максимального радиуса кристаллита и положения максимума концентрации твердой фазы металла. На основе численного решения эволюционных уравнений задачи показано, что конечное распределение плотности массы металла представляет собой π -образную ступеньку, находящуюся на конечном расстоянии от границы образца.

В [1] показано, что контактная зона жидкометаллического раствора в условиях, когда наблюдается термоциклическая интенсификация массопереноса (ТИМ) твердых металлов в металлических расплавы, характеризуется образованием локальных максимумов содержания растворимого металла. Они образуются за счет “откачки” в них металла из приповерхностной зоны раствора, с чем связана интенсификация массопереноса. Для дальнейшей интерпретации наблюдений ТИМ необходимо выяснение причин образования этих максимумов. В связи с этим было обращено внимание на наличие в контактном слое расплава высокодисперсных, размерами 100 нм, частиц растворимого металла. Представление о частицах твердого металла в приповерхностной зоне как о высокодисперсных кристаллитах сферической формы, являющихся центрами кристаллизации, позволило обосновать математическую модель процесса ТИМ, которая включает следующие стадии [1]:

1) растворение поверхности металла с отделением высокодисперсных кристаллитов, которые диффундируют в насыщенном жидкометаллическом растворе;

2) кристаллизация растворенного металла из раствора при понижении температуры на этих частицах как центрах кристаллизации, когда они растут до тех больших размеров, чем менее плотно они распределены в растворе;

3) коалесценция выкристаллизовавшихся выделений с растворением более мелких из них, которые примыкают к растворяемой поверхности, и образованием поэтому максимума содержания растворяющегося металла на удалении от этой поверхности;

4) диффузионный массоперенос из полученного распределения металла в расплав при последующем нагреве.

Исследуемая система представляет собой полупространство, заполненное жидким веществом (расплав), в котором находятся зерна твердой фазы и мономеры. Предполагается, что начальные размеры зерен, имеющих сферическую форму, одинаковы, начальная концентрация атомов постоянна и известна концентрация зерен как функция координат. Концентрация атомов однородна и соответствует равновесному значению, определенному формулой Гиббса–Томсона [1]. При быстром изменении температуры система мономеров и зерен становится неравновесной, поскольку возникает перенасыщение. Уравнения, определяющие эволюцию системы, представляют собой нелинейное уравнение диффузии для мономеров и уравнение для скорости изменения размеров зерен. Эти уравнения учитывают конечный объем зерен и, тем самым, зависимость эффективного коэффициента диффузии от начальной концентрации зерен и их размеров. Целью данной работы является моделирование данного процесса и получение конечного распределения металла в расплаве.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ
И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

Поведение системы можно описать уравнением локального сохранения количества атомов металла в системе. Пусть концентрация зародышей равна N , а концентрация атомов металла – n .

В этом случае уравнение диффузии атомов металла будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} nK - \frac{\partial}{\partial x} DK \frac{\partial n}{\partial x} = -4\pi r^2 j_n NK, \quad (1)$$

где $K = \left(1 - \frac{4}{3}\pi N r^3\right)$ – фактор, учитывающий объем зародышей в общем объеме, β – константа скорости растворения, D – коэффициент диффузии. Кроме обычной диффузии атомов металла в расплаве необходимо также учитывать их кристаллизацию на зерна. Поэтому вместе с (1) нужно использовать уравнение роста зерен при снижении температуры жидкометаллического раствора. С учетом сферической формы зерен данное уравнение можно записать в следующем виде

$$\frac{dr}{dt} = \frac{m}{\rho} \beta K (n - n_a), \quad (2)$$

где n_a – равновесная концентрация на поверхности зародыша.

При выводе (2) использовалось предположение, что в стационарном режиме диффузионный поток на поверхности зародыша компенсируется потоком за счет растворения [2, 3]. Таким образом, изменение размеров зародышей при снижении температуры может быть определено решением уравнений (1) и (2), которые следует дополнить начальными условиями

$$r(x, 0) = r_0; \quad n(x, 0) = n_0,$$

где n_0 – равновесная концентрация раствора при верхней температуре цикла теплосмен, соответствующая равновесному размеру зародышей r_0 . Объемную долю этих зародышей можно обозначить $f = 4\pi r_0^3 \frac{N}{3}$.

Уравнения (1) и (2) можно привести к безразмерному виду. Делая замены $\tilde{t} = t/\tau$, $\tilde{x} = x/x_0$, $\tilde{b} = b/n_0$, где $\tau = r_0/3\beta$ и $x_0 = 10^{-4}$ м, а также введя функции $\tilde{n} = n/n_0$ и $\tilde{r} = r/r_0$ и в дальнейшем опуская знак “~” получим следующие выражения для основных уравнений

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}} nK - \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} D_0 K \frac{\partial n}{\partial \tilde{x}} = -f r^2 K (n - n_a), \quad (3)$$

$$\frac{\partial \tilde{r}}{\partial \tilde{t}} = \frac{1}{\alpha} K (n - n_a), \quad (4)$$

где $\frac{1}{\alpha} = \frac{m n_0}{3\rho}$; $D_0 = \frac{D r_0}{3\beta x_0^2}$, $n_a = b \exp\left(\frac{p}{r}\right)$, $p = \frac{2\epsilon m}{kT\rho r_0}$, $K = 1 - f r^3$.

Изменение размеров зародышей на начальном этапе при снижении температуры жидкометаллического раствора у растворяемой поверхности оп-

ределяется в основном кристаллизацией на кристаллитах [1], поэтому потоком атомов на растворяемую поверхность можно пренебречь, т.е. принять граничное условие в виде $\left.\frac{\partial n}{\partial x}\right|_{x=0} = 0$. Из (3) и (4)

следует уравнение, определяющее скорость изменения массы растворяемого металла в локальном объеме расплава $\frac{3n}{\alpha} K + f r^3$:

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}} \left(\frac{3n}{\alpha} K + f r^3 \right) = \frac{3D_0}{\alpha} \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} K \frac{\partial n}{\partial \tilde{x}}. \quad (5)$$

В (3) характерное время изменения концентрации раствора за счет роста зародышей $\tau = \frac{r_0}{\beta f}$ состав-

ляет $\sim 10^{-3}$ с [1], поэтому при $t < \tau$ диффузионным членом в (3) и (5) можно пренебречь. Тогда из (5) следует соотношение сохранения массы растворяемого металла в каждом локальном объеме, что позволяет найти концентрацию n как функцию r

$$n = \frac{1}{1 - f r^3} \left((1 - f) + \frac{\alpha f}{3} (1 - r^3) \right). \quad (6)$$

Подстановка уравнения (6) в (4) дает выражение

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{\alpha} \left((1 - f) + \frac{\alpha f}{3} (1 - r^3) - (1 - f r^3) b \exp\left(\frac{p}{r}\right) \right), \quad (7)$$

что справедливо в пристенном слое, где $f(x)$ заметно отличается от нуля. Найдем значение максимального радиуса зародыша, приравнявая нулю правую часть (7). Полученное трансцендентное уравнение будем решать при $\frac{p}{r} \ll 1$, тогда

$\exp\left(\frac{p}{r}\right) \sim 1$. В результате получим $R^3 = 1 + \gamma \frac{1-f}{f}$,

где $\gamma = \frac{m}{\rho} (n_0 - b)$ [1].

Так как распределение зародышей в начальный момент времени неоднородно, то можно предположить существование точки x^* , в окрестности которой \tilde{j} будет иметь максимум и слева от точки x^* плотность массы убывает, а справа – растёт. Чтобы приближенно аналитически найти положение x^* , нужно найти точку, в которой производная $-\frac{dj}{dx} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial n}{\partial x} \right)$ обращалась бы в ноль для различных функций $f(x)$. Приравняв правую часть данного выражения нулю, решим получившееся уравнение для $f(x) = \exp(-\alpha x)$ и $f(x) = \exp(-\alpha x^2)$.

Для $f(x) = \exp(-\alpha x)$ получим $x^* = \frac{1}{\alpha} \ln\left(1 + \frac{3}{\gamma}\right)$.

Для $f(x) = \exp(-\alpha x^2)$ получим $x^* = (-\ln f^*/\alpha)^{1/2}$, где значение f^* является решением трансцендентного уравнения

$$\frac{(1-f)(\gamma + (1-\gamma)f)}{(1-f)(1+\gamma/3) - 1} + 2\ln f = 0.$$

Дальнейший анализ исходных уравнений сильно затруднен вследствие их сильной нелинейности, поэтому исследование нелинейного режима производилось численно. Для этой цели исходные уравнения были сначала приведены к полудискретной системе обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), с использованием метода конечных элементов Галеркина [4, 5]. Для решения полученной нелинейной системы ОДУ был применен многошаговый метод Гира [6], приспособленный для решения “жестких” систем ОДУ, к которым относится рассматриваемая задача [7]. В результате решения системы ОДУ были получены зависимости плотности массы металла, потока атомов, концентрации и радиуса зародыша от координат. На рис. 1 показана динамика установления конечного распределения металла в системе. В качестве начального распределения взята функция $f(x) = \exp(-20x^2)$.

Видно, что с течением времени распределение принимает вид π -образной ступеньки, форма которой практически не меняется, при этом сама ступенька медленно движется вправо.

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННОГО РЕШЕНИЯ

Рассмотрим нашу систему при больших временах ($t \gg \tau$) более подробно. Численные расчеты показали, что с увеличением времени полученное решение перемещается вправо. При этом форма ступеньки при больших временах практически не меняется. Анализ поведения функции $F(x, t)$ показывает, что при $t \rightarrow \infty$ ее высота постепенно приближается к единице, не достигая ее при любых конечных значениях величины t . В предположении о неизменности формы кривой $F(x, t)$ при $t \rightarrow \infty$ можно определить скорость движения ступеньки из выражения

$$\lambda(F - F_\infty) = -\frac{3}{\alpha} K \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (8)$$

которое связывает скорость с потоком (здесь $\lambda = V/D_0$ – параметр, адиабатически зависящий от времени). Из (8) следует, что скорость движения

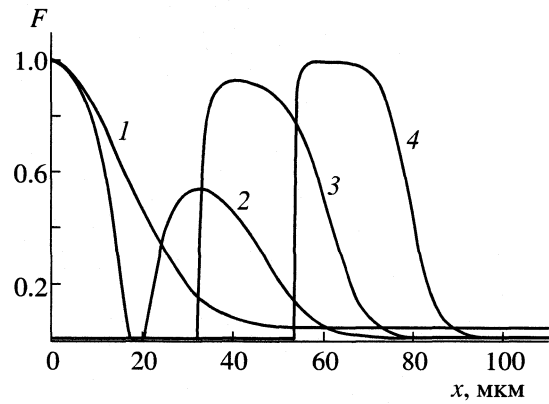


Рис. 1. Динамика образования конечного распределения плотности массы металла в системе $t = 0$ (1), 5.9 (2), 50.7 (3), 1000 с (4).

ступеньки вправо при больших временах может быть численно оценена из выражения

$$V = -\frac{3}{\alpha} D_0 \left(\int_{x_0}^L K \frac{\partial n}{\partial x} dx / \int_{x_0}^L (F - F_\infty) dx \right), \quad (9)$$

где x_0 – абсцисса произвольной точки на “ступеньке” при $K < 1$. При подстановке в выражение (9) численных значений величин $n(x, t)$ и $K(x, t)$, было получено, что скорость переноса массы металла в системе обратно пропорциональна времени $V \approx 1/t$.

С использованием полученных значений скорости массопереноса V численно проведена оценка справедливости выражения (8) при достаточно больших временах (когда распределение металла в системе можно считать стационарным в системе координат, движущейся вправо со скоростью V), которая показала справедливость принятых допущений. Таким образом, в асимптотическом пределе исходные уравнения допускают решение для плотности массы железа в виде некоторого квазистационарного по форме образования, которое смещается с медленно убывающей скоростью в глубь расплава. Исходя из этого, при больших временах для плотности массы можно написать интегральные соотношения, связывающие плотность массы с радиусом зерен

$$\begin{cases} \frac{\partial K}{\partial y} = -f^{1/3} (1 - K)^{2/3} K (m - m_a) / V, \\ m = e^{-\lambda y} \left(m_0 + \lambda m_\infty \int_0^y \frac{e^{\lambda \xi}}{K(x_0 + \xi)} d\xi \right), \end{cases} \quad (10)$$

где $y = x - x_0$; $m_a = 1 - \frac{3}{\alpha} b \exp\left(\frac{p}{r}\right)$; $r = \left(\frac{1 - K(y)}{f(x_0 + y)}\right)^{1/3}$.

Выражение (10) для удобства записано для величины m , которая связана с плотностью массы F

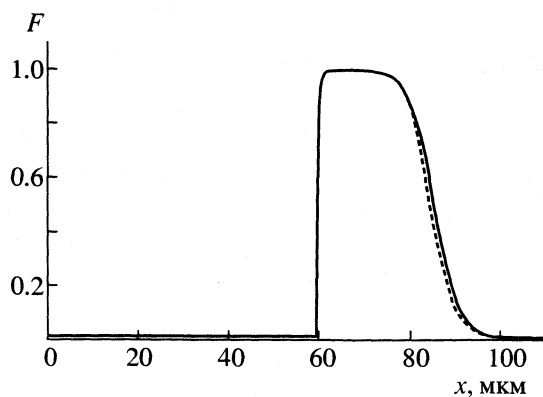


Рис. 2. Сравнение численного решения исходных уравнений (сплошная линия) с решением асимптотических уравнений (пунктирная линия).

соотношением $F = 1 - Km$. Первое уравнение в (10) получено при допущении о неизменности формы кривой $K(x)$ в системе координат, движущейся вправо со скоростью V , при котором $\frac{\partial K}{\partial t} = -V \frac{\partial K}{\partial x}$.

Второе уравнение является общим решением линейного уравнения первого порядка (8), записанном в виде, разрешенном относительно производной $\frac{\partial n}{\partial x} = \lambda \left(\frac{n_\infty}{K} - n \right)$. Из выражения (10) можно получить зависимости плотности массы и концентрации при больших временах. На рис. 2 приведено сравнение распределения плотности массы, полученного с использованием (10) с аналогичным численным решением исходных уравнений (4), (5).

Численное решение исходных уравнений в пределе $t \gg \tau$ хорошо совпадает с решением асимптотических уравнений (10).

Таким образом, рассмотрена кинетика нестационарного роста зародышей в металлических расплавах при известном их начальном распределении. Проведено численное решение уравнений, описывающих систему. В результате решения получено, что в асимптотическом пределе начальное распределение превращается в π -образную ступеньку, которая медленно движется в положительном направлении оси координат, не меняя при этом своей формы. В предположении сохранения формы решения были выведены уравнения, описывающие систему при больших временах (асимптотические уравнения). Сравнение решения асимптотических уравнений с численными решениями исходных уравнений показало их хорошее совпадение. По результатам работы можно сделать вывод, что полученное решение качественно совпадает с результатами экспериментов, описанными в первой части работы [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желтов Ю.В., Морозов В.П., Дутьшев В.Н. и др. // Металлы. 1990. № 5. С. 31.
2. Морозов В.П., Максимов И.Л. // Неорг. материалы. 1999. Т. 35. № 8. С. 1021.
3. Кукушкин С.А., Слезов В.В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). СПб.: Наука, 1996.
4. Флетчер К. Численные методы на основе метода Галеркина. М.: Мир, 1988.
5. Ши Д. Численные методы в задачах теплообмена. М.: Мир, 1988.
6. Каханер Д., Моулдер К., Нэй С. Численные методы и программное обеспечение. М.: Мир, 2001.
7. Оран Э., Борис Дж. Численное моделирование реагирующих потоков. М.: Мир, 1990.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ РЕАКЦИЙ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДА НА ЗАРОЖДЕНИЕ ПОР В УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

© 2003 г. С. К. Гордеев*, П. Ю. Гузенко**, С. А. Кукушкин**, А. В. Осипов**,
А. Л. Фрадков**

*Центральный научно-исследовательский институт материалов, Санкт-Петербург

**Российская академия наук, Институт проблем машиноведения, Санкт-Петербург

E-mail: ksa@phase.ipme.ru

Предложен новый механизм образования нанопор в углеродных материалах, заключающийся в том, что при определенных условиях образование углерода из карбидов протекает при самоорганизации продуктов реакции. Установлено, что в этом случае перестройка кристаллической решетки углерода происходит с некоторым периодом, определяемым кинетикой реакции получения углерода, которая порождает генерацию вакансий, также протекающую периодически в пространстве. Через некоторое время газ вакансий становится пересыщенным и начинается процесс зарождения пор, который и приводит в конечном итоге к пористой структуре углерода. Показано, что интенсивность периодической генерации вакансий существенно зависит от времени воздействия хлора на кристаллические зерна карбидов, причем зависимость носит универсальный характер и имеет три максимума. Сделан вывод, что в момент наибольшего максимума происходит зарождение пор. Оценен оптимальный размер нанопор наилучшей структуры (5×10^{-4} м).

Разработка и исследование различных углеродных наноматериалов вызывают в последние годы большой интерес. Это вызвано многочисленными практическими приложениями фуллеренов, углеродных нанотрубок, наноалмаза и других типов нанофрагментарного углерода. В большинстве современных технологий углеродные материалы с трехмерной макроструктурой получают за счет реакций получения углерода, в которых участвуют металлоподобные карбиды и хлор [1–3]. Процесс воздействия хлора на карбиды приводит к тому, что происходит существенная перестройка углеродной подрешетки карбидов, а углеродные атомы смещаются на расстояние 0.1–0.2 нм. Это приводит к значительной скорости генерации вакансий, которые в результате фазового перехода первого рода собираются в поры [4]. Таким образом, поры в углеродных наноматериалах имеют в конечном итоге химическое происхождение [5], причем периодический в пространстве процесс образования и перестройки углерода в результате химической самоорганизации приводит к периодической структуре пор [5].

Проведенные нами экспериментальные исследования показывают, что процессом образования структуры пористого углерода можно управлять. В частности, размер кристаллических зерен углерода и его пористая структура зависят от начального размера зерен в порошке карбида [1], во многом вследствие того, что чем больше средний размер зерен порошка карбида, тем больше эффективное время воздействия хлора на карбид.

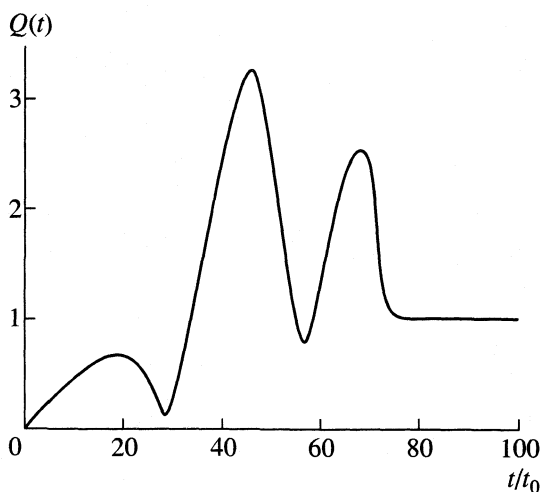
Это весьма существенно с точки зрения процесса самоорганизации [5]. Цель настоящей работы – исследование зависимости структуры нанопор углерода от времени воздействия хлора на порошок карбида, разработка эффективных методов влияния на нее и нахождение оптимальных значений параметров управления.

САМООРГАНИЗАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ НЕЛИНЕЙНОЙ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДА

В общем случае химическая реакция получения углерода может быть представлена следующим образом:



где Me – карбидообразующий элемент, μ и v – стехиометрические коэффициенты. Для системы, используемой в наших экспериментах Me = Si, $\mu = 1$, $v = 4$. Эта реакция протекает в несколько стадий. Вначале молекулы хлора должны диссоциировать на атомы, затем диффундируют в глубь карбида кремния, соединяясь с ним. При этом образуются активные радикалы, которые могут служить катализатором данной реакции до тех пор, пока не образуется стабильный газ SiCl_4 , который удаляется из образца. Образование таких промежуточных радикалов приводит к возникновению нелинейной положительной обратной связи, так как радикалы могут инициировать свое появление и соответственно образование углерода.



Зависимость интенсивности генерации вакансий от времени воздействия хлора на систему.

При малых потоках хлора распределение вещества в системе является практически однородным, так как диффузия будет успевать выравнивать все неоднородности. При потоке хлора больше некоторой критической величины система не способна принять и переработать такое количество вещества однородным образом. Она вынуждена самоорганизовываться и стать неоднородной для более быстрого синтеза углерода. Обозначим концентрацию хлорида $[MeCl] = A$, хлора $[Cl] = B$, углерода $[C] = C$ и карбида $[MeC] = G$. Тогда кинетику реакции синтеза углерода можно описать следующей системой уравнений

$$\begin{aligned} \partial A / \partial t &= D_A \Delta A + k A^2 B G - A / t_0, \\ \partial B / \partial t &= D_B \Delta B + J - k A^2 B G, \\ \partial C / \partial t &= k A^2 B G, \\ \partial G / \partial t &= -k A^2 B G, \end{aligned} \quad (2)$$

где Δ – оператор Лапласа, t – время, D_A и D_B – коэффициенты диффузии хлорида и хлора соответственно, t_0 – характерное время выхода из системы хлорида, k – константа химической реакции, J – скорость поступления в систему хлора. Слагаемое $k A^2 B G$ описывает скорость химической реакции, которая предполагается пропорциональной A^2 в силу каталитической роли хлорида. Система (2) допускает однородное решение с $A = J t_0$. При этом синтез углерода происходит равномерно по всему объему образца, а генерация вакансий минимальна. Газ вакансий будет ненасыщенным, и образования пор происходить не будет. Однако при потоках хлора J больше критического (J_c) такое поведение становится неустойчивым. Любое сколь угодно малое отклонение от однородного состояния нарастает со временем, и систе-

ма переходит в неоднородное состояние. Процесс перестройки углеродной подрешетки, который сопровождает образование углерода, приводит в конечном итоге к интенсивной периодической генерации вакансий. Газ вакансий становится пересыщенным и начинается периодический в пространстве процесс зарождения пор в углероде. Чем больше различие между максимальной и минимальной интенсивностью генераций вакансий в пространстве синтезируемого углерода, тем больше различие в скорости перестройки углеродной подрешетки. Критический ток хлора J_c и пространственный период скорости генерации вакансий λ вычисляются из системы (2) с помощью аналитических методов самоорганизации [5]:

$$J_c = 1/t_0 [G(t) k t_0]^{1/2} \quad (3)$$

$$\lambda = 2\pi [2\alpha/(\alpha - 1)]^{1/2}, \quad (4)$$

где α – отношение коэффициентов диффузии хлора и хлорида ($\alpha D_B/D_A$). Оно должно удовлетворять следующему неравенству:

$$\alpha > 3 + 2\sqrt{2} \approx 5.83, \quad (5)$$

иначе процесс самоорганизации невозможен (неравенство (5) также выводится из (2) с помощью аналитических соотношений [5]). Критический ток J_c зависит от средней концентрации карбида в каждый момент времени и поэтому растет.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Потоком генерации вакансий можно управлять, изменяя средний размер зерен исходного порошка карбида, поскольку от него зависит среднее время воздействия на него хлора. Иными словами, при этом меняется эффективная величина G в (3). Для исследования этого процесса система (2) решалась численно при следующих значениях параметров: $J = 0.25 t_0 (k t_0)^{1/3}$, $\alpha = 10$. Начальные условия выбирались таким образом, чтобы условие $J > J_c$ выполнялось в начальный момент времени. Интенсивность генерации вакансий определяется величиной $Q(t) = C_{\max} - C_{\min}$, представляющей собой разность максимального и минимального значений концентрации синтезированного углерода в каждый момент времени.

Величину $Q(t)$ удобно нормировать на $Q(\infty)$. В этом случае зависимость $Q(t)$ будет слабо зависеть от начальных условий и носить более или менее универсальный характер. Эта зависимость (рисунок) имеет три максимума. Вторым максимумом Q_{\max} всегда является наибольшим. Именно вблизи него происходит зарождение пор из пересыщенного газа вакансий, поскольку скорость зарождения очень сильно зависит от концентрации вакансий [4]. Поведение Q вблизи максимумов определяется детальной кинетикой нелинейной ре-

акции образования углерода. Вообще говоря, через некоторое время после достижения максимума Q_{\max} процесс синтеза углерода целесообразно закончить, так как в дальнейшем структура нанопор будет лишь ухудшаться. Поэтому размер зерен исходного порошка карбида необходимо выбирать таким образом, чтобы весь карбид прореагировал примерно к моменту времени $t_* \sim 50t_0$ (см. рисунок). Для условий данного эксперимента [1] это соответствует размеру $\sim 5 \times 10^{-4}$ м.

Таким образом, следует выбирать размер зерен исходного порошка карбида $\sim 5 \times 10^{-4}$ м для того, чтобы обеспечить максимальный объем пор в конечном образце синтезированного нанопористого углерода. Для более точного определения размера зерен, соответствующего максимальному (а также наперед заданному) объему пор, целесообразно провести несколько экспериментов при различных размерах зерен исходного порошка. При этом можно использовать методы поисковой оптимизации [6] для определения наиболее эффективной стратегии поиска. Например,

для максимизации объема пор при известном числе экспериментов можно использовать метод Фибоначчи, а при не заданном заранее числе экспериментов – метод золотого сечения [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы 17 Президиума РАН (проект 3.1.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gordeev S.K.* // Nanostructured Carbon for Advanced Applications / Ed by G. Benedek et al. Kluwer Academic Publishers, 2001. 71.
2. *Федоров Н.Ф.* // Росс. хим. журн. 1995. Т. 39. № 6. С. 37.
3. *Гордеев С.К., Вартанова А.В.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 67. № 7. С. 1080.
4. *Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.* Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
5. *Гордеев С.К., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Павлов Ю.В.* // ФТТ. 2000. Т. 42. № 12. С. 2245.
6. *Поляк Б.Т.* Методы оптимизации. М.: Наука, 1983.

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.
НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ**

УДК 532.6

**ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ
И ПАРАМЕТРА ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕШЕТКИ ПЛЕНКИ ГЕРМАНИЯ
НА КРЕМНИИ В ПРОЦЕССЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ**

© 2003 г. А. И. Никифоров, В. А. Черепанов, О. П. Пчеляков

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики полупроводников, Новосибирск
E-mail: nikif@isp.nsc.ru*

Методом дифракции быстрых электронов определено изменение параметра поверхностной решетки растущей пленки Ge в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности Si и SiO₂. Установлено, что в момент зарождения трехмерных островков поверхностная решетка германия может увеличиваться по отношению к решетке кремния на 8%; рост островков Ge на окисленной поверхности кремния происходит без образования смачивающего слоя. Выявлено, что начальная стадия послыонного роста пленки Ge на поверхностях Si(100) и Si(111) сопровождается периодическим изменением параметра поверхностной атомной решетки, аналогично осцилляциям интенсивности зеркального рефлекса.

Интерес к нанокластерам Ge связан с перспективой их использования в нанoeлектронике и успехами в разработке воспроизводимой технологии получения массива нанокластеров с узким распределением по размерам. Размеры этих нанокластеров удалось уменьшить до значений, обеспечивающих проявление эффектов размерного квантования при комнатной температуре [1]. Характерной особенностью такой гетеросистемы является отсутствие в пленках германия дислокаций несоответствия (ДН), даже после существенного превышения критических толщин [2]. Кроме того, гетеросистема германий на кремнии представляет собой удобный модельный объект для изучения роста пленки по механизму Странского–Крастанова.

В системе Ge–Si экспериментально наблюдаются несколько стадий эволюции островков в процессе увеличения эффективной толщины пленки. Появление островков с огранкой {105} наблюдается после образования сплошной пленки Ge. Благодаря своей форме такие островки получили название “hut”-кластеров [3]. С ростом средней толщины пленки они трансформируются в «dome»-кластеры, ограниченные плоскостями {113} и {102}. Последней стадией развития морфологии и структуры островков GeSi на Si (001) является образование трехмерных пластически-деформированных островков с ДН в границе раздела с подложкой, сопровождающееся быстрым увеличением их размеров (см. например, [4–6]).

Зависимость параметров островков от условий осаждения делает необходимым непрерывный мониторинг ситуации на ростовой поверхности подложки. Анализ картин дифракции быстрых электронов (ДБЭ) позволяет определить критичес-

кие толщины псевдоморфной пленки, ориентацию граней островков [7]. В [8] с помощью ДБЭ были построены фазовые диаграммы структур, существующих на поверхности во время эпитаксии Ge на Si. Особый интерес представляют данные о механических напряжениях в растущем слое, которые являются основной движущей силой наблюдаемых морфологических перестроек. Оценить эти напряжения можно по изменению размера элементарной поверхностной ячейки растущей пленки Ge в процессе перехода от послыонного роста к островковому, а также при трансформациях их формы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рост пленок проводился в установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Катунь-С». Поток Si и Ge формировался двумя электронно-лучевыми испарителями. Легирующие примеси (Sb и В) испарялись соответственно из обычной и высокотемпературной эффузионных ячеек. Аналитическая часть камеры состояла из квадрупольного масс-спектрометра, кварцевого измерителя толщины и дифрактометра быстрых электронов с энергией 20 кВ. Дифракционная картина регистрировалась видеокамерой и обрабатывается персональным компьютером. Программное обеспечение позволяет регистрировать дифракционную картину со скоростью 10 кадров в секунду. Скорость роста Ge составляла несколько монослоев в минуту, температура варьировалась от 200 до 700°C. Перед ростом пленки Ge проводилась очистка поверхности подложки и рост буферного слоя Si.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характер дифракционной картины качественно отражает морфологию растущей пленки, но для получения количественной информации необходима регистрация изменения интенсивности дифракционной картины. Расстояние между рефлексами изменяется в процессе роста, что соответствует изменению параметра поверхностной решетки $a_{||}$ пленки Ge в плоскости роста. На рис. 1 показано изменение $a_{||}$ по отношению к параметру решетки кремния в процессе напыления пленки германия. Как видно из представленной зависимости, параметр атомной поверхностной ячейки претерпевает существенные изменения. Сопоставляя полученную зависимость с фазовой диаграммой [8] и видом дифракционной картины можно выделить области, соответствующие различным фазам роста пленки Ge на поверхности Si(100). В процессе двумерно-слоевого роста и начальной фазы появления "hut"-кластеров изменение параметра $a_{||}$ достигает 8%.

Следующая область соответствует образованию и росту упруго релаксированных островков Ge в форме "hut"-кластеров. При этом величина $a_{||}$ на поверхности островков уменьшается до значения, характерного для объемного кристалла Si. Затем происходит трансформация "hut"-кластеров в "dome"-кластеры и их последующий рост. Как известно, на более поздней стадии роста "dome"-кластеров на границе раздела Ge и Si формируется сетка дислокаций несоответствия, снимающая напряжения, вызванные несоответствием параметров решеток Si и Ge. На рис. 1 видно, что действительно величина $a_{||}$ пленки Ge постепенно приближается к значению постоянной решетки для объемного материала.

Изменение параметра поверхностной атомной решетки в плоскости, параллельной границе раздела, фиксировалось методом регистрирующей дифрактометрии непрерывно *in situ*. Причем вклад отражения от гладкой поверхности в картину дифракции являлся определяющим. В этом случае можно предположить, что увеличение $a_{||}$ в процессе роста смачивающего слоя связано с тем, что упругая релаксация начинает играть заметную роль уже на двумерных островках, образующихся в процессе двумерно-слоевого роста смачивающего слоя. По мере увеличения толщины псевдоморфной пленки германия растет энергия упругих деформаций и происходит увеличение $a_{||}$. На начальной стадии формирования "hut"-кластера его размеры сравнимы с размерами двумерных островков, поэтому нет резкого изменения в зависимости параметра решетки от толщины. По мере роста "hut"-кластера вклад в интенсивность дифрагируемого пучка электронов от поверхности будет уменьшаться, а проходящего через объем – увеличиваться. Таким образом,

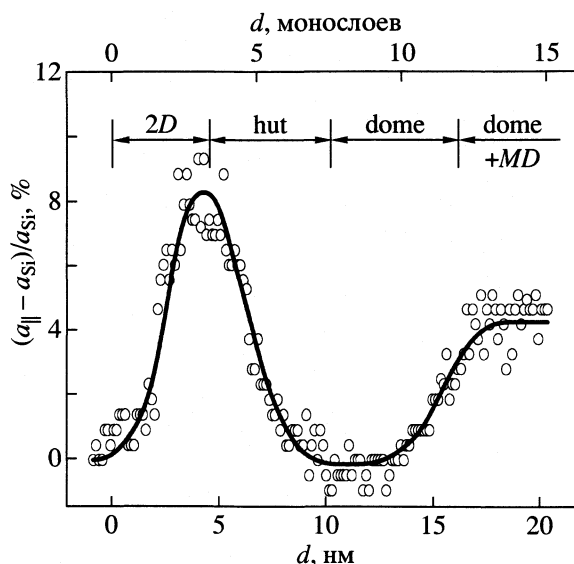


Рис. 1. Изменение параметра поверхностной решетки $a_{||}$ пленки Ge (в %) по отношению к значению $a_{||}$ для кремния в процессе роста на поверхности Si(100).

уменьшение $a_{||}$ вплоть до исходного значения свидетельствует, по-видимому, о том, что параметр решетки в объеме германиевого островка стремится к значению, равному кремниевому.

Подтверждением изменения параметра двумерной поверхностной решетки является наличие периодического изменения $a_{||}$ при двумерном механизме роста, аналогично осцилляциям интенсивности зеркального рефлекса. На рис. 2 приведена зависимость параметра двумерной поверхностной решетки (в процентах по отношению к значению $a_{||}$ для поверхности чистого кремния) в процессе роста при 50°C пленки Ge на поверхности Si(100). На этом же рис. 2 показано и соответствующее изменение интенсивности зеркального рефлекса электронного пучка ДБЭ, отраженного от поверхности подложки. Периодическое изменение параметра двумерной ячейки Ge в плоскости (100) имеет тот же характер, что и осцилляции интенсивности зеркального рефлекса. Это говорит о том, что причина изменения как параметра $a_{||}$, так и интенсивности зеркального рефлекса одна и та же, а именно, периодическое изменение шероховатости поверхности растущей пленки. Как известно, подобное изменение обусловлено при послойном 2D-росте зарождением и срастанием двумерных островков. Однако осцилляции параметра двумерной ячейки сдвинуты на полпериода по отношению к соответствующим осцилляциям зеркального пучка электронов.

Такое поведение может объясняться тем, что при максимальной шероховатости поверхности и неполном покрытии островками упругая деформация двумерных островков максимальна и пара-

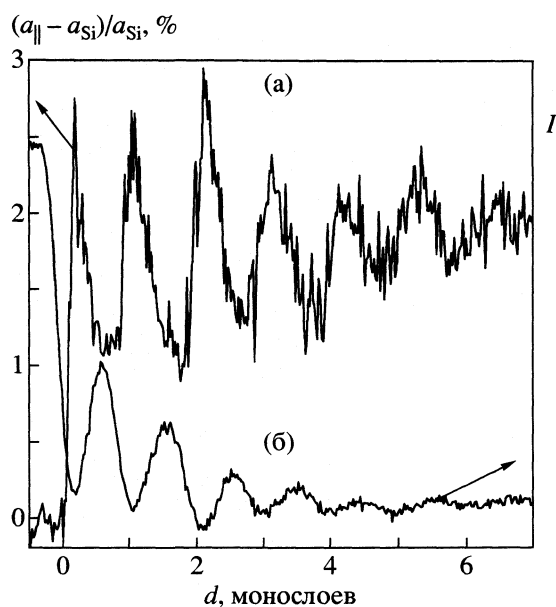


Рис. 2. Изменение параметра двумерной поверхностной решетки (в % по отношению к значению $a_{||}$ для поверхности чистого кремния) (а) и интенсивности (I) зеркального рефлекса ДБЭ (б) в процессе роста пленки Ge на поверхности Si(100) при 50°C.

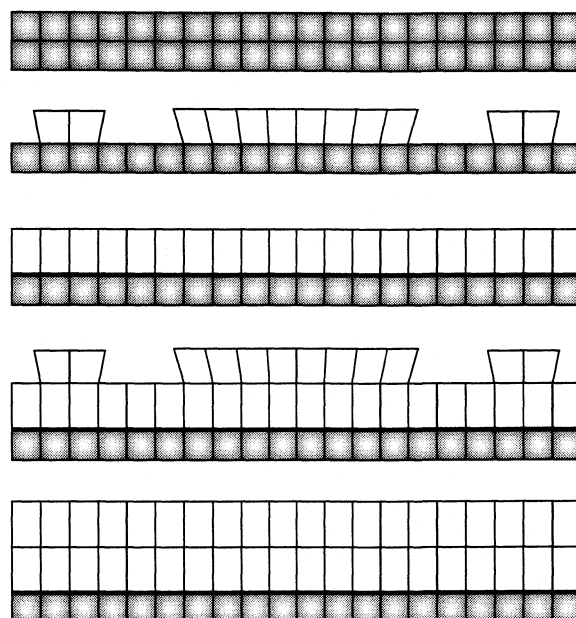


Рис. 3. Модель периодического изменения параметра поверхностной решетки растущего слоя Ge. Закрашенные квадраты представляют решетку кремния, а пустые – германия.

метр двумерной атомной ячейки имеет наибольшее значение. При полном заполнении каждого монослоя островки срстаются, образуя гладкую поверхность, а размер двумерной поверхностной решетки такой пленки достигает минимума. Уменьшение параметра $a_{||}$ для гладкой поверхности свидетельствует о том, что наибольшее увеличение поверхностной ячейки происходит на краях островков и при их срастании упругая деформация в плоскости роста уменьшается. Подобную зависимость наблюдали ранее авторы [9] в случае роста металлов. Схематично изменение параметров решетки растущего слоя Ge показано на рис. 3. На нем представлена область роста 2D слоя германия (островковая и сплошная пленка) и начальная стадия формирования “hut”-кластера.

Осцилляции параметра $a_{||}$ регистрируются во всех интервалах температур и скоростей роста, когда присутствуют осцилляции зеркального пучка ДБЭ. С увеличением температуры размах осцилляций постепенно уменьшается и при 500°C уже сравним с уровнем шума. Рост германия на поверхности кремния (111) также сопровождается осцилляциями параметра поверхностной атомной ячейки в плоскости роста. Характерной особенностью роста на этой поверхности является изменение параметра поверхностной атомной ячейки пленки Ge в плоскости роста вокруг нулевого значения ($a_{||}$ для кремния). При максимальной шероховатости параметр $a_{||}$ увеличивается примерно на 1%, а при минимальной – уменьшается также примерно на 1%. В качестве другого отличия сле-

дует отметить незначительное изменение величины $a_{||}$ в области толщин, соответствующих одному монослою.

Подобное поведение характерно для широкого диапазона температур и не зависит от того, наблюдаются при этой толщине осцилляции интенсивности или нет. По-видимому, на этой стадии из-за большой шероховатости на поверхности роста присутствуют островки различных размеров. Большой разброс размеров островков приводит к усреднению значения параметра $a_{||}$ и изменение параметра поверхностной атомной решетки не наблюдается.

Для уменьшения размеров островков германия и увеличения их плотности рост проводился на предварительно окисленной поверхности кремния. Окисление проводилось в установке молекулярно-лучевой эпитаксии “Катунь” при напуске кислорода в камеру от 10^{-4} Па и температуре подложки 500°C. Процесс формирования островков контролировался *in situ* дифракцией быстрых электронов. Температура осаждения Ge варьировалась от ~20°C до 500°C. Рост островков Ge на окисленной поверхности кремния происходит без образования смачивающего слоя и сопровождается существенным изменением поверхностной ячейки. Вначале идет рост упруго напряженных островков, аналогично росту на чистой поверхности Si(100), но затем значение $a_{||}$ уменьшается до величины объемного германия, что свидетельствует о полной релаксации островков (рис. 4). Изменение поверхностной решетки Ge относитель-

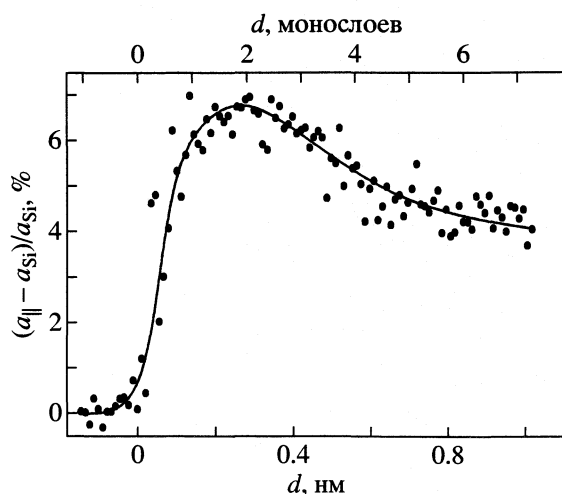


Рис. 4. Изменение параметра поверхностной решетки a_{\parallel} пленки Ge (в % по отношению к значению a_{\parallel} для кремния) в процессе роста на поверхности SiO_2 .

но поверхностной решетки Si также достигает 8%, как и в случае роста на чистой поверхности Si(100).

Таким образом, методом ДБЭ исследовано изменение морфологии поверхности и параметра поверхностной решетки пленки Ge на Si в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии. Зарегистрировано изменение параметра поверхностной решетки пленки Ge в процессе ее роста на поверхности Si и SiO_2 при молекулярно-лучевой эпитаксии. В момент зарождения трехмерных островков этот параметр может увеличиваться по отношению к параметру для объемного кремния на 8%. Обра-

зование островков Ge на окисленной поверхности кремния, в отличие от чистой поверхности, происходит без образования смачивающего слоя. Обнаружены осцилляции изменения параметра поверхностной атомной решетки при двумерном росте на поверхностях Si(100) и Si(111), наблюдаемые наряду с осцилляциями интенсивности зеркального рефлекса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03-02-16468, 03-02-16506, 02-02-17746) и INTAS (код проекта № 01-0444).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yakimov A.I., Dvurechenskii A.V., Proskuryakov Yu.Yu. et al. // *Thin Solid Films*. 1998. V. 336. P. 332.
2. Eaglesham D.J., Cerullo M. // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. P. 1943.
3. Mo Y.-W., Savage D.E., Swartzentruber B.S., Lagally M.G. // *Ibid.* 1990. V. 65. P. 1020.
4. LeGoues F.K., Reuter M.C., Tersoff J. et al. // *Ibid.* 1994. V. 73. P. 300.
5. Johnson H.T., Freund L.B. // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. P. 6081.
6. Pchelyakov O.P., Bolkhovityanov Yu.B., Dvurechenskii A.V. et al. // *Thin Solid Films*. 2000. V. 367. P. 75.
7. Markov V.A., Nikiforov A.I., Pchelyakov O.P. // *Ibid.* 1997. V. 175/176. P. 736.
8. Pchelyakov O.P., Markov V.A., Nikiforov A.I., Sokolov L.V. // *Thin Solid Films*. 1997. V. 306. P. 299.
9. Turban P., Hennet L., Andrieu S. // *Surface Science*. 2000. V. 446. P. 241.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.
НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ

УДК 621.315.592

**СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК GaN,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАДИКАЛО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ
НА ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ GaAs(111)**

© 2003 г. В. В. Кидалов*, Г. А. Сукач**, А. С. Ревенко*

*Бердянский государственный педагогический университет

**Национальная академия наук Украины, Институт физики полупроводников, Киев

E-mail: kid@bdpu.org

kidalov32@rambler.ru

Исследована кристаллическая структура и люминесценция пленок GaN, выращенных методом радикало-лучевой эпитаксии на пористых подложках GaAs с ориентацией (111). Установлено, что полученные пленки состоят из двух фаз (гексагональной и кубической); для обеих фаз наблюдаются экситонные полосы.

Одна из серьезных проблем при эпитаксиальном росте GaN – большое различие в постоянных решетки и температурных коэффициентах расширения слоев и обычно используемых для их роста подложек (Si, GaAs, AlN, Al₂O₃, 3C-SiC, 6H-SiC, MgAl₂O₄, MgO, ZnO). В результате происходит изгиб образцов и генерация различных дефектов, приводящая к ухудшению оптоэлектронных характеристик слоев. Эта проблема может быть решена различными способами.

Первый способ заключается в использовании гомоэпитаксиального роста GaN [1], однако, до сих пор кристаллы и слои GaN редко используются в качестве подложек. Другой способ – получение толстых GaN-слоев, выращенных методом хлоридной газовой эпитаксии [2, 3], которые могут использоваться для последующего роста гетероструктур. Третий способ – применение «мягких» подложек, способных принимать на себя упругие деформации, возникающие в гетероструктуре в процессе ее формирования и последующего охлаждения, при этом происходит сток дислокаций несоответствия. В этом отношении весьма перспективным для получения пленок GaN является использование пористых подложек, полученных из монокристаллов A³B⁵. Так, в работе [4] впервые продемонстрирована возможность использования пористых монокристаллов GaAs с ориентацией (100) и (111) в качестве «мягкой» подложки для получения эпитаксиальных структур с материалами, значительно различающимися по величине постоянной решетки и коэффициенту термического расширения. В [4] получены пленки GaN кубической структуры, которые независимо от ориентации подложки имели толщину 2000 Å.

В нашей работе рассмотрена возможность получения тонких пленок GaN на пористых подлож-

ках GaAs с ориентацией (111) методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии. Свойства пленок GaN, полученных на объемных монокристаллах GaAs ориентации (100) методом радикало-лучевой геттерирующей эпитаксии рассмотрены в [5], на пористых подложках GaAs ориентации (001) в [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отжиг пористых подложек GaAs(111) проводили при 400 (образец А) и 600°C (образец В) в плазме азота. Установка по отжигу в плазме азота подробно описана в [6]. Полученная за счет высокочастотного поля плазма азота проходила через сильное постоянное магнитное поле для удаления ионной компоненты плазмы. Исследование оптического эмиссионного спектра УВЧ-разряда показало наличие атомарного азота. Таким образом, отжиг проводился в потоке атомов (радикалов) азота. Для возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) использовали импульсный азотный лазер ИЛГИ-503 с длиной волны излучения 337.1 нм и длительностью импульса 10 нс (средняя мощность составляла 10 кВт). Спектры анализировали с помощью монохроматора МДР-12, управляемого компьютером, что давало спектральное разрешение при используемых щелях не хуже 0.1 нм. Образцы находились в оптическом криостате при температуре жидкого азота. Морфологию поверхности исследовали при помощи атомно-силового микроскопа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны результаты рентгеновской дифрактометрии для образцов А и В. Для обоих образцов наблюдаются дифракционные пики от

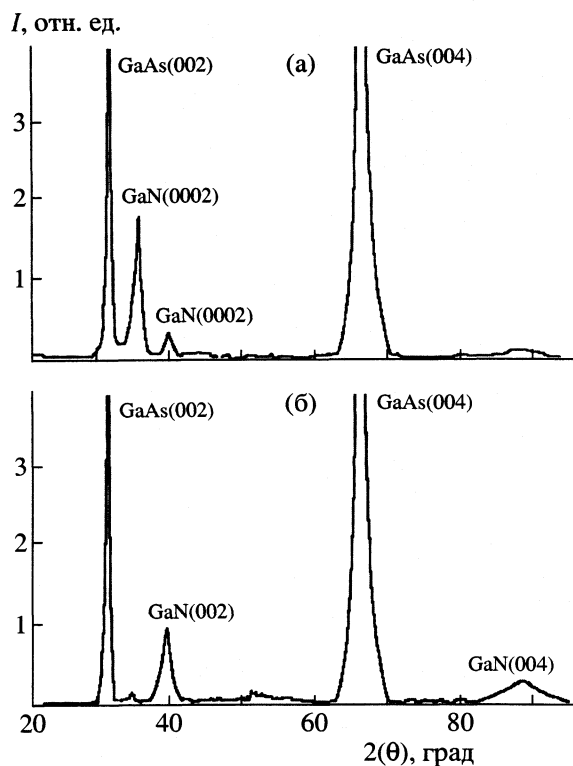


Рис. 1. Рентгено-дифрактометрические исследования образцов А (а) и В (б).

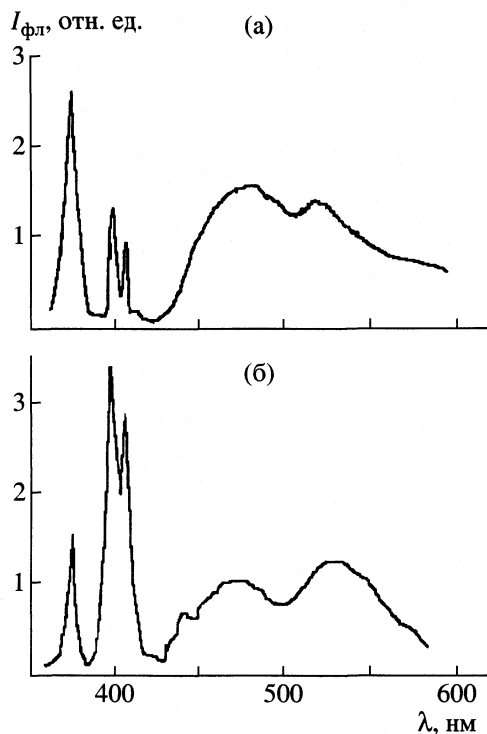


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции при 77 К пленок GaN; а, б – см. рис. 1.

плоскостей (002) и (004) подложки GaAs. Кроме этих пиков имеются дифракционные пики $2\theta = 39.8^\circ$ и $2\theta = 86.6^\circ$, которые соответствуют отражению от плоскостей (002) и (004) кубического GaN, а также имеется пик $2\theta = 34.6^\circ$, соответствующий отражению от плоскости (0002) гексагональной фазы GaN. Из сравнения этих графиков видно, что при увеличении температуры получения пленок GaN, интенсивности пиков 39.8° и 86.6° , которые отвечают за кубическую фазу GaN, возрастает, в то время как интенсивность пика 34.6° , отвечающего за отражение от плоскости (0002) гексагональной фазы, уменьшается.

В спектрах ФЛ (при 77 К) от пленок GaN на образце А и В наблюдается излучение в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Рассмотрим спектры образца А (рис. 2). Линия с минимальной длиной волны 380 нм отвечает экситону, связанному на акцепторе [7] в гексагональной фазе. Кроме линии с длиной волны 380 нм имеются узкие экситонные линии при 399 и 406 нм, которые обусловлены рекомбинацией связанных экситонов, локализованных на дефектах кубической фазы GaN. Широкая полоса с максимумом 480 нм связана с донорно-акцепторной рекомбинацией [8] при нарушении стехиометрии ($[Ga]/[N] > 1$ [9]). В желтом диапазоне наблюдается полоса с максимумом вблизи 530 нм. Согласно [10], она связана с нали-

чием в гексагональной фазе большого количества границ раздела и протяженных дефектов. В спектрах ФЛ образца В присутствуют линии, обусловленные рекомбинацией связанных экситонов, локализованных на дефектах гексагональной и кубической фазы. Однако интенсивности линий, отвечающих за кубическую фазу, гораздо больше, чем интенсивности линий, отвечающих за гексагональную фазу.

Исследования, проведенные на атомно-силовом микроскопе, показывают, что шероховатость поверхности пленки GaN составляет 20–30 нм. Таким образом, поверхность пленки остается оптически гладкой, и уменьшения внешнего выхода люминесценции не происходит.

С помощью ФЛ и рентгеновских измерений показано, что пленки GaN, выращенные при 400 и 600°C на пористых GaAs методом радикально-лучевой эпитаксии, являются гетерогенными и состоят из кубической и гексагональной фаз. В пленках, полученных при более низкой температуре (400°C), преобладает гексагональная фаза, при более высокой температуре получения пленок (600°C) – кубическая фаза. Уменьшение интенсивности полосы с максимумом 480 нм свидетельствует о более высоком качестве пленок GaN, полученных при 600°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leszczynski M.I., Teisseire H., Suski T. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. P. 73.
2. *Molnar R.J., Gotz W., Romano L.T., Johnson N.M.* // *J. Cryst. Growth.* 1997. V. 178. P. 147.
3. *Ратников В.В., Кютт Р.Н., Шубина Т.В.* // *ФТП.* 2000. Вып. 12. С. 2140.
4. *Мамутин В.В., Улик В.П., Третьяков В.В. и др.* // *Письма в ЖТФ.* 1999. Т. 25. № 1. С. 3.
5. *Kotlayrevsky M.B., Sukach G.O., Kidalov V.V., Revenko A.S.* // *J. Appl. Spectr.* 2000. V. 69. № 2. P. 234.
6. *Бутхузи Т.В., Георгобиани А.Н., Заде-Улы Е. и др.* // *Тр. ФИАН.* 1987. Т. 182. С. 140.
7. *Nagai N., Zhu Q., Kawaguchi J.* // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 73. P. 2024.
8. *Salvador A., Kiim W., Arktas O. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. P. 2692.
9. *Dingle R., Shell D.D., Strokowski S.E., Ilegems M.* // *Phys. Rev.* 1971. V. B4. P. 1211.
10. *Neugebauer J., Van der Wall C.G.* // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. P. 503.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.121

ВЛИЯНИЕ ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2003 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого

E-mail: shabl@ggtu.belpak.gomel.by

Поступила в редакцию 12.04.2002 г.

Предложена псевдобинарная модель структуры полиморфного соединения, позволившая выявить качественные и количественные закономерности влияния полиморфизма на теплопроводность, перенос динамического возмущения и перенос конфигурационного возмущения.

При анализе влияния полиморфизма на физико-химические характеристики соединения, как правило, в первую очередь рассматриваются его термодинамические (точнее, термостатические) свойства, характеризующиеся обобщенными координатами x и соответствующими частными производными термодинамического потенциала ϕ и энтропии S по температуре T и обобщенным термодинамическим силам X . Термокинетические свойства – теплопроводность, проводимость динамического (например, деформационного) возмущения в нестационарном поле, проводимость конфигурационного возмущения при наличии температурных и полевых градиентов и т.п. при этом обычно остаются в стороне. На опыте нетривиальные закономерности кинетических процессов в области фазовых (в том числе, полиморфных) превращений наблюдались уже давно (см., например, [1]). В то же время теоретически влияние фазового перехода на термокинетические свойства вещества пока проанализировано только для однокомпонентной изотропной среды [2]. Цель данной работы – исследование термокинетических характеристик анизотропных (кристаллических) соединений в области их полиморфных превращений.

Предпосылкой существования полиморфных модификаций соединения является возможность реализации в зависимости от условий опыта (температуры, давления и т.п.) альтернативных конфигураций структурных единиц: разупорядоченная конфигурация соответствует высокосимметричной модификации, а упорядоченная – низкосимметричной модификации. Характер упорядочения (т.е. уменьшения числа кристаллографически эквивалентных позиций) структурных единиц соединения при его полиморфном превращении определяют базисные функции, являющиеся инварианта-

ми преобразований, задаваемых вещественными унитарными матрицами управляющего неприводимого представления¹, т.е. неприводимого представления (НП) группы симметрии прототипной структурной модификации, соответствующего понижению симметрии при данном способе упорядочения. В подавляющем большинстве случаев наблюдаемые на опыте полиморфные превращения однопараметрические: базисные функции их управляющих НП однокомпонентны. Далее рассматриваются однопараметрические превращения.

Как и ранее [4, 5], будем опираться на известный факт (см., например, [6–8]): количественным параметром, определяющим кристаллохимическую природу структурного превращения, служит характеристика спонтанно появляющегося (или исчезающего) при этом превращении физико-химического свойства соединения. Исходя из изложенного выше, наиболее строгим (с кристаллохимической точки зрения) представляется использование в качестве такого параметра скаляра q – абсолютного значения одного из инвариантов управляющего НП. Инварианты НП кристаллографически эквивалентны и в равной степени адекватно отражают взаимосвязь между особенностями структуры соединения и его свойствами. Предпочтителен такой способ выбора параметра q , при котором ясный физико-химический смысл имеет не только q , но и сопряженная ему обобщенная термодинамическая сила $Q = (\partial\phi/\partial q)_{X, T}$.

Очевидно, что равновесную конфигурацию упорядочивающихся структурных единиц определяет значение $q = q_0(X, T)$, которому при заданных

¹ Подробно о неприводимых представлениях точечных групп см., например, [3].

X и T соответствует минимум термодинамического потенциала кристалла, т.е.

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial q}\right)_{X,T}\Big|_{q=q_0} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2\phi}{\partial q^2}\right)_{X,T}\Big|_{q=q_0} > 0.$$

Следовательно, равновесная конфигурация задается требованием

$$Q = 0. \quad (1)$$

Рассматривая потенциал ϕ как сложную функцию $\phi = \phi[X, T; q(X, T)]$ и применяя известные приемы [9], можно доказать (см. [4]):

$$\frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial T^2}\right) \equiv 0, \quad \frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial X^2}\right) \equiv 0, \quad \frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial X\partial T}\right) \equiv 0, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_X = \zeta\left(\frac{\partial Q}{\partial X}\right)_T, \quad (3)$$

где ζ не зависит ни от X , ни от T . Из (2), (3) следует, что термодинамический потенциал однопараметрического полиморфного соединения – сумма вида

$$\phi = [\phi] + \{\phi\}, \quad (4)$$

где $[\phi]$ – “регулярная” составляющая потенциала, не зависящая от q , $\{\phi\}$ – его “аномальная” составляющая, обусловленная упорядочением: $\{\phi\}|_{q=0} \equiv 0$. Соотношение (4) дает основания для следующей феноменологической модели.

Упорядочивающуюся решетку однопараметрического полиморфного соединения будем рассматривать как псевдобинарную систему, в которой имеются две подсистемы структурных единиц: 1) остов решетки, нечувствительный к структурной перестройке; 2) подрешетка ключевых структурных элементов (КСЭ), в двух альтернативных конфигурационных состояниях – упорядоченном и разупорядоченном. Состояние остова решетки описывается регулярной составляющей $[\phi]$, а его кристаллографическая симметрия совпадает с симметрией разупорядоченной модификации. В разупорядоченном состоянии КСЭ кристаллографически эквивалентны структурным единицам остова, и полиморфное соединение ведет себя как однокомпонентная система ($q = 0$, $\{\phi\} = 0$). При упорядочении КСЭ обособляются, образуя низкосимметричную подрешетку, конфигурационное состояние которой характеризует величина $q \neq 0$. Эту подрешетку упорядоченных структурных единиц мы будем рассматривать как дополнительную структурную псевдокомпоненту, ответственную за возникновение аномальной составляющей $\{\phi\}$ и вносящую аддитивный вклад в результирующую величину той или иной термодинамической характеристики соединения.

Из (4) следует, что в силу независимости $[\phi]$ от параметра q последний определяет меру упомянутого вклада структурной псевдокомпоненты и потому может формально рассматриваться как концентрация структурной псевдокомпоненты. При $\text{grad}T \neq 0$ или $\text{grad}X \neq 0$ неравновесное конфигурационное искажение ($Q \neq 0$, $\text{grad}Q \neq 0$) вызывает перенос структурной псевдокомпоненты – поток I_Q . Опираясь на общепринятый подход [2, 10], полагаем, что поток I_Q , поток тепла I_T и поток динамического возмущения I_X линейно зависят от кинетических сил Z_1, Z_2, Z_3 :

$$I_T = K_{11}Z_1 + K_{12}Z_2 + K_{13}Z_3, \quad (5)$$

$$I_X = K_{21}Z_1 + K_{22}Z_2 + K_{23}Z_3, \quad (6)$$

$$I_Q = K_{31}Z_1 + K_{32}Z_2 + K_{33}Z_3, \quad (7)$$

где

$$I_T = -\lambda \text{grad}T, \quad I_X = -\Gamma \text{grad}X, \quad I_Q = -\Lambda \text{grad}Q, \quad (8)$$

$$Z_1 = -\frac{1}{T^2} \text{grad}T, \quad Z_2 = -\frac{1}{T} \text{grad}X, \quad (9)$$

K_{ij} – кинетические коэффициенты ($K_{ij} = K_{ji}$), Z_3 – кинетическая сила, сопряженная потоку I_Q , $\tilde{\lambda}$ – коэффициент теплопроводности, Γ – проводимость динамического возмущения, Λ – проводимость конфигурационного возмущения [здесь и далее возмущение конфигурации подразумевает нарушение требования (1)]. Изучаемые потоки будем рассматривать как суперпозицию их составляющих, соответствующих переносу вдоль координатных осей ζ_n ($n = 1, 2, 3$), поэтому перейдем от $\text{grad}T$, $\text{grad}X$ и $\text{grad}Q$ к их компонентам

$$\begin{aligned} (\text{grad}T)_{\zeta_n} &= (\partial T / \partial \zeta_n)_{x,q}, \\ (\text{grad}X)_{\zeta_n} &= (\partial X / \partial \zeta_n)_{S,q}, \\ (\text{grad}Q)_{\zeta_n} &= (\partial Q / \partial \zeta_n)_{S,x}. \end{aligned} \quad (10)$$

Такой прием равносильен переходу от уравнений состояния

$$dR_l = \sum_m N_{lm} dg_m$$

(где $N_{lm} = \partial R_l / \partial g_m$; $l, m = 1, 2, 3$; $R_1 = T, R_2 = X, R_3 = Q$; $g_1 = S, g_2 = x, g_3 = q$) к равенствам

$$\frac{dR_l}{d\zeta_n} = \sum_m N_{lm} \frac{dg_m}{d\zeta_n} \quad (11)$$

и позволяет не учитывать тензорный характер $\tilde{\lambda}$, Γ и Λ . Полагаем, что возмущение равновесной конфигурации невелико (в противном случае его нельзя описать классическими методами химической термодинамики), так что

$$(\text{grad} Q)_{\zeta_n} \sim \tilde{\Delta} q / a_{\zeta_n}, \quad (12)$$

где $\tilde{\Delta} q = \partial(T\tilde{S}/\partial Q)$, \tilde{S} – энтропия неравновесного состояния, a_{ζ_n} – протяженность структурной ячейки в направлении оси ζ_n ; здесь под структурной ячейкой подразумевается фрагмент разупорядоченной решетки, кратный (или тождественный) ее элементарной ячейке и трансформирующийся при упорядочении в элементарную ячейку решетки упорядоченной структурной модификации. Это позволяет разложить \tilde{S} в ряд по степеням Q :

$$\tilde{S} = S + S'Q^2/2 + \dots, \quad (13)$$

где $S = \tilde{S}|_{Q=0}$, исключив при этом слагаемые с нечетными степенями Q в силу очевидного требования инвариантности \tilde{S} относительно замены $Q \rightarrow -Q$. Если возмущение равновесия определяется некоторым параметром $\tilde{\omega}$, то кинетическая сила $Z_{\tilde{\omega}}$, сопряженная потоку $I_{\tilde{\omega}}$, выражается в виде [11]:

$$Z_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\tilde{\omega} \partial \tilde{\omega}} \text{grad} \tilde{\omega}. \text{ В нашем случае } \tilde{\omega} \equiv Q, \text{ поэтому,}$$

ограничиваясь в (13) выписанными слагаемыми, будем иметь

$$Z_Q \equiv Z_3 = S' \text{grad} Q. \quad (14)$$

Из (9)–(11), (14) следует

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\zeta_n} &= -T^2 \frac{Z_1}{N_{11}}, & \frac{dx}{d\zeta_n} &= -T \frac{Z_2}{N_{22}}, \\ \frac{dq}{d\zeta_n} &= \frac{Z_3}{N_{33}S}. \end{aligned} \quad (15)$$

Возвращаясь к исходным уравнениям (5)–(7), с помощью (8), (15) находим

$$K_{12} = -\tilde{\lambda} T \frac{\alpha}{C_X/T}, \quad K_{13} = \frac{\tilde{\lambda} T}{S' C_X} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_X, \quad (16)$$

$$K_{23} = \frac{\Gamma}{S' \beta} \left(\frac{\partial q}{\partial X} \right)_T, \quad K_{33} = \frac{\Lambda}{S'},$$

$$\Lambda = \tilde{\lambda} \frac{\chi}{S' T C_X} = \Gamma \frac{\chi}{S' T \beta}, \quad (17)$$

где $\chi = (\partial q / \partial Q)_{X,T}$ – конфигурационная восприимчивость, C_X – теплоемкость при $X = \text{const}$, $\alpha = (\partial x / \partial T)_X$, $\beta = (\partial x / \partial X)_T$. Для K_{11} и K_{22} при этом имеем соотношения

$$K_{11} = \tilde{\lambda} T^2, \quad K_{22} = \Gamma T, \quad (18)$$

с точностью до очевидных переобозначений совпадающие с формулами, полученными в [2].

Используя (17), выразим коэффициент теплопроводности:

$$\tilde{\lambda} = \Lambda S' T C_X \chi^{-1}. \quad (19)$$

Величина S' не зависит от Q и, следовательно, не чувствительна к структурной перестройке. Поведение теплоемкости и конфигурационной восприимчивости полиморфных соединений изучалось в [4]. Проанализируем влияние полиморфного превращения на величину Λ .

Возмущение конфигурации структурных единиц может быть как спонтанным (вследствие $\tilde{\Delta} q \neq 0$ внутреннее поле $Q \neq 0$), так и индуцированным (поле Q приложено извне). Поскольку в обоих случаях конфигурация КСЭ с течением времени t релаксирует из возмущенного состояния в равновесное, а ее восприимчивость к возмущению определяется величиной $\mathcal{N} = \delta \hat{E} / \hat{E}$ (где \hat{E} – среднестатистическое значение энергии равновесного конфигурационного состояния КСЭ, $\delta \hat{E}$ – среднеквадратичное отклонение от этого значения), в линейном приближении можно записать [см. (12)]:

$$(\text{grad} Q)_{\zeta_n} = \frac{\tilde{\Delta} q \mathcal{N}}{a_{\zeta_n} t} \bar{Q} t_r, \quad (20)$$

где $\bar{Q} = (2\hat{E}/T(\tilde{S} - S))^{1/2}$, t_r – время релаксации КСЭ. Релаксация упорядочивающихся структурных единиц рассматривалась ранее [12]. Было показано, что

$$t_r = L\chi, \quad (21)$$

где L – релаксационная константа в уравнении Ландау–Халатникова [13]. Обсудим подробно величины \hat{E} и $\delta \hat{E}$, определяющие множитель \mathcal{N} .

Вероятность dw нахождения структурной ячейки в конфигурационном состоянии с заданной энергией $E^{(0)}$ определяется стандартным выражением

$$dw = \hat{w}' \delta(E + \hat{E}_n - E^{(0)}) d\Gamma d\hat{\Gamma}_n, \quad (22)$$

где множитель \hat{w}' нормирует δ -функцию, E и Γ – энергия и статический вес состояния остова, Γ_n – статический вес конфигурационного состояния КСЭ с энергией \hat{E}_n . Так как в предлагаемой модели структурное превращение не затрагивает остов,

$$\hat{E}_n \ll E^{(0)}. \quad (23)$$

Благодаря этому считаем, что состояние остова задано макроскопически:

$$TdS = dE + Xdx, \quad (24)$$

где $S = k \ln \Gamma$, k – постоянная Больцмана. При такой идеализации

$$d\Gamma \approx \frac{\Delta \Gamma}{\Delta E} dE = \frac{\exp[S(E)/k]}{\Delta E} dE,$$

где ΔE – ширина распределения вероятностей состояний остова по энергии, $E = E^{(0)} - \hat{E}_n$. Возвращаясь к (22), находим вероятность $w(\hat{E}_n)$ того, что конфигурационному состоянию КСЭ соответствует энергия \hat{E}_n :

$$w(\hat{E}_n) = \hat{w} \frac{\exp[S(E)/k]}{\Delta E}. \quad (25)$$

Помимо (24) из соотношения (23) вытекают еще два важных следствия. Во-первых, имеет место ограничение

$$dS = 0 \text{ при } dE = 0,$$

обусловленное энергетической неэквивалентностью состояний остова, соответствующих значениям S , x и $S + dS$, $x + dx$: упомянутая неэквивалентность связана с невозможностью переключения ориентационных состояний остова (аналогичного доменному переключению упорядоченной структуры [14]) в силу инертности остова в отношении упорядочения. Следовательно [см. (24)],

$$dx = -\psi dS, \quad (26)$$

где $\psi > 0$ [см. далее формулу (30)].

Во-вторых, соотношение (23) позволяет разложить $S(E)$ в ряд по степеням \hat{E}_n . Ограничившись в этом разложении линейным приближением и используя (25), (26), находим, что для упорядоченной конфигурации

$$w(\hat{E}_n) = \hat{w}_0 \exp[-\hat{E}_n/k(T + \psi X)], \quad (27)$$

где $\hat{w}_0 = \hat{w} \exp[S(E^{(0)})]/\Delta E$. Для разупорядоченной конфигурации при этом получается выражение, совпадающее с (27) при $\psi \equiv 0$.

Энергия КСЭ распределяется по колебательным степеням свободы, причем, в силу требования (23), в области полиморфного превращения возбуждаются лишь наиболее низкие колебательные энергетические уровни. Поэтому с учетом общности КСЭ энергию \hat{E}_n можно выразить в простейшем виде (“свободные колебания”): $\hat{E}_n \equiv \hat{E}_{n\nu} = h\nu(n_\nu + 1/2)$, где h – постоянная Планка, ν – частота колебаний, n_ν – колебательное квантовое число. Тогда, переходя в (27) от суммирования по

колебаниям к интегрированию по частотам соответствующих собственных мод, получим для упорядоченной конфигурации

$$\hat{E} = \Pi' \Pi_0 (T + \psi X)^4, \quad (28)$$

$$\delta \hat{E} = \Pi'' \Pi_0^{1/2} (T + \psi X)^3 / T^{1/2},$$

для разупорядоченной конфигурации

$$\hat{E} = \Pi' \Pi_d T^4, \quad \delta \hat{E} = \Pi'' \Pi_d^{1/2} T^{5/2}. \quad (29)$$

Здесь $\Pi' = 4\pi^5 k^4 / 15 h^3$; $\Pi'' = 4(\pi k)^{5/2} / \sqrt{15} h^{3/2}$; $\Pi_0 = \varepsilon_0 v_0 / u_0^3$; $\Pi_d = \varepsilon_d v_d / u_d^3$; ε – число колебательных степеней свободы КСЭ, v – объем структурной ячейки, u – скорость передачи квазиупругих колебаний в коллективе ионов КСЭ; индекс “o” соответствует упорядоченной (низкосимметричной) модификации, индекс “d” – разупорядоченной (высокосимметричной) модификации. Выражения (28) и (29) должны удовлетворять двум очевидным требованиям: 1) $\delta \hat{E} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$; 2) $\hat{E}_0|_{(X_c, T_c)} = \hat{E}_d|_{(X_c, T_c)}$, где (X_c, T_c) – координаты критической точки на линии сосуществования полиморфных модификаций. Отсюда следует, что

$$\psi = T/X_c. \quad (30)$$

Подставляя (28) и (29) в выражение (20), с учетом (7), (8), (10), (21) находим Λ_{ζ_n} – проводимость конфигурационного возмущения в направлении оси ζ_n :

для низкосимметричной модификации

$$\Lambda_{\zeta_n} = A_{\zeta_n} \Pi_0 (T + \psi X)^3 / \chi; \quad (31)$$

для высокосимметричной модификации

$$\Lambda_{\zeta_n} = A_{\zeta_n} \Pi_d T^3 / \chi, \quad (32)$$

где

$$A_{\zeta_n} = \frac{a_{\zeta_n}}{a_{\zeta_l} a_{\zeta_m}} \frac{(\Pi')^{3/2}}{\Pi'' L(2S)^{1/2}}, \quad l \neq m \neq n.$$

Возвращаясь теперь к формуле (19), с помощью (31), (32) находим $\tilde{\lambda}_{\zeta_n}$ – коэффициент теплопроводности в направлении оси ζ_n :

для низкосимметричной модификации

$$\tilde{\lambda}_{\zeta_n} = A_{\zeta_n} \Pi_0 S^2 C_X T (T + \psi X)^3 / \chi^2, \quad (33)$$

для высокосимметричной модификации

$$\tilde{\lambda}_{\zeta_n} = A_{\zeta_n} \Pi_d S^2 C_X T^4 / \chi^2. \quad (34)$$

Формулы (33) и (34) показывают, что поведение теплопроводности полиморфного соединения в окрестности точки структурного превращения (X_c, T_c) определяется отношением C_X/χ^2 . Учитыв-

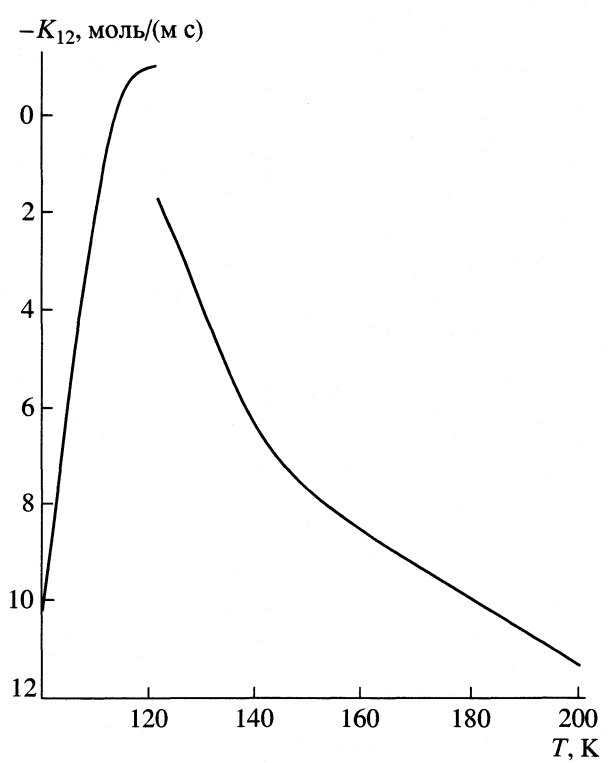
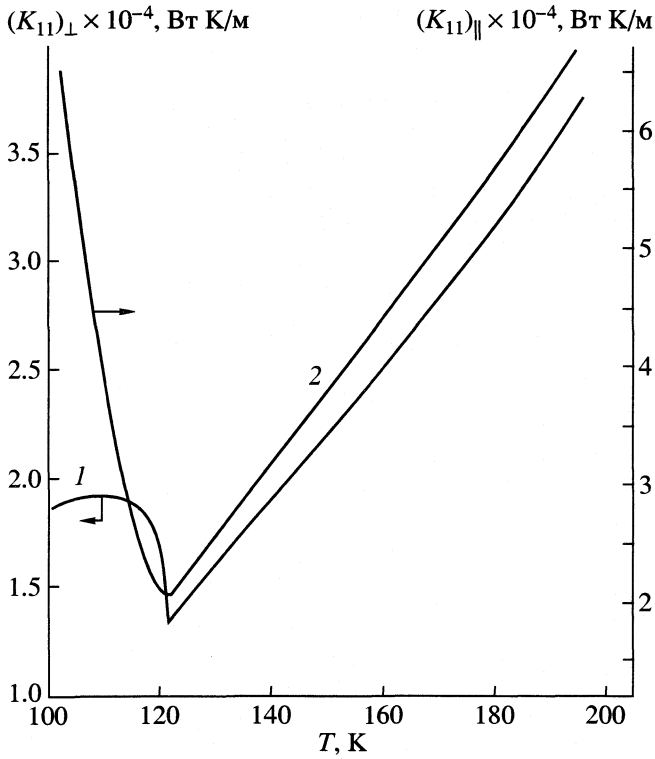


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента K_{11} кристалла KNH_2PO_4 вдоль неполярной a -оси (1) и вдоль полярной c -оси (2).

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента K_{12} кристалла KNH_2PO_4 вдоль полярной c -оси.

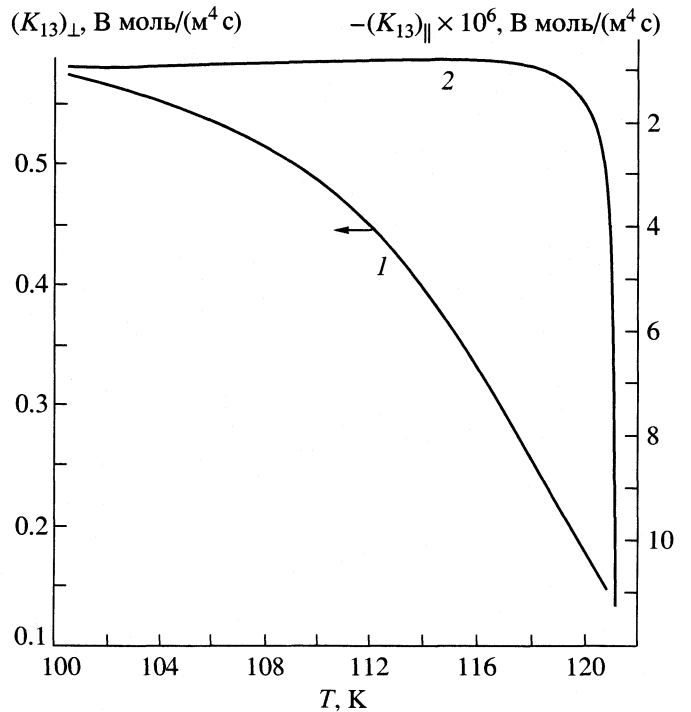
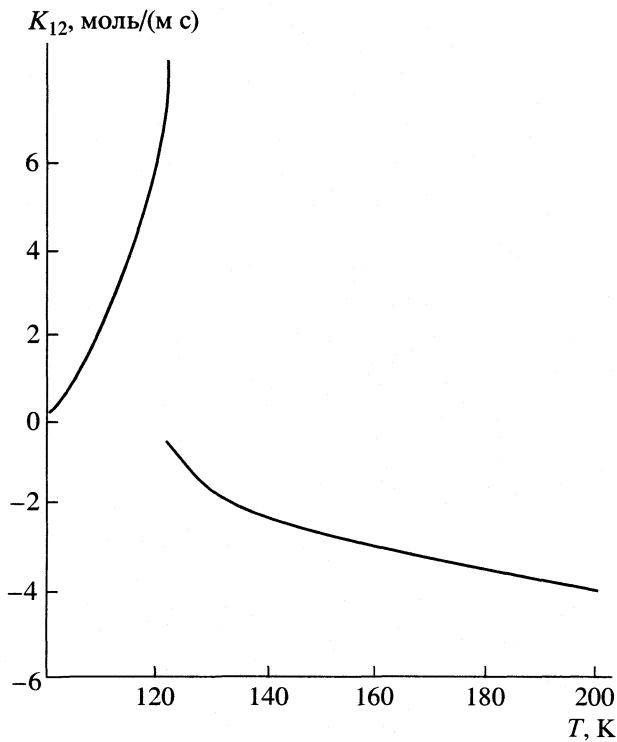


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента K_{12} кристалла KNH_2PO_4 вдоль неполярной a -оси.

Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента K_{13} кристалла KNH_2PO_4 вдоль неполярной a -оси (1) и вдоль полярной c -оси (2).

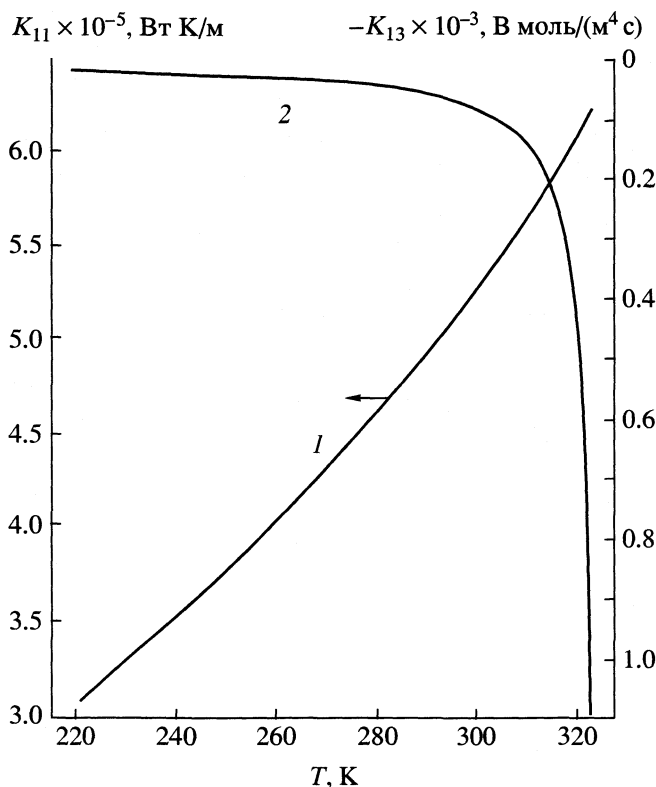


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициентов K_{11} (1) и K_{13} (2) кристалла $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ вдоль полярной оси.

вая это обстоятельство и опираясь на результаты [4, 12], можно сделать следующие выводы. В докритической области фазовой диаграммы теплопроводность в точке (X_λ, T_λ) изменяется скачком. Если низкотемпературная модификация упорядочена, а высокотемпературная – разупорядочена (обратное соотношение структурных модификаций встречается крайне редко), то с ростом T теплопроводность упорядоченной модификации убывает, а теплопроводность разупорядоченной модификации возрастает. Если $(X, T) \rightarrow (X_c, T_c)$, то $\tilde{\lambda} \rightarrow 0$. В закритической области $\tilde{\lambda}(X, T)$ – непрерывная функция с минимумом в точке (X_λ, T_λ) .

Обращаясь теперь с учетом вытекающих из (17) равенств

$$\tilde{\lambda}/C_X = \Gamma/\beta, \quad \Gamma = \Delta S T \beta \chi^{-1}$$

к формулам (16), (18), приходим к выводу, что в докритической области температурные зависимости коэффициентов K_{33} и K_{ij} при $i, j \neq 3$ имеют в точке (X_λ, T_λ) разрыв либо излом. При $(X, T) \rightarrow (X_c, T_c)$ разрыв вырождается в перегиб, а из-

лом – в экстремум. В закритической области эти коэффициенты при варьировании X и T изменяются непрерывно. Кинетические коэффициенты K_{13} и K_{23} ведут себя иначе:

$K_{i3} \rightarrow -\infty$ при $T \rightarrow T_\lambda$ и $K_{i3} \equiv 0$ при $T > T_\lambda$, где $i = 1, 2$. В качестве иллюстрации на рис. 1–5 приведены рассчитанные нами температурные зависимости K_{ij} для KH_2PO_4 (докритическое полиморфное превращение) и для $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (закритическое полиморфное превращение). Необходимые для расчетов данные заимствованы из [15–19].

В заключение укажем интересные следствия соотношений (16)–(18):

$$\frac{K_{11}}{K_{22}} = \frac{TC_X}{\beta}, \quad \frac{K_{11}}{K_{12}} = -\frac{C_X}{\alpha}, \quad \frac{K_{13}}{K_{23}} = \Xi T, \quad (35)$$

где $\Xi = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_X / \left(\frac{\partial q}{\partial X}\right)_T$. Поскольку Ξ не зависит ни от X , ни от T (см. [4]), отношение K_{13}/K_{23} – линейная однородная функция температуры. Если полиморфное превращение – переход линейного типа, т.е. если линия сосуществования полиморфных модификаций – прямая, то (см. [20])

$$\frac{\alpha}{C_X/T} \approx \text{const}, \quad \frac{\beta}{C_X/T} \approx \text{const}. \quad (36)$$

Сопоставляя (35) и (36), приходим к выводу: для соединений, испытывающих линейные полиморфные переходы, отношения K_{11}/TK_{22} и K_{11}/K_{12} – линейные однородные функции температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов П.Е. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 74. № 2. С. 217.
2. Баскакова В.Б., Баскаков В.Я., Хрусталева А.А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2041.
3. Cotton F.A. Chemical applications of group theory. 2nd ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 1990.
4. Шабловский Я.О. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1217.
5. Шабловский Я.О. // Там же. 2002. Т. 75. № 7. С. 1198.
6. Горбачев М.Ю. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 10. С. 2185.
7. Стефанович С.Ю., Калинин В.Б., Герман К.Э., Эль-Ваер С.М. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 9. С. 2200.
8. Захаров А.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3224.
9. Aczel J. Applications and theory of functional equations. N.Y.: Acad. Press, 1969.

10. Журавлёв В.А. Термодинамика необратимых процессов. Ижевск: Изд-во Удмуртск. ун-та, 1998. 152 с.
11. Гуров К.П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978. С. 61.
12. Шабловский Я.О. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 8. С. 974.
13. Miller D.G. // Chem. Rev. 1990. V. 60. № 1. P. 15.
14. Шабловский Я.О. // Кристаллогенезис и минералогия. С.-Пб.: Изд-во С.-ПбГУ, 2001. С. 340.
15. Stephenson C., Hooley J. // J. Amer. Chem. Soc. Amer. 1944. V. 66. № 9. P. 1397.
16. Струков Б.А., Белов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 1992. Т. 56. № 10. С. 40.
17. Струков Б.А., Белов А.А., Соркин Е.Л. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3126.
18. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука, 1968. 463 с.
19. Imai K. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. № 6. P. 2263.
20. Романовский Т.Б. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 2. С. 429.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА
И ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

© 2003 г. Г. Ф. Воронин

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

Поступила в редакцию 25.12.2002 г.

Предложен способ термодинамического расчета фазовых диаграмм, основанный на прямом определении энергии Гиббса равновесной системы из данных об энергиях Гиббса ее отдельных фаз. При равновесии энергия Гиббса системы, по известной теореме, является выпуклой функцией экстенсивных переменных. Такая функция строится с помощью программного обеспечения, позволяющего находить координаты выпуклых оболочек, ограничивающих множество точек в пространстве, включая и многомерные пространства. Координаты точек фазовой диаграммы получаются при проектировании на нее точек поверхности энергии Гиббса системы, которые совпадают с точками аналогичных поверхностей отдельных фаз. В отличие от существующих методов при расчете не использованы условная минимизация термодинамических потенциалов или решения уравнений фазовых равновесий. Приведены примеры реализации предлагаемого подхода и обсуждены его возможности в сравнении с другими известными способами расчета фазовых диаграмм.

Диаграмма фазовых состояний – это графическое выражение условий равновесия фаз гетерогенной системы, которые отображаются в виде точек, кривых или поверхностей, расположенных в пространстве независимых термодинамических переменных (обычно это давление, температура и мольные доли компонентов системы – p – T – x -диаграммы). В зависимости от назначения диаграммы на координатные оси могут быть нанесены и другие внешние термодинамические переменные или их функции (парциальные давления или химические потенциалы компонентов во внешней среде, напряженности магнитных полей, отношение концентраций компонентов и др.). Для изображения многомерных фазовых диаграмм пользуются их сечениями и проекциями, построенными при заданных ограничениях, накладываемых на часть переменных [1, 2].

Диаграммы состояний исследуют экспериментально или рассчитывают методами химической термодинамики на основе данных о термодинамических свойствах веществ. Наиболее надежные результаты получаются при сочетании обоих подходов. Доля этих так называемых оптимизированных диаграмм состояний среди всех изученных диаграмм в последнее десятилетие резко возросла и продолжает увеличиваться, что видно по публикациям в специализированных изданиях, таких как “Alloys phase diagrams”, “Phase diagrams for ceramists”, “CALPHAD”. Расчетами и построениями фазовых диаграмм благодаря очевидной и возрастающей потребности в них со стороны как науки, так и технологии, занимается значительная

часть специалистов по химической термодинамике и материаловедению.

Цель расчета p – T – x -диаграммы – определение набора сосуществующих фаз и их химического состава в зависимости от заданных условий (давления, температуры и компонентного состава системы). Предварительно необходимо знать все фазы, образуемые компонентами системы, и их термодинамические свойства, в том числе и при условиях, в которых эти фазы метастабильны или даже нестабильны, поскольку такие особенности выясняются только в результате расчета. В сложных многокомпонентных системах используется условная минимизация энергии Гиббса. Для одной точки p – T – x -диаграммы такая минимизация решает задачу полностью. Чтобы получить всю диаграмму, процедуру следует повторить при разных интересующих условиях как минимум столько раз, сколько гетерогенных областей имеет рассчитываемая диаграмма.

В более простых случаях диаграмму разделяют на отдельные фрагменты, равновесный фазовый состав которых можно с достаточной надежностью предвидеть. Для расчета составов двух или трех сосуществующих фаз в таком фрагменте используют условие равенства химических потенциалов компонентов или другие следствия общих термодинамических критериев равновесия. Найденные фрагменты объединяют далее в диаграмму состояний, пользуясь известными правилами, которые вытекают из требований термодинамической устойчивости фаз и позволяют отделить стабильные фазы и области диаграммы от метастабильных фаз и областей [1, 3, 4]. В част-

ных случаях, когда помимо термодинамических свойств для некоторых из фаз известны и условия их равновесия, простые диаграммы или их части удается иногда получить в результате интегрирования дифференциальных уравнений фазовых равновесий или уравнений Гиббса–Дюгема [5, 6].

Из изложенного следует, что применяющиеся в настоящее время общие методы расчета фазовых диаграмм практически не отличаются от методов расчета отдельных фазовых равновесий, поскольку каждая точка диаграммы рассчитывается отдельно, независимо от других ее фазовых полей. Существенно, что основоположник современной химической термодинамики Дж.В. Гиббс связывал диаграмму фазовых состояний со свойствами общей огибающей для термодинамических потенциалов всех фаз системы, не конкретизируя, однако, как следует определять координаты огибающей. Если применить для этого упомянутые выше методы поточечного расчета равновесий, то в итоге все сведется к используемым сейчас способам термодинамического построения диаграмм состояний. В данной работе предлагается иной путь – использовать свойство выпуклости огибающей для ее прямого построения из исходных термодинамических данных с помощью существующих математических программ расчета выпуклых оболочек. Далее с помощью таких огибающих кривых и поверхностей строятся фазовые диаграммы. Ниже приводится обоснование такого подхода, анализ его возможностей и примеры конкретного применения.

ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ С ПОМОЩЬЮ ВЫПУКЛЫХ ОБОЛОЧЕК

Более 100 лет назад, поясняя взаимосвязь между значениями характеристических функций отдельных фаз гетерогенной системы и условиями их равновесия, Гиббс предложил использовать графики, которые в настоящее время можно встретить практически в каждом учебнике химической термодинамики, в каждой монографии, обзорной статье или руководстве, относящихся к диаграммам состояний. На этих графиках в зависимости от химического состава двухкомпонентной системы совместно представлены изобарно-изотермические сечения поверхностей термодинамических потенциалов (сейчас – это функции Гиббса) как отдельных фаз, так и равновесной системы в целом (см., например, рис. 1 в [7]). Поверхности термодинамических потенциалов фаз Гиббс называл первичными термодинамическими поверхностями, а аналогичную поверхность равновесной системы – поверхностью рассеянной энергии. Последнее название отражает термодинамические



Рис. 1. Отличие предлагаемого способа термодинамического расчета фазовых диаграмм (на схеме справа) от традиционного. Пояснения даны в тексте.

особенности функции Гиббса равновесной системы.¹ Математическая же особенность ее состоит в том, что она является выпуклой огибающей первичных термодинамических поверхностей. Система является однофазной, если первичная поверхность совпадает с огибающей. Если же энергии Гиббса на первичных поверхностях и на огибающей различаются, то в равновесии находится смесь фаз, расположенных на границах соответствующей гетерогенной области.

Причина успеха упомянутых построений заключается в том, что они наглядно представляют взаимное расположение первичных поверхностей и поверхности рассеянной энергии, что позволяет определить: 1) какие фазы при заданных условиях стабильны и какие нет, 2) какие фазы находятся в равновесии друг с другом во всем интервале представленных на диаграмме составов системы, 3) каковы составы сосуществующих фаз-растворов, 4) как влияют форма и расположение первичных поверхностей на рассматриваемое сечение диаграммы состояний. Этих данных достаточно, чтобы строить фазовые диаграммы. Однако проблема заключается в том, каким спо-

¹ Название объясняется тем, что у Гиббса равновесные состояния системы – это “фазы рассеянной энергии”. В такой фазе “энергия массы имеет минимальное значение при заданных энтропии и объеме”, она “не могла бы служить источником механической энергии для помещенных в нее тепловых машин или химического аппарата”, и на нее “не действуют никакие каталитические агенты” [7, с. 512].

собом на подобных графиках строить саму выпуклую огибающую энергий Гиббса. Если (как у Гиббса) рассматривается общая иллюстрация взаимосвязей термодинамических свойств и фазовых диаграмм, то достаточно показать положение этой огибающей с учетом лишь качественных особенностей диаграммы, нарисовав ее, например, “от руки”, что обычно и делается на практике.

Но и такой способ применим только для двухкомпонентных систем, поскольку даже при трех компонентах картина настолько усложняется, что теряет свою наглядность, универсальность и привлекательность. Кроме того, невозможно определить количественные характеристики предлагаемых диаграмм, т.е. метод непригоден для построения диаграмм конкретных систем с конкретными численными данными и погрешностями решения. Координаты выпуклой огибающей энергий Гиббса можно определить количественно, как в двух-, так и в многокомпонентных системах, если использовать аналитические методы, которые применяются при расчетах фазовых равновесий. Но при этом отпадает необходимость в построении самой огибающей, так как результаты расчетов фазовых равновесий позволяют строить фазовые диаграммы, не прибегая к помощи обсуждающихся графических построений.

В данной работе предлагается строить поверхности рассеянной энергии непосредственно из данных о первичных термодинамических поверхностях с помощью современных программ расчета выпуклых оболочек, и использовать эти поверхности для построения фазовых диаграмм. Такой подход дает возможность в определенной мере сочетать преимущества графических и аналитических методов анализа фазовых диаграмм. Его обоснованием служат термодинамические законы и постулаты, сформулированные в терминах выпуклого математического анализа, а при практической реализации используется созданное в последние годы эффективное программное обеспечение [8–10].

Традиционный путь построения фазовых диаграмм с помощью расчетов фазовых равновесий обозначен на схеме рис. 1 слева. Помимо фазовой диаграммы такие расчеты позволяют также построить и поверхность общей энергии Гиббса равновесной системы (пунктир на рис. 1). Но, поскольку эта поверхность представляет интерес не сама по себе, а в связи с фазовой диаграммой, в конкретных системах ее почти никогда не рассчитывают.² В основе предлагаемого подхода лежит прямой расчет поверхности рассеянной энергии системы из исходных термодинамических данных с помощью геометрического программирования,

позволяющего строить выпуклые оболочки вокруг множества точек, выражающих зависимость характеристической функции системы от параметров состояния. Такая возможность открывает новый путь для построения фазовых диаграмм, показанный на схеме рис. 1 справа. Действительно новым является только начальный этап этого пути (на рис. 1 вверху справа). Содержание заключительной стадии расчета очевидно, поскольку, как уже упоминалось, фазовая диаграмма состоит из координат (температур, давлений, составов) точек касания поверхности рассеянной энергии с первичными термодинамическими поверхностями. Добавляемый этап позволяет, однако, использовать эти известные качественные описания геометрической термодинамики для количественного анализа фазовых диаграмм.

ВЫПУКЛОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Для расчета фазовых диаграмм предлагаемым методом необходимо, чтобы физические особенности термодинамических систем, а именно равновесные свойства характеристических функций, были сформулированы на языке понятий выпуклого математического анализа. Эта работа выполнена несколько десятилетий тому назад рядом физиков и математиков, занимавшихся математическим обоснованием термодинамических принципов и методов [13, 14]. В результате было показано, что, например, термодинамические особенности энтропии системы S как функции внутренней энергии U , объема V и количества компонентов N можно свести к трем свойствам – экстенсивность, супераддитивность и монотонность. Они могут быть выражены следующими соотношениями [15, 16]:

$$S(\alpha U, \alpha V, \alpha N) = \alpha S(U, V, N), \quad (1)$$

$$S(U' + U'', V' + V'', N' + N'') \geq S(U', V', N') + S(U'', V'', N''), \quad (2)$$

$$S(U', V, N) \geq S(U'', V, N), \quad (3)$$

где α – действительное положительное число и $U' \geq U''$. Надстрочными индексами (') и (") здесь отмечены параметры системы в двух различающихся состояниях. Это различие может касаться значений параметров одной и той же фазы, либо параметров разных фаз гетерогенной системы. Экстенсивность (1) является одним из исходных постулатов термодинамики. Супераддитивность (2) – следствие максимума энтропии изолированной системы при равновесии, т.е. результат “геометризации” II закона термодинамики. Монотонность (3) выражает принятое в термодинамике соглашение о положительности термодинамической температуры. При $0 \leq \alpha \leq 1$ из (1) и (2) для любой изолированной устойчивой и равновесной системы непосредственно получается

² Следует, однако, подчеркнуть, что особое свойство поверхности рассеянной энергии – ее выпуклость – играет очень важную роль и широко используется при расчетах равновесий [11, 12]. На рис. 1 это отражено с помощью пунктирной линии и стрелки, направленной влево.

$$S((1 - \alpha)U + \alpha U'', (1 - \alpha)V + \alpha V'', (1 - \alpha)N + \alpha N'') \geq (1 - \alpha)S(U, V, N) + \alpha S(U'', V'', N''). \quad (4)$$

Соотношение (4) определяет $S(U, V, N)$, как *вогнутую* функцию экстенсивных переменных.

Понятие выпуклости и вогнутости функций связано, как известно, с понятием выпуклых множеств. Точечное множество n -мерного эвклидова пространства называется выпуклым, если этому множеству принадлежит отрезок линии, соединяющей две любые его точки, т.е. если для каждой пары принадлежащих множеству векторов $x' = (x'_1, \dots, x'_n)$, $x'' = (x''_1, \dots, x''_n)$ и действительного числа α , такого, что $0 \leq \alpha \leq 1$, вектор $(1 - \alpha)x' + \alpha x''$ также принадлежит рассматриваемому множеству. Функция n переменных $y(x)$, определенная на таком множестве, называется *выпуклой*, если

$$y((1 - \alpha)x' + \alpha x'') \leq (1 - \alpha)y(x') + \alpha y(x''), \quad (5)$$

и *вогнутой*, если выпуклой является противоположная ей по знаку функция [17]. Соотношение (5) поясняется на рис. 2. Изображенное на рис. 2 пространство образовано функцией и ее переменными, т.е. его размерность равняется $n + 1$. Из приведенный выше определений следует, что выпуклая функция ограничивает такое расширенное выпуклое множество снизу, а вогнутая – сверху.

Обычные области определения термодинамических функций (в зависимости от числа компонентов и дополнительных условий это может быть отрезок прямой, прямоугольник, равнобедренный треугольник, прямоугольный параллелепипед и др.) являются выпуклыми. Для термодинамических потенциалов, принимающих при равновесии минимальные значения, интерес представляют свойства нижних границ их выпуклых множеств, а для функций Массье, стремящихся при равновесии к максимуму, наоборот, – свойства верхних границ.

Монотонность зависимости энтропии от внутренней энергии (3) гарантирует однозначность преобразования $S(U, V, N)$ в $U(S, V, N)$, и далее с помощью (1) и (4) позволяет доказать выпуклость внутренней энергии как функции указанных экстенсивных переменных. Пользуясь преобразованиями Лежандра, можно определить выпуклые свойства и всех других термодинамических потенциалов и функций Массье. Наиболее существен для дальнейшего вывод о том, что *все термодинамические потенциалы являются выпуклыми функциями экстенсивных и вогнутыми функциями интенсивных переменных* [16, 18].³ Это озна-

³ Под интенсивными свойствами здесь имеются в виду давление, температура, химические потенциалы компонентов, т.е. термодинамические параметры, определяемые с помощью соответствующих контактных равновесий – механического, термического или химического, но не плотности или мольные величины (ср. [19, с. 97]).

чает, в частности, что для энергии Гиббса устойчивой равновесной системы должны выполняться следующие соотношения:

$$G(p, T, (1 - \alpha)N' + \alpha N'') \leq (1 - \alpha)G(p, T, N') + \alpha G(p, T, N''), \quad (6)$$

$$G(\alpha p' + (1 - \alpha)p'', \alpha T' + (1 - \alpha)T'', N) \geq \alpha G(p', T', N) + (1 - \alpha)G(p'', T'', N), \quad (7)$$

Выражение (6) для закрытой системы может быть представлено в виде:

$$G_m(p, T, (1 - \alpha)x' + \alpha x'') \leq (1 - \alpha)G_m(p, T, x') + \alpha G_m(p, T, x''), \quad (8)$$

где подстрочный индекс “m” обозначает мольные свойства, а x' и x'' – векторы мольных концентраций системы в двух возможных состояниях [20], или в виде

$$\Delta_f G(p, T, x) \leq [(x'' - x)/(x'' - x')] \Delta_f G(p, T, x') + [(x - x')/(x'' - x')] \Delta_f G(p, T, x''), \quad (9)$$

где $\Delta_f G$ – изменения энергий Гиббса при образовании системы и ее частей из компонентов, $x' \leq x \leq x''$. Надстрочные индексы (') и (") в этих выражениях могут обозначать как два различающихся состояния одной и той же фазы, так и разные фазы гетерогенной системы. В частности, если x' и x'' – граничные составы сосуществующих в двухкомпонентной системе фаз, то параметр α имеет смысл относительного количества (мольной доли) фазы (") в гетерогенной смеси (') и (").

На рис. 3 выводы (6) и (7) иллюстрируются на примере выпуклости и вогнутости энергии Гиббса в системе висмут–сурьма. Эти сплавы образуют и в жидком, и в твердом состояниях непрерывные растворы [21]. На рис. 3а показаны поверхности энергий

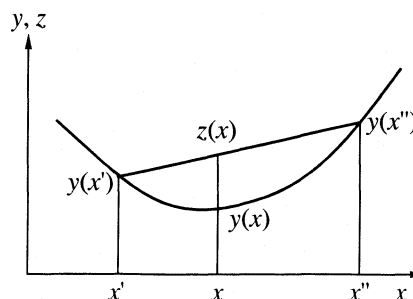


Рис. 2. Графическое изображение условий выпуклости функции $y(x)$: $y(x) \leq z(x)$, где $z(x) = (1 - \alpha)y(x') + \alpha y(x'')$, $x = (1 - \alpha)x' + \alpha x''$, $0 \leq \alpha \leq 1$, $x' \leq x \leq x''$.

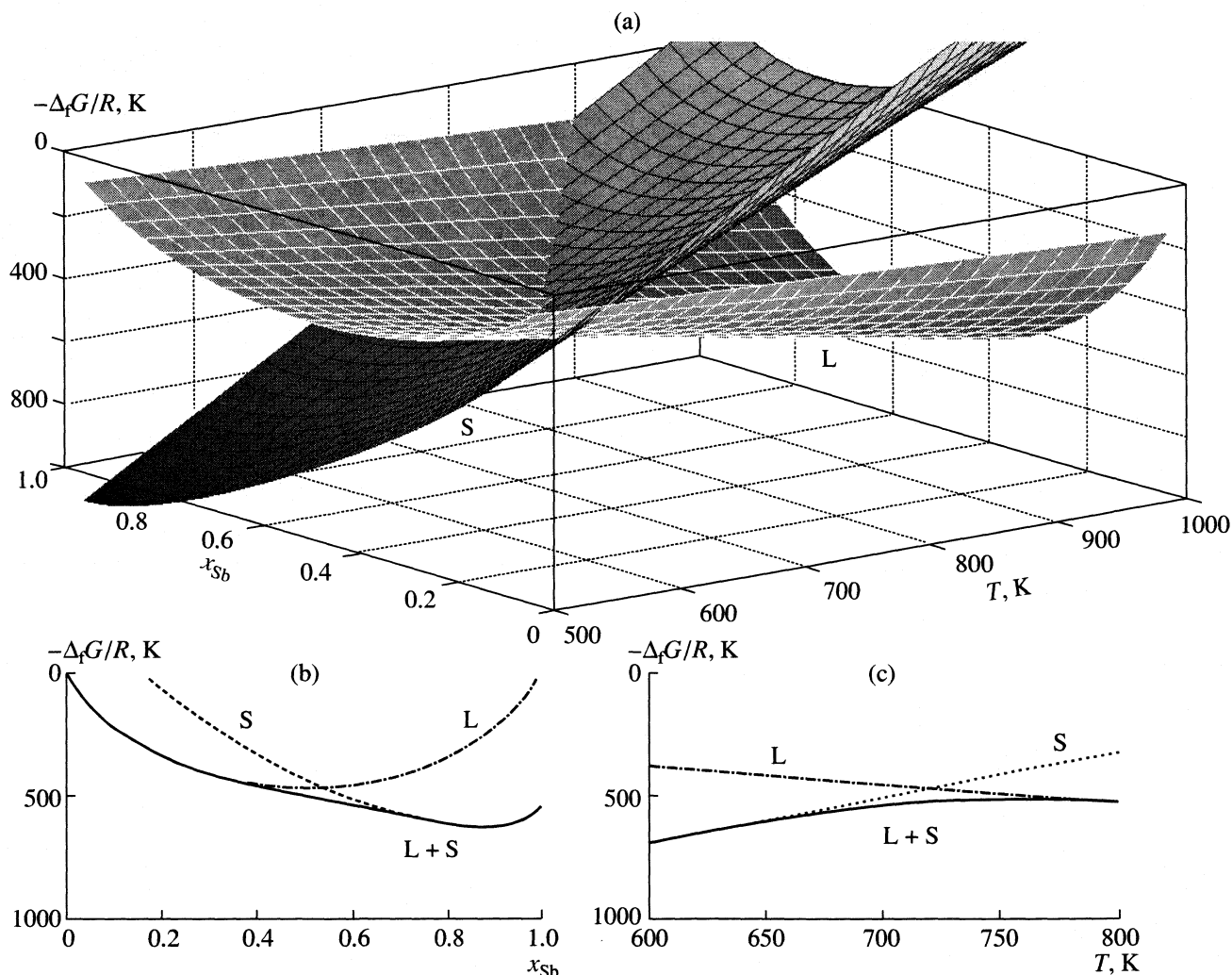


Рис. 3. Выпуклость $\Delta_f G(x)$ и вогнутость $\Delta_f G(T)$ в системе висмут–сурьма: а – поверхности энергий Гиббса образования жидкого (L) и твердого (S) растворов, б и в – их сечения при 750 К и $x_{Sb} = 0.6$ соответственно. Давление стандартное. Использованы термодинамические данные [21].

Гиббса этих растворов при стандартном давлении, а на рис. 3б и 3с – их сечения при постоянной температуре и составе соответственно. Видно, что кривая, огибающая первичные термодинамические поверхности L и S снизу при фиксированном давлении и температуре является выпуклой, а при фиксированном давлении и составе – вогнутой функцией термодинамических переменных.

Существует эффективное программное обеспечение, позволяющее строить выпуклые оболочки вокруг заданного множества дискретных точек. Для многомерных пространств оно создано сравнительно недавно. В данной работе использовалась программа, алгоритм которой описан в [10]. Выпуклая оболочка служит границей наименьшего выпуклого множества, содержащего все заданные точки. В общем случае она состоит из набора граней, пересечения которых образуют хребты или гребни, а последние сходятся к

вершинам. В трехмерном пространстве грани представляют собой треугольники, а их пересечения – ребра поверхности. Координаты каждой из вершин совпадают с координатами одной из заданных точек. Количество вершин, приходящихся на одну грань, зависит от размерности пространства. Так, в трехмерном пространстве их не более трех. Результат работы программы – список, состоящий из набора точек из числа заданных, располагающихся в вершинах каждой из граней выпуклой оболочки.

СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ

Индивидуальными фазами называют обычно фазы постоянного состава, но в данном случае это определение можно расширить, включив в число таких фаз и растворы, состав которых не изменяется в пределах термодинамических усло-

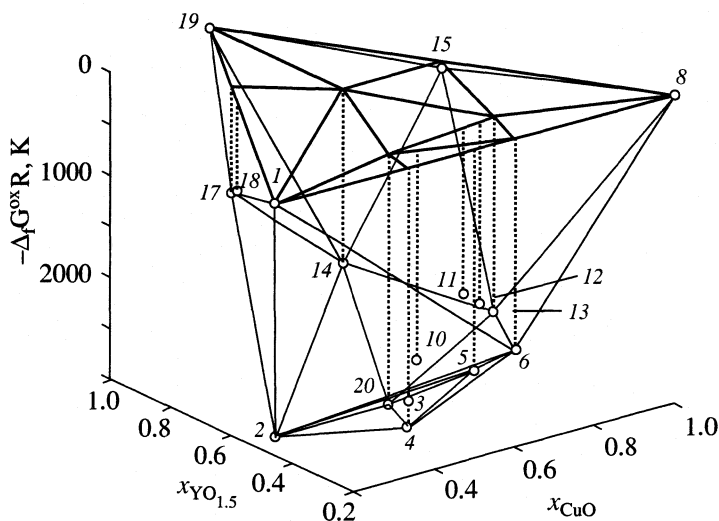


Рис. 4. Зависимости энергий Гиббса образования фаз в системе Y–Ba–Cu–O от состава: 1 – BaO, 2 – BaO₂, 3 – Ba₂CuO₃(α), 4 – Ba₂CuO₃(β), 5 – BaCuO₂, 6 – Ba₂Cu₃O₅, 7 – BaCu₂O₂, 8 – CuO, 9 – Cu₂O, 10 – YBa₄Cu₃O_n, 11 – YBa₂Cu₃O_n, 12 – Y₂Ba₄Cu₇O_n, 13 – YBa₂Cu₄O₈, 14 – Y₂BaCuO₅, 15 – Y₂Cu₂O₅, 16 – YCuO₂, 17 – Y₂BaO₄, 18 – Y₄Ba₃O₇, 19 – YO_{1.5}, 20 – YBa₆Cu₃O₁₁ (n – индекс при кислороде в фазах – кислородных растворах). Тонкие сплошные линии – триангуляция гетерогенных областей диаграммы, тонкие пунктиры – пути проектирования точек Δ_fG^{ox}(x) на треугольник Гиббса–Розебома, обозначенный толстыми линиями. Соединения 7, 9 и 16 не показаны на рисунке (см. текст).

вий для рассматриваемой диаграммы состояний. Для пространства, образованного энергиями Гиббса индивидуальных фаз в зависимости от компонентного состава многофазной системы при фиксированном давлении и температуре, указанный выше результат позволяет выделить из всех возможных фаз стабильные и определить наборы из двух, трех или большего числа сосуществующих фаз. Согласно (6), (8) или (9), стабильные фазы располагаются на нижних границах выпуклой оболочки (на ее выпуклой огибающей), а нестабильные – внутри оболочки или на ее верхних границах. Что же касается числа сосуществующих фаз, то оно должно соответствовать правилу фаз Гиббса. Вершины нижней части выпуклой оболочки обозначают стабильные фазы системы, грани – области гетерогенных составов сосуществующих фаз, хребты – границы между гетерогенными областями фазовой диаграммы. Проекция такой оболочки на пространство составов дает непосредственно изобарно-изотермическое сечение фазовой диаграммы.

На рис. 4 и 5 показаны результаты расчета сечения для системы Y–Ba–Cu–O при 800 К и парциальном давлении кислорода, равном 1 атм. В этих условиях твердые растворы кислорода в индивидуальных соединениях должны иметь постоянный химический состав вне зависимости от состава других сосуществующих с ними фаз, и система может рассматриваться как трехкомпонентная, например, как проекция системы YO_{1.5}–BaO–CuO–O₂ на треугольник концентраций оксидов YO_{1.5}, BaO и CuO. Известны 20 фаз (их формулы и обозначения

см. в подписи к рис. 4). Значения энергий Гиббса их образования из оксидов и кислорода Δ_fG^{ox}/R [22] при заданных условиях приведены в таблице.

Определение набора стабильных фаз и триангуляция диаграммы состояний проводились в два этапа. Во-первых, на множестве исходных данных Δ_fG^{ox}(x) строилась выпуклая оболочка, и одновременно находились составы сосуществующих фаз (на рис. 4 и 5 они располагаются в вершинах каждой из граней оболочки). Во-вторых, оболочка

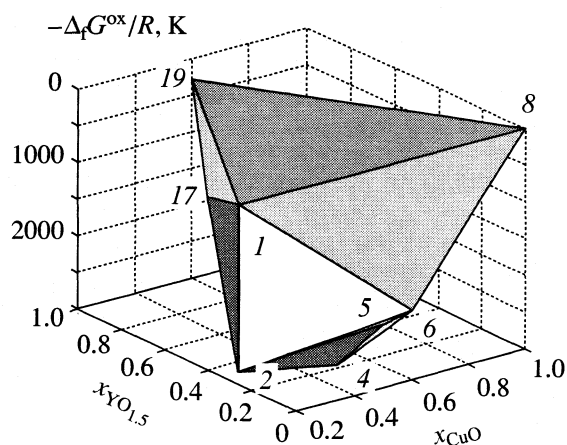


Рис. 5. Выпуклая оболочка для энергий Гиббса образования фаз в системе иттрий–барий–медь–кислород из оксидов иттрия, бария и меди при 800 К и стандартном давлении кислорода. Номера вершин оболочки соответствуют обозначениям фаз системы в подписи к рис. 4.

Значения $\Delta_f G^{ox}/R$, К для фаз 1–20 (см. рис. 4)

Фаза	$-\Delta_f G^{ox}/R$	Фаза	$-\Delta_f G^{ox}/R$
1	0	11	1691.74
2	2262	12	1801.25
3	2259.27	13	1896.25
4	2520.33	14	1702.23
5	2138.75	15	60.08
6	2056.47	16	-156.19
7	-579.71	17	1037.06
8	0	18	847.1
9	-3347.62	19	0
10	2122.85	20	2440

проектировалась на треугольник составов, давая искомое решение (рис. 4). На рис. 5 показаны грани выпуклой оболочки, а на рис. 4 – объем, ограниченный той же оболочкой с прозрачными гранями и проекция точек $\Delta_f G^{ox}(x)$ на треугольник Гиббса–Розебома. Прямые линии на этом треугольнике – проекции ребер выпуклой огибающей, а узлы, в которых прямые пересекаются, – проекции вершин огибающей. На рис. 4 видно, что фазы $Ba_2CuO_3(\alpha)$, $YBa_4Cu_3O_n$, $YBa_2Cu_3O_n$, $Y_2Ba_4Cu_7O_n$, $Y_4Ba_3O_7$ не принадлежат выпуклой огибающей энергий Гиббса системы и, следовательно, термодинамически нестабильны. Это же относится и к соединениям $BaCu_2O_2$, Cu_2O и $YCuO_2$, имеющим положительные значения $\Delta_f G^{ox}$, поэтому при построении оболочки они не использовались.

Обычно подобные задачи решаются методами линейного программирования [23, 24]. В одном цикле расчета можно определить один набор сосуществующих фаз в одной из выбранных гетерогенных областей фазовой диаграммы. Компонентный состав системы, расположенный в пределах этой области, следует выбирать, не зная ее границ, что напоминает необходимость задавать каждый раз начальное приближение при решении нелинейных задач. Так, для выполнения триангуляции диаграммы в рассмотренном выше примере работа программы минимизации линейной целевой функции должна быть повторена с разными компонентными составами, как минимум, 19 раз (по количеству граней на выпуклой оболочке рис. 5). С ростом размерности пространства составов это число быстро увеличивается. Предлагаемый метод позволяет получить тот же результат более рационально, сразу, без предварительного выбора компонентного состава, без задания начальных приближений, и независимо от числа компонентов в системе.

СИСТЕМЫ С РАСТВОРАМИ

Если в системе есть растворы, то при расчете фазовой диаграммы возникает необходимость

описывать *непрерывные* функции растворов $G(x)$ наборами *дискретных* данных, с которыми работают существующие программы построения выпуклых оболочек. Такую необходимость не следует считать особенностью или недостатком рассматриваемого подхода к построению фазовых диаграмм, поскольку она характерна для всех численных методов решения физических задач, описываемых непрерывными функциями. Традиционные способы построения изобарно-изотермических сечений фазовых диаграмм, как уже упоминалось, в принципе не позволяют рассчитывать одновременно всю область составов системы, поэтому при их использовании нет необходимости в дискретном описании непрерывных функций. Однако если рассчитываются сечения при разных температурах или давлениях, то эта проблема возникает при применении любых численных методов, в том числе и в рассмотренных выше системах, состоящих из индивидуальных фаз.

Простейшее решение состоит в представлении области определения функции в виде множества равномерно распределенных дискретных точек – узлов кусочно-линейной аппроксимации функции. Иначе говоря, каждый раствор представляется как набор индивидуальных фаз, разделенных гетерогенными областями и описывающих в своей совокупности энергию Гиббса раствора. Возможно, что равномерное распределение узлов аппроксимации не является лучшим выбором, поскольку высокая точность аппроксимации функции требуется только на границах сосуществования раствора с другими фазами, но такое простейшее приближение, по-видимому, достаточно для большинства практических расчетов. Точность определения фазовой границы раствора на диаграмме состояний, конечно, зависит при этом от выбранного числа узлов аппроксимации его термодинамических функций.

На рис. 6–8 представлены результаты трех последовательных этапов построения T - x -диаграммы состояний системы олово–сурьма по термодинамическим данным [25, 26]. В этой системе имеются три раствора (A, L, S) и несколько индивидуальных соединений [27]. Чтобы показать дискретное, точечное строение линий полученной диаграммы, расчеты выполнены в грубом приближении (задано 100 участков деления по оси составов и 50 по оси температур, т.е. число узлов, в которых определено фазовое состояние системы, составляет $101 \times 51 = 5151$). На рис. 6 показан промежуточный результат – построение выпуклой оболочки, включающей в себя энергии Гиббса трех растворов и шести индивидуальных соединений, заданных при одной температуре и 101-м составе.

Результатом работы программы на этом этапе является множество точек – координат выпуклой

оболочки. Пересечение указанного множества с множеством исходных данных определяет составы, в которых на диаграмме состояний должны присутствовать стабильные фазы. Остальные точки выпуклой оболочки, не совпадающие с первичными термодинамическими поверхностями, соответствуют составам гетерогенных смесей. Таким образом, на заданной сетке составов строится одно изобарно-изотермическое сечение диаграммы. Его можно представить как одномерный массив (вектор), содержащий элементы двух видов, например числа 0 и 1. Вся T - x -диаграмма описывается в этом примере матрицей, состоящей из 51-й строки, каждая длиной в 101 элемент. На рис. 7 приведен результат визуализации такой матрицы. Черным цветом обозначены узлы, в которых координаты первичных термодинамических поверхностей и поверхности рассеянной энергии совпадают, а белым – в которых они различаются. Преобразование рис. 7 к привычному виду диаграммы состояний рис. 8, по-видимому, не требует пояснений.

На рис. 9–11 показан пример расчета области расслаивания трехкомпонентного твердого раствора в сплавах золото–палладий–платина по термодинамическим данным [28]. Такой вариант фазовой диаграммы относится к числу наиболее сложных для расчета, поскольку в области критической точки расслаивания система имеет низкую термодинамическую устойчивость и, как следствие, уравнения, описывающие ее состояние, являются плохо обусловленными. Из рис. 9 видно, что поверхность энергии Гиббса образования раствора при 1073 К вблизи подсистемы золото–платина имеет волнообразную форму, соответствующую, как известно, нестабильности раствора в данной области составов. Это же подтверждается формой выпуклой оболочки на рис. 10, на котором видна область расслаивания раствора и конноды, располагающиеся внутри трехкомпонентных составов сплава. Рассчитанная диаграмма состояний показана на рис. 11. Путь вдоль гребня по поверхности распада к критической точке (T_c) – это критическая линия распада. В отдельных местах ее явно заметна нерегулярность в расположении граней и ребер поверхности, что является следствием упомянутых выше трудностей расчета подобных равновесий.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ И ИХ ТОЧНОСТЬ

В результате работы программы построения выпуклой оболочки в применении к рассмотренным выше термодинамическим задачам получается набор координат (условных номеров или реальных химических составов и энергий Гиббса) соединений, сосуществующих при заданных тем-

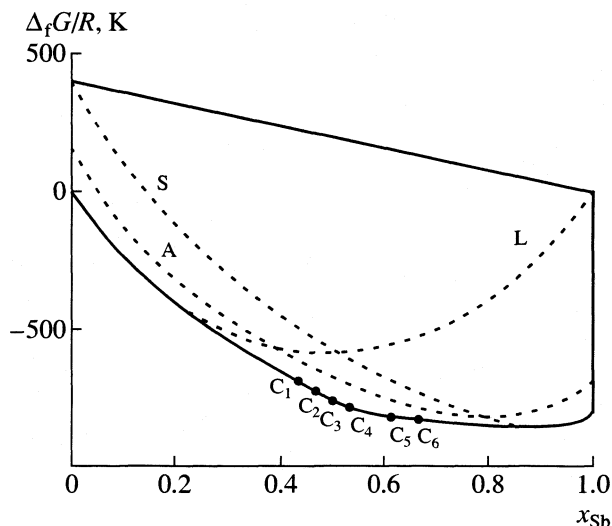


Рис. 6. Выпуклая оболочка (обозначена непрерывной кривой), огибающая энергии Гиббса образования жидкого раствора (L), двух твердых растворов (A, S) и шести индивидуальных соединений (C_1 – C_6) в системе олово–сурьма при 600 К. Термодинамические данные [25–27].

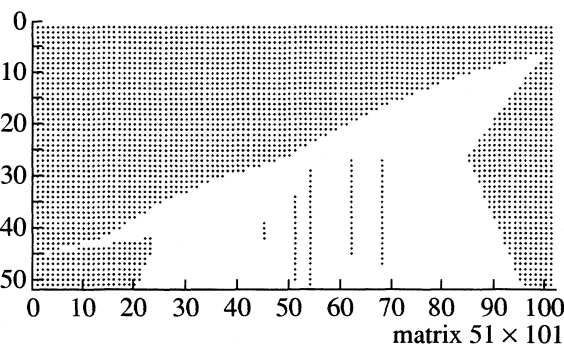


Рис. 7. Визуализация матрицы, строки которой получены с помощью выпуклых огибающих (см. рис. 6), рассчитанных при соответствующих температурах.

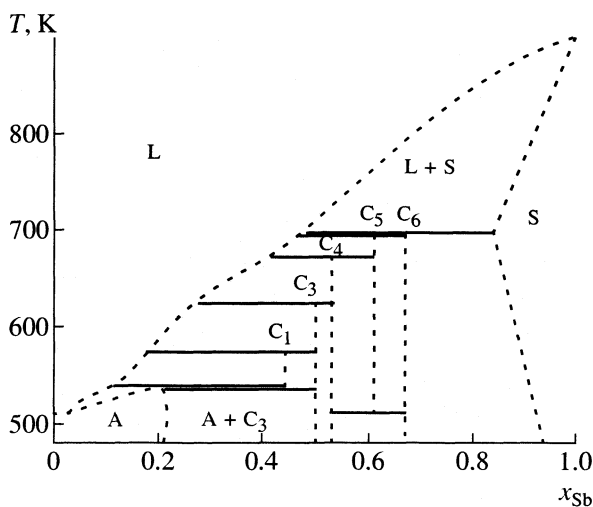


Рис. 8. Диаграмма состояний системы олово–сурьма, построенная по данным рис. 7.

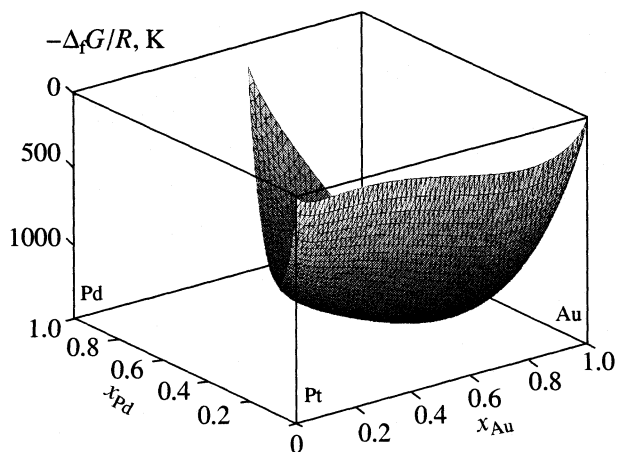


Рис. 9. Поверхность энергии Гиббса образования твердого раствора в сплавах золото–палладий–платина при 1073 К по термодинамическим данным [28].

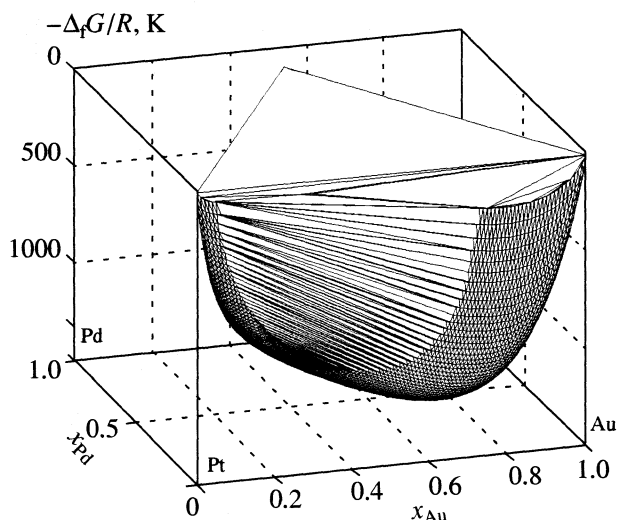


Рис. 10. Выпуклая оболочка для поверхности, показанной на рис. 7.

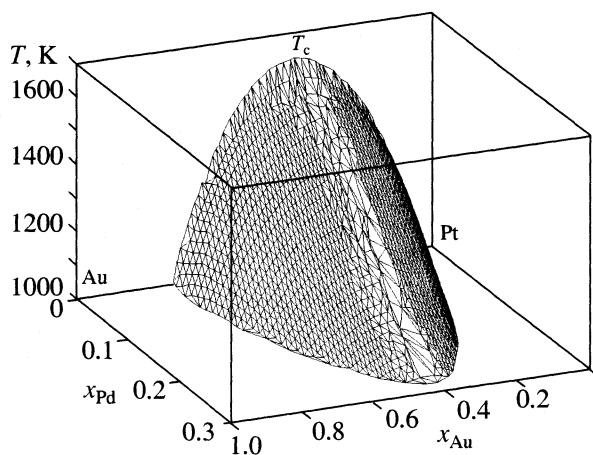


Рис. 11. Диаграмма состояний системы золото–палладий–платина в области спинопального распада твердого раствора.

пературе и давлении. Возможность представить эти данные непосредственно в виде фазовой диаграммы системы – очевидное преимущество предлагаемого метода по сравнению с другими расчетными методами, поскольку точность графических изображений фазовых равновесий оказывается достаточной для большинства практических применений. Но эти данные не отличаются принципиально от получаемых с помощью других экспериментальных или расчетных методов исследования фазовых диаграмм, поэтому они могут быть представлены и в соответствующем аналитическом виде.

Очевидно, что должно существовать некоторое предельно допустимое отличие свойств соединения от свойств гетерогенной смеси фаз того же компонентного состава, ниже которого программа не в состоянии различить эти два состояния термодинамической системы. Математический анализ предельных погрешностей при построении выпуклых оболочек можно найти в описании соответствующих программ (см., например, [10]). Если рассматриваются реальные соединения в системах, состоящих из индивидуальных фаз, то для подавляющего большинства практических термодинамических расчетов результаты работы таких программ можно считать безошибочными. Другое дело при описании растворов с помощью набора виртуальных соединений. Свойства соседних микрофаз в зависимости от их числа могут оказаться сколь угодно близкими друг к другу. Иначе говоря, существуют некоторые предельные величины интервалов между узлами аппроксимации, уменьшая которые, невозможно повысить точность описания свойств растворов.

Для выбора оптимальной сетки узлов аппроксимации можно воспользоваться результатами сравнения диаграмм состояний, рассчитанных с помощью “точных” решений уравнений фазовых равновесий и полученных методом построения выпуклой оболочки. С этой целью фазовая диаграмма рассмотренной выше системы висмут–сурьма (см. рис. 3) рассчитывалась предлагаемым методом в интервале температур $520 \text{ K} \leq T \leq 920 \text{ K}$ и составов $0 \leq x_{Sb} \leq 1$ с делением каждого из этих интервалов на 20, 50, 100, 400, 800 и 1600 частей (это соответствует числу узлов аппроксимации T – x -диаграммы от 441 до 2563201). Точки $x(T)$, отвечающие линиям ликвидуса и солидуса, описывались далее полиномами, степень которых оптимизировалась с использованием статистических критериев, и сравнивались с данными “точных” решений. Усредненное по всем температурам абсолютное отклонение составов ликвидуса или солидуса (x_{Sb}) в этих двух решениях составляло $\sim 0.02, 0.002, 0.0004, 0.00005, 0.00002$ и 0.00001 для указанных выше наборов узлов аппроксимации.

Из приведенного примера видно, что при построении подобных диаграмм достаточно выбрать 100×100 или 200×200 узлов аппроксимации, а при более плотных сетках точность построения диаграммы состояний приблизительно пропорциональна квадратному корню из числа узлов, в которых эти состояния определяются.⁴ Следует отметить, что даже с помощью использованной здесь, по-видимому, несовершенной процедуры аппроксимации термодинамических свойств растворов диаграмма состояний может быть рассчитана в среднем с точностью более чем 0.001% по составу, и это – не предел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для систем, состоящих из индивидуальных соединений, рассмотренный метод термодинамического расчета и построения фазовых диаграмм в координатах температура–состав, давление–состав, температура–давление–состав, по-видимому, наиболее эффективен: он позволяет решать одну задачу с единственным результатом вместо того, чтобы иметь дело с серией задач и строить диаграмму, сочетая их результаты. Это преимущество должно быть особенно заметным в случае многокомпонентных систем.

В двух- и трехкомпонентных системах с растворами расчеты диаграмм значительно упрощаются вследствие того, что для использования предлагаемого метода не требуется задавать начальных приближений, поэтому любые диаграммы или их фрагменты рассчитываются единообразно, вне зависимости от конкретных равновесий в системе. Однако при этом в отличие от случая со множеством индивидуальных фаз, возникает необходимость выбора подходящей сетки узлов для кусочно-линейной аппроксимации непрерывных термодинамических функций растворов. Поэтому возможности применения метода для расчета диаграмм с четырех-, пяти- и более компонентными растворами необходимо изучать дополнительно.

Трехлетняя практика использования автором предлагаемого метода построения фазовых диаграмм дает все основания надеяться на его перспективность.

Выпуклые оболочки, показанные на рис. 4, 5, 10 и 11, построены с помощью программного обеспечения, созданного в Геометрическом центре Университета Миннесоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33065).

⁴ Время работы программы приблизительно пропорционально числу узлов. При сетке и 1601×1601 узлов время расчета диаграммы было ~2 мин (процессор 500 МГц).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд. Харьковск. гос. ун-та. 1961.
2. Pelton A.D., Thompson W.T. // Progress in Solid State Chemistry. 1976. V. 10. Pt. 3. P. 119.
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.
4. Воронин Г.Ф. Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1984. С. 112.
5. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.Ф. Прямые и обратные задачи химической термодинамики / Сб. под ред. В.А. Титова. Новосибирск: Наука, 1987. С. 42.
6. Gokcen N.A., Chang E.T. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. P. 876.
7. Гиббс Дж. // Термодинамика, статистическая механика. М.: Наука, 1982. С. 124.
8. Wightman A.S. Introduction to R.B. Israel "Convexity in the theory of lattice gases". Princeton: Princeton Univ. Press; 1979. P. IX.
9. Galgani L., Scotti A. // Physica. 1968. V. 40. P. 150.
10. Barber C.B., Dobkin D.P., Huhdanpaa H. // ACM Transactions on Mathematical Software. 1996. V. 22. P. 469.
11. Карнов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981.
12. Smith W.R., Misen R.W. Chemical Reaction Equilibrium Analysis. N.Y.: J. Willey, 1982.
13. Callen H.B. Thermodynamics. N.Y.: J. Willey, 1960.
14. Tisza L. // Ann. Phys. 1961. V. 13. P. 1.
15. Wehrl A. // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 221.
16. Galgani L., Scotti A. // Pure and Appl. Chem. 1970. V. 22. P. 229.
17. Host H.J. // Ann. Phys. 1987. V. 176. P. 183.
18. Galgani L., Scotti A. // Physica. 1969. V. 42. P. 242.
19. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
20. Greiner H. // Calphad. 1988. V. 12. P. 155.
21. Быков М.А., Воронин Г.Ф., Мухамеджанова Н.М. Прямые и обратные задачи химической термодинамики / Сб. под ред. В.А. Титова. Новосибирск: Наука, 1987. С. 30.
22. Лысенко В.А., Кузьменко В.В., Успенская И.А. и др. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. С. 86.
23. Карнов И.К., Трошина Г.М. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. С. 693.
24. Мариничев А.Н. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 4. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. С. 138.
25. Vassiliev V., Feutelais Y., Sghaier M., Legendre B. // J. Alloys Comp. 2001. V. 314. P. 197.
26. Vassiliev V., Legendre B., Conf. XXVIII Journee d'Etude de l'Equilibre entre Phases (JEEP). Maroc. Agadir, 20–21 Mars, 2002. Agadir: Edition de l'Iniversite Ibn Zohr. P. 84.
27. Vassiliev V., Azzaoui M., Hertz J. // Z. Metallkunde. 1995. B. 86. S. 545.
28. Kubaschewski O., Counsell J.F. // Monatshefte für Chemie. 1971. B. 102. S. 1724.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.127:547.82

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ И РАВНОВЕСИЯ
N-, O-АЦИЛЬНОГО ПЕРЕНОСА

© 2003 г. В. И. Рыбаченко*, К. Ю. Чотий*, В. В. Коваленко*, Г. Шредер**

*Национальная академия наук Украины, Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, Донецк

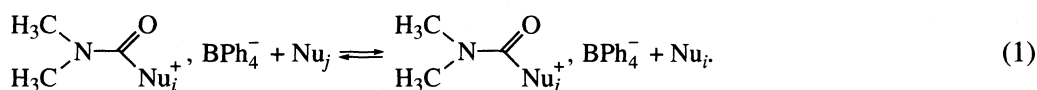
**Факультет химии университета им. Адама Мицкевича, Польша, Познань

Поступила в редакцию 12.04.2002 г.

Исследованы реакции переноса диметилкарбамоильной группы с N-ацилпиридиниевых солей на N-оксиды пиридина и с N-ацилоксипиридиниевых солей на пиридины в растворах ацетонитрила. Определены константы скорости равновесия и активационные параметры. Показано, что реакции проходят одностадийно по концертному S_N2-механизму. Получены корреляционные уравнения, связывающие скорость и равновесие реакционных серий N–O- и O–N-ацильного переноса с основностью нуклеофила и уходящей группы.

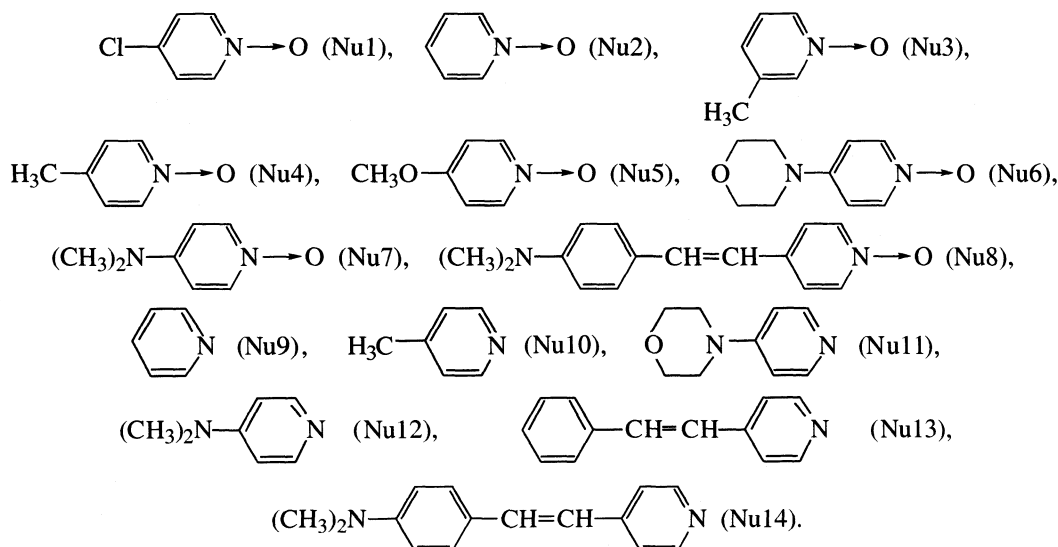
Ранее нами получены кинетические и равновесные данные для реакций переноса диметилкарбамоильной группы с N-ацилпиридиниевых

солей на пиридины [1] и с N-ацилоксипиридиниевых солей на N-оксиды пиридина [2] в растворах CH₃CN



Выяснен механизм этих реакций и показано, что константы скорости и равновесия в симметричных реакционных сериях, где нуклеофил и уходящая группа имеют одну природу (Nu_i и Nu_j или пиридины или их N-оксиды), можно удовлетворительно описать линейными соотношениями типа уравнения Бренстеда.

В настоящей работе исследованы несимметричные случаи этой реакции, когда Nu_i и Nu_j в (1) относятся к основаниям разных классов, а именно, карбамоильная группа переносится с N-ацилпиридиниевых солей на N-оксиды пиридина или, наоборот, с N-ацилоксипиридиниевых на пиридины. При табулировании и обсуждении полученных экспериментальных результатов использованы следующие обозначения: $k_{ij}/k_{ji} = K_{ij}$, Nu_i, Nu_j



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты получены и очищены как в [1, 2]. Ацетонитрил марки "Acros for HPLC" перед использованием выдерживался над молекулярными ситами 3 Å. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Spectrum BX (разрешение 4 см⁻¹, сильная аподизация Бира-Нортон). Контроль за ходом реакции (1) осуществляли с помощью спектрофотометра Specord 200 при T = 298 ± ± 0.1 К. Константы скорости быстрых реакций определены на установке остановленной струи "Applied Photophysics" с блоком термостатирования (±0.1 К). Константы скорости первого порядка для реакций № 1–4, 9–15, 24–25, 28 найдены из анализа экспоненциальных зависимостей вида A = A₁ + A₂e^{-kt}. При всех определениях коэффициенты активности не учитывали. Константы основности соединений № 13, 14 определены спектрофотометрическим методом в воде при 298 К, как в [3]. Воспроизводимость полученных констант не хуже ±3%. Соединения, содержащие стерильный фрагмент, обергали от УФ-облучения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины констант скорости и равновесия (1) в ацетонитриле при 298 К приведены в табл. 1 в виде логарифмов. За ходом реакций № 1–19, 21 следили УФ-спектроскопически при оптимальной длине волны. Значения констант скорости для № 20, 22, 29, 30 определены аналогично ранее [4]. Реакции № 23–28 изучены с помощью ИК-фурье-спектроскопии по уменьшению во времени интенсивности карбонильного поглощения N-ацилониевых солей (АОС) в реактантах или увеличению в продуктах. Для № 26, 27 константы скорости получены с помощью выражения k_{ij} = K_{ij}k_{ji}, при экспериментальном определении двух последних величин. В случае реакций № 14, 15 измерения скоростей проведены методом остановленной струи, как в [1]. Константы скорости второго порядка (k₂) вычисляли из зависимости

$$k^{набл} = k^{обр} + k_2[Ac-Nu_i^+, X^-] \text{ или} \tag{2}$$

$$k^{набл} = k^{обр} + k_2[Nu_j]$$

трех–шести наблюдаемых значений (k^{набл}) от концентрации избыточного реагента по методу наименьших квадратов.

При обработке кинетических данных по (2) значение k₂ ≫ k^{обр} ~ 0. Величины k^{обр} не рассматривали для характеристики обратной реакции. Концентрация АОС в ацетонитриле в кинетических опытах при ИК-спектроскопической регистрации достигала 1 × 10⁻² моль/л. В остальных случаях не превышала 5 × 10⁻³ моль/л. В таких условиях степень диссоциации тетрафенилборатов АОС на ионы в ацетонитриле выше 0.8 [5]. Гра-

Таблица 1. Кинетические (lgk_{ij}) и термодинамические (lgK_{ij}) характеристики реакции (1)

№	Nu _i	Nu _j	-lgk _{ij}	lgK _{ij}	pK _{ВН⁺} (Nu _i)	pK _{ВН⁺} (Nu _j)
1	13	2	2.82	0.78 ^a	5.88	0.79
2	13	3	2.47	1.20 ^a	5.88	1.03
3	13	4	1.87	2.04 ^a	5.88	1.29
4	13	5	0.48	4.02 ^a	5.88	2.05
5	2	13	3.60	-0.78 ^a	0.79	5.88
6	3	13	3.67	-1.20 ^a	1.03	5.88
7	4	13	3.91	-2.04 ^a	1.29	5.88
8	5	13	4.50	-4.02 ^a	2.05	5.88
9	14	1	4.26		6.34	0.33
10	14	2	3.51	-0.25 ^a	6.34	0.79
11	14	3	2.96	0.32 ^a	6.34	1.03
12	14	4	2.65	0.79 ^a	6.34	1.29
13	14	5	1.24		6.34	2.05
14	14	6	-0.77		6.34	3.25
15	14	7	-1.54		6.34	3.88
16	2	14	3.26	0.25 ^a	0.79	6.34
17	3	14	3.28	-0.32 ^a	1.03	6.34
18	4	14	3.44	-0.79 ^a	1.29	6.34
19	8	9	4.64	-3.89 ^a	1.43	5.25
20	9	8	0.75	3.89 ^a	5.25	1.43
21	8	10	3.67	-2.35 ^a	1.43	6.02
22	10	8	1.32	2.35 ^a	6.02	1.43
23	11	5	3.09	-0.85	8.63	2.05
				-0.83 ^a		
				-1.09 ^b		
24	11	6	1.68	1.72	8.63	3.25
				1.84 ^b		
25	5	11	2.26	0.85	2.05	8.63
				0.83 ^a		
				1.09 ^b		
26	6	11	3.40 ^b	-1.72	3.25	8.63
				-1.84 ^b		
27	7	12	2.71 ^b	-1.67	3.88	9.70
				1.50 ^b		
28	12	7	1.04	1.67	9.70	3.88
				1.50 ^b		
29	2	9	3.68	-1.44 ^a	0.79	5.25
30	9	2	2.24	1.44 ^a	5.25	0.79

Обозначения: ^a – получено из K_{ij} = k_{ij}/k_{ji}, ^b – из k_{ij} = K_{ij}k_{ji} (штрихом отмечены величины, полученные экспериментально), ^в – по (8).

Таблица 2. Активационные параметры реакций диметилкарбамоильного переноса в CH_3CN при 298 К

№ реакции в табл. 1	ΔH_{ij}^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S_{ij}^\ddagger$, Дж/(моль К)
1	63.3 ± 2.0	86 ± 6
3	56.0 ± 3.8	93 ± 12
4	45.4 ± 5.1	101 ± 16
29 [1]	31.8 ± 1.7	208 ± 5
30 [1]	50.9 ± 1.9	117 ± 6

фики (2) линейные, следовательно, АОС реагировали в растворе преимущественно как ионы.

Для реакций № 5–8, 16–18 константы скорости второго порядка определены методом начальных скоростей [6] по накоплению 1-диметилкарбамоил-4-стирилпиридиний тетрафенилбората ($\lambda = 385$ нм, $\epsilon = 19400$), 1-диметилкарбамоил-4-(4'-диметиламинопиридиний) тетрафенилбората ($\lambda = 523$ нм, $\epsilon = 23800$); для реакции № 23 аналогично, по увеличению интенсивности карбонильного колебания 1-диметилкарбамоилокси-4-метоксипиридиний тетрафенилбората ($\nu_{\text{C=O}} = 1795.5$ cm^{-1} , $\epsilon = 1200$).

Константы равновесия реакций № 1–8, 10–12, 16–23, 25, 29, 30 определены кинетически, из $K_{ij} = k_{ij}/k_{ji}$. Величины для № 23–28 получены термодинамически с помощью ИК-спектроскопических определений концентраций АОС по достижении равновесия. В качестве аналитических, использованы полосы карбонильного поглощения

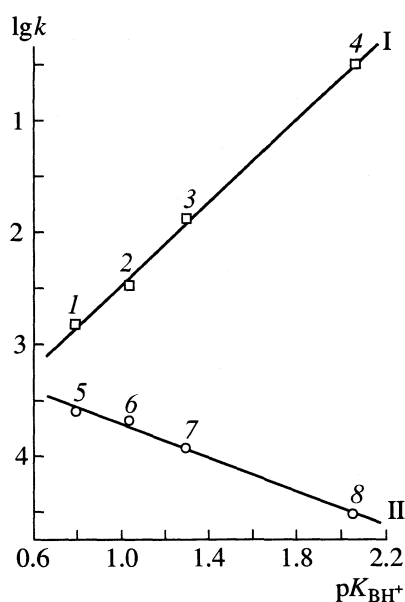


Рис. 1. Зависимости констант скорости переноса диметилкарбамоильной группы от основности нуклеофила (I) и уходящей группы (II) (нумерация реакций соответствует представленной в табл. 1).

($\text{Nu}5(\nu_{\text{C=O}} = 1795.5$ cm^{-1} , $\epsilon = 1200$), $\text{Nu}6(\nu_{\text{C=O}} = 1789.0$ cm^{-1} , $\epsilon = 1200$), $\text{Nu}7(\nu_{\text{C=O}} = 1787.0$ cm^{-1} , $\epsilon = 1200$), $\text{Nu}11(\nu_{\text{C=O}} = 1739.0$ cm^{-1} , $\epsilon = 1050$), $\text{Nu}12(\nu_{\text{C=O}} = 1738.0$ cm^{-1} , $\epsilon = 1100$)). Случай № 23, 25 показывает, что оба способа определения K_{ij} дают хорошо согласующийся результат.

Характеристики переходных состояний ΔH_{ij}^\ddagger и ΔS_{ij}^\ddagger некоторых реакций карбамоильного переноса (табл. 2) определены из зависимости $\lg(k_{ij}/T)$ от $1/T$ для трех температур в интервале от 298 до 328 К. Для реакций № 29 и 30 эти величины определены аналогично ранее [1].

Полученные константы скорости (k_{ij}) в зависимости от структуры реагентов меняются в интервале от 10^4 до 10^{-5} л/(моль с), а константы равновесия (K_{ij}) – от 10^4 до 10^{-4} (табл. 1). Для сравнения укажем, что для N–N-диметилкарбамоильного переноса в ряду пиридинов величины k_{ij} находятся в интервале от 0.4 до 10^{-6} л/(моль с) и константы равновесия от 10^7 до 10^{-5} [1]; в случае O–O-диметилкарбамоильного переноса $k_{ij} = 10^3$ – 10^{-4} л/(моль с) и $K_{ij} = 10^3$ – 10^{-3} [2]. Интервалы значений k_{ij} и K_{ij} (1) симметричного (N–N, O–O) и несимметричного (N–O, O–N) переноса в значительной мере перекрываются. При этом можно отметить, что O–O-перенос наиболее быстрая из изученных нами реакций диметилкарбамоильного переноса.

Активационные параметры (1) (табл. 2) также близки к аналогичным величинам для симметричных реакций [1, 2], и их значения характерны для некаталитических бимолекулярных реакций нуклеофильного замещения [7], идущих без образования промежуточного продукта по концертному механизму. Т.е. для настоящей реакционной серии, как и для симметричного (N–N, O–O) диметилкарбамоильного переноса, можно диагностировать ассоциативное переходное состояние с малой степенью разрыва и образования связи в нем [7, 8]. Постоянство механизма изученных реакций при варьировании структуры реагентов подтверждают хорошие линейные корреляции (рис. 1) констант скорости (1) от основности нуклеофила и уходящей группы

$$\lg k = -(4.34 \pm 0.09) + (1.88 \pm 0.06)pK_{\text{BH}^+}, \quad (3)$$

$$r = 0.999, \quad S_0 = 0.06, \quad n = 4$$

$$\lg k = -(2.96 \pm 0.08) - (0.74 \pm 0.06)pK_{\text{BH}^+}, \quad (4)$$

$$r = 0.993, \quad S_0 = 0.06, \quad n = 4.$$

Константы скорости и равновесия изученных реакций (рис. 2) плохо коррелируют между собой. Кроме того, коэффициент Бренстеда в выражении

$$\lg k = -(2.81 \pm 0.08) + (0.50 \pm 0.04)\lg K, \quad (5)$$

$$r = 0.934, \quad S_0 = 0.40, \quad n = 26$$

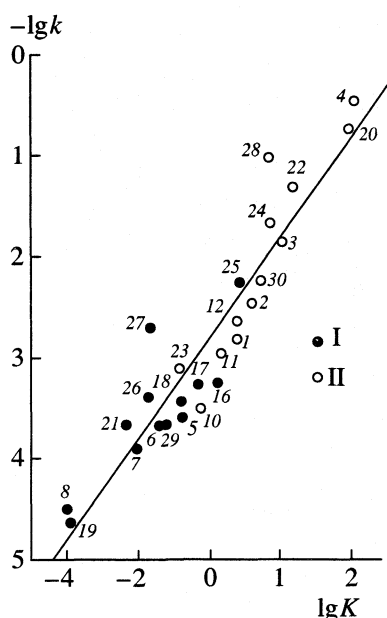


Рис. 2. Зависимость между константами скорости и равновесия диметилкарбамоильного переноса (I – O–N-перенос, II – N–O-перенос; нумерация реакций соответствует представленной в табл. 1).

$\beta = 0.5$, что для несимметричных реакций обычно не наблюдается [9, 10]. Поэтому необходимо отметить, что уравнение Бренстеда видимо мало пригодно для количественного описания изученных реакций (1).

Улучшение прогноза реакционной способности (1) можно достичь при двухпараметровой корреляции отдельно скоростей диметилкарбамоильного N–O- и O–N-переноса от основности нуклеофила и уходящей группы. Корреляционные уравнения соответственно имеют вид, N–O-перенос (уходящая группа пиридины, нуклеофил – N-оксиды пиридинов)

$$\begin{aligned} \lg k_1 = & (1.48 \pm 0.41) - (0.95 \pm 0.07) pK_{\text{BH}^+}(\text{Py}) + \\ & + (1.65 \pm 0.08) pK_{\text{BH}^+}(\text{PyO}), \end{aligned} \quad (6)$$

$$r = 0.985, \quad S_o = 0.28, \quad n = 17$$

для обратной реакции (O–N-перенос)

$$\begin{aligned} \lg k_{-1} = & -(7.53 \pm 0.30) + (0.80 \pm 0.06) pK_{\text{BH}^+}(\text{Py}) - \\ & - (0.79 \pm 0.09) pK_{\text{BH}^+}(\text{PyO}), \end{aligned} \quad (7)$$

$$r = 0.973, \quad S_o = 0.16, \quad n = 13.$$

Учитывая, что $K = k_1/k_{-1}$, с помощью (6), (7) находим уравнение зависимости констант равновесия реакции (1) от тех же параметров

$$\begin{aligned} \lg K = & (9.01 \pm 0.71) + (2.44 \pm 0.17) pK_{\text{BH}^+}(\text{PyO}) - \\ & - (1.75 \pm 0.13) pK_{\text{BH}^+}(\text{Py}). \end{aligned} \quad (8)$$

Качество корреляции (8) легко проверить. Из данных, представленных в табл. 1 (см. № 23–28) видно, что значения K_{ij} , вычисленные по (8) в пределах ошибок, совпадают с соответствующими экспериментальными величинами, полученными в условиях термодинамического равновесия. Последнее можно рассматривать как независимое свидетельство надежности полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбаченко В.И., Шредер Г., Чотий К.Ю. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 2001. Т. 37. № 4. С. 231.
2. Рыбаченко В.И., Шредер Г., Чотий К.Ю., Коваленко В.В. // Там же. 1998. Т. 34. № 2. С. 96.
3. Корженевская Н.Г., Рыбаченко В.И. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. Вып. 3. С. 437.
4. Рыбаченко В.И., Шредер Г., Леска Б. и др. // ТЭХ. 1997. Т. 33. № 3. С. 143.
5. Титов Е.В., Макарова Р.А., Рыбаченко В.И. и др. // Там же. 1988. Т. 24. № 2. С. 227.
6. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. М.: Мир, 1985. 263 с.
7. Shaik S.S., Schlegel H.B., Wolfe S. Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry. The S_N2 Mechanism. N.Y.: Wiley, 1992. 285 p.
8. Савелова В.А., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Киев: Наук. думка, 1990. 294 с.
9. Carroll F.A. Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry. California: ITP, 1998. 450 p.
10. Трушков И.В., Чувылкин Н.Д., Козьмин А.С., Зетфиров Н.С. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 5. С. 804.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТАНА И ФТОРМЕТАНА К АТОМАМ И НУЛЬВАЛЕНТНЫМ ФОСФИНЫМ КОМПЛЕКСАМ НИКЕЛЯ, ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2003 г. Е. Д. Смурный, И. П. Глоризов, Ю. А. Устынюк

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

E-mail: smurniy@nmr.chem.msu.su

Поступила в редакцию 14.01.2003 г.

Реакции окислительного присоединения метана и фторметана к атомам никеля, палладия, платины, а также к их дифосфиновым и этилендифосфиновым комплексам исследованы в рамках единого подхода методом функционала плотности с функционалом PBE в TZ2p-базисе с учетом релятивистской коррекции (SBK остоновый потенциал). Рассчитаны полные пути реакции, седловые точки идентифицированы вычислением гессианов. Показано, что исследованные реакции (кроме реакций разрыва C–H-связи с участием атомарной платины, протекающих безбарьерно) идут через стадию образования предреакционных комплексов донорно-акцепторного типа. Выявлены электрофильная и нуклеофильная фазы реакции. Установлено, что барьеры реакции понижаются, а теплоты реакции растут в ряду металлов Pd, Ni, Pt и в ряду комплексов $M(PH_3)_2$, $M(PH_2CH_2CH_2PH_2)$, M; фторметан более активен, чем метан. Сделан вывод, что окислительное присоединение фторметана по связи C–H является кинетически контролируемым процессом, а присоединение по связи C–F более благоприятно в термодинамически контролируемых условиях.

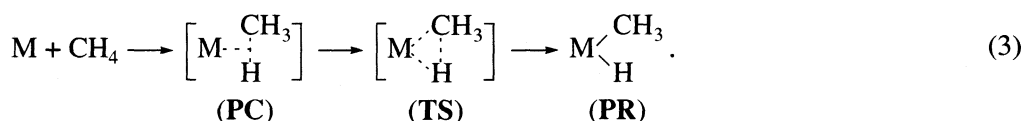
Создание эффективных каталитических систем для превращения алканов в их функциональные производные в мягких, близких к биологическим условиям, составляет одну из важных и интересных задач современной химической науки [1–3]. В последние годы достигнуты значительные успехи в разработке химических систем, способных активировать связи C–H алканов, на основе комплексов и органических производных поздних переходных металлов в низких степенях окисления, которые способны взаимодействовать с алканами по типу окислительного присоединения с образованием металлалкилгидридов. В эти реакции вступают атомы и кластеры переходных металлов с электронной конфигурацией d^{10} в газовой фазе [4–6] и инертных матрицах [7–11], а также их комплексы в растворах:



Формальная степень окисления металла в таких процессах увеличивается на две единицы. Через стадию окислительного присоединения протекают превращения углеводородов в условиях гетерогенного катализа на платиновых металлах (реформинг), широко используемого в современной нефтехимии [12, 13].

Реакции окислительного присоединения часто протекают через образование предреакционных комплексов, в которых, как полагают, алкан выступает по отношению к металлу как слабое основание Льюиса [14]. В последнее время получены однозначные доказательства существования этих комплексов с помощью спектральных и кинетических методов [15–17], а также рентгеноструктурного анализа [18].

Простейшей модельной реакцией окислительного присоединения алканов к атомам и комплексам переходных металлов является взаимодействие метана с атомами элементов 10 группы (Ni, Pd, Pt):

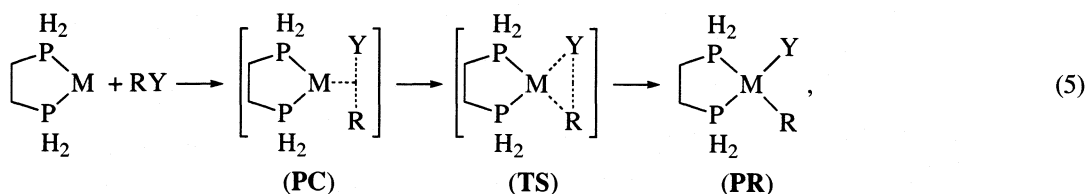
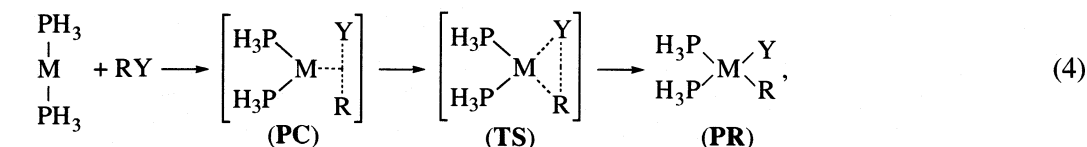


Здесь и далее **PC** – предреакционный комплекс, **TS** – переходное состояние, **PR** – продукт реакции.

Основной объем теоретических исследований этого процесса неэмпирическими методами выполнен группами Лоу и Годдарда (США) [19] и Зигбана (Швеция) [20–23]. В нашей работе [24] установлено, что туннельные эффекты могут играть важную роль в таких процессах, и при низких

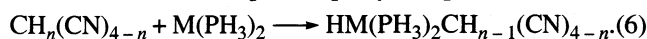
температурах именно они дают основной вклад в наблюдаемую константу скорости.

В работах [25, 26] исследовались реакции окислительного присоединения метана к комплексам нульвалентных палладия и платины с электронодонорными лигандами – Pd(PH₃)₂, Pt(PH₃)₂, Pd(PH₂CH₂CH₂PH₂), Pt(PH₂CH₂CH₂PH₂):



где R = CH₃, Y = H.

Влияние заместителей в алкане на направление и энергетические характеристики реакций окислительного присоединения (3)–(5) детально не изучалось. Лишь Сакаки [27] теоретически исследовал с помощью методов высокого уровня присоединение цианопроизводных метана CH_n(CN)_{4-n} (n = 1, 2, 3) к комплексам Pd(PH₃)₂ и Pt(PH₃)₂ по связи C–H и установил, что введение акцепторных CN-групп приводит к понижению барьера и относительной энергии продукта реакции



Несмотря на кажущуюся простоту модельных реакций (3)–(6) многие существенные детали их механизма до сих пор остаются не вполне ясными. В частности, плохо изучена начальная фаза реакции. Не было до конца выяснено, в каких случаях они протекают через образование **PC** и какова природа связи в этих комплексах. Не выполнен анализ эффектов замещения в метане на направление и энергетические характеристики процессов. Не было проведено сопоставление данных по активационным барьерам и тепловым эффектам процессов в рамках единого подхода. С целью восполнить указанные пробелы мы теоретически изучили реакции окислительного присоединения метана и фторметана к атомам никеля, палладия и платины, а также к их фосфиновым и этилендифосфиновым комплексам, уделяя при этом особое внимание начальной фазе реакции.

МЕТОД РАСЧЕТА

Быстрый прогресс в создании новых эффективных квантово-химических методов высокого

уровня во многом связан с развитием метода функционала плотности (МФП). Он дает надежные и хорошо воспроизводимые результаты при анализе реальных химических систем, не уступающие по качеству получаемым в рамках методов ЛКАО МО ССП с учетом электронной корреляции, при значительно более скромных затратах вычислительных ресурсов [28].

Для проведения расчетов нами был выбран МФП с неэмпирически построенным нелокальным функционалом PBE [29] и TZ2p-базисом, реализованный в программном комплексе “ПРИРОДА”, созданном Д.Н. Лайковым [30], который ранее успешно использовался нами для решения ряда сходных задач [31]. Поскольку релятивистские поправки при расчетах структуры и реакционной способности соединений элементов четвертого и более высоких периодов играют существенную роль, расчеты проведены с учетом релятивистских поправок с SBK основным эффективным потенциалом [32]. Энергии отсчитывались от разделенных реагентов и приведены с учетом энергии нулевых колебаний.

Для внешних электронов выбирались следующие наборы базисных функций: H [311/1], C [311/311/11], F [311/311/11], M [51111/51111/5111] (M = Ni, Pd, Pt). Все вычисления выполнялись на компьютерном кластере МВС 1000М в Межведомственном суперкомпьютерном Центре (г. Москва). Поправки на энергии нулевых колебаний рассчитывались в гармоническом приближении. Тип стационарных точек поверхности потенциальной энергии (ППЭ) определялся анализом гессианов при аналитическом вычислении вторых производ-

Таблица 1. Геометрические (Å, град) и энергетические (ккал/моль) характеристики предреакционных комплексов (PC), переходных состояний (TS) и продуктов (PR) в реакциях метана с атомами Ni, Pd, Pt (реакция (3))

Параметр	PC		TS		PR		
	Ni	Pd	Ni	Pd	Ni	Pd	Pt
$-ΔE$	8.9	11.3	8.4	3.8	17.2	8.0	47.5
$r(M-C)$	1.93	2.31	1.87	2.07	1.83	2.00	1.99
$r(M-H)$	1.66	1.96	1.46	1.55	1.43	1.53	1.53
$r(H-C)$	1.17	1.14	1.44	1.64	2.40	2.40	2.60
$r(H1-M)$	1.66	1.96	2.04	2.37	2.31	2.49	2.58
$r(H1-C)$	1.17	1.14	1.13	1.11	1.12	1.10	1.10
HMC	37.2	29.3	50.2	51.7	93.8	84.6	94.3

ных. Координаты реакции строились методом внутренней реакционной координаты [33].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окислительное присоединение метана к атомам никеля, палладия и платины

На первой стадии взаимодействия атомарных никеля и палладия с метаном (реакция (3)) происходит образование предреакционных комплексов

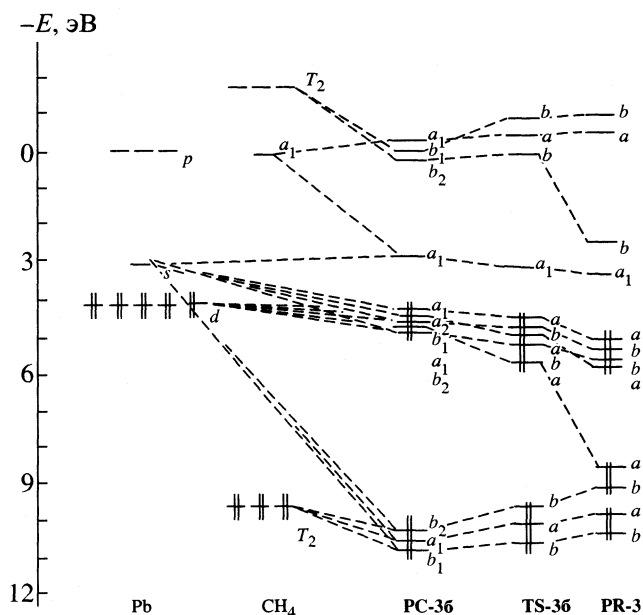


Рис. 1. Диаграммы МО стационарных точек и реагентов в реакции (3) для $M = Pd$.

PC-3(a, б), которые, согласно данным расчета, имеют η^3 -геометрию (в координации с металлом принимают участие две связи C–H), характеризуются относительно большими (~ 2 Å) расстояниями M–C и сравнительно небольшими углами HMC (30–40°). Взаимодействие метана с атомарной платиной протекает безбарьерно. При координации в PC-3(a, б) несколько изменяются геометрические параметры метана. Заметно возрастают длины связи C–H, принимающие участие в координации (на 0.08 Å в PC-3a). Более полные данные о строении PC приведены в табл. 1.

Типичная диаграмма МО для PC-3б Pd(CH₄) приведена на рис. 1. Основной вклад в высшие занятые МО вносят занятые *d*-орбитали металла. Небольшие вклады дают также вакантная 4*s*-орбиталь палладия и HСМО метана, что соответствует переносу электронной плотности с металла на лиганд (обратное донорное взаимодействие). Более глубоко лежащие занятые МО комплексов, представляющие в основном ВЗМО метана, несколько понижают свою энергию (на 0.9 и 1.2 эВ для PC-3a и PC-3б соответственно) за счет взаимодействия с вакантной 4*s*-АО палладия, что соответствует частичному переносу электронной плотности на металл (донорное взаимодействие). Итоговое распределение зарядовой плотности (небольшие отрицательные заряды на атомах металлов, уменьшение отрицательных зарядов на углероде, возрастание положительных зарядов на атомах водорода, более отчетливо выраженное для водорода, не принимающих участия в координации, табл. 2) показывает, что на стадии образования PC-3 несколько преобладает второй эффект, и метан действительно выступает по отношению к никелю и палладию в PC-3 как слабое основание Льюиса.

Анализ распределения электронной плотности в PC-3a Ni(CH₄) по Бейдеру [34] показал отсутствие связей точек (3; -1), соответствующих связям Ni–H, и наличие связевой точки Ni–C, лапласиан в которой положителен, что свидетельствует о донорно-акцепторном характере связи никель–метан.

При движении по координате реакции от предреакционного комплекса к переходному состоянию и далее к продукту соотношение вкладов прямого и обратного донорного взаимодействий изменяется в пользу обратного, которое начинает доминировать. В результате электронная плотность на металле постепенно уменьшается и возрастает на углероде и атомах водорода (рис. 2).

Отметим, что при сравнительном теоретическом изучении реакционных путей окислительно-го присоединения метана к имидным комплексам ранних переходных металлов и $[2\sigma + 2\pi]$ -метатезиса связей еще Кундари показал, что на начальном участке реакционного пути в обоих случаях преобладает донирование электронов от субстрата

на металлический центр. Этот участок можно назвать “электрофильной фазой” реакции. На конечном этапе, напротив, доминирует обратное донорное взаимодействие (“нуклеофильная фаза”), если металл имеет валентные *d*-электроны [35]. Эта закономерность отчетливо подтверждается и для изучаемых нами реакций, однако, “нуклеофильная фаза” здесь занимает значительно большую часть реакционного пути, чем в случае *d*²-комплексов переходных металлов, которые изучал Кундари.

Структуры переходных состояний **TS-3a,б** (см. табл. 1) характеризуются дальнейшим растяжением связи С–Н, участвовавшей в координации в **РС-3**, сокращением расстояний С–М и М–Н и увеличением угла НМС. Активационный барьер наиболее значителен для палладия и падает в ряду металлов Pd > Ni ≧ Pt. Как уже отмечалось выше, реакция с платиной протекает без барьера. В том же ряду растёт тепловой эффект реакции (см. табл. 1). Диаграмма МО для **TS-3б** показана на рис. 1. В образование МО основные вклады вносят те же АО, что и в предреакционных комплексах. Из наиболее характерных особенностей следует отметить увеличение энергии более глуболежащих МО (ВЗМО – *i*, *i* = 5, 6, 7) как следствие возрастания антисвязывающего взаимодействия этих орбиталей с *d_{yz}*- и *d_{xz}*-орбиталями металла при одновременном понижении энергии ВЗМО – 4 из-за увеличения связывающего перекрывания с *s*-орбиталью атома Н. Для НСМО и нескольких более высоко лежащих орбиталей сильных изменений не наблюдается, но несколько увеличивается вклад *d*-АО металлов в их формирование.

Выявленная выше закономерность в изменении активационных барьеров и тепловых эффектов согласуется с изменением относительной устойчивости синглетных и триплетных состояний атомарных металлов в том же ряду. Действительно, с формальной точки зрения, для осуществле-

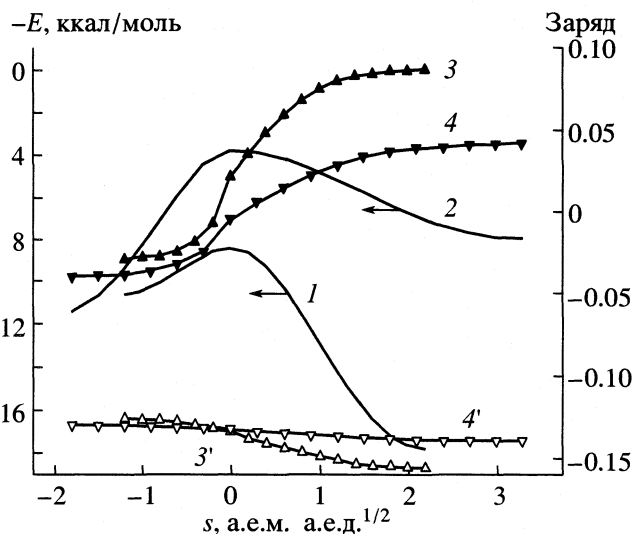
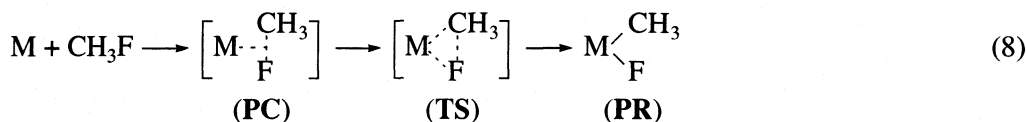
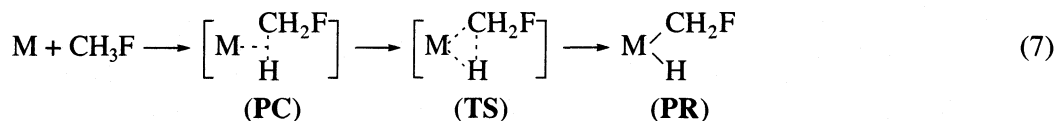


Рис. 2. Изменение энергии (1, 2) и зарядов на М (3, 4) и С (3', 4') вдоль реакционного пути в реакции (3) для М = Ni (1, 3, 3') и Pd (2, 4, 4').

ния реакции металл должен находится в триплетном состоянии *d⁹s¹*. Оно является основным для Ni и Pt, в то время как в случае Pd необходимо возбуждение из основного синглетного состояния в триплетное (*d¹⁰* → *d⁹s¹*), что связано со значительной затратой энергии.

Образующиеся в результате окислительного присоединения метилметаллогидриды – нелинейные молекулы. Сравнение геометрических параметров предреакционных комплексов, переходных состояний и продуктов (табл. 1) позволяет классифицировать переходные состояния как ранние. Диаграмма МО для **PR-3б** показана на рис. 1. Участие *s*-орбитали атома Н1 в формировании ВЗМО – 4 увеличивается, следствием чего является дальнейшее снижение энергии этой орбитали.

Реакции фторметана с атомами никеля, палладия, платины



На первой стадии окислительного присоединения фторметана к атомарным металлам возможно образование **РС-7** за счет координации субстрата по связям С–Н, и **РС-8** по неподеленным парам атома фтора или по связи С–F. Комплексы обоих типов удалось обнаружить только на ППЭ

для взаимодействия Ni с фторметаном. Палладий образует с фторметаном только η_{C-H}^3 -комплекс **РС-7б**, сходный по структуре с **РС-3б** и лежащий на реакционном пути как присоединения по С–F-, так и по С–Н-связи. Для Pt был обнаружен только

Таблица 2. Заряды на атомах по Хиршфилду в некоторых предреакционных комплексах (PC) и молекулах CH₄ и CH₃F

Атом	CH ₄	PC-3a	PC-3б	CH ₃ F	PC-7a	PC-8a
M	–	–0.03	–0.05	–	–0.02	0.20
C	–0.16	–0.12	–0.12	–0.01	0.00	–0.13
H	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.01
H2	0.04	0.02	0.03	0.05	0.02	0.00
F	–	–	–	–0.13	–0.11	–0.23

Таблица 3. Геометрические (Å, град) и энергетические (ккал/моль) характеристики предреакционных комплексов PC в реакциях CH₃F с атомами Ni, Pd, Pt в реакциях (7) и (8)

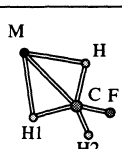
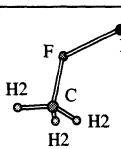
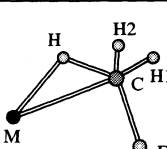
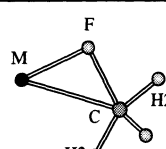
Параметр	PC-7 (Y = H)			PC-8 (Y = F)	
					
	Ni	Pd	Pt	Ni	Pt
ΔE	–10.1	–11.1	–	5.5	–3.1
$r(M-C)$	1.88	2.29	–	2.84	3.10
$r(M-Y)$	1.65	1.96	–	1.90	2.19
$r(Y-C)$	1.19	1.14	–	1.45	1.44
$r(M-H1)$	1.65	1.96	–	–	–
$r(C-H1)$	1.19	1.14	–	–	–
YMC	38.5	29.7	–	27.5	24.6

Таблица 4. Геометрические (Å, град) и энергетические (ккал/моль) характеристики TS в реакциях фторметана с атомами Ni, Pd, Pt

Параметр	TS-7 (Y = H)			TS-8 (Y = F)		
						
	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt
ΔE	–10.5	–6.2	–	9.5	11.2	14.0
$r(M-C)$	1.86	2.08	–	2.38	2.06	2.78
$r(M-Y)$	1.48	1.57	–	1.83	2.70	2.04
$r(Y-C)$	1.38	1.58	–	1.66	1.79	1.76
$r(M-H1)$	1.67	2.64	–	–	–	–
$r(C-H1)$	1.19	1.10	–	–	–	–
YMC	47.0	48.9	–	44.2	48.5	44.4

η_{C-F}^1 -комплекс PC-8в. Основные характеристики предреакционных комплексов PC-7 и PC-8 приведены в табл. 3.

Геометрические характеристики рассматриваемых η_{C-H}^3 PC-7а, б меняются слабо по сравнению с уже рассмотренными PC-3а, б. (см. табл. 3). Комплекс PC-7а Ni(CH₃F) η_{C-H}^3 -типа более стабилен, чем комплекс с метаном Ni(CH₄) PC-3а. Никель образует с фторметаном η_{C-F}^1 -комплекс PC-8а, который по энергии лежит выше разделенных реагентов. Это означает, что на участке реакционного пути от разделенных реагентов до предреакционного комплекса, который нами детально не исследовался, по-видимому, имеется локальный максимум, соответствующий точке пересечения ППЭ синглетного и триплетного состояний.

На рис. 3 приведена диаграмма МО для η_{C-F}^3 PC-7б. Сравнение с диаграммой МО PC-3б показывает, что вследствие более низкой симметрии молекулы фторметана и расщепления электронных уровней появляются лежащие близко по энергии НСМО и НСМО + 1 при 0.0–0.5 эВ, а также дважды вырожденные занятые орбитали при –7.8 эВ и трижды вырожденные при –11.3 эВ. Все они принимают участие в образовании МО PC-7б.

Геометрические параметры переходных состояний TS-7а, б (табл. 4) близки к параметрам соответствующих TS-3а, б. В них расстояния M–C сокращаются по сравнению с PC-7 и составляют ~1.8–1.9 Å, а углы H1MC увеличиваются до 45–50 град при M = Ni, Pd. Активационные барьеры для окислительного присоединения фторметана по связи C–H на 2–3 ккал/моль ниже, чем в реакции (3). Высоты барьеров падают в ряду Pd > Ni > Pt. Для платины реакция протекает безбарьерно. Барьеры окислительного присоединения с разрывом связи C–F существенно больше, чем при разрыве связи C–H. Энергетические и геометрические характеристики переходных состояний приведены в табл. 4.

В реакциях фторметана с атомами металлов возможно образование двух продуктов PR-7 и PR-8. Все продукты – нелинейные молекулы. Переход от седловой точки к продукту характеризуется дальнейшим увеличением углов HMC и FMC до 90–100 град, укорочением связи M–C до 1.8 в PR-(7,8)а и 1.9–2.0 Å в PR-(7,8)б, в (табл. 5). Относительные энергии продуктов уменьшаются в ряду PR-(7,8)б > PR-(7,8)а > PR-(7,8)в и PR-3 > PR-7 > PR-8. Из сравнения величин энергий активации и энтальпий реакций следует, что разрыв связи C–F (реакция (8)) выгоден термодинамически, а C–H – кинетически (реакция (7)). Эти данные с очевидностью показывают, что введение в молекулу субстрата электроноакцепторного заместителя (фтора) ведет к существенному возра-

станию его активности в реакциях окислительно-го присоединения по связи С–Н. Как уже отмечалось выше, к аналогичному заключению пришли Сакаки и сотр. [27] при исследовании реакции (6).

Реакции метана и фторметана с дифосфиновыми и этилендифосфиновыми комплексами никеля, палладия и платины

Для выявления влияния лигандного окружения металла на ход реакции нами было исследовано окислительное присоединение фторметана к модельным линейным $M(PH_3)_2$ и нелинейным $M(PH_2CH_2CH_2PH_2)$ комплексам (реакции (4) и (5), $R = CH_3, CH_2F$; $Y = H, F$; $M = Ni, Pd, Pt$). Мы также повторно изучили окислительное присоединение метана к этим комплексам, ранее исследованное другим методом [25, 26].

Образование предреакционных комплексов.

Активность комплексов металлов в реакциях окислительного присоединения обоих субстратов существенно ниже активности атомарных металлов, что особенно отчетливо проявляется в реакциях комплексов платины. В отличие от реакций с атомарной платиной (реакции (3) и (7), $M = Pt$), протекающих безбарьерно, реакции ее комплексов связаны с преодолением активационных барьеров. В них удается зафиксировать также образование предреакционных комплексов.

Предреакционные комплексы в рассматриваемых реакциях характеризуются гораздо меньшей, чем в реакциях (3), (7), (8), энергией стабилизации. Для реакции (4) характерно образование очень слабых комплексов ван-дер-ваальсового типа, в которых расстояние $M-H$ составляет $\sim 6 \text{ \AA}$ (табл. 6). Для реакций (5) тип геометрии предреакционного комплекса сильно зависит от природы металла. Для $M = Ni$ характерна η^3 -геометрия, для $M = Pd - \eta^2$, для $M = Pt - \eta^1$. Соответственно наибольшие энергии стабилизации и изменения геометрических параметров наблюдаются при $M = Ni$, наименьшие – при $M = Pt$ (табл. 7).

Переходные состояния. Для реакций (4) и (5), где $R = CH_3, CH_2F$, $Y = H$, переходные состояния имеют сходную плоскую геометрию. Расстояния $M-C$ составляют $1.8-1.9 \text{ \AA}$ в случае $Y = H$ и $1.95-2.0 \text{ \AA}$ для $Y = F$. Характерные значения углов YMC близки к полученным для реакций (3), (7), (8) и составляют $45-50$ град (табл. 8, 9).

Несколько иную геометрию имеют **TS-10** и **TS-12**. Координационная сфера металла имеет сильно искаженную тетраэдрическую геометрию (кроме **TS-12в**). Расстояния $C-M$ составляет $\sim 2.2 \text{ \AA}$ в **TS-(10, 12)(б, в)** и 2.0 \AA в **TS-(10, 12)а**.

Энергии активации в реакциях с фосфиновыми комплексами больше, чем в реакциях с атомами металлов. Они падают в ряду $Pd \gg Ni > Pt$, что совпадает с ранее найденной закономерностью

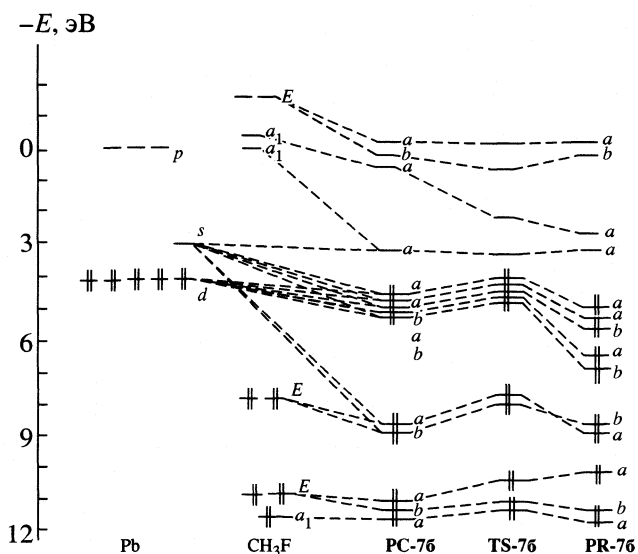


Рис. 3. Диаграммы МО стационарных точек и реагентов в реакции (7) для $M = Pd$.

для реакций (3), (7), (8). При переходе от реакций метана (4) и (5) к реакциям фторметана наблюдается понижение барьеров на 2–3 ккал/моль, что свидетельствует об увеличении активности субстрата при введении в него электроноакцепторного заместителя. Линейные комплексы во всех изученных реакциях $M(PH_3)_2$ значительно менее активны, чем нелинейные комплексы $M(PH_2CH_2CH_2PH_2)$.

Таблица 5. Геометрические (Å, град) и энергетические (ккал/моль) характеристики продуктов **PR** в реакциях фторметана с атомами Ni, Pd, Pt

Параметр	PR-7 (Y = H)			PR-8 (Y = F)		
	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt
$-\Delta E$	24.4	15.7	55.6	46.5	17.2	47.2
$r(M-C)$	1.81	1.98	1.97	1.83	1.98	1.90
$r(M-Y)$	1.44	1.55	1.53	1.71	1.94	1.90
$r(Y-C)$	2.41	2.50	2.60	2.93	2.91	3.53
$r(M-H1)$	2.46	2.57	2.59	–	–	–
$r(C-H1)$	1.10	1.10	1.10	–	–	–
YMC	95.3	89.4	94.9	111.3	95.7	136.5

Таблица 6. Геометрические (Å, град) и энергетические (ккал/моль) характеристики предреакционных комплексов в реакциях метана и фторметана с комплексами $M(PH_3)_2$ (реакции (4))

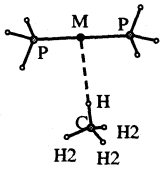
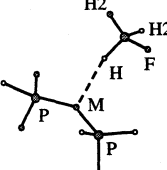
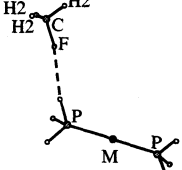
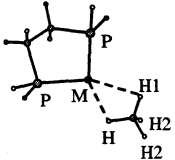
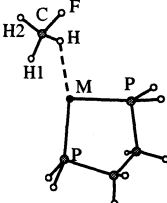
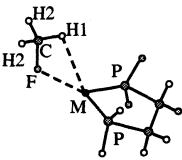
Параметр	PC-4 (Y = H, R = CH ₃)			PC-9 (Y = H, R = CH ₂ F)			PC-10 (Y = F, R = CH ₂ F)		
									
	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt
$-\Delta E$	4.6	-1.2	0.14	6.5	1.7	2.95	2.3	0.2	1.43
$r(M-C)$	2.26	4.04	4.05	2.17	3.76	3.80	3.21	6.60	3.79
$r(M-Y)$	1.88	2.95	2.95	1.83	2.73	2.76	3.67	5.28	4.10
$R(Y-C)$	1.12	1.10	1.10	1.13	1.11	1.10	1.40	1.40	1.41
YMC	29.7	1.3	1.3	31.5	6.6	6.7	22.1	3.2	20.0
PMP	122.3	179.5	178.8	121.3	175.3	177.3	151.8	179.1	177.9

Таблица 7. Геометрические (Å, град) и энергетические (ккал/моль) характеристики предреакционных комплексов в реакциях метана и фторметана с комплексами $M(PH_2CH_2CH_2PH_2)$ (реакции (5))

Параметр	PC-5 (Y = H, R = CH ₃)			PC-11 (Y = H, R = CH ₂ F)			PC-12 (Y = F, R = CH ₂ F)		
									
	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt
$-\Delta E$	10.0	3.3	3.12	12.1	3.1	4.14	5.8	3.3	2.67
$r(M-C)$	2.19	2.74	2.87	2.11	2.99	3.06	3.08	3.52	3.61
$r(M-Y)$	1.83	2.41	2.08	1.79	2.09	2.07	2.25	2.61	2.69
$r(Y-C)$	1.13	1.13	1.13	1.14	1.12	1.13	1.42	1.41	1.41
$r(M-H1)$	1.83	2.22	2.82	1.79	3.06	3.43	2.81	3.26	3.36
$r(C-H1)$	1.13	1.11	1.09	1.14	1.10	1.08	1.10	1.10	1.10
YMC	30.9	22.9	18.9	32.7	15.3	12.6	25.2	20.5	19.7

Продукты реакций окислительного присоединения к фосфиновым комплексам обоих типов – плоские квадратные алкилгидриды металлов, имеющие *цис*-конфигурацию. Расстояния $M-C$ в **PR-(4, 5, 9–12)** несколько больше, чем в **PR-(3, 7, 8)** и составляют ~ 1.95 Å в **PR-(4, 5, 9–12)**а и ~ 2.1 Å в **PR-(4, 5, 9–12)**(б, в). Квадратная геометрия несколько искажена за счет уменьшения углов YMC до 80–85 град (табл. 10, 11).

Реакции (4) и (5), где $R = CH_2F$, $Y = H, F$, менее экзотермичны, чем (3). Теплоты реакций растут в том же ряду $Pd \ll Ni < Pt$; **PR-(9, 11)** лежат по энер-

гии ниже, чем **PR-(4, 5)**, что подтверждает вывод о большей активности фторметана по сравнению с метаном в реакциях окислительного присоединения. Разрыв связи C–H во фторметане и в этих реакциях предпочтительнее в условиях кинетического контроля, а разрыв связи C–F выгоднее термодинамически. Заметим, что при детальном исследовании окислительного присоединения модельных гидридов кремния H_3SiX ($X = H, F, SiH_3, CH_3$) к комплексу $Pt(PH_3)_2$ в рамках неэмпирического метода MO/MP4 Сакаки и Иеми [36] пришли к аналогичным результатам. Разрыв связи Si–H в

Таблица 8. Геометрические (Å, град) и энергетические (ккал/моль) характеристики переходных состояний TS в реакциях метана и фторметана с комплексами M(PH₃)₂ (реакции (4))

Параметр	TS-4 (Y = H, R = CH ₃)			TS-9 (Y = H, R = CH ₂ F)			TS-10 (Y = F, R = CH ₂ F)		
	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt
ΔE	6.8	33.7	18.9	3.2	21.3	18.1	14.5	36.6	40.2
$r(M-C)$	1.98	2.16	2.25	1.98	2.17	2.27	2.05	2.23	2.31
$r(M-Y)$	1.46	1.59	1.65	1.48	1.61	1.66	2.00	2.25	2.24
$R(Y-C)$	1.73	1.75	1.47	1.53	1.63	1.43	1.77	1.91	1.85
YMC	58.0	53.2	40.9	49.8	48.2	38.9	51.6	50.4	46.1
PMP	107.9	101.4	108.3	109.8	107.5	111.8	124.3	137.9	152.7

Таблица 9. Геометрические (Å, град) и энергетические (ккал/моль) характеристики переходных состояний TS в реакциях метана и фторметана с комплексами M(PH₂CH₂CH₂PH₂) (реакции (5))

Параметр	TS-5 (Y = H, R = CH ₃)			TS-11 (Y = H, R = CH ₂ F)			TS-12 (Y = F, R = CH ₂ F)		
	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt
ΔE	-0.8	11.6	0.4	-3.7	10.2	0.9	9.8	26.6	24.0
$r(M-C)$	1.99	2.16	2.25	1.98	2.18	2.28	2.01	2.42	2.59
$r(M-Y)$	1.46	1.59	1.66	1.49	2.88	1.68	2.00	2.18	2.19
$r(Y-C)$	1.71	1.73	1.44	1.50	1.61	1.38	1.78	1.85	1.81
$r(M-H1)$	2.77	2.71	3.00	1.89	2.54	2.57	1.80	2.42	1.93
$r(C-H1)$	1.10	1.10	1.09	1.15	1.10	1.10	1.15	1.10	1.14
YMC	56.9	52.2	39.4	48.3	47.3	36.9	52.6	46.8	43.6

H₃SiX кинетически предпочтительнее, чем связи Si-F, но менее выгоден термодинамически.

После нахождения переходных состояний нами было проведено построение реакционных путей, что позволило, во-первых, адекватно классифицировать переходные состояния как ранние или поздние, и, во-вторых, надежно сопоставить переходное состояние и соответствующие ему минимумы предреакционного комплекса и продуктов. Анализ реакционных путей (рис. 4) показывает,

что для реакций (4) и (5) при переходе от реакций R = CH₃, Y = H к R = CH₂F, а затем к Y = F переходные состояния становятся более ранними, как и следовало ожидать.

Ранее полученные данные для реакций (4), (5) [25, 26] хорошо согласуются с нашими. Так, в этих работах для TS-4в и TS-5в были получены относительные энергии в 29.6 и 26.8 ккал/моль соответственно, что хорошо согласуется с нашими данными. Авторами [25, 26], равно как и нами, от-

Таблица 10. Геометрические (Å, град) и энергетические (ккал/моль) характеристики продуктов **PR** в реакциях метана и фторметана с комплексами $M(PH_3)_2$ (реакции (4))

Параметр	PR-4 (Y = H, R = CH ₃)			PR-9 (Y = H, R = CH ₂ F)			PR-10 (Y = F, R = CH ₂ F)		
	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt
ΔE	6.5	23.0	18.9	-2.2	13.7	18.1	-25.9	-3.0	40.2
$r(M-C)$	1.96	2.10	2.11	1.92	2.07	2.07	1.95	2.07	2.08
$r(M-Y)$	1.47	1.59	1.61	1.49	1.60	1.62	1.85	2.03	2.03
$R(Y-C)$	2.16	2.39	2.49	2.17	2.40	2.48	2.65	2.88	2.85
$\angle YMC$	76.7	79.3	83.8	78.1	80.4	83.2	101.6	111.7	111.6
$\angle PMP$	105.7	103.3	100.8	104.9	103.0	100.0	107.3	107.7	103.4

Таблица 11. Геометрические (Å, град) и энергетические (ккал/моль) характеристики продуктов **PR** в реакциях метана и фторметана с $M(PH_2CH_2CH_2PH_2)$ (реакции (5))

Параметр	PR-5 (Y = H, R = CH ₃)			PR-11 (Y = H, R = CH ₂ F)			PR-12 (Y = F, R = CH ₂ F)		
	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt	Ni	Pd	Pt
ΔE	-1.8	7.7	0.4	-6.6	4.9	0.9	-34.4	-16.7	24.1
$r(M-C)$	1.96	2.11	2.11	1.93	2.08	2.09	1.96	2.08	2.09
$r(M-Y)$	1.48	1.60	1.61	1.47	1.59	1.61	1.82	2.01	2.01
$r(Y-C)$	2.23	2.42	2.54	2.25	2.49	2.51	2.65	2.82	2.81
$r(M-H1)$	2.51	2.65	2.67	2.48	2.63	2.66	2.44	2.52	2.58
$r(C-H1)$	1.09	1.10	1.10	1.10	1.09	1.10	1.10	1.09	1.09
$\angle YMC$	79.5	80.4	83.8	81.6	83.8	89.1	101.2	111.7	111.9

мечено заметное снижение энергии стабилизации предреакционного комплекса при переходе от реакции (3) к реакциям (4), (5) – например, в [25] были получены энергии, равные -0.7 и -0.8 ккал/моль для **PC-4б** и **PC-4в** соответственно. Данные о геометриях стационарных точек также качественно схожи. Например, длина связи $M-C$ меняется от 3.96 (**PC-4в**) до 2.31 (**TS-4в**), а затем до 2.11 Å в **PR-4в** [26].

Таким образом, теоретическое изучение реакций окислительного присоединения метана и фторметана к атомам никеля, палладия, платины, а также их дифосфиновым и этилендифосфиновым комплексам в рамках единого подхода и метода позволило выявить ряд общих закономерностей в их протекании. Нам удалось локализовать на ППЭ стационарные точки, соответствующие предреакционным комплексам, определить характер связи

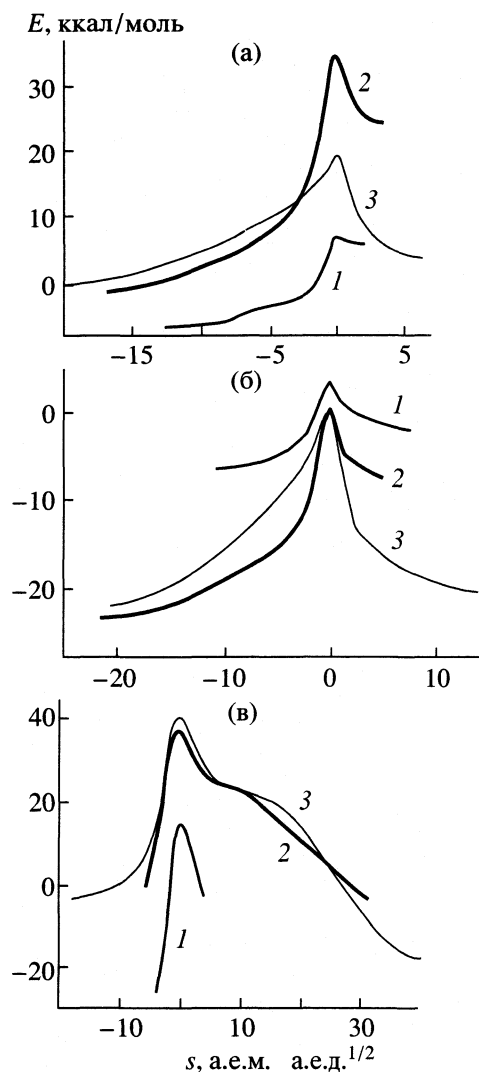


Рис. 4. Реакционные пути для реакций (4) где $R = \text{CH}_3$, $Y = \text{H}$ (а), F (б, в); б – разрыв связи C-H , в – C-F ; $M = \text{Ni}$ (1), Pd (2) и Pt (3).

в этих комплексах и показать построением реакционных координат их принадлежность реакционным путям соответствующих реакций. Мы отчетливо выявили электрофильную и нуклеофильную фазы реакции.

Сравнение энергетических характеристик стационарных точек ППЭ свидетельствует об увеличении активности металлов в ряду $\text{Pd} < \text{Ni} < \text{Pt}$ и комплексов в ряду $M(\text{PH}_3)_2 < M(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2) < M$. При движении вправо по этим рядам переходные состояния становятся более ранними. Введение фтора как электроноакцепторного заместителя приводит к увеличению активности субстрата, т.е. к понижению активационных барьеров и росту тепловых эффектов реакций. Окислительное присоединение фторметана с разрывом C-H -связи предпочтительно в условиях кинетического контроля, а с разрывом связи C-F –

в условиях термодинамического контроля. В целом полученные результаты хорошо коррелируют с данными предыдущих теоретических исследований высокого уровня, значительно восполняя существовавшие пробелы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32807). Авторы выражают благодарность П.И. Демьянову за помощь в проведении бейдеровского анализа структуры РС-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Costas M., Chen K., Oue L. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 200–202. P. 517.
2. Shilov A.E., Shul'pin G.B. // *Chem. Rev.* 1997. V. 97. P. 2879.
3. Crabtree R.H. // *Ibid.* 1995. V. 95. P. 987.
4. Irikura K.K., Beauchamp J.L. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 8344.
5. Ozin G.A., McIntosh D.F., Mitchell S.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. V. 103. P. 1574.
6. Fayet P., Kaldor D.M., Cox J. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. P. 254.
7. Billups W.E., Konarski M.M., Hange R.H., Margrave J.L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 7393.
8. Klabunde K.J. // *Chemistry of Free Atoms and Particles*. N.Y.: Academic Press, 1980. P. 238.
9. Remick R.J., Asunta T.A., Skell P.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 1320.
10. Bartlett P.H., Pasternak M., Pearson R.G. // *Ibid.* 1979. V. 101. P. 222.
11. Green M.L.H., O'Hare D., Parkin G. // *Ibid.* 1985. P. 356.
12. Gates B.C., Katzer J.R., Schuit G.C.A. // *Chemistry of Catalytic Processes*. N. Y.: McGraw-Hill, 1979. P. 435.
13. Zaera F. // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 2651.
14. Hall C., Penetz R.N. // *Ibid.* 1996. V. 96. P. 3125.
15. Mawby R.J., Perutz R.N., Whittlesey M.K. // *Organometallics*. 1995. V. 14. P. 3268.
16. Gross C.L., Girolami G.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 6605.
17. Geftakis S., Ball G.E. // *Ibid.* 1998. V. 120. P. 9953.
18. Evans D.R., Dvoretzskaya T., Bau R. et al. // *Ibid.* 1997. V. 119. P. 3633.
19. Low J.J., Goddard W.A. (III) // *Organometallics*. 1986. V. 5. P. 609.
20. Blomberg M.A., Siegbahn P.E.M., Brandemark U. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 5557.
21. Blomberg M.A., Siegbahn P.E.M., Nagashima U., Wernnerberg J. // *Ibid.* 1991. V. 113. P. 424.
22. Wittborn A.M.C., Costas M., Blomberg M.R.A., Siegbahn P.E.M. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 4318.
23. Carroll J.J., Weisshaar J.C., Siegbahn P.E.M. et al. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 14388.
24. Mamaev V.M., Glorizov I.P., Simonyan V.V. et al. // *Mendeleev Commun.* 1996. P. 146.
25. Sakaki S., Biswas B., Sugimoto M. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997. P. 803.

26. *Su D., Chu M.* // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 13.
27. *Sakaki S., Biswas B., Sugimoto M.* // *Organometallics.* 1998. V. 17. P. 1278.
28. *Chermette H.* // *Coordin. Chem. Rev.* 1998. V. 178. P. 699.
29. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
30. *Лайков Д.Н.* Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
31. *Ustynuk Yu.A., Ustynuk L.Yu., Laikov D.N., Lunin V.V.* // *J. Organomet. Chem.* 2000. V. 579. P. 182.
32. *Stivens W.J., Basch H., Krauss V., Jasien P.* // *Can. J. Chem.* 1992. V. 70. P. 612.
33. *Gonzalez C., Schlegel H.B.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 2154.
34. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах: Квантовая теория. / Пер. с англ. М.: Мир, 2001. 532 с.
35. *Benson M.T., Cundari T.R., Moody E.W.* // *J. Organomet. Chem.* 1995. V. 504. P. 1.
36. *Cundari T.R., Ieki M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 2373.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТАРИЛФЕНАНТРОИМИДАЗОЛОВ

© 2003 г. А. Д. Рошаль*, Б. С. Лукьянов**, М. М. Ельчанинов***

E-mail: Alexandre.D.Rochal@univer.kharkov.ua

**Научно-исследовательский институт химии*

при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

***Институт физической и органической химии при Ростовском государственном университете*

****Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск*

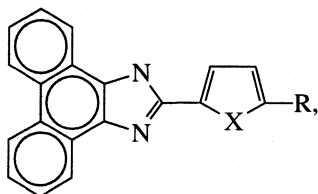
Поступила в редакцию 27.12.2002 г.

Проведено исследование спектральных свойств производных гетарилфенантроимидазолов. На основании анализа результатов квантово-химических расчетов и экспериментальных данных сделано предположение о природе полос в спектрах поглощения и флуоресценции исследованных веществ. Установлено, что все соединения в зависимости от типа заместителей в гетарильном фрагменте можно разделить на две спектральные группы: в соединениях первой группы (заместители – метил, фенил) переходы $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_0$ локализованы на фенантроимидазольном фрагменте; аналогичные переходы соединений второй группы (имеющих заместители с электронно-акцепторными свойствами – формил, ацетил) являются переходами с переносом заряда с оксогетарильного на фенантроимидазольный фрагмент. Отмечено, что соединения второй группы проявляют высокую чувствительность к параметрам окружения и могут быть использованы в качестве биологических зондов на полярность среды.

Синтез и исследование спектральных характеристик органических веществ, обладающих интенсивной флуоресценцией, является важным направлением, целью которого – создание новых лазерных красителей и зондов для биологических систем. Требования к флуоресцентным красителям предусматривают, с одной стороны, наличие в молекуле фрагмента–флуорофора, обеспечивающего высокий квантовый выход флуоресценции, с другой стороны – присутствие в молекуле группировок, чувствительных к полярности или протонодонорной активности окружения.

При конструировании новых флуоресцентных красителей в настоящее время широко используют флуорофоры полициклического строения. Так, все большее применение находят производные нафтоилбензимидазола [1], производные РОРОР [2] и оксадиазола [3].

В данной работе исследованы производные фурил- и тиенилфенантроимидазола



где X = O (I–IV), S (V–VIII); R = H (I, V), C₆H₅ (II), CO–CH₃ (III, VII), COH (VI), CO–C₆H₅ (IV, VIII), синтезированные в НИИ химии Ростовского го-

сударственного университета [4]. Полученные соединения имеют высокие квантовые выходы, однако введение заместителей в фенантроимидазольное ядро зачастую приводит к очень значительному изменению спектральных характеристик красителей, а также различному “спектральному ответу” последних при варьировании параметров окружения.

Цель работы – исследование спектральных свойств производных фенантроимидазола, изучение природы электронных переходов в спектрах поглощения и испускания данного класса красителей, оценка влияния характеристик окружения на их спектральные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Производные фенантроимидазола синтезированы, согласно методике описанной в [4]. Чистоту веществ проверяли хроматографически. Для сольватохромных и сольватофлуорохромных исследований использовали толуол, трихлорэтилен, бутилацетат, дихлорметан, этилтрифторацетат, ацетонитрил. Выбор растворителей обусловлен необходимостью получения ряда сред со значительно различающимися величинами ориентационной поляризуемости [5, 6] от 0.003 (у толуола) до 0.305 (у ацетонитрила). Все растворители перед использованием были осушены и перегнаны.

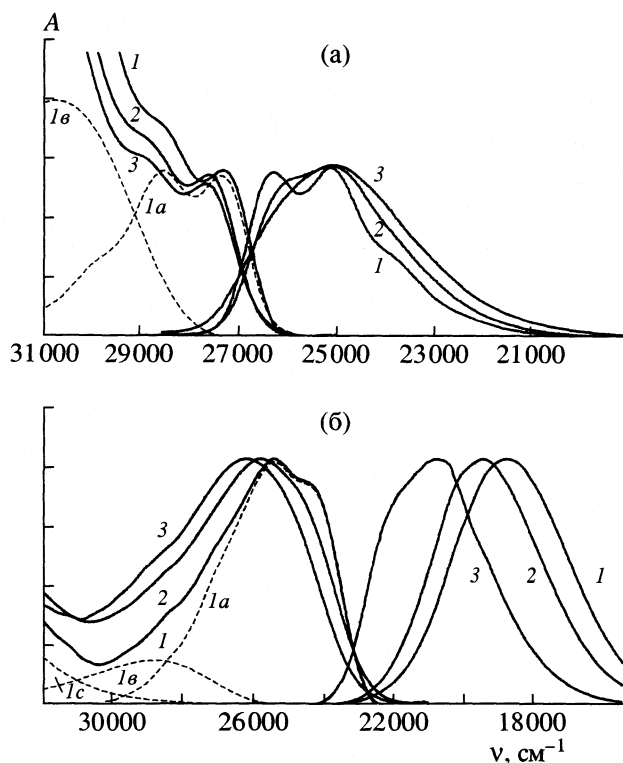


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции гетарилфенантроимидазолов I (а) и IV (б) в толуоле (1), дихлорметане (2) и ацетонитриле (3); 1а, 1б, 1с – полосы, полученные в результате разложения спектров I и IV в толуоле на составляющие (пунктирная линия).

Дополнительную очистку некоторых растворителей проводили, согласно методикам, приведенным в [7]. Спектры анизотропии флуоресценции исследуемых веществ измеряли в полистирольных пленках.

Для исследования спектральных характеристик производных фенантроимидазола использовали спектрофотометр Hitachi U3210 и спектрофлуориметр Hitachi F4010. Обработка спектральных кривых проводилась при помощи комплекта программ Spectral Data Lab, разработанных в НИИ химии при Харьковском национальном университете [8].

Оптимизация геометрии молекул в основном и возбужденном состояниях проделана при помощи метода AM1 (программа MOPAC 97 [9]), исследование электронного строения молекул и расчет чисел переноса заряда между фрагментами проводили с использованием метода CNDO/S [10]. Скалярная и векторная разности дипольных моментов молекул в основном и возбужденном состоянии рассчитаны по уравнениям Липперта и Бахшиева [5, 11, 12]; дипольный момент перехода – по уравнениям [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные параметры исследуемых производных гетарилфенантроимидазолов (ГФИ) представлены в табл. 1. Анализ приведенных данных показывает, что введение заместителей в гетероциклический фрагмент ГФИ приводит к усилению поглощения в длинноволновой области. Данный эффект может объясняться как батохромным смещением длинноволновой полосы поглощения, так и появлением новых полос в этой области спектра.

В значительно большей степени варьирование природы заместителей у производных ГФИ влияет на поведение полос в спектрах флуоресценции. Так, введение карбонил-содержащего заместителя в фурановый цикл ГФИ приводит к батохромному смещению полосы испускания на 4300 см^{-1} (I и IV), а в случае тиофеновых аналогов – более, чем на 4500 см^{-1} (рис. 1).

Общим эффектом для всех изученных соединений является гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения при увеличении ориентационной поляризуемости растворителя (Δf) и связанной с ней полярности среды. Данный эффект может объясняться как особенностями электронного строения молекул, так и специфическим взаимодействием молекул со средой. Поскольку выбранные для исследований растворители исключают возможность образования межмолекулярных водородных связей с ГФИ, авторы считают наблюдаемый эффект следствием понижения дипольного момента молекул при возбуждении. Расчеты дипольных моментов молекул производных ГФИ в вакууме в основном (μ_0) и нерелаксированном возбужденном (μ') состояниях (табл. 2) подтверждают это предположение: при возбуждении дипольный момент соответствующих фенантроимидазолов понижается на величину от 0.4 (I) до 1.0 D (VIII).

В отличие от полос поглощения, полосы в спектрах флуоресценции разных производных ГФИ обладают резко различающейся чувствительностью к изменению полярности окружения (рис. 2). Так, полосы испускания соединений I, II и V либо почти не изменяют своего положения при переходе к более полярным средам (I, II), либо претерпевают незначительное смещение в коротковолновую область спектра (V). Небольшое увеличение стоковых сдвигов флуоресценции в этом случае обусловлено гипсохромным смещением полос в спектрах поглощения.

Карбонил-содержащие производные, напротив, проявляют высокую чувствительность к полярности растворителя. Так, батохромное смещение полосы испускания при переходе от толуола к ацетонитрилу для большинства изученных соединений достигает 2000 см^{-1} , а в случае IV – 2680 см^{-1} (рис. 1).

Таблица 1. Спектральные характеристики производных ГФИ

Соединение	λ	ν	λ'	ν'	$\Delta\nu_{St}$	ϕ
I						
Толуол	351	28480	398	25100	3380	0.701
Полистирол	351	28500	396	25240	3260	–
Дихлорметан	347	28780	398	25130	3650	0.599
Ацетонитрил	347	28820	400	25000	3820	0.447
II						
Толуол	370	27000	426	23500	3500	0.997
Полистирол	371	26900	426	23500	3400	–
Дихлорметан	362	27600	418	23920	3680	0.981
Ацетонитрил	361	27700	418	23920	3780	0.860
III						
Толуол	375	26660	442	22600	4060	0.995
Полистирол	376	26600	431	23200	3400	–
Дихлорметан	373	26810	465	21510	5300	0.991
Ацетонитрил	365	27400	493	20280	7120	0.831
IV						
Толуол	393	25420	481	20800	4620	0.921
Полистирол	392	25580	469	21320	4260	–
Дихлорметан	390	25640	515	19420	6220	0.760
Ацетонитрил	378	26460	552	18120	8340	0.467
V						
Толуол	353	28360	403	24820	3540	0.371
Полистирол	353	28320	403	24840	3480	–
Дихлорметан	350	28540	403	24820	3720	0.412
Ацетонитрил	349	28680	401	24960	3720	0.350
VI						
Толуол	401	24900	480	20820	4080	0.993
Полистирол	395	25300	478	20900	4400	–
Дихлорметан	385	25970	509	19650	6320	0.960
Ацетонитрил	382	26180	529	18900	7280	0.900
VII						
Толуол	393	25440	469	21300	4060	0.921
Полистирол	384	26060	459	21800	4260	–
Дихлорметан	380	26320	492	20330	5990	0.989
Ацетонитрил	375	26670	517	19340	7330	0.995
VIII						
Толуол	409	24440	493	20280	4160	0.633
Полистирол	400	25000	459	21800	3200	–
Дихлорметан	408	24500	526	19000	5500	0.727
Ацетонитрил	398	25120	545	18340	6780	0.759

Обозначения: λ , ν – длина волны и волновое число максимумов полос поглощения; λ' , ν' – длина волны и волновое число максимумов полос испускания, $\Delta\nu_{St}$ – стоксов сдвиг флуоресценции, ϕ – квантовый выход флуоресценции.

Таблица 2. Физико-химические характеристики производных ГФИ в основном и возбужденном состояниях

Соединение	L_{FI}	L_G	L_{Ph}	$l_{FI \rightarrow G}$	μ_0	μ'	$-\Delta\mu'$	μ^*	$\Delta\mu^*$	$\Delta\mu$	$\theta_\mu(\Delta\mu)$	$-r_0$	$\theta_\mu(r_0)$
Соединения фуранового ряда ($X = O$)													
I	97	3	–	<1	3.59	3.16	0.43	6.46	2.87	2.28	29	0.123	69
II	99	1	0	0	2.83	2.37	0.46	5.63	2.80	1.43	28	0.082	64
III	77	23	–	16	5.97	5.13	0.84	14.07	8.10	7.76	59	0.189	82
IV	81	18	1	12	5.83	4.92	0.91	14.58	8.75	8.84	60	0.182	80
Соединения тиофенового ряда ($X = S$)													
V	97	3	0	<1	2.95	2.28	0.67	1.12	–1.83	1.76	33	0.034	58
VI	76	24	–	17	4.88	4.05	0.83	13.18	8.30	6.77	60	0.133	71
VII	76	24	–	17	4.98	4.00	0.98	12.58	7.60	9.83	66	0.130	70
VIII	79	20	1	11	4.94	3.89	1.05	12.98	8.04	7.93	57	0.173	78

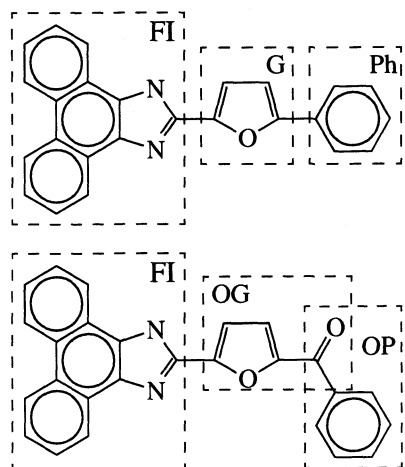
Обозначения: L_{FI} , L_{Ph} – числа локализации возбуждения для фенантроимидазольного фрагмента и фенильного цикла, L_G – числа локализации возбуждения для гетарильного G (соединения I, II, III) или оксогетарильного OG (соединения III–IV, VI–VIII) фрагментов, $l_{FI \rightarrow G}$ – число переноса заряда с фрагмента FI на фрагменты G или OG, μ_0 , μ' , μ^* – величины дипольных моментов в основном, нерелаксированном и релаксированном возбужденных состояниях, $\Delta\mu'$, $\Delta\mu^*$ – изменение дипольного момента при переходе в нерелаксированное и релаксированное возбужденное состояния, $\Delta\mu$ – векторная разность дипольных моментов молекулы в основном и релаксированном возбужденных состояниях, $\theta_\mu(\Delta\mu)$ и $\theta_\mu(r_0)$ – углы между векторами дипольных моментов молекулы в основном и релаксированном возбужденных состояниях, вычисленные по уравнению Бахшиева и из величины анизотропии флуоресценции соответственно, r_0 – анизотропия флуоресценции. Величины L_{FI} , L_{Ph} , L_G , $l_{FI \rightarrow G}$ вычислены методом CNDO/S, μ_0 , μ' , $\Delta\mu'$ – методом AM1, $\Delta\mu^*$ – по уравнению Липперта, μ^* – по формуле $\mu^* = \mu_0 + \Delta\mu^*$, $\Delta\mu$ и $\theta_\mu(\Delta\mu)$ – по уравнению Бахшиева, $\theta_\mu(r_0)$ – по формуле $\theta_\mu(r_0) = \arccos((5r_0 + 1)/3)^{1/2}$.

Приведенные выше различия в спектральных характеристиках производных ГФИ позволяют выделить, как минимум, две группы соединений, предположительно имеющих различную природу электронных переходов, ответственных за поглощение в длинноволновой области спектра и флуоресценцию исследуемых соединений. Для определения природы переходов и целесообразности разбиения производных ГФИ на различные спектральные группы авторы проделали квантово-химические расчеты по методу CNDO/S с предварительной оптимизацией геометрии молекул методом AM1.

Расчеты позволили выделить в молекулах исследуемых веществ орбитали, локализованные на фенантроимидазольном фрагменте FI, гетарильном G (I, II, V) и фенильном Ph (V) циклах, оксогетарильной OG (III, IV, VI, VII, VIII) и оксофенильной OP (IV, VIII) группировках. Обнаружено, что степень делокализации и энергетические параметры орбиталей существенно зависят от величин торсионных углов между фрагментами: по мере уменьшения межфрагментных углов и уплощения молекул, орбитали частично делокализуются, а их энергия понижается.

Анализ локализации молекулярных орбиталей у производных гетарилфенантроимидазолов позволяет сделать предположение о наличии в их

спектрах поглощения “локальных” переходов, с участием орбиталей, расположенных на одноименных фрагментах молекул – FI, G, Ph, OG, OP, а также переходов с переносом заряда между указанными фрагментами



Поскольку большинство высших по энергии заполненных орбиталей и низших по энергии вакантных орбиталей по типу локализации были отнесены к FI- и OG-типу, можно предположить, что ответственными за длинноволновые полосы поглощения и флуоресценцию являются именно эти фрагменты молекул.

Для отнесения электронных переходов к упомянутым выше фрагментам нами был проведен анализ чисел переноса заряда и чисел локализации возбуждения [14]. Указанные величины были с успехом использованы при отнесении электронных переходов в молекулах флавонов и изофлавонов [15, 16], нафтоиленбензимидазолов [17], α,β -ненасыщенных кетонов [18]. Рассчитанные для производных ГФИ значения чисел локализации возбуждения и переноса заряда представлены в табл. 2.

Анализ полученных величин показал, что производные I, II, V имеют высокие числа локализации возбуждения на фенантроимидазольном фрагменте ($L_{FI} = 97-99\%$). При этом, какой-либо существенный межфрагментный перенос заряда между фенантроимидазольной и гетарильной частями молекул при возбуждении практически отсутствует ($I_{FI \rightarrow G} < 1\%$). Следовательно, можно сделать вывод, что длинноволновая полоса поглощения обусловлена локальным переходом типа FI.

Карбонил-содержащие соединения имеют значительные величины чисел локализации возбуждения не только на фенантроимидазольном, но и на оксогетарильном фрагменте ($L_G = 18-24\%$), причем парциальные величины L_{FI} и L_G (пересчитанные на каждый атом соответствующего фрагмента) для обоих частей молекулы практически одинаковы и составляют $\sim 4.5\%$. Следовательно можно заключить, что в случае соединений III-IV, VI-VIII оба фрагмента, FI и OG, принимают примерно равное участие в образовании электронного перехода. Числа переноса заряда между FI и OG ($I_{FI \rightarrow G}$) составляют для разных производных 11-16%, что позволяет предположительно считать длинноволновую полосу поглощения и полосу испускания в спектрах карбонил-содержащих производных ГФИ обусловленными электронным переходом с межфрагментным переносом заряда.

Сделанное выше теоретическое отнесение электронных переходов в молекулах ГФИ подтверждается анализом величин анизотропии флуоресценции (r_0). Соединения первой группы имеют более высокие значения r_0 , чем соединения второй группы (табл. 2). Следовательно, электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$ и структурная релаксация карбонилсодержащих производных в S_1 -состоянии приводят к большему перераспределению электронной плотности в молекулах и соответственно к более существенному изменению направления вектора дипольного момента при возбуждении. Расчет на основе r_0 величин углов между векторами дипольных моментов в S_0 - и релаксированном S_1 -состоянии ($\theta_\mu(r_0)$) показывает, что в случае соединений первой группы величины θ_μ находятся в интервале от 58 до 69 град, в то время как у соединений второй группы этот па-

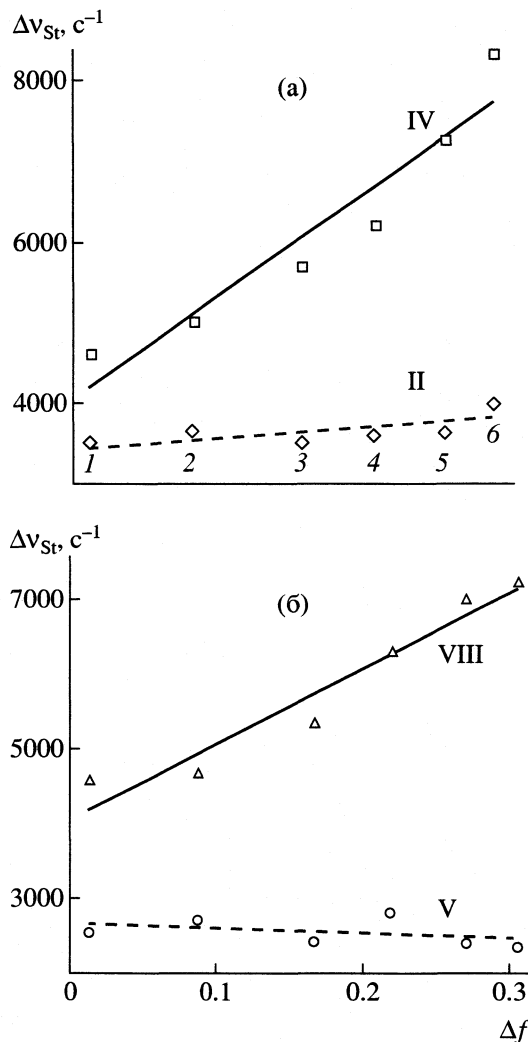


Рис. 2. Зависимости стоковых сдвигов флуоресценции производных ГФИ от величины ориентационной поляризуемости растворителей: а – соединения фуранового ряда, б – соединения тиафенового ряда. Растворители: 1 – толуол, 2 – трихлорэтилен, 3 – бутилацетат, 4 – дихлорметан, 5 – этилтрифторацетат, 6 – ацетонитрил.

раметр имеет большие значения – от 70 до 82 град. Те же углы, рассчитанные по уравнению Бахшиева на основании результатов сольватохромных исследований ($\theta_\mu(\Delta\mu)$), имеют существенно более низкие значения, однако разрыв между соединениями первой и второй групп даже несколько увеличивается: 29-33 град и 57-66 град соответственно.

Косвенным экспериментальным подтверждением сделанному отнесению полос может служить форма спектральных кривых ГФИ. У соединений, длинноволновое поглощение и флуоресценция которых обусловлены структурно жестким фенантроимидазольным фрагментом, в спектральных кривых проявляются выраженные вибронные

компоненты (рис. 1). Соединения, у которых длинноволновое поглощение и флуоресценция обусловлены электронным переходом с переносом заряда между подвижными фрагментами, имеют спектральные кривые без явно различимой вибронной структуры.

О различной природе электронных переходов у соединений двух указанных выше групп говорит и неодинаковая чувствительность молекул ГФИ в S_1 -состоянии к релаксации растворителя, и, следовательно, к полярности и ориентационной поляризуемости окружения.

Данные, полученные в результате исследования сольватохромных свойств ГФИ с использованием уравнений Липперта и Бахшиева (табл. 2), показывают, что соединения первой группы при возбуждении несколько увеличивают ($\Delta\mu^* = 2.8\text{--}2.9$ D) свой дипольный момент (кроме V, где $\Delta\mu^* < 0$), причем в релаксированном возбужденном состоянии величина μ^* не превышает 6.5 D. Для соединений второй группы, напротив, характерен значительный рост дипольного момента ($\Delta\mu^* = 7.6\text{--}8.7$ D). При переходе в релаксированное возбужденное состояние величина μ^* достигает значений от 12.6 до 14.6 D. Следствием высоких дипольных моментов является повышенная чувствительность полосы испускания в спектрах данных соединений к неспецифическим характеристикам растворителя.

Решающим, по нашему мнению, критерием для определения типа электронных переходов является характер различий между векторной разностью дипольных моментов $\Delta\mu$ в S_0 - и S_1 -состоянии и величинами дипольного момента перехода (D) [19]. При наличии перехода с переносом заряда величины $\Delta\mu$ и D имеют близкие значения, а в случае "локального" перехода — существенно различаются.

Сравнение величин D и $\Delta\mu$ для соединений первой (I и V) и второй групп (IV и VIII) показали, что в первом случае дипольный момент перехода в 2–3 раза превышает величину векторной разности дипольных моментов (4.54 и 2.28 D для I, 5.12 и 1.76 D для V соответственно). У соединений второй группы величины D и $\Delta\mu$ близки — 9.47 и 8.84 D для IV, 8.24 и 7.93 D для VIII. Следовательно, отнесение переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_0$ соединений второй группы к переходом с переносом заряда можно считать правомерным.

Суммируя приведенные выше экспериментальные данные и результаты квантово-химических расчетов можно, по нашему мнению, с уверенностью разделить исследуемые гетарилфенантроимидазолы на две группы. Спектральные свойства первой из групп (соединения I, II, V) ГФИ определяются локальным "фенантроимидазольным" (FI) электронным переходом. Соединения второй группы с акцепторным заместителем в гетарильном

цикле (III–IV, VI–VIII) имеют длинноволновое поглощение и флуоресценцию, обусловленные переходом с переносом заряда с фенантроимидазольного на оксогетарильный фрагмент (FI \rightarrow OG).

Анализ величин квантовых выходов флуоресценции, приведенных в табл. 2 показывает, что эти спектральные параметры не зависят от природы возбужденного состояния: большинство соединений обеих групп снижает интенсивность флуоресценции при переходе от неполярных растворителей к полярным. Исключением являются лишь два соединения тиофенового ряда (VII и VIII), квантовый выход которых при увеличении полярности несколько возрастает.

Рассмотрение спектральных характеристик изученных производных ГФИ с точки зрения требований к биологическим флуоресцентным зондам показывает, что наиболее перспективными в этом смысле являются чувствительные к сольватной релаксации соединения второй группы. Наилучшими спектральными характеристиками обладает вещество IV, квантовый выход которого резко снижается с ростом полярности растворителя. Оно может быть использовано для исследования полярности мембран, позволяя получить информацию об объекте одновременно с помощью двух различных параметров: по смещению полосы испускания и по изменению интенсивности флуоресценции.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (код проекта 02-03-81011 Бел 2002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовицкий Б.М., Переяслова Д.Г., Юшко Э.Г. Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Вып. 4. Харьков: ВНИИ Монокристаллов, 1968. С. 105–115.
2. Doroshenko A.O., Patesenker L.D., Baumer V.N. // *Molecular Eng.* 1994. V. 3. P. 343.
3. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Препаративная химия органических люминофоров. Харьков: Фолио, 1997. 206 с.
4. Печкин А.А., Лукьянов Б.С. // *Химия гетероцикл. соединений.* 2001. № 8. С. 1133.
5. Von Lippert E. // *Z. Electrochem.* 1975. V. 61. S. 962.
6. Лаквич Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 522 с.
8. Дорошенко А.О. Пакет программ "Spectral Data Lab". НИИ химии при Харьковском национальном университете. 1999.
9. Пакет программ "MOPAC 97". Fujitsu Limited Corp. 1997.

10. *Иванов В.В., Педаш Ю.Ф.* Программа CNDO/S (CI, SOI), НИИ химии при Харьковском национальном университете. 1996.
11. *Бахшиев Н.Г.* // Оптика и спектроскопия. 1961. № 10. С. 717.
12. *Бахшиев Н.Г.* // Там же. 1962. № 12. С. 351.
13. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. М.: Наука, 1967. 616 с.
14. *Лузанов А.В.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 2086.
15. *Roshal A.D., Sukhorukov A.A., Orlov V.D., Ponomarev A.O.* // Functional Materials. 1997. № 4. P. 121.
16. *Roshal A.D., Grigorovich A.V., Minayev D.Yu., Egorova S.I.* // Ibid. 1997. № 4. P. 584.
17. *Mitina V.G., Ivanov V.V., Ponomarev O.A., Sleta L.A.* // Molecular Ing. 1996. № 6. P. 249.
18. *Митина В.Г., Кутуля Л.А., Сухоруков А.А.* Проблемы физической химии: строение, спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства ненасыщенных кетонов и пиразолонов. Харьков: Изд. Харьковского ун-та, 1989. 152 с.
19. *Сайдов Г.В., Бахшиев Н.Г.* // Докл. АН СССР. 1967. Вып. 175. С. 1090.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 532.6

**СОРБЦИЯ ВОДЫ СУЛЬФАТАМИ НАТРИЯ, МЕДИ И МАГНИЯ,
ДИСПЕРГИРОВАННЫМИ В МЕЗОПОРАХ СИЛИКАГЕЛЯ
И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

© 2003 г. Л. Г. Гордеева*, И. С. Глазнев**, Ю. И. Аристов*

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

**Новосибирский государственный университет

Поступила в редакцию 23.07.2002 г.

Синтезированы новые композитные сорбенты Na_2SO_4 /(силикагель КСК), CuSO_4 /КСК, MgSO_4 /КСК и MgSO_4 /(оксид алюминия) и изучено их сорбционное равновесие с водой в интервале давлений паров воды от 10 до 50 мбар и температур от 20 до 300°C. Установлено, что сорбционное равновесие и фазовый состав сульфатов Mg, Na и Cu, заключенных в поры силикагеля КСК, зависят от концентрации соли в композите; при низком содержании соли она образует в порах рентгеноаморфную фазу, состав которой монотонно изменяется при изменении давления паров воды и температуры, т.е. система “дисперсная соль – вода” является дивариантной. Показано, что в системах с более высоким содержанием сульфатов Mg и Na в порах формируется кристаллическая фаза соли, дисперсность которой определяется размером пор силикагеля и составляет 15–25 нм. Отмечено, что при сорбции паров воды этими системами в порах происходит образование кристаллогидрата соли с фиксированным составом, вариантность таких систем равна 1; при дальнейшей сорбции паров в порах образуется раствор соли, и системы становятся дивариантными. Установлено, что интервал концентрации соли, при которой в порах формируется кристаллическая фаза, отличается для различных солей и составляет 15–25 мас. %. Обсуждаются закономерности сорбции воды дисперсными сульфатами в сравнении с обнаруженными ранее для галогенидов Ca и Li, помещенных в те же матрицы.

Известно, что при диспергировании вещества вследствие заключения его в нанопоры твердой матрицы может происходить изменение его физико-химических свойств [1, 2]. Так в [3–8] показано, что помещение хлорида кальция, бромида и хлорида лития в поры мезопористого и микропористого силикагелей, углеродного материала Сибунит и оксида алюминия приводит к изменению сорбционного равновесия “вода – соль”. Показано, что вода в основном сорбируется солью, а вклад матрицы в сорбцию воды незначителен. При этом основные закономерности сорбции для исследованных галогенидов близки и определяются степенью диспергирования соли, которая, в свою очередь, зависит от пористой структуры матрицы.

В матрицах с диаметром пор ~15 нм и более первые порции воды сорбируются с образованием низших кристаллогидратов соли с фиксированным составом. При этом в системе присутствуют три фазы (безводная соль, ее кристаллогидрат и газовая фаза) и два компонента (соль и вода). В соответствии с правилом фаз Гиббса число степеней свободы равновесной системы $\nu = k + 2 - f$, где k – число компонентов системы, а f – число фаз, равняется 1, т.е. такая система является моновариантной. При дальнейшей сорбции в порах образуется раствор соли, состав которого в

процессе сорбции изменяется непрерывно. Так как при этом число фаз $f = 2$ (раствор соли и газ), то $\nu = 2$, т.е. система становится дивариантной.

В порах диаметром 6–8 нм и менее система “соль – вода” может непрерывно менять свой состав во всем интервале сорбции, как это происходит в водном растворе соли или гидратах с вакансионной структурой [9]. Это косвенно указывает на то, что кристаллогидраты постоянного состава в порах таких матриц не образуются. Обнаружено увеличение сорбционной способности дисперсных кристаллогидратов по сравнению с массивными. Оказалось, что исследованные композитные сорбенты обладают сорбционной емкостью (0.5–0.8 г/г при относительной влажности $\eta = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_0(T) = 0.7$, где $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление паров воды и $p_0(T)$ – давление насыщенных паров воды при температуре T), значительно превышающей сорбционную емкость промышленных адсорбентов, таких как силикагели, оксид алюминия, цеолиты (0.2–0.3 г/г), и могут быть регенерированы при умеренных температурах от 100 до 150°C. Однако, несмотря на указанные преимущества, практическое использование этих композитов затруднено вследствие того, что раствор галогенида, образующийся в порах во время сорбции, при высоких относительных давлениях паров может

вытекать из пор матрицы, проявляя коррозионную активность по отношению к металлическим частям адсорбера.

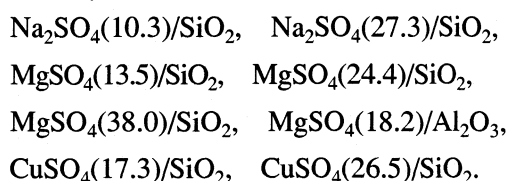
Известно, что сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов являются высоко гигроскопичными и в то же время менее коррозионно-активными солями, чем галогениды металлов.

Цель данной работы – исследование сорбционного равновесия в системах “вода – сульфаты металлов, диспергированные в нанопористых матрицах”. В качестве последних использовали мезопористые силикагель и оксид алюминия. При этом мы старались понять, являются ли закономерности сорбционного равновесия в системе “дисперсная соль–вода”, обнаруженные для галогенидов Li и Ca, справедливыми и для сульфатов. С этой целью было исследовано сорбционное равновесие сульфатов магния, натрия и меди, диспергированных в порах силикагеля КСК и оксида алюминия, с парами воды, и проведено сравнение с изученными ранее композитами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы-хозяина использовали а) γ -оксид алюминия марки ИК-02-200 с удельной площадью поверхности $S_{уд} = 220 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом пор $V_{уд} = 0.7 \text{ см}^3/\text{г}$ и средним диаметром пор $d_{ср} = 6 \text{ нм}$ и б) силикагель марки КСК ($S_{уд} = 330 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{уд} = 1.0 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{ср} = 15 \text{ нм}$).

Синтез композитных материалов осуществляли методом импрегнирования, следуя стандартной процедуре, описанной в [3]. Матрицу предварительно прокачивали при температуре 200°C , затем пропитывали водным раствором соли нужной концентрации и сушили при $200\text{--}350^\circ\text{C}$ до прекращения потери веса образца. Концентрацию соли в синтезированных образцах определяли методом атомной абсорбционной спектроскопии. Для получения композитов с высоким содержанием соли применяли двукратную пропитку матрицы раствором. Получены следующие материалы (мас. %):



Фазовый состав образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Karl Zeiss HZG-4C, используя $\text{Cu K}\alpha$ -излучение.

Сорбционное равновесие полученных образцов с водяным паром изучали термогравиметрическим методом на термовесах Rigaku Thermoflex в интервале температур от $20\text{--}290^\circ\text{C}$ при давлении паров $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10\text{--}50$ мбар. Навеску образца $20\text{--}30$ мг помещали в камеру термовесов и, непре-

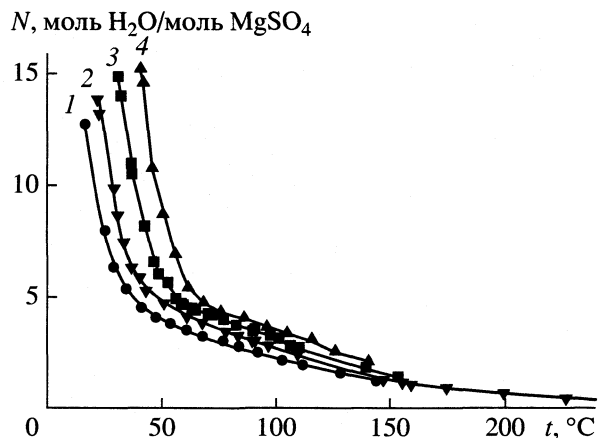


Рис. 1. Изобары сорбции паров воды системой $\text{MgSO}_4(13.5\%)/\text{КСК}$; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 8$ (1), 15 (2), 25 (3), 33 (4) мбар.

рывно регистрируя вес образца, нагревали его в токе сухого воздуха при $200\text{--}350^\circ\text{C}$ до полного обезвоживания. Затем температуру в камере уменьшали и подавали поток воздуха, насыщенного парами воды до давления $p_{\text{H}_2\text{O}}$. После установления веса температуру вновь изменяли. Количество сорбированной/десорбированной воды регистрировали по изменению веса образца. Сорбцию паров характеризовали количеством молей воды, сорбированных одним молем соли

$$N(p_{\text{H}_2\text{O}}, T) = (m(p_{\text{H}_2\text{O}}, T)/\mu_{\text{H}_2\text{O}})/(m_c/\mu_c),$$

где $m(p_{\text{H}_2\text{O}}, T)$ – равновесное количество воды, сорбированной образцом при температуре T и давлении пара $p_{\text{H}_2\text{O}}$, m_c – масса соли в образце, $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ и μ_c – молярные массы воды и соли соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбционные свойства дисперсных сульфатов

Система $\text{MgSO}_4/\text{силикагель КСК}$. Изобары сорбции паров воды системой $\text{MgSO}_4(13.5\%)/\text{КСК}$ (рис. 1) представляют собой монотонно убывающие с ростом температуры кривые. В интервале сорбции $N = 0.3\text{--}15$ на изобарах отсутствует плато. Это указывает на то, что при сорбции воды композитом не происходит образования кристаллогидратов $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с постоянным значением n , как это наблюдается для массивной соли (см. более подробно ниже). Система “дисперсная соль–вода” может непрерывно менять свой состав и, следовательно, является дивариантной, что соответствует либо образованию водного раствора соли в порах [10], либо кристаллогидрата с переменным n , как это, например, наблюдается для

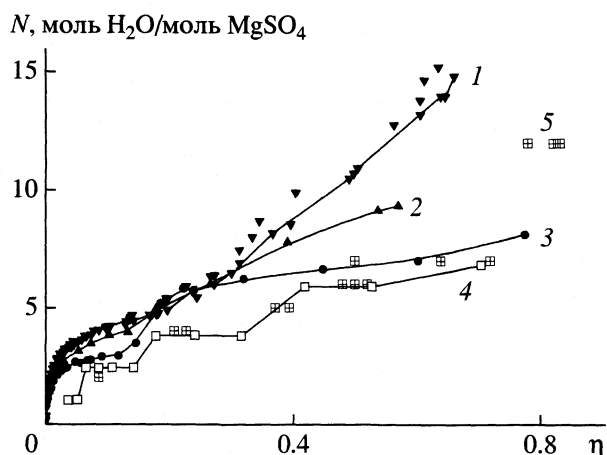


Рис. 2. Зависимости величины сорбции паров (N) от относительной влажности (η) для сорбентов $\text{MgSO}_4(13.5\%)/\text{КСК}$ (1), $\text{MgSO}_4(24.4\%)/\text{КСК}$ (2), $\text{MgSO}_4(38.0\%)/\text{КСК}$ (3), а также экспериментальные (4) и литературные (5) данные для массивной MgSO_4 .

вакансионных структур в гидратах оксалата бария [9]. Это отличается от поведения дисперсных галогенидов, которые образуют в порах силикагеля КСК гидраты постоянного состава [3, 6, 7].

В координатах $\ln p_{\text{H}_2\text{O}} - 1/T$ изостеры сорбции воды системой $\text{MgSO}_4(13.5\%)/\text{КСК}$ представляют собой прямые, по наклону которых была определена изостерическая теплота сорбции $\Delta H_{\text{из}}$. Ее значение растет при уменьшении величины сорбции N и составляет $\Delta H_{\text{из}} = 46.1 \pm 3.0$ кДж/моль при $N = 3-12$ и $\Delta H_{\text{из}} = 67.0 \pm 3.0$ кДж/моль при $N = 2$. На рис. 2 сорбционные данные для систем $\text{MgSO}_4(13.5\%)/\text{КСК}$, а также для композитов с более высоким содержанием соли (24.4% и 38.0%) представлены в координатах “величина сорбции N – относительная влажность η ”. При фиксированной концентрации соли все экспериментальные данные хорошо ложатся на одну кривую (рис. 2, 1), которая определяет величину сорбции как функцию одного параметра – относительной влажности воздуха, независимо от того, при какой температуре измеряли сорбцию. Таким образом, такая кривая является температурно-независимой (или в терминологии М.М. Дубинина [11] температурно-инвариантной), что позволяет сравнивать сорбционные данные дисперсных систем и массивной соли. Кривые для композитов с разным содержанием соли, в отличие от CaCl_2 и LiBr [6, 7], не совпадают друг с другом. Это, по-видимому, связано с тем, что при уменьшении концентрации соли относительный вклад сорбционных свойств матрицы увеличивается.

Изменение концентрации соли приводит к изменению характера сорбционного равновесия. Сорбция для $\text{MgSO}_4(24.4\%)/\text{КСК}$ и $\text{MgSO}_4(13.5\%)/\text{КСК}$

монотонно растет при увеличении давления и уменьшении температуры (рис. 2, 1, 2), т.е. состав системы изменяется непрерывно, а ее вариантность равна 2 во всем интервале сорбции. При большем содержании соли (38.0%) на температурно-независимой кривой сорбции появляется квазиplateau при $N \approx 2$ (рис. 2, 3), на котором величина сорбции при изменении влажности изменяется слабо, что указывает на образование в порах кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Незначительное изменение величины сорбции на этом участке, по-видимому, связано с адсорбцией паров на поверхности силикагеля. При влажности ниже левой границы plateau ($\eta = 0.02$) происходит разложение этого гидрата до безводной соли. При влажности выше правой границы квазиplateau ($\eta = 0.2$) величина сорбции скачкообразно возрастает до $N = 5$, что указывает на образование в порах соответствующего кристаллогидрата сульфата магния. Система при этом моновариантна.

При дальнейшем увеличении влажности сорбция монотонно растет. Это свидетельствует об образовании в порах раствора MgSO_4 , состав которого может меняться непрерывно, т.е. система становится дивариантной. Таким образом, характер сорбционного равновесия воды зависит от содержания MgSO_4 в композите. Общая тенденция состоит в том, что при увеличении концентрации введенной соли происходит переход от монотонного характера изменения сорбции паров N при изменении η к ступенчатому (при $\eta < 0.2$). При этом вариантность системы ν также изменяется: в первом случае $\nu = 2$, во втором $\nu = 1$.

Отметим, что массивная система $\text{MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ в исследуемом интервале температур образует ряд стабильных и нестабильных кристаллогидратов $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 0.5, 1, 1.25, 2, 3, 4, 5, 6$ и 7 [10]. Сравнение сорбционного равновесия для массивной и дисперсной систем (рис. 2) показывает, что сорбционная способность дисперсной соли выше сорбционной способности массивной, т.е. при одинаковых условиях она связывает большее количество воды.

Система $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{силикагель КСК}$. Сорбционные данные для $\text{Na}_2\text{SO}_4(10.3\%)/\text{КСК}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4(27.3\%)/\text{КСК}$ представлены на рис. 3 в виде температурно-независимой кривой сорбции. Основные черты сорбционного равновесия Na_2SO_4 и MgSO_4 в порах КСК одинаковы: а) зависимости величины сорбции от относительной влажности для композитов с различным содержанием соли не совпадают друг с другом, б) с ростом концентрации соли изменяется их характер от монотонного к ступенчатому. Действительно, при сорбции воды композитом $\text{Na}_2\text{SO}_4(10.3\%)/\text{КСК}$ величина N монотонно возрастает с ростом η , т.е. кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в этой системе не образуются, и система является дивариантной.

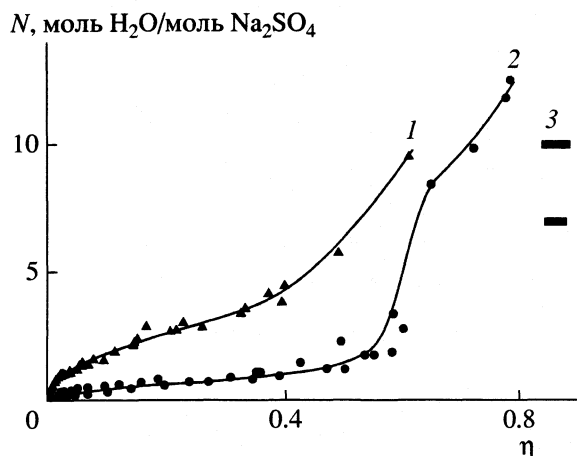


Рис. 3. Зависимости величины сорбции паров (N) от относительной влажности (η) для сорбентов $\text{Na}_2\text{SO}_4(10.3\%)/\text{KCK}$ (1), $\text{Na}_2\text{SO}_4(27.3\%)/\text{KCK}$ (2) и литературные данные для массивной Na_2SO_4 (3).

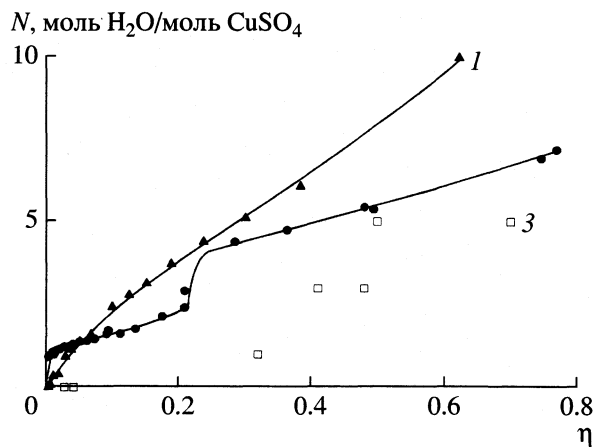
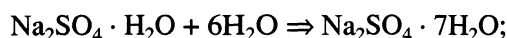


Рис. 4. Зависимости величины сорбции паров (N) от относительной влажности (η) для сорбентов $\text{CuSO}_4(17.3\%)/\text{KCK}$ (1), $\text{CuSO}_4(26.5\%)/\text{KCK}$ (2) и литературные данные для массивной CuSO_4 (3).

Напротив, на изотерме сорбции воды сорбентом $\text{Na}_2\text{SO}_4(27.3\%)/\text{KCK}$ при $N \approx 1$ сорбция слабо изменяется с изменением относительного давления паров, что свидетельствует об образовании в порах низшего кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, типичного и для массивной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [12]. При повышении влажности до $\eta = 0.6$ происходит резкий рост величины сорбции с $N = 1\text{--}2$ до $N = 7\text{--}8$, т.е. $\Delta N \approx 6$, что, по-видимому, связано с переходом моногидрата в гептагидрат



система при этом моновариантна. При дальнейшем росте η сорбция монотонно возрастает (рис. 3), т.е. в порах образуется раствор Na_2SO_4 , и система становится дивариантной.

Сравнение с литературными данными для массивных кристаллогидратов сульфата натрия показывает, что в исследуемом интервале температур сорбция воды дисперсной системой выше, чем массивной, следовательно, сорбционная способность соли увеличивается вследствие диспергирования в порах силикагеля КСК. При этом влажность, при которой происходит переход от моно- к гептагидрату, уменьшается при диспергировании в порах с 80–85 (для массивного гидрата) до 60%.

Система $\text{CuSO}_4/\text{силикагель КСК}$. Сорбционные данные для композитов $\text{CuSO}_4(17.3\%)/\text{KCK}$ и $\text{CuSO}_4(26.5\%)/\text{KCK}$ представлены на рис. 4 в виде зависимости величины сорбции N от относительной влажности η . Для сравнения там же приведены литературные данные для массивных кристаллогидратов $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 3$ и 5) [13]. Оказалось, что, так же как и в других композитах “сульфат/силикагель КСК”, характер сорбционного равновесия для двух сорбентов с различным

содержанием соли отличается. Величина сорбции N для системы $\text{CuSO}_4(17.3\%)/\text{KCK}$ монотонно изменяется с ростом η во всем интервале сорбции. Это указывает на то, что кристаллогидраты CuSO_4 постоянного состава в этой системе не образуются, несмотря на существование стабильных гидратов $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в массивном состоянии с $n = 1, 3$ и 5 , а система является дивариантной.

По другому протекает сорбция воды при увеличении количества соли в порах до 26.5% – уже при низкой относительной влажности сорбция возрастает до $N \approx 1$, что указывает на образование кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем росте η на температурно-независимой кривой сорбции наблюдается квазиплато, т.е. сорбция изменяется незначительно. Небольшой ее рост связан, по-видимому, с сорбцией воды матрицей. При $\eta \approx 0.2$ происходит резкий рост сорбции на $\Delta N \approx 2$, что, по нашему мнению, обусловлено переходом моногидрата соли в тригидрат. Система при этом моновариантна. Далее сорбция монотонно растет с ростом влажности, что связано с образованием раствора соли в порах, а система становится дивариантной.

Таким образом, оказалось, что основные черты сорбционного равновесия для различных сульфатов, помещенных в мезопоры силикагеля КСК близки друг к другу – температурно-независимые кривые сорбции для композитов с различным содержанием соли не совпадают друг с другом, и с ростом концентрации соли изменяется характер сорбционного равновесия. Зависимость N от η при небольших значениях η изменяется от монотонного к ступенчатому.

Система $\text{MgSO}_4/\text{оксид алюминия}$. Матрица оксида алюминия имеет меньший средний размер пор $d_{\text{cp}} = 6$ нм и более широкое распределение пор

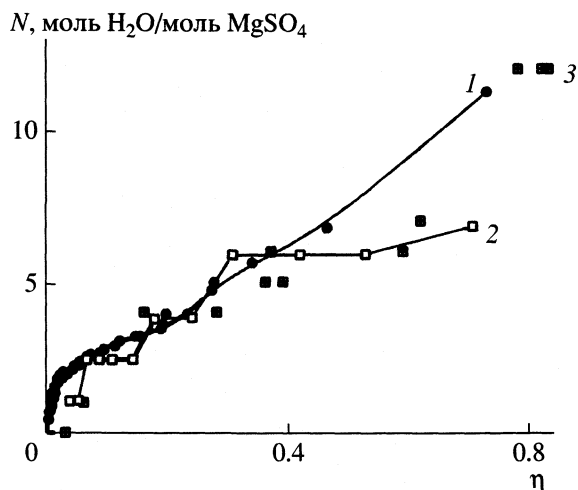


Рис. 5. Зависимости величины сорбции паров (N) от относительной влажности (η) для сорбента $\text{MgSO}_4(18.2 \text{ вес. \%})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1), а также экспериментальные (2) и литературные данные для массивной MgSO_4 .

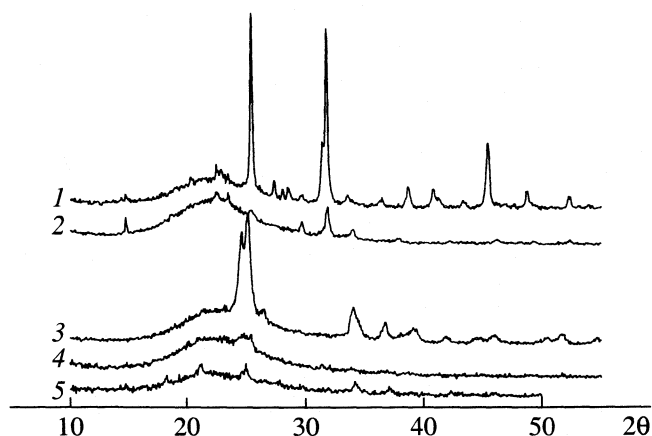


Рис. 6. Рентгенограммы образцов $\text{Na}_2\text{SO}_4(27.3\%)/\text{KCK}$ (1), $\text{Na}_2\text{SO}_4(10.3\%)/\text{KCK}$ (2), $\text{MgSO}_4(38.0\%)/\text{KCK}$ (3), $\text{MgSO}_4(13.5\%)/\text{KCK}$ (4) и $\text{CuSO}_4(17.3\%)/\text{KCK}$ (5).

по размерам, чем силикагель КСК ($d_{\text{cp}} = 15 \text{ нм}$). Данные по сорбции воды системой $\text{MgSO}_4/\text{оксид алюминия}$ представлены на рис. 5 в виде зависимости величины сорбции N от относительной влажности η . Величина сорбции N монотонно растет с увеличением η во всем интервале сорбции, т.е. в порах оксида алюминия кристаллогидраты сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ постоянного состава не образуются и система является дивариантной. Это согласуется с данными для галогенидов, диспергированных в порах оксида алюминия и микропористого силикагеля: в матрицах, с диаметром пор меньше 8 нм кристаллогидраты солей не образуются, по-видимому, вследствие высокой степени диспергирования соли [4, 8].

Изостерическая теплота сорбции $\Delta H_{\text{из}}$, рассчитанная из сорбционных данных, возрастает от 44.5 до 52.7 кДж/моль при уменьшении величины сорбции N от 9 до 1 моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль MgSO}_4$.

Полученные данные показывают, что сорбционное равновесие сульфатов Mg, Cu и Na, диспергированных в порах силикагеля КСК изменяет свой характер при изменении концентрации соли. При низкой концентрации соли в композите величина сорбции непрерывно изменяется при изменении температуры, т.е. системы являются дивариантными во всем интервале сорбции, что типично, например, для растворов солей. При увеличении концентрации соли в композите на изобарах появляется плато, свидетельствующее об образовании кристаллогидратов солей $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 7$), $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 3$) и $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 5$), вариантность таких систем $\nu = 1$. Интервал концентрации соли, при котором происходит переход от монотонной зависимости величины сорбции от влажности к ступенчатой, а вариантности системы от $\nu = 2$ к $\nu = 1$, отличается для разных солей.

Так, плато, соответствующее образованию моногидратов, появляется при концентрации CuSO_4 и Na_2SO_4 более 20%, в то время как для MgSO_4 эта концентрация значительно выше ($>35\%$). Для выяснения причин наблюдаемых явлений был проведен анализ фазового состава изучаемых композитов методом РФА.

Фазовый состав систем $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{KCK}$, MgSO_4/KCK и CuSO_4/KCK

Результаты исследования безводных систем соль/КСК методом РФА представлены на рис. 6. Кристаллическую фазу MgSO_4 в системе $\text{MgSO}_4(13.5\%)/\text{KCK}$ идентифицировать не удалось, следовательно, MgSO_4 в порах КСК находится в рентгеноаморфном состоянии. На рентгенограммах образцов $\text{Na}_2\text{SO}_4(10.3\%)/\text{KCK}$, $\text{CuSO}_4(17.3\%)/\text{KCK}$ присутствуют пики, относящиеся к кристаллическим Na_2SO_4 и CuSO_4 соответственно, однако, их интенсивность настолько мала, что, по-видимому, и в этих образцах основная часть соли образует рентгеноаморфную фазу, и лишь незначительная ее часть – кристаллическую. В образцах $\text{Na}_2\text{SO}_4(27.3\%)/\text{KCK}$ и $\text{MgSO}_4(38.0\%)/\text{KCK}$ соль в порах образует кристаллическую фазу. Na_2SO_4 находится в порах в виде смеси фаз различной модификации, а MgSO_4 – в виде орторомбической модификации $\beta\text{-MgSO}_4$ ($a = 4.742 \text{ \AA}$, $b = 8.575 \text{ \AA}$, $c = 6.699 \text{ \AA}$) [14]. Размер зон когерентного рассеяния составляет 15–25 нм, что близко к диаметру пор силикагеля КСК.

Образцы с низким и высоким содержанием соли имеют различный фазовый состав: при низкой концентрации соли она образует в порах рентгеноаморфную фазу, а при увеличении концентрации соли – кристаллическую. Вероятной причи-

ной стабилизации соли в рентгеноаморфном состоянии может быть взаимодействие соли с поверхностью матрицы [15, 16]. Результаты термодинамического анализа показывают, что объемное взаимодействие между силикагелем и изучаемыми солями не происходит в данном интервале температур. Методом РФА также не были обнаружены фазы возможных продуктов этого взаимодействия. Вероятно, взаимодействие между диспергированной солью и силикагелем протекает лишь на поверхности силикагеля, и влияет на фазовый состав соли в порах матрицы [17, 18]. В результате соль располагается в порах не в виде сформировавшихся кристаллов, а в виде тонкой (и поэтому рентгеноаморфной) пленки или кластеров атомных размеров на поверхности пор. При увеличении содержания соли в композитах формируются кристаллы соли, размер которых определяется диаметром пор матрицы.

Различия фазового состава или степени дисперсности соли в порах силикагеля определяют и качественно различный характер сорбционного равновесия с парами воды. При сорбции воды солью, образующей кристаллическую фазу (в композитах с высоким содержанием соли), происходит образование ее кристаллогидратов. Такие системы являются моновариантными. В случае, когда соль образует рентгеноаморфную или ультрадисперсную фазу (в композитах с низким содержанием соли) состав системы меняется монотонно при изменении влажности, что типично для растворов или вакансионных гидратов. Вариантность таких систем равняется 2.

Таким образом, изучены сорбционные свойства композитных систем $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{КСК}$, $\text{CuSO}_4/\text{КСК}$, $\text{MgSO}_4/\text{КСК}$ и $\text{MgSO}_4/(\text{оксид алюминия})$ в интервале давлений паров $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10\text{--}50$ мбар и температур $20\text{--}300^\circ\text{C}$. Показано, что сорбционное равновесие системы $\text{MgSO}_4/(\text{оксид алюминия})$ носит дивариантный характер. Это согласуется с данными сорбционного равновесия с парами воды для галогенидов Са и Li, диспергированных в порах оксида алюминия, и подтверждает, что кристаллогидраты солей не образуются в порах с диаметром $<6\text{--}8$ нм.

Установлено, что сорбционное равновесие и фазовый состав сульфатов Mg, Na и Cu, заключенных в поры силикагеля КСК, зависит от концентрации соли в композите. При содержании соли менее 20–30% она образует рентгеноаморфную фазу в порах КСК, и сорбционное равновесие таких систем с парами носит дивариантный характер. В системах с высоким содержанием сульфатов Mg и Na (>20–30%) в порах формируется кри-

сталлическая фаза соли, дисперсность которой определяется размерами пор матрицы и составляет 15–25 нм. При сорбции паров такими системами в порах образуются кристаллогидраты соли с моновариантным типом сорбционного равновесия.

Авторы выражают благодарность Министерству образования РФ (программа “Университеты России”, грант УР.05.01.028) и Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32304) за частичную финансовую поддержку работы, а также Т.А. Кригер за измерения, выполненные методом РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков В.М., Шоршоров М.Х., Морохов И.Д. // Физикохимия ультрадисперсных частиц / Под ред. И.В. Тананаева. М.: Наука, 1987. С. 41.
2. Бацанов С.С., Бакарев В.П. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1980. Т. 16. С. 1650.
3. Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G. // React. Kinet. Cat. Lett. 1996. V. 59. P. 325.
4. Аристов Ю.И., Токарев М.М., Ди Марко Г. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 253.
5. Gordeeva L.G., Cacciola G., Restuccia G., Aristov Yu.I. // React. Kinet. Cat. Lett. 1998. V. 63. P. 81.
6. Гордеева Л.Г., Рестучча Д., Каччиола Г., Аристов Ю.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1236.
7. Гордеева Л.Г., Рестучча Д., Токарев М.М. и др. // Там же. 2000. Т. 74. С. 2211.
8. Гордеева Л.Г. Автореф. дис. ... канд. хим наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 1998.
9. Mutin J.C., Watelle G., Dusausoy Y. // J. Solid State Chem. 1979. V. 27. P. 407.
10. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Syst. № 27. Magnesium. Teil B. Lft. 2. 129 (330-201) s. // Verlag Chemie GMBH. 1938.
11. Дубинин М.М., Астахов В.А. // Изв. АН СССР. 1971. № 1. С. 5.
12. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Syst. № 21. Natrium. 992 s. // Verlag Chemie GMBH. 1928.
13. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Syst. № 60. Kupfer. Teil B. Lft. 1. 624 s. // Verlag Chemie GMBH. 1958.
14. JCPDS-ICDD (1997), The Powder Diffraction File, Database of the International Center for Diffraction Data, Set 21-0546.
15. Tadros Th.F., Lyklema J. // J. Electroanal. Chem. 1969. V. 22. P. 1.
16. Kosmulski M. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1062.
17. Уваров Н.Ф., Пономарева В.Г. // Докл. АН. 1996. Т. 351. С. 358.
18. Уваров Н.Ф. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. С. 970.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 537.311.3+539.216.1

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
УГЛЕРОДНЫХ МОНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2003 г. Т. С. Журавлева*, И. В. Клименко*, С. Б. Бибииков*, И. А. Мисуркин**,
С. В. Титов**

* Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

** Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 17.01.2003 г.

Измерена температурная зависимость электрической удельной проводимости $\sigma(T)$ углеродных моноволокон в области от 10 до 300 К. Волокна (диаметром ~ 10 мкм и длиной ~ 2000 мкм) получены из гидратцеллюлозы термообработкой при 800, 1000, 1200, 1500, 1800, 2200, 2400°C. Использована гетерогенная модель электропроводности, в которой учтено, что в однородном (в среднем) материале углеродного волокна одновременно работают несколько механизмов переноса заряда. Их вклады в проводимость были отделены и оценены из анализа экспериментальных данных.

В металлах электрическое сопротивление с ростом температуры увеличивается, в диэлектриках и изоляторах – уменьшается. В последнее время созданы материалы, в которых удельное сопротивление ρ в одной области температур обнаруживает “металлическое” поведение, а в другой – “диэлектрическое”. К таким материалам принадлежат углеродные волокна (УВ), которые получают термообработкой из волокон различных материалов. В [1–4] была исследована электропроводность УВ, полученных термообработкой волокон из полиакрилонитрила. На зависимостях ρ от T наблюдались максимумы и минимумы. Эти аномальные температурные зависимости электропроводности должны были каким-то образом связаны со структурой материала. Такое поведение сопротивления было объяснено в рамках гетерогенной модели электропроводности [2–4]. В работе [5] была исследована температурная зависимость проводимости для пучков из волокон на основе гидратцеллюлозы. Там аномалии в зависимости $\rho(T)$ не были обнаружены. В настоящей работе электропроводность углеродных моноволокон на основе гидратцеллюлозы измерена на модернизированной установке, результаты интерпретированы в рамках гетерогенной модели электропроводности.

Гетерогенная модель электропроводности. Мы предположили [2–4], что материал волокна состоит из квазиметаллической фазы и неупорядоченной фазы с удельными сопротивлениями ρ_1 и ρ_2 соответственно. Области фаз располагаются параллельно вдоль волокна, так что общая удельная проводимость получается суммированием проводимостей этих фаз с учетом их поперечных сечений. Пусть q и p – относительные вклады двух ти-

пов фаз в полное поперечное сечение УВ ($q + p = 1$). Тогда полное удельное сопротивление ρ волокна задано выражением

$$1/\rho = q/\rho_1 + p/\rho_2. \quad (1)$$

Мы предположили [2–4], что неупорядоченная фаза состоит из неупорядоченной металлической фазы (с удельной проводимостью σ_{dm}) и неупорядоченной диэлектрической фазы (некристаллическое твердое тело с удельной проводимостью σ_{n-cs}). Области фаз располагаются параллельно вдоль волокна, так что удельная проводимость неупорядоченной фазы задана выражением

$$\sigma_2 = 1/\rho_2 = \alpha\sigma_{dm} + \beta\sigma_{n-cs}, \quad (2)$$

где α и β – относительные вклады двух неупорядоченных фаз в поперечное сечение неупорядоченной области ($\alpha + \beta = 1$). Мы предположили также, что σ_{dm} не зависит от температуры, а функция $\sigma_{n-cs}(T)$ может быть аппроксимирована зависимостью $\exp[-T_1/T^{0.25}]$ для прыжковой проводимости с “переменной длиной прыжка” по Мотту (Mott) для трехмерного случая. В результате

$$\rho_2(T) = B[1 + \exp[k - T_1/T^{0.25}]]^{-1}, \quad (3)$$

$$\alpha\sigma_{dm} = 1/B, \quad \beta\sigma_{n-cs}(T) = B^{-1}\exp(k - T_1/T^{0.25}) \quad (4)$$

с подгоночными параметрами T_1 , B и k . Мы предположили, что $\rho_1(T)$ не равно нулю при $T = 0$ и задано выражением с подгоночными параметрами ρ_0 , A , T_0 :

$$\rho_1(T) = \rho_0[1 + \exp(A - T_0/T)]. \quad (5)$$

Перепишем формулу (1) в виде

$$\rho(T) = \rho_2(T) M(T), \quad M(T) = 1/[p + q\rho_2(T)/\rho_1(T)]. \quad (6)$$

Здесь $\rho_2(T)$ с ростом T монотонно уменьшается, $M(T)$ – увеличивается, причем изменения очень медленные на температурных интервалах $T < 100$ и $T > 300$ К и почти ступенчатый рост в очень узкой области T между 100 и 300 К (если $q \ll 1$), вследствие резкого изменения отношения $\rho_2(T)/\rho_1(T)$. Указанная выше структура $\rho(T)$, формула (6), делает очевидным появление минимума и максимума в зависимости $\rho(T)$ [2, 3].

Из структурных экспериментов у нас нет дополнительной информации о том, что материал УВ разделен на разные фазы. Материал УВ (в зависимости от состава исходных волокон) содержит различные формы углерода и его соединения с азотом, кислородом и водородом [5]. Эти соединения и структуры (графитоподобные кристаллиты, различного размера и формы; конденсированные ароматические соединения с разным содержанием водорода, азота и кислорода; фрагменты углеродных цепей и т.п.) расположены нерегулярно в материале, который в среднем однороден. Обозначим эти структуры D, F, G, ... Электроны могут совершать прыжки между этими элементами структуры в процессах электропроводности. В микроскопической теории электропроводности основными величинами являются вероятности $W(X_i, Y_j)$ перескока электрона между различными компонентами X_i, Y_j материала волокна ($X, Y = D, F, G, \dots$) в электрическом поле. Полная вероятность W , которая пропорциональна проводимости материала, представляется в виде суммы вероятностей прыжков электронов между различными типами компонентов:

$$W = \sum W(X_i, Y_j) = W(D, D) + W(D, F) + W(F, F) + \dots \quad (7)$$

Такая структура вероятности и проводимости соответствует параллельному расположению фаз вдоль волокна в гетерогенной модели электропроводности. Естественно допустить, что переходы между разными элементами структуры приведут к разным механизмам проводимости с разными зависимостями от температуры. При последовательном выводе (с учетом усреднений по начальным состояниям и суммированием по конечным состояниям) можно получить формулу для удельной проводимости материала сложной структуры именно в виде суммы членов, отвечающих разным механизмам проводимости. Это выражение имеет вид суммы членов с разной зависимостью от температуры:

$$\sigma(T) = a_1 \sigma_1(T) + a_2 \sigma_2(T) + a_3 \sigma_3(T) + \dots \quad (8)$$

и формально является формулой для проводимости материала с несколькими параллельно включенными фазами. В микроскопической теории электропроводности формула (8) получается из (7). Формулы (1) и (2) являются частными случаями формулы (8).

Такой взгляд на гетерогенную модель электропроводности позволяет применить ее для анализа механизмов электропроводности в разных материалах сложной структуры, не обязательно со структурой волокна. Наша точка зрения существенно отличается от формального подхода Кайзера и Грахама (Kaiser, Graham) [6], в котором допускалось как параллельное, так и последовательное соединение эквивалентных сопротивлений по чисто интуитивным соображениям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены на углеродных моноволокнах на основе гидратцеллюлозы, термообработанных при различных температурах (t_{ht}). В качестве исходных взяты волокна Урал-Т с $t_{ht} = 800^\circ\text{C}$. Волокна с более высокими температурами термообработки ($t_{ht} = 1000, 1200, 1500, 1800, 2200, 2400^\circ\text{C}$) были получены в атмосфере азота в печах карбонизации и графитизации (НИИ графита) со скоростью нагрева 3 К/мин и выдержкой при конечной температуре термообработки в течение 2 ч.

Измерения электрического сопротивления осуществляли двухзондовым методом на постоянном токе с помощью электрометра TR-8652, подсоединенного к компьютеру. Электрические контакты были сделаны с помощью электропроводящей серебряной пасты "Dotite". Все измерения были выполнены в криостате 1200F фирмы "Oxford" в диапазоне 10–300 К в вакууме (10^{-6} мм рт. ст.). Типичная экспериментальная ошибка измерений составляла 0.5% и была обусловлена нестабильностью электрических контактов и температурной нестабильностью системы "образец – держатель образца – датчик температуры". Ошибка в определении удельной электропроводности составляла $\leq 15\%$ и была обусловлена ошибками в определении геометрических размеров углеродного волокна (УВ). В дальнейшем УВ с $t_{ht} = 800^\circ\text{C}$ будем обозначать как УВ-800, УВ с $t_{ht} = 1000^\circ\text{C}$ – как УВ-1000 и т.п.

На контакты подавалось напряжение U (В) и измерялась величина тока J (мкА) как функция температуры, которая автоматически изменялась через 5 К. Измерялся диаметр d (см) моноволокна и его длина l (см) между точечными контактами. Удельная электропроводность вычислялась по формуле

$$\sigma = 4 \frac{10^{-6} l}{\pi d^2 U} J = \kappa J. \quad (9)$$

Коэффициент κ в формуле (9), и параметры d, l и U приведены в табл. 1. Экспериментальные значения $\sigma(T)$, рассчитанные с помощью формулы (9) по измеренным значениям тока J , приведены на рис. 1, 2.

Таблица 1. Параметры (l и d) углеродных волокон с разными t_{ht} , напряжения U и коэффициенты k

$t_{ht}, ^\circ\text{C}$	$U, \text{В}$	$l, \text{см}$	$d, \text{см}$	$k \times 10^{-6}, \text{В}^{-1} \text{см}^{-1}$
800	19	0.1428	0.00126	0.00603
1000	2	0.098	0.00126	0.03930
1200	1	0.098	0.00126	0.07860
1500	2	0.200	0.00098	0.13258
1800	1	0.196	0.00112	0.19894
2200	1	0.182	0.00098	0.24128
2400	1	0.203	0.00126	0.16280

С учетом формул (1)–(5) выражение для тока J через параметры модели имеет вид:

$$J = \frac{Q}{1 + \exp[A - T_0/T]} + P\{1 + \exp[k - T_1/T^{0.25}]\}. \quad (10)$$

Связь между параметрами модели задана соотношениями

$$kQ = q/\rho_0 \text{ и } kP = (1 - q)/B. \quad (11)$$

Приведем выражение для удельной проводимости ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$):

$$\begin{aligned} \sigma(T) &= \frac{q}{\rho_0(1 + \exp[A - T_0/T])} + \frac{1 - q}{B} + \\ &+ \frac{1 - q}{B} \exp[k - T_1/T^{0.25}] \cong \\ &\cong q\sigma_1(T) + \alpha\sigma_{dm} + \beta\sigma_{n-cs}(T). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь учтены формулы (1)–(5), (9)–(11) и то (см. ниже), что $q \ll 1$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры модели были определены по методу наименьших квадратов из условия, что выражение (10) наилучшим образом аппроксимирует экспериментальные зависимости для $J(T)$ (см. рис. 1, 2). Найденные стандартным способом параметры (1 вариант) приведены в табл. 2.

Для УВ-800 вклад квазиметаллической фазы равен нулю, и соответственно параметры $Q = A = T_0 = 0$. Для УВ-1000 значение Q мало, а параметры A и T_0 малоинформативны, так как на кривой $\sigma(T)$ нет аномалий. Анализ зависимостей $\sigma(T)$ для остальных УВ показал, что на этих зависимостях есть максимум и минимум, и температура между максимумом и минимумом приблизительно равна

$$T_{av} = T_0/A. \quad (13)$$

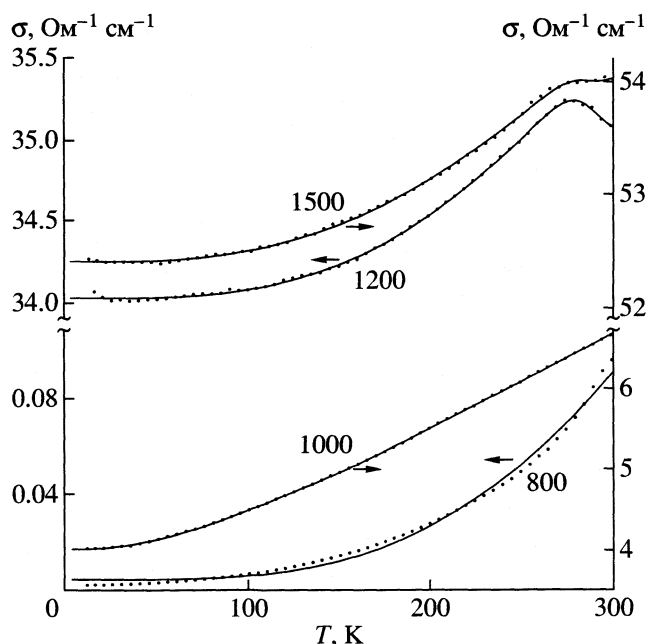


Рис. 1. Экспериментальные температурные зависимости удельной электропроводности УВ-800, УВ-1000, УВ-1200 и УВ-1500 (точки) и аппроксимация этих данных теоретическими кривыми $\sigma(T)$ с параметрами из табл. 2 (линии).

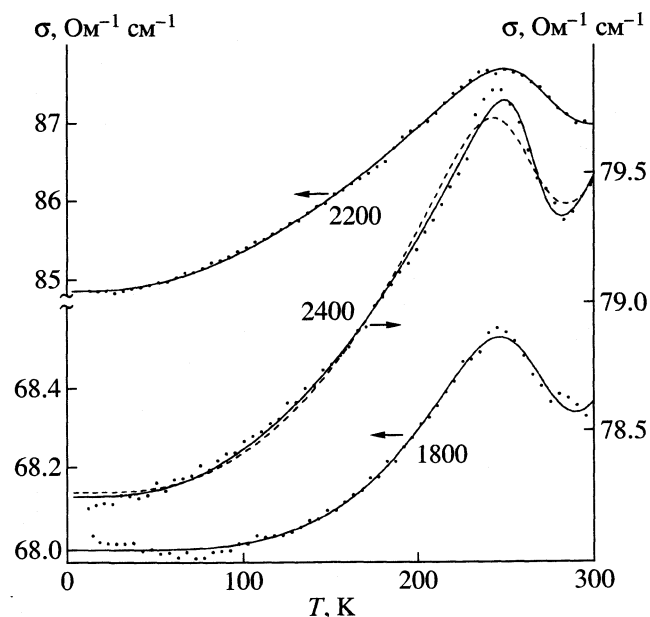


Рис. 2. Экспериментальные температурные зависимости удельной электропроводности УВ-1800, УВ-2200 и УВ-2400 (точки) и аппроксимация этих данных теоретическими кривыми $\sigma(T)$ с параметрами из табл. 2 (линии) и 3 (пунктир).

Таблица 2. Варианты параметров теоретической кривой $\sigma(T)$ (формулы (2)–(5) и (9)–(11)) при $\rho_0 = 1$ мкОм м

$t_{ht}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{мкА}$	A	$T_0, \text{К}$	$P, \text{мкА}$	k	$T_1, \text{К}^{0.25}$
1 вариант						
800	0	0	0	0.8	15.5	52.3
1000	0.5	14.8	1956	101.7	5.0	22.5
1200	10.3	36.0	10533	422.7	7.85	45.2
1500	3.8	37.9	10928	391.5	6.4	40.0
1800	5.8	18.0	4941	336.1	9.9	57.5
2200	10.8	19.6	5421	340.9	3.7	27.8
2400	7.0	36.2	9651	473.7	4.5	33.4
2 вариант						
800	0	0	0	0.8	15.5	52.3
1000	0.5	14.8	1956	101.7	5.0	22.5
1200	24.8	17.4	5400	408.3	8.75	48.5
1500	7.4	18.0	5400	388.0	6.8	41.6
1800	5.0	19.35	5400	336.8	8.4	52.2
2200	10.9	19.5	5400	340.8	3.7	27.7
2400	9.8	20.2	5400	470.9	5.6	37.2

Мы использовали это соотношение для того, чтобы уменьшить число параметров модели, которые находят методом наименьших квадратов. Во втором варианте параметров для УВ-1200, УВ-1500, УВ-1800, УВ-2200, УВ-2400 мы положили $T_0 = 5400$ К, затем определили A с помощью условия (13), а остальные параметры (Q, P, k, T_1) определили по методу наименьших квадратов (см. табл. 2). Оба варианта параметров дают

практически неотличимое по качеству описание экспериментальных зависимостей. Чтобы не загромождать рисунки, только для УВ-2400 показаны оба варианта теоретических кривых.

В обоих вариантах параметров мы полагали $\rho_0 = 1$ мкОм м, как для УВ на основе полиакрилонитрила [1]. Как и в [1], мы нашли, что $q \ll 1$, и поэтому вклад квазиметаллической фазы в проводимость мал. Как и в [1], мы не смогли сопоставить различные типы механизмов переноса электронов с конкретными структурными элементами вещества углеродного волокна.

Удельная электропроводность (формула (12)) представлена в виде суммы трех вкладов: от квазиметаллической фазы $q\sigma_1(T)$, от фазы неупорядоченного металла $\alpha\sigma_{dm}$ и от фазы с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка $\beta\sigma_{n-cs}(T)$. Первый вклад очень мал, при $T < 250$ К не зависит от температуры и в области $250 < T < 300$ К резко убывает практически до нуля. Второй вклад не зависит от температуры. Это основной вклад в электропроводность, его величина растет с температурой термообработки волокна. Третий вклад значительно меньше второго и растет с ростом T . Небольшой всплеск проводимости в области 280 К обусловлен резким убыванием первого вклада и возрастанием третьего вклада с ростом температуры. Этот всплеск мал, так как малы соответствующие вклады в проводимость. Аналогичная аномалия проводимости наблюдалась нами для углеродных волокон на основе полиакрилонитрила [1].

Величины типичных вкладов в проводимость для всех УВ приведены в табл. 3. Для волокон на основе гидратцеллюлозы проводимость оказалась в 6–10 раз меньше, чем для волокон на основе полиакрилонитрила; несколько отличались параметры, характеризующие первый и второй вклады в электропроводность.

Таблица 3. Величины вкладов в удельную электропроводность УВ с разными t_{ht} ($q\sigma_1(0), \alpha\sigma_{dm}, \beta\sigma_{n-cs}(300), \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) для двух вариантов параметров модели (табл. 2)

$t_{ht}, ^\circ\text{C}$	$q\sigma_1(0)$	$\alpha\sigma_{dm}$	$\beta\sigma_{n-cs}(300)$	$q\sigma_1(0)$	$\alpha\sigma_{dm}$	$\beta\sigma_{n-cs}(300)$
	1 вариант			2 вариант		
800	0	0.005	0.088	0	0.005	0.088
1000	0.02	4	2.7	0.02	4	2.7
1200	0.8	33	1.6	2.0	32	1.8
1500	0.5	52	2.0	1.0	51	2.1
1800	1.2	67	1.3	1.0	67	1.1
2200	2.6	82	4.2	2.6	82	4.2
2400	1.1	77	2.4	1.6	77	2.7

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-32087 и № 00-15-97334) и Международного научно-технического центра (проект № 2207).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dejev M.M., Klimenko I.V., Zhuravleva T.S.* // *Synth. Met.* 1995. V. 71. P. 1769.
2. *Мисуркин И.А., Титов С.В., Деев М.М., Журавлева Т.С.* // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 2. С. 356.
3. *Misurkin I.A., Titov S.V., Dejev M.M., Zhuravleva T.S.* // *Synth. Met.* 2001. V. 119. P. 459.
4. *Misurkin I.A., Titov S.V., Dejev M.M., Zhuravleva T.S.* // *Mater. Chem. Phys.* 2000. V. 64. P. 37.
5. *Klimenko I.V., Zhuravleva T.S., Lactionov A.A., Komarova T.V.* // *Ibid.* 1992. V. 31. P. 319.
6. *Kaiser A.B., Graham S.C.* // *Synth. Met.* 1990. V. 36. P. 367.

УДК 541.12 532.12

ОБ УПРУГОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ЖИДКОСТЯХ

© 2003 г. М. Н. Родникова*, Т. М. Вальковская*, В. Н. Карцев**, Д. Б. Каюмова*

* Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

** Научно-исследовательский институт физики Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского

Поступила в редакцию 11.11.2002 г.

На основании большого экспериментального материала по изотермической сжимаемости диаминов, диолов и аминокспиртов, а также легкой и тяжелой воды, полученного на уникальной установке прямого сжатия, оценена упругость пространственной сетки водородных связей в указанных веществах. Обнаружена обратная зависимость модуля всестороннего сжатия с количеством дефектов трехмерной сетки. Проведено сравнение с изотермической сжимаемостью жидкостей, не обладающих пространственной сеткой Н-связей: жидких алканов, алифатических спиртов, бензола и четыреххлористого углерода.

Упругость пространственной сетки водородных связей в жидкостях характеризуется модулем всестороннего сжатия, т.е. величиной, обратной изотермической сжимаемости. Пространственная сетка водородных связей обладает упругостью, стремлением к сохранению первоначальной конфигурации [1]. С этим свойством сетки связаны такие явления в растворах, как гидрофобные взаимодействия, микрорасплавление на сетке Н-связей, микрогетерогенность разбавленных растворов неэлектролитов в растворителях, обладающих трехмерной сеткой Н-связей.

Чем можно охарактеризовать такое свойство сетки Н-связей, как упругость? В некоторых работах это пытались делать с помощью силовых постоянных Н-связей – заторможенных трансляций $\nu_T = 170 \text{ см}^{-1}$ [2], или заторможенных либраций $\nu_L = 700 \text{ см}^{-1}$ [3], или некоторых комбинаций этих величин. Но эти величины характеризуют только упругость связи, а упругость сетки является объемным свойством. Наиболее адекватно упругость пространственной сетки Н-связей в жидкостях отражает изотермическая сжимаемость этих жидкостей.

Теория упругости твердых тел хорошо изложена Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшицем [4]. Применительно к жидкостям ее рассмотрел И.З. Фишер [5]. Он указал на два крайних случая: медленное воздействие внешних сил и быстрое воздействие. В случае медленного воздействия вследствие текучести жидкости единственной упругой реакцией ее на внешние силы окажется сопротивление всестороннему сжатию, которое характеризуется изотермической сжимаемостью $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ или

соответствующим модулем всестороннего сжатия $K_T = 1/\beta_T$.

Для образования пространственной сетки водородных связей необходимо, чтобы молекула растворителя имела не менее двух центров донорности и двух центров акцепторности протонов [1]. К таким растворителям относится вода, обладающая наиболее совершенной сеткой Н-связей, диамины, диолы, аминокспирты, серная и фосфорная кислоты, глицерин и ряд других жидкостей. Ранее на уникальной установке прямого сжатия [6] нами были измерены изотермические сжимаемости трех классов растворителей: диаминов, диолов и аминокспиртов [7], а также легкой и тяжелой воды. В таблице мы суммируем эти данные вместе с литературными данными по изотермической сжимаемости жидкостей, не обладающих пространственной сеткой Н-связей: жидких алканов, алифатических спиртов, бензола и четыреххлористого углерода.

Анализ таблицы показывает, что жидкости, не обладающие пространственной сеткой Н-связей, имеют значительно большую сжимаемость, чем те, которые имеют трехмерную сетку. Кроме того, в ряду алканов и алифатических спиртов с увеличением углеводородного мостика в молекуле изотермическая сжимаемость уменьшается, а в рядах растворителей с трехмерной сеткой наоборот – с увеличением углеводородного мостика в молекуле изотермическая сжимаемость увеличивается. В рядах диаминов, диолов и аминокспиртов – веществ, обладающих пространственной сеткой, углеводородный мостик играет роль дефекта сетки, увеличивая ее сжимаемость [1].

Из данных по изотермической сжимаемости мы рассчитали модуль всестороннего сжатия ис-

Изотермическая сжимаемость (β_T) и модуль всестороннего сжатия (K_T) жидкостей различных классов при 298 К

Жидкости	$\beta_T \times 10^{11}, \text{Па}^{-1}$	$K_T \times 10^{-8}, \text{Н/м}^2$
CCl_4	104.7	9.6
C_6H_6	92.6	11.0
Алканы		
<i>n</i> - C_6H_{14}	164.5	6.1
<i>n</i> - C_8H_{18}	126.8	7.9
Спирты		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	112.0	8.9
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	100.3	10.0
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	92.1	11.0
Диамины		
Еп	49.0	20.0
1,3-Дпр	52.4	19.0
1,2-Дпр	62.7	16.0
Диолы		
Ег	35.2	28.0
1,3-ПрД	39.3	25.0
1,2-ПрД	46.9	21.0
Аминоспирты		
МЭА	37.8	26.0
1,2-Апр	50.6	20.0
Вода		
H_2O	45.99	22.0
D_2O	47.63	21.0

Обозначения: Еп – этилендиамин, Дпр – диаминопропан, Ег – этиленгликоль, ПрД – пропандиол, МЭА – моноэтаноламин, Апр – аминопропанол.

следованных нами жидкостей при 298 К. Полученные результаты представлены в таблице. Из таблицы можно сделать следующие выводы. Модуль всестороннего сжатия диаминов, диолов и аминоспиртов почти в 4 раза больше, чем жидких алканов и в 2 раза больше, чем алифатических спиртов. Это можно объяснить наличием у диаминов, диолов и аминоспиртов пространственной сетки Н-связей. Несмотря на то, что в этих растворителях присутствуют и другие виды взаимодействия, вероятно, пространственная сетка Н-связей является определяющей. Именно поэтому модуль всестороннего сжатия этих веществ так сильно отличается от алифатических спиртов и жидких алканов и имеет противоположную зависимость от величины углеводородного мостика.

Особое место в нашем рассмотрении занимает вода. Структуры легкой и тяжелой воды одинаковы. Разница в энергии водородной связи: в тяжелой

воде энергия водородной связи на 300 кал/моль больше, чем в легкой [8]. При этом сжимаемость тяжелой воды больше, чем легкой, а следовательно, модуль всестороннего сжатия меньше, чем у легкой воды, т.е. меньше упругость пространственной сетки. Сравнительный анализ физико-химических свойств легкой и тяжелой воды показывает, что критическая температура, поверхностное натяжение и сжимаемость тяжелой воды не могут быть объяснены большей энергией водородной связи в тяжелой воде. Объяснение этих фактов большей коллективной составляющей водородной связи в тяжелой воде, приведенное в [9], нам не кажется достаточно убедительным. Возможно, здесь действует тезис, выдвинутый в свое время О.Я. Самойловым “чем лучше выражена структура сетки водородных связей, тем она более деформирована при одном и том же взаимодействии” [10].

Сопоставляя упругие свойства жидкостей с пространственной сеткой Н-связей и жидкостей, не обладающих ею, а также анализируя зависимость модуля всестороннего сжатия от длины углеводородной цепи в молекуле, мы делаем вывод, что оцененная нами упругость воды, диаминов, диолов и аминоспиртов, по-видимому, определяется, в основном, упругостью именно пространственной сетки Н-связей, а не другими видами взаимодействий, которые также имеют место в этих растворителях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32836).

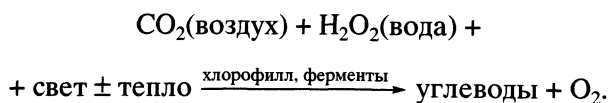
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
2. Родникова М.Н. Автореф. дис. ... докт. 1998. М.: ИОНХ, 50 с.
3. Gaiduk V.I., Rodnikova M.N. // J. Mol. Liquids. 1999. V. 82. № 1, 2. P. 47.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 287 с.
5. Фишер И.З. Статистическая физика жидкостей. М.: изд-во физ.-мат. лит. 280 с.
6. Карцев В.Н., Иванов П.К., Теплов В.Г. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 11. С. 2708.
7. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Дудникова К.Т. // Там же. 1984. Т. 58. № 11. С. 2687.
8. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 306 с.
9. Лобышев В.И., Калинин Л.П. Изотопные эффекты D_2O в биологических системах. М.: Наука, 1978. 213 с.
10. Самойлов О.Я., Уэдайра Х., Ястремский Н.С. // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 5. С. 814.

**РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ Г.Г. КОМИССАРОВА
“ФОТОСИНТЕЗ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД”
(М.: ЕДИТОРИАЛ УРСС, 2003. 224 с.)**

Монография адресована химикам, физикам, биологам, а также студентам и аспирантам, интересующимся проблемой фундаментального и уникального биологического процесса – фотосинтеза. Она является обобщением теоретических и экспериментальных исследований в области фотосинтеза, проводимых под руководством автора в лаборатории фотобионики Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН с 1960 г. по настоящее время. В обстоятельной библиографии (около 500 ссылок) читатель встретит, начиная с Дж. Пристли и Яна Ингенхауза, имена практически всех исследователей, внесших вклад в создание современной теории фотосинтеза. Значительную долю в цитированной литературе составляют известные работы автора монографии и его сотрудников.

Коротко рассмотрена история изучения фотосинтеза, его значение. Подробно обоснована предложенная автором (1995 г.) принципиально новая концепция фотосинтеза. Согласно этой концепции, источником кислорода (водорода) при фотосинтезе служит не вода, а пероксид водорода экзо- и эндогенного происхождения:



Приведены доказательства необходимости участия в фотосинтезе тепловой энергии, введено представление о локальном разогреве хлоропласта.

Новая концепция позволила предложить принцип экологически чистого преобразования солнечной энергии, объяснить неудачную кислородную динамику в испытательном комплексе «Биосфера-2» для автономного жизнеобеспечения (США, 1992 г.), выдвинуть новый подход к стимулированию роста и развития растения. Детально обсуждены следствия, вытекающие из новой концепции: связь фотосинтеза и дыхания и возможность нового подхода к объяснению формирования атмосферы Земли.

Проведен анализ работ лаборатории фотобионики по физико-химическому моделированию природных фотосинтетических систем, а также по обоснованию фотоэлектрохимической гипотезы фотосинтеза и созданию первой в мире функциональной модели хлоропласта.

Значительное место в книге занимает описание методик эксперимента, изложение экспериментальных и теоретических данных, полученных в лаборатории фотобионики при изучении механизма генерации тока в пленках фотосинтетических пигментов и их аналогов. Предложена классификация трех типов фотовольтаических эффектов в пленках органических полупроводников, контактирующих с электролитом.

В главе 1 кратко рассмотрена история открытия фотосинтеза. На многочисленных примерах проиллюстрировано значение этого фундаментального и уникального биологического процесса. Подчеркнув сложность процесса, включающего несколько тысяч реакций, автор сводит его до двух основных стадий: световой (разложение воды с выделением молекулярного кислорода) и темновой (фиксация углекислоты с образованием углеводов). Поскольку темновая стадия хорошо изучена, основное внимание автор отводит изложению результатов моделирования световой стадии фотосинтеза. В качестве функциональной модели хлоропласта, способной под действием солнечного света разлагать воду с выделением молекулярного кислорода предложена фотовольтаическая батарея, первый вариант которой был реализован в группе Г.Г. Комиссарова в 1968 г.

Глава 2 посвящена систематическому изложению результатов изучения фотовольтаического эффекта в пленках порфиринов, полученных в лаборатории фотобионики. Выполненные исследования позволили предложить механизм фотовольтаического эффекта, выделить три типа пигментированных электродов, механизм генерации фототока в которых существенно различается, а также гипотетические схемы фотосинтетического разложения воды.

В главе 3 приведены результаты сравнительного изучения кинетики выделения кислорода при импульсном освещении в модельных физико-химических и природных системах. Для описания кинетических закономерностей использованы разработанные в лаборатории подходы, основанные на представлениях векторной алгебры и проективной геометрии.

В главе 4 с оригинальных позиций рассмотрена роль тепловой энергии при фотосинтезе. В отличие от существующих положений, согласно ко-

торым теплота является энергетическим отходом фотосинтеза, выдвинута и обоснована новая модель, согласно которой, при малых освещенностях растения работают как тепловой насос, отбирая и утилизируя для метаболизма тепловую энергию от окружающей среды.

В заключение рассмотрены следствия, вытекающие из предложенной концепции фотосинтеза: ускорение роста и развития растений при добавлении в оптимальных концентрациях пероксида водорода, новый принцип преобразования солнечной энергии с использованием пероксида водорода,

присутствующего в природных водах, проблема происхождения жизни и хиральной чистоты биогенных соединений биосферы Земли.

Форма изложения книги позволяет читателю выборочно (по отдельным главам) знакомиться с материалом. Книга может служить справочным пособием по физико-химическим методам исследования фотосинтеза.

Ю. А. Ершов

Сдано в набор 23.04.2003 г.

Подписано к печати 17.08.2003 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.8 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 362 экз.

Зак. 7646

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