

ISSN 0044-4537

Том 79, Номер 11

Ноябрь 2005



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 79 № 11 2005 Ноябрь

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

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

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@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

Вниманию читателей
В 2005 году “Журналу физической химии” – 75 лет!

В течение всего года в журнале будут публиковаться обобщающие статьи ведущих ученых, посвященные оригинальным результатам исследований по актуальным направлениям физической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 79, номер 11, 2005

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

- Корреляция “атомный мультипольный момент – заряды окружающих атомов” как способ оценки электростатического поля в кристалле
А. В. Ларин, Д. Н. Трубников, Д. П. Веркаутерен 1927
- Обобщение флуктуационно-диссипационных соотношений
С. Ф. Тимашев 1938

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Фазовые равновесия в системах Na-соль сульфата ацетата целлюлозы–вода–спирт и критерий реализации жидкокристаллического состояния
Д. Д. Гриншпан, С. М. Третьякова, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, Т. А. Савицкая 1948
- Энтальпии испарения и образования азоторганических соединений
Е. В. Сагадеев, В. П. Барабанов 1955
- Внутреннее давление, граница устойчивости и линия плавления металлов
В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин 1961
- Термодинамическая стабильность соединения $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при низких парциальных давлениях кислорода
М. Л. Ковба, В. А. Лысенко 1965
- Масс-спектрометрическое определение энтальпий образования ионов $LuBr_4^-$ и $Lu_2Br_7^-$
Д. Е. Воробьев, Л. С. Кудин, В. Б. Моталов 1972

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Образование озона при восстановлении перманганата калия в сернокислых растворах
Т. С. Джабиев, Н. Н. Денисов, Д. Н. Моисеев, А. Е. Шилов 1976
- Влияние состава водных растворов 2-пропанола на кинетические закономерности реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина
К. Г. Ажигалиев, О. В. Лефедова, М. В. Улитин 1982
- Химические превращения изопентана и изооктана в трифторметансульфоновой кислоте
А. Е. Гехман, Е. Д. Смурный, Ю. А. Устынюк 1987
- Влияние модифицирования поверхности на адсорбционные свойства оксидных цементсодержащих катализаторов
С. Н. Ткаченко, С. Г. Киреев, И. С. Ткаченко, А. Н. Харланов, В. В. Лунин 1992

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Характеристики спин-спиновой релаксации в бинарной системе уксусная кислота–вода
В. Ю. Бузько, И. В. Сухно, И. А. Ковалева, В. Т. Панюшкин, В. В. Коншин 1996

Дипольный момент и диэлектрическая релаксация жидкокристаллического мономера метакрилоил-N-оксibenзоил-фенилен анисоата в растворе <i>Т. П. Степанова, Г. Н. Губанова, А. Н. Погребная, С. С. Скороходов</i>	2003
---	------

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние температуры и плотности на структуру полиэтиленовой цепи по данным молекулярной динамики <i>Д. А. Кретов, Х. Т. Холмуродов</i>	2008
Квантово-химическое изучение влияния сольватации на устойчивость дииодгалогенид-анионов <i>С. С. Симонян, М. С. Черновьянц</i>	2014
Спектр спонтанного излучения сольватированных электронов в жидком аммиаке <i>И. А. Мисуркин, С. В. Титов</i>	2022
Систематизация конформаций замещенных циклогексана <i>Ю. Г. Папулов, М. Г. Виноградова, О. И. Лямцева, Д. Ю. Нилов, С. О. Макаренко</i>	2027
Расчет коэффициента сжимаемости смеси плотных газов <i>Ю. К. Товбин, В. Н. Комаров</i>	2031
Строение молекул 1,3,5-трибром-, 1,3,5-трихлор- и 1,3,5-триметил-2,4,6-тринитробензола по данным газовой электронографии и квантово-механических расчетов <i>О. В. Дорофеева, Ю. В. Вишнеvский, И. Ф. Шишков, Л. В. Вилков</i>	2038

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Низкотемпературная сорбция газов на аморфном тефлоне AF-2400 <i>А. Х. Воробьев</i>	2045
Расчет адсорбции молекул на однородной твердой поверхности графита, модифицированной мономолекулярным слоем мезогена <i>С. Ю. Кудряшов, С. В. Лапшин</i>	2051

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Вибрационная тонкослойная хроматография <i>В. Г. Березкин, С. В. Курбатова, Г. А. Нехорошев</i>	2058
--	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Коэффициенты активности электролитов в фазе анионообменника АВ-17-2П при необменной сорбции тирозина и триптофана <i>О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов</i>	2063
Кинетика и механизм реакции гидролиза фосфорильной связи в активном центре щелочной фосфатазы <i>О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякиева</i>	2068

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Об условиях выхода звукохимических реакций в кинетическую область <i>М. А. Маргулис, И. М. Маргулис</i>	2076
Океаническая система стандартных эксергий химических элементов <i>Г. Ф. Пинаев</i>	2082

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термохимические характеристики растворения гистидина <i>А. В. Бекенева, А. В. Кустов</i>	2094
Фотодиэлектрический эффект в тонких пленках CdS в области энергий меньше ширины запрещенной зоны <i>Н. А. Радычев, Г. Ф. Новиков, И. А. Чернов, Ю. В. Метелева</i>	2096

Константы ступенчатой диссоциации триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты <i>С. Н. Гридчин</i>	2099
Исследование фазовых переходов в нитрате таллия методами колебательной спектроскопии <i>А. З. Гаджиев</i>	2103
Энтальпии растворения тетраметил-бис-мочевины (мебикар) в обычной и тяжелой воде и изотопомерах метанола при 298.15 К <i>В. К. Абросимов, В. И. Смирнов, Е. В. Иванов, Ю. А. Лебедев</i>	2107

ХРОНИКА

Олесь Михайлович Полторак (к 80-летию со дня рождения)	2110
К сведению читателей и авторов	2112

Сдано в набор 18.05.2005 г.	Подписано к печати 06.09.2005 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈		
Цифровая печать	Усл. печ. л. 24.0	Усл. кр.-отт. 8.5 тыс.	Уч.-изд. л. 25.1	Бум. л. 12.0
	Тираж 347 экз.	Зак. 742		

Учредитель Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 79, No. 11, 2005

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Inc. *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

ON THE 75th ANNIVERSARY OF THE JOURNAL

Establishing the Correlation between the Atomic Multipole Moments and the Charges of the Environment Atoms as a Method for Estimating the Electrostatic Field Strength in Crystals

A. V. Larin, D. N. Trubnikov, D. P. Verkauteren 1927

Generalization of Fluctuation–Dissipation Relationships

S. F. Timashev 1938

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Phase Equilibria in Na–Cellulose Acetate–Water–Alcohol Systems and a Criterion of the Formation of the Liquid Crystalline State

D. D. Grinshpan, S. M. Tretyakova, N. G. Tsygankova, S. E. Makarevich, and T. A. Savitskaya 1948

The Enthalpies of Vaporization and Formation of Nitrogen-Containing Organic Compounds

E. V. Sagadeev and V. P. Barabanov 1955

The Internal Pressure, Stability Boundary, and Melting Curve of Metals

V. P. Skripov and M. Z. Faizullin 1961

Thermodynamic Stability of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ at Low Oxygen Partial Pressures

M. L. Kovba and V. A. Lysenko 1965

A Mass Spectrometric Determination of the Enthalpies of Formation of the LuBr_4^- and Lu_2Br_7^- Ions

D. E. Vorob'ev, L. S. Kudin, and V. B. Motalov 1972

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Formation of Ozone during the Reduction of Potassium Permanganate in Sulfuric Acid Solutions

T. S. Dzhabiev, N. N. Denisov, D. N. Moiseev, A. E. Shilov 1976

Effect of the Composition of Aqueous Solutions of 2-Propanol on the Kinetics of the Liquid-Phase Hydrogenation of 4-Nitroaniline

K. G. Azhigaliev, O. V. Lefedova, M. V. Ulitin 1982

Chemical Transformations of Isopentane and Isooctane in Trifluoromethanesulfonic Acid

A. E. Gekhman, E. D. Smurnyi, and Yu. A. Ystynyuk 1987

Effect of the Modification of the Surface on the Adsorption Properties of Cement-Containing Catalysts

S. N. Tkachenko, S. G. Kireev, I. S. Tkachenko, A. N. Kharlanov, V. V. Lunin 1992

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Characteristics of Spin–Spin Relaxation in the Acetic Acid–Water Binary System

V. Yu. Buz'ko, I. V. Sukhno, I. A. Kovaleva, V. T. Panyushkin, V. V. Konshin 1996

Dipole Moment and Dielectric Relaxation of Methacryolyl-*n*-oxybenzoyl-phenylene Anisoate Liquid-Crystal Monomer in Solution

T. P. Stepanova, G. N. Gubanova, A. N. Pogrebnaya, and S. S. Skorokhodov 2003

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Molecular Dynamics Simulation of the Density–Temperature Behavior of a Polyethylene Chain

D. A. Kretov, Kh. T. Kholmurodov 2008

A Quantum-Chemical Study of Solvation Effects on the Stability of Diiodohalogen Anions <i>S. S. Simonyan and M. S. Chernov'yants</i>	2014
Spectrum of Spontaneous Emission from Electrons Solvated in Liquid Ammonia <i>I. A. Misurkin and S. V. Titov</i>	2022
Classification of Conformations of Substituted Cyclohexanes <i>Yu. G. Papulov, M. G. Vinogradova, O. I. Lyamtseva, D. Yu. Nilov, and S. O. Makarenko</i>	2027
Calculation of the Compressibility Coefficient for a Mixture of Dense Gases <i>Yu. K. Tovbin and V. N. Komarov</i>	2031
The Structure of the 1,3,5-Tribromo-, 1,3,5-Trichloro-, and 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trinitrobenzene Molecules according to Gas Electron Diffraction Data and Quantum-Mechanical Calculations <i>O. V. Dorofeeva, Yu. V. Vishnevskii, I. F. Shishkov, and L. V. Vilkov</i>	2038

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Low-Temperature Sorption in AF-2400 Amorphous Fluoroplastic <i>A. Kh. Vorob'ev</i>	2045
Calculation of the Adsorption of Molecules on the Uniform Solid Surface of Graphite Modified with a Mesogen Monomolecular Layer <i>S. Yu. Kudryashov, S. V. Lapshin</i>	2051

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Vibration-Assisted Thin-Layer Chromatography <i>V. G. Berezkin, S. V. Kurbatova, and G. A. Nekhoroshev</i>	2058
---	------

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Activity Coefficients of Electrolytes in the Phase of an AV-17-2P Anionite for the Nonexchange Sorption of Tyrosine and Tryptophan <i>O. N. Khokhlova, V. Yu. Khokhlov</i>	2063
Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of the Phosphoryl Bond in the Active Site of Alkaline Phosphatase <i>O. M. Poltorak, E. S. Chukhrai, L. F. Atyaksheva</i>	2068

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

On the Conditions of the Transition of Sonochemical Reactions into the Kinetic Region <i>M. A. Margulis, I. M. Margulis</i>	2076
Oceanic System of Standard Exergies of Chemical Elements <i>G. F. Pinaev</i>	2082

SHORT COMMUNICATIONS

Thermochemical Characteristics of Dissolution of Histidine <i>A. V. Bekeneva, A. V. Kustov</i>	2094
Photodielectric Effect in CdS Thin Films at Energies Smaller than the Energy Gap <i>N. A. Radychev, G. F. Novikov, I. A. Chernov, Yu. V. Meteleva</i>	2096
Constants of the Stepwise Dissociation of Trimethylenediamine-N,N,N',N'-Tetraacetic Acid <i>S. N. Gridchin</i>	2099
A Vibrational Spectroscopy Study of Phase Transitions in Thallium Nitrate <i>A. Z. Gadzhiev</i>	2103

Enthalpy of Solution of Tetramethyl-*bis*-Urea (Mebicarum)
in Light and Heavy Water and Methanol Isotopomers at 298.15 K

V. K. Abrosimov, V. I. Smirnov, E. V. Ivanov, Yu. A. Lebedev

2107

CHRONICLE

Oles' Mikhailovich Poltorak (On His 80th Birthday)

2110

Note for Readers and Authors

2112

УДК 541.65

КОРРЕЛЯЦИЯ “АТОМНЫЙ МУЛЬТИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ – ЗАРЯДЫ ОКРУЖАЮЩИХ АТОМОВ” КАК СПОСОБ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ В КРИСТАЛЛЕ

© 2005 г. А. В. Ларин*, Д. Н. Трубников*, Д. П. Веркаутерен**

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

**Университет Нотр-Дам де ла Пэ, г. Намюра, Бельгия

E-mail: NaSGO@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.01.2005 г.

Проведено сравнение абсолютной величины электростатического поля в сечении алюмофосфата AFN-типа ($A/P = 1$) с приближенным значением, оцененным по результатам предварительного расчета электронной плотности для сит, обладающих относительно малым размером кристаллической ячейки (AEI, AEL, AFI, CHA). Увеличено число окружающих атомов, учитываемых при оценке функции, аппроксимирующей атомные мультипольные моменты, и выбрана степень ее зависимости от межатомного расстояния.

Моделирование систем физически адсорбированных молекул в цеолитах и ситах требует знания электростатического поля (ЭП) и его производных для расчета энергии взаимодействия. При большом размере элементарной ячейки (ЭЯ) прямое решение данной задачи с периодическими условиями методами Хартри–Фока (ПХФ) или функционала плотности (ПФП), как правило, слишком затратно или даже невозможно. Зачастую применение неэмпирических методов не оправдано из-за пренебрежимо малого переноса заряда между адсорбированной молекулой и адсорбентом и, следовательно, слабого изменения свойств физсорбированных частиц. Использование эмпирических оценок энергии взаимодействия с надежным расчетом ЭП становится тогда вполне законным. В качестве примера следует упомянуть аккуратные расчеты $CO/NaCl$ [1], H_2O/Mgo [2] и $H_2O/CoAlPO_4-34$ [3]. Единственным количественным способом использования результатов ПХФ расчета является построение сетки зарядов, подогнанной к рассчитанному электростатическому потенциалу (ЭПО), требующемуся для расчетов методом погруженного кластера [4].

Ранее показано, что атомные мультипольные моменты (АММ), рассчитанные в рамках решенных методами ПХФ [5] или ПФП [6], допускают аппроксимацию относительно переменной, далее именуемой кумулятивной координатой (КК) [5, 6]. Идея КК основана на взаимосвязи соседних АММ и применении уравнения Стоуна, изначально предложенного для изолированных молекул [7]. В используемом приближении для оценки АММ требуется знание геометрии системы и зарядов ее атомов. Заряды могут быть аппроксимированы для всех атомов того же класса объектов, если ог-

раничиться расчетами для систем с малым размером ЭЯ [8]. Объединение метода КК для расчета АММ [5] и предварительной аппроксимации рассчитанных зарядов для серии структур аналогичного состава [6] может быть альтернативой квантово-механическому расчету ЭП.

Достоинство и отличие подхода КК в том, что рассматривается переносимость (или трансферабельность) не АММ, обсуждаемая, например, для случая органических молекул [6], а КК-зависимостей, переносимых между аналогичными системами на уровне одной теории и одного базиса. В твердом теле окружение замещенного атома в решетке может быть охарактеризовано с любой требуемой точностью в смысле числа окружающих атомов. Поэтому при наличии сильного влияния геометрии на АММ, последние могут быть аккуратно описаны. Такое влияние геометрии и зарядов на АММ показано в [5, 6], затем эта зависимость использована для аппроксимации ЭПО [9].

В данной работе представлена та же схема расчета, что и в [9], новыми элементами которой являются: учет АММ второго слоя соседних атомов (восьми и для T-, и для O-атомов, T = Al, P) при построении линейной аппроксимирующей функции АММ и подбор оптимальной степени ее зависимости от расстояния. Оба этих шага связаны между собой и важны для точности аппроксимации АММ. Ранее задача корректного определения показателя для функции от расстояния не ставилась, так как рассматривались атомы только одной ближайшей сферы, т.е. приблизительно на одном расстоянии от центрального атома.

Как и в работе [9], оценка ЭП выполнена в виде двух взаимосвязанных этапов, необходимых

Таблица 1. Обозначения сит, число атомов на ЭЯ (n_i), число различных типов атомов Al, P ($n_P = n_{Al}$), и O, число атомных орбиталей (АО) на ЭЯ ($n_{АО}$) и группа симметрии (координаты сит см. в [18])

Название	Символ	n_i	n_{Al}/n_O	$n_{АО}$ (6-21G**)	Группа симметрии
AlPO4-34	CHA	36	1/4	552	R3
AlPO4-14	AFN	48	4/16	736	P-1
AlPO4-31	AEL	60	3/11	920	Ibm2
AlPO4-18	AEI	72	3/12	1040	C2/c
AlPO4-5	AFI	72	1/4	1104	P6cc

для аппроксимации ЭП по результатам предварительного расчета методом ПФП [6]. Для соответствующей электронной плотности ранее были получены и КК-зависимости [6], и эмпирические соотношения для зарядов [8]. Последние функции, аналитический вид и параметры которых подобраны из расчетов для систем с малым размером ЭЯ на соответствующем уровне теории [8], используются на первом этапе для расчета зарядов. На втором этапе используется аппроксимация АММ с учетом оцененных зарядов и зависимостей, основанных на КК-методе. Рассчитываемая абсолютная величина электростатического поля сравнивается с аппроксимирующей.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Анализ зарядов

Для аппроксимации зарядов атомов Al, P, и O в зависимости от геометрии соседей ближайшего окружения вместе со средними расстояниями

$$R = \left(\sum_{i=1}^n |r_{Ti} - r_{0i}| \right) / N,$$

где $N = 4$ и 2 для T- и для O-атомов соответственно [10–14], T = Al, P, мы сравнивали две других переменных. Первая из них соответствует разности ΔR между максимальным и средним расстоянием до атомов ближайшего окружения, а вторая – введена для T-атомов и характеризует максимальное отклонение от тетраэдрической симметрии. Этой более точной второй форме соответствует комбинация строк α_{ijkl} деформационного колебания, преобразующаяся по неприводимому представлению F_2 группы симметрии T_d [15]:

$$R_{Td} = (\sum_{(ij)(kl)} |\alpha_{ijkl}|) / 3, \quad (1)$$

где $\alpha_{ijkl} = \beta_{ij} - \beta_{kl}$, а β_{ij} – угол O_i-T-O_j . Для аппроксимации зарядов атомов Al, P и O в зависимости от величин зарядов соседей ближайшего окружения мы также сравнивали две переменные [8]. Первая и наиболее точная из них – средний заряд

$Q_{cp} = (\sum_{i=1}^N Q_i) / N$ соседей ближайшего окружения, а вторая – соответствует отношению максимального из всех ближайших N зарядов Q_m к среднему, т.е. $q_m = Q_m / Q_{cp}$. Конечное выражение для зарядов T-атомов имеет вид:

$$Q_0^0(R, R_1, R_2) = a_1 \exp[a_2(R - R_0)] + a_3 \exp[a_4(R_1 - a_5)] + a_6 \exp(a_7 R_2), \quad (2)$$

где R_1 – либо R_{Td} или ΔR , R_2 – либо Q_{cp} или q_m , a_i и R_0 – подгоночные параметры.

Для атомов кислорода была использована восьми параметрическая зависимость [8]:

$$Q_0^0(R, \vartheta, \Delta R, R_2) = a_1 \exp(a_2 R) + a_3 \exp[a_4(\Delta R - a_5)] \cos(\vartheta - \vartheta_0) + a_6 \exp(a_7 R_2), \quad (3)$$

где ϑ – угол T–O–T'; R , ΔR и R_2 определены так же, как и для T-атомов; a_i и ϑ_0 – подгоночные параметры. Учет только геометрии (без зарядов) соседей ближайшего окружения достигался с помощью выражений (2) и (3) без последних слагаемых в правой части. Наборы подгоночных параметров уравнений (2), (3) даны в работе [8].

Анализ мультипольных моментов

Использованная в данной работе схема распределенного мультипольного анализа [16] является продолжением малликеновской схемы распределения электронной плотности. Как было показано [5], выражение Стоуна для изолированной молекулы [7] позволяет получить простые аналитические выражения для АММ $Q_L^m(A)$ данного кристаллографически независимого атома A в периодической бесконечной решетке (L и m – соответственно порядок гармоники и проекция АММ). Обрыв полного выражения Стоуна на первом члене (при $K = Q = 0$ в уравнении (11) в работе [7]) для $Q_L^m(A)$ соответствует его представлению через заряды и геометрию соответствующих N окружающих атомов [5]:

$$Q_L^m(A) = a_L R_L^m(A) + b_L, \quad (4)$$

где a_L и b_L можно рассматривать как подгоночные параметры, а

$$R_L^m(A) = \sum_{i=1}^N Q_0^0(i) X_L^m(A, i), \quad (5)$$

где индекс i нумерует соседей атома A, $Q_0^0(i)$ – Малликеновский заряд i -го соседа, $X_L^m(A, i)$ соответствует ненормированным полиномам Лежандра, зависящим от вектора, направленного от рассматриваемого атома A к атому i . Выражения для

Таблица 2. Коэффициенты a_L , оптимальные величины G и соответствующий коэффициент корреляции (r) для масштабированных (6) зависимостей АММ порядка L с базисом 6-21G**

L	Al			P			O		
	a_L	G	r	a_L	G	r	a_L	G	r
1	-0.3519	0	-0.701	-	-	-	-6.479	4	0.925
2	646370.8	6	0.738	0.00492	3	0.894	8505.49	6	0.972
3	34324.54	3	0.9996	-0.0298	3	0.999	-0.00365	*	-0.826
4	2096.74	3	0.932	12.203	1	0.910	0.00537	0	0.569

* Немасштабированная зависимость АММ (5).

X_L^m могут быть найдены в работе [17]. Выполненная подгонка с выражением (4) показала, что полученные коэффициенты a_L совпадают для всех m , так что a_L относятся только к порядку L (b_L можно всегда считать нулем в пределах ошибки определения этого члена, см. табл. 2 в [6]).

Как мы обсуждали в [5], выражение (5) было модифицировано. Мы использовали форму $R_L^m(A)$, масштабированную по расстоянию между атомами A и i :

$$R_L^m(A) = \sum_{i=1}^N Q_0^0(i) X_L^m(A, i) d_{iA}^{-K}, \quad (6)$$

в которую включен член, обратно пропорциональный расстоянию между A и i :

$$d_{iA} = [(X_i - X_A)^2 + (Y_i - Y_A)^2 + (Z_i - Z_A)^2]^{1/2},$$

а K был эмпирически выбран как $GL + 1$. Как будет впервые показано в этой работе, предложение оптимизировать K или G в выражении (6) позволяет повысить точность подгонки.

РАСЧЕТ

Все алюмофосфатные сита (табл. 1) оптимизированы с силовым полем Катлоу [19, 20] пакетом GULP [21]. Это силовое поле наиболее оптимально для данных систем, так как на уровне и ПХФ, и ПФП приводит к наименьшим энергиям относительно энергий других структур, геометрия которых была оптимизирована с другими силовыми полями. Электронная плотность была рассчитана с использованием пакета CRYSTAL [22], функционала V3LYP, который дает, как правило, тот же результат, что и PW91, при этом несущественно отличаясь от PBE [6]. Были рассмотрены базисы STO-3G и 6-21G** (две звезды относятся к наличию поляризационных функций и на T-, и на O-атомах). Параметры первого базиса стандартные [22], для второго – даны в [6]. Более точным оказалось описание АММ, полученных в минимальном базисе STO-3G, которое обсуждается более подроб-

но в работе [23]. Результаты, полученные в более практически важном базисе 6-21G**, представлены в данной работе.

Для расчета и аппроксимации зарядов были рассмотрены “открытые” и плотные (как правило, с меньшими или отсутствующими полостями) сита (данные о последних даны в табл. 1 работ [5, 6]), но только открытые типы (табл. 1) учитывались при аппроксимации АММ. Совместное использование является оправданным для определения параметров функций (2), (3), так как они практически совпадают для атомов сит тех и других типов [8]. Существенное отклонение ряда АММ выше первого порядка, полученных для плотных структур, от линейных АММ-зависимостей для открытых типов не позволило провести аккуратную совместную подгонку АММ обоих типов сит. Причины расхождения требуют отдельного детального обсуждения.

Применение выражений (2), (3) в общем случае приводит к распределению зарядов с неравным нулю суммарным зарядом ЭЯ. Во избежание такой ситуации и для “нейтрализации” системы заряды рассчитывались по итерационной процедуре. На первом этапе использовались зависимости зарядов только от геометрии в виде выражений (2), (3) без последних членов в правых частях и со слегка измененными параметрами для лучшего описания расчетных зарядов [8]. На втором и следующих этапах учитывались полные зависимости (2), (3), т.е. и от среднего заряда Q_{cp} окружающих соседей ближайшего окружения [8]. Для получения полностью “нейтральной” ЭЯ с точностью 10^{-8} е выбирался наименьший (по абсолютной величине) заряд ЭЯ, достигнутый в рамках данной итерационной процедуры, и этот заряд (обычно ~ -0.07 – -0.01 e) распределялся по атомам ЭЯ.

Контроль за качеством аппроксимации зарядов выполнялся из сравнения ЭПО, создаваемого только рассчитанными зарядами, с ЭПО, создаваемым только приближенными зарядами. Для построения ЭПО и ЭП использовался пакет CRYSTAL [22], в подпрограмме POLGEN которого использовались все заряды и АММ до четвертого поряд-

ка, найденные из аппроксимации, и сравнивались с величинами ЭП и ЭПО, рассчитанными при учете АММ до шестого порядка. Соответствующий критерий отклонения приближенного ЭП (F_n) от рассчитанного (F_p):

$$\sigma = (1 - F_n/F_p) \times 100\%, \quad (7)$$

где $F = (|F_x|^2 + |F_y|^2 + |F_z|^2)^{1/2}$, F_i – компонента ЭП вдоль i -й координаты.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Оба базиса (STO-3G и 6-21G**) приводят к существенно менее ионным структурам¹, чем получены как с численными базисами для пакета DMOL³ [24], так и с использованием пакета CRYSTAL [25]. Выбор базиса [24, 25], на наш взгляд, не является строго обоснованным, поскольку статическая деформационная электронная плотность [24] не имеет максимума на связи Al–O, соответствующего экспериментальному максимуму для Al–O в берлините [26]. Используемый нами базис 6-21G** позволяет получить такой максимум и уменьшает разность между экспериментальной и рассчитанной электронной плотности до ~ 5 и 25% для Al–O и P–O, соответственно [27]. Кроме того, лапласиан в критической точке связей Al–O и P–O положителен в данной работе, как и в случае экспериментальной электронной плотности [26]. В случае ионной структуры сит [24, 25] авторы получили положительную величину лапласиана только в критической точке связей Al–O и отрицательную – для связей P–O.

Нам удалось повысить точность аппроксимации АММ и получить ее на количественном (квадруполи и гексадекаполи Т-атомов) и качественном (диполи Т-атомов, октуполи и гексадекаполи О-атомов) уровнях для тех моментов, для которых учет только ближайших атомов при расчете КК не позволял считать линейным поведение АММ относительно КК (табл. 2). Вклады $Q_3^m(O)$, $Q_1^m(T)$ и $Q_2^m(T)$, впервые аппроксимированных в данной работе, являются меньшими по абсолютной величине, чем вклады $Q_3^m(T)$, $Q_1^m(O)$ и $Q_2^m(O)$, однако, их описание также важно, с точки зрения единства подхода. Напомним, что последние моменты вместе с зарядами всех атомов использовались ранее для аппроксимации ЭПО на уровне V3LYP/3-21G [9]. Ранее только гексадекаполи атомов Al в октаэдрической и тетраэдрической конфигурациях удалось линейно аппроксимиро-

вать в ситах, включающих структурообразующие молекулы [28].

Мы сравнили вклады в КК от атомов разной удаленности. Степень G аппроксимирующей функции очевидным образом масштабирует их. Сравнение вкладов следует проводить для атомов, относящихся к первой (первые два и четыре атома из восьми для О- и Т-атомов соответственно) и второй (вторые шесть и четыре атома из восьми для О- и Т-атомов соответственно) сферам атома, АММ которого аппроксимируется, например, для $R_1^{-1}(O1)$ в табл. 3. Анализ показывает изменение отношения вкладов в КК от первой и второй оболочек при изменении G . Так, при $G = 1$ вклады в КК от атомов второго окружения могут превышать соответствующие величины от ближайших соседей. Это видно, например, из сравнения вкладов в $R_1^{-1}(O1)$, 0.0602 и –0.0482 а.е. от P1 (первая оболочка) и O7 (вторая оболочка) соответственно, максимальных по абсолютной величине и выделенных жирным шрифтом в табл. 3, показывающих близость добавок в КК от разных сфер и недостаточность двух оболочек атомов для accurатной КК оценки диполя атома фосфора при $G = 1$.

Этот вывод не изменится, если провести более точную процедуру сравнения сумм КК вкладов всех атомов первой и второй оболочек (табл. 3), 0.0812 (первая оболочка) и –0.0586 а.е. (вторая оболочка). Их соотношение также отличается на порядок величины от соотношения вкладов тех же оболочек при $G = 5$. Если вклады в любую КК для кислорода (табл. 3) от атомов первого и второго окружения одного порядка при $G = 1$, то при $G = 5$ (табл. 4) они относятся как, например, 10 и 10^4 для компонент $R_1^{-1}(Al1)$ и $R_4^{-4}(Al1)$ соответственно. Это подтверждает недостаточность двух оболочек для построения КК для любого из рассматриваемых АММ при $G = 1$. Данное наблюдение объясняет худшую корреляцию для диполей Т-атомов, поскольку ни для какого из них не наблюдается сходимости при малых G , которые оптимальны для Т-диполей. Сравнение КК-вкладов для атома фосфора выглядит совершенно аналогично случаю Al (табл. 4) и опущено для краткости.

Будем условно считать сходящейся КК координату, если вклады атомов из последовательно удаленных оболочек уменьшаются до нескольких процентов от КК, учитывающей две оболочки. Тогда ни для какого из атомов не наблюдается сходимости КК дипольного момента Т-атомов ни при $G = 1$, ни при $G = 5$.

При $G = 1$ для октуполей атомов фосфора, диполей и квадруполей кислорода вклады атомов второй оболочки составляют меньше 40% от суммы или от КК от двух оболочек. Для всех других

¹ Под ионностью здесь имеется в виду суммарный заряд атомов одного знака, входящих в формульную единицу сита, например, $Q_0^0(Al) + Q_0^0(P) = 2(|Q_0^0(O_1) + Q_0^0(O_2)|)$ для берлинита, включающего два типа атомов кислорода O₁ и O₂.

Таблица 3. Вклады в КК (6), рассчитанные на уровне V3LYP/6-21G** (α , а.е.), для атома O1 AEL-сита от ближайших атомов, находящихся на расстоянии d_{iO1} от центрального (O1) при изменении показателя G

(L, m)	Атом	d_{iO1} , а.е.	$\alpha (G = 1)$	$\alpha (G = 5)$	
(1, -1)	P1	2.857	0.0602	9.037×10^{-4}	
	All	3.240	0.0210	1.911×10^{-4}	
	1-я оболочка			0.0812	1.095×10^{-3}
	O4	4.655	0.0028	5.957×10^{-6}	
	O5	4.659	0.0095	2.017×10^{-5}	
	O7	4.734	-0.0482	-9.589×10^{-5}	
	O8	5.221	-0.0405	-5.447×10^{-5}	
	O6	5.301	0.0156	1.972×10^{-5}	
	O4	5.349	0.0021	2.589×10^{-6}	
	1-я и 2-я оболочки			0.0226	9.929×10^{-4}
	(2, -2)	P1	2.857	0.0493	-1.111×10^{-5}
All		3.240	0.0057	4.691×10^{-7}	
1-я оболочка			0.0550	1.158×10^{-5}	
O4		4.655	0.0108	4.873×10^{-8}	
O5		4.659	-0.0196	-8.840×10^{-8}	
O7		4.734	-0.0062	-2.468×10^{-8}	
O8		5.221	0.0269	4.869×10^{-8}	
O6		5.301	-0.0343	-5.492×10^{-7}	
O4		5.349	0.0073	1.091×10^{-8}	
1-я и 2-я оболочки			0.0398	1.152×10^{-5}	
(3, -3)		P1	2.857	0.0052	1.747×10^{-8}
	All	3.240	-0.0076	-5.696×10^{-9}	
	1-я оболочка			-0.0024	1.177×10^{-8}
	O4	4.655	0.0515	4.975×10^{-10}	
	O5	4.659	0.0474	4.531×10^{-10}	
	O7	4.734	0.3904	3.684×10^{-9}	
	O8	5.221	0.2821	6.876×10^{-10}	
	O6	5.301	0.0763	1.548×10^{-10}	
	O4	5.349	0.0315	5.740×10^{-11}	
	1-я и 2-я оболочки			0.8767	1.671×10^{-8}
	(4, -4)	P1	2.857	-0.1089	-5.525×10^{-9}
All		3.240	-0.0122	-7.624×10^{-11}	
1-я оболочка			-0.1201	-5.602×10^{-9}	
O4		4.655	0.3069	6.309×10^{-12}	
O5		4.659	-0.1313	-2.663×10^{-12}	
O7		4.734	0.2360	3.712×10^{-12}	
O8		5.221	-0.9205	-3.020×10^{-12}	
O6		5.301	-0.1381	-3.548×10^{-12}	
O4		5.349	0.1683	3.751×10^{-13}	
1-я и 2-я оболочки			-0.5989	-5.597×10^{-9}	

Таблица 4. Вклады в КК (6), рассчитанные на уровне V3LYP/6-21G** (α , а.е.), для атома All AEL-сита от ближайших атомов, находящихся на расстоянии d_{iAll} от центрального (All) при изменении показателя G

(L, m)	Атом	d_{iAll} , а.е.	$\alpha (G = 1)$	$\alpha (G = 5)$	
(1, -1)	O1	3.240	0.0150	1.365×10^{-4}	
	O8	3.248	-0.0886	-7.959×10^{-4}	
	O4	3.254	0.0206	1.835×10^{-4}	
	O6	3.289	0.0560	4.787×10^{-4}	
	1-я оболочка			0.0030	2.793×10^{-6}
	P2	5.777	-0.0521	-4.677×10^{-5}	
	P1	5.870	0.0017	1.446×10^{-6}	
	P2	5.899	0.1124	9.278×10^{-5}	
	P1	5.950	0.0017	1.336×10^{-6}	
	1-я и 2-я оболочки			0.0666	5.159×10^{-5}
	(2, -2)	O1	3.240	-0.0041	-3.351×10^{-7}
O8		3.248	0.1185	9.559×10^{-6}	
O4		3.254	0.1111	8.839×10^{-6}	
O6		3.289	-0.2135	-1.561×10^{-5}	
1-я оболочка			0.0121	2.457×10^{-6}	
P2		5.777	0.2658	2.143×10^{-7}	
P1		5.870	0.0097	6.870×10^{-9}	
P2		5.899	-0.2382	-1.624×10^{-7}	
P1		5.950	4.000×10^{-4}	2.619×10^{-10}	
1-я и 2-я оболочки			0.0498	2.516×10^{-6}	
(3, -3)		O1	3.240	-0.0054	-4.069×10^{-9}
	O8	3.248	1.0393	7.528×10^{-7}	
	O4	3.254	0.7326	5.196×10^{-7}	
	O6	3.289	0.6966	4.354×10^{-7}	
	1-я оболочка			2.4630	1.704×10^{-6}
	P2	5.777	-1.5736	-1.139×10^{-9}	
	P1	5.870	0.0683	4.081×10^{-11}	
	P2	5.899	-0.6506	-3.661×10^{-10}	
	P1	5.950	1.000×10^{-4}	6.216×10^{-14}	
	1-я и 2-я оболочки			0.3072	1.702×10^{-6}
	(4, -4)	O1	3.240	0.0080	5.446×10^{-11}
O8		3.248	-7.3097	-4.755×10^{-8}	
O4		3.254	5.8562	3.704×10^{-8}	
O6		3.289	-0.3247	-1.736×10^{-9}	
1-я оболочка			-1.7703	-1.219×10^{-8}	
P2		5.777	10.5503	6.856×10^{-12}	
P1		5.870	0.5993	3.017×10^{-13}	
P2		5.899	10.5965	4.922×10^{-12}	
P1		5.950	4.350×10^{-5}	1.768×10^{-17}	
1-я и 2-я оболочки			19.9759	-1.218×10^{-8}	

Примечание. Жирным шрифтом выделены вклады, максимальные для каждой из двух оболочек атомов, соседних с O1 и включающих два и шесть атомов соответственно.

Примечание. Жирным шрифтом выделены вклады, максимальные для каждой из двух оболочек атомов, соседних с All и включающих четыре и четыре атома соответственно.

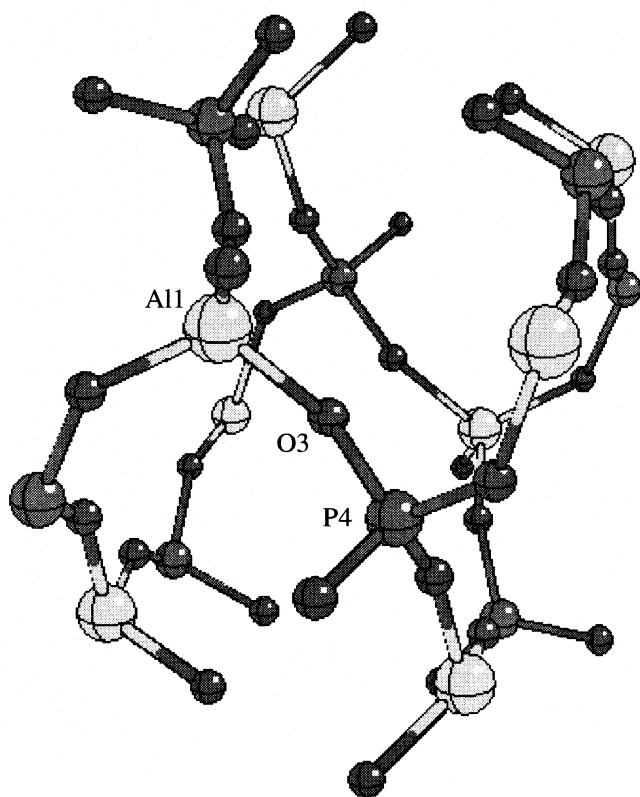


Рис. 1. Структура AFN-сита (модель GULP). Стрелками показаны атомы Al1, O3 и P4, через которые проведена плоскость для сечений ЭПО и ЭП на рис. 2 и 3.

АММ при $G = 1$ относительного уменьшения вкладов при увеличении N в уравнении (6) не наблюдается.

При $G = 5$ диполи кислорода получают добавку в 10% от атомов второй оболочки. Вклады второй оболочки существенно меньше, чем от первой, для Т- и О-квадруполей, Т-октуполей при $G = 5$. В последнем случае вклады второй оболочки пренебрежимо малы для октуполей и гексадекаполей Т-атомов ($\sim 0.1\%$). При $G = 5$ уменьшение второй оболочки относительно первой падает с возрастанием порядка АММ для Т-атомов, но эта тенденция нарушается при переходе от О-квадруполей к О-октуполям.

Таким образом, сравнение оболочек по убыванию относительного вклада в КК с расстоянием показывает, что для больших G ($G = 5$ в табл. 4) учет второй “сферы” ближайших соседей является достаточным. В случае, если наилучшая подгонка соответствует малым G (как, например, для диполей атомов Al), сходимость отсутствует, и проверка вкладов более удаленных атомов (третий слой) в АММ может оказаться полезной и привести к более точной описывающей КК-функции.

Следует отметить, что количество моделей структур, полученных в результате рентгено-

структурного анализа больше, чем моделей, оптимизированных с тем или иным пакетом и силовым полем. Поэтому точность оценки ЭП данным методом и для рентгеноструктурных моделей (PCM), геометрия которых не всегда аккуратно построена, расширила бы в будущем возможности метода. В случае рассмотренного нами AFN-сита особенно искаженными в его PCM были длины связей Al–O: Al1–O3 (1.792 Å), Al1–O4 (1.859 Å) и Al2–O11 (1.816 Å) при средней длине 1.7 Å. Расстояния P2–O5 (1.562 Å) и P2–O9 (1.552 Å) также были увеличены относительно обычного для сит расстояния P–O (~ 1.5 Å). Трехмерный вид GULP-модели AFN-структуры, ее атомы Al1, O3 и P4, в плоскости которых рассчитывались ЭПО и ЭП, показаны на рис. 1. Атом кислорода O3 является мостиковым (таких два на ячейку) между двумя восьмичленными кольцами в форме кресел. При этом обе Al1–O3–P4 группы являются центросимметричными частями почти плоского восьмичленного кольца. Практически в его плоскости и окне между двумя такими кольцами и проведено сравнение ЭП для обеих моделей и PCM- (рис. 2), и GULP-модели (рис. 3).

Три атома в правом нижнем углу (рис. 2а и 3а) служили как опорные точки для построения плоскости и спроектированных в нее эквипотенциальных сечений поверхностей: ЭПО, полученного точным расчетом (только с АММ, рассчитанными с CRYSTAL [22]), разности ЭП или σ и абсолютной величины ЭП. Различное положение атомов в сечении ЭПО для PCM- (рис. 2а) и GULP- (рис. 3а) моделей отражают существенную перестройку структуры при оптимизации. При этом атомы Al и P в левом нижнем углу приближаются к плоскости сечения (рис. 3а), а атом, расположенный в точке {5.5, 9} на рис. 2а, смещается к атому P4.² Результатом данного смещения оказывается сужение канала с эффективным диаметром ~ 3 Å на рис. 2а в модели GULP. Малый эффективный диаметр (3 Å) и в PCM-модели позволяет считать, однако, что канал “открыт” для адсорбированных атомов, например инертных газов в исходной PCM. Поэтому мы показали разные участки сечения ЭПО (U) для обеих моделей. Для PCM-модели (рис. 2а), ЭП (рис. 2в) и его ошибки (рис. 2б) показана правая половина сечения в интервале по X {5, 17}. Для GULP-модели (рис. 3а), ЭП (рис. 3в) и его ошибки (рис. 3б) показан правый верхний угол в интервалах по X {8, 17} и по Y {8, 20.8} соответственно. Условно недоступная для адсорбата часть решетки выделена черной полосой ($0.0 < U < 0.5$ а.е.) и серией полос разных оттенков, соответствующих зонам по возрастанию ЭПО (рис. 2б,в и 3б,в).

² Здесь и далее в фигурных скобках { X , Y } даны координаты точки в сечении с выбором начала координат как на рис. 2а или 3а в зависимости от PCM- или GULP-модели.

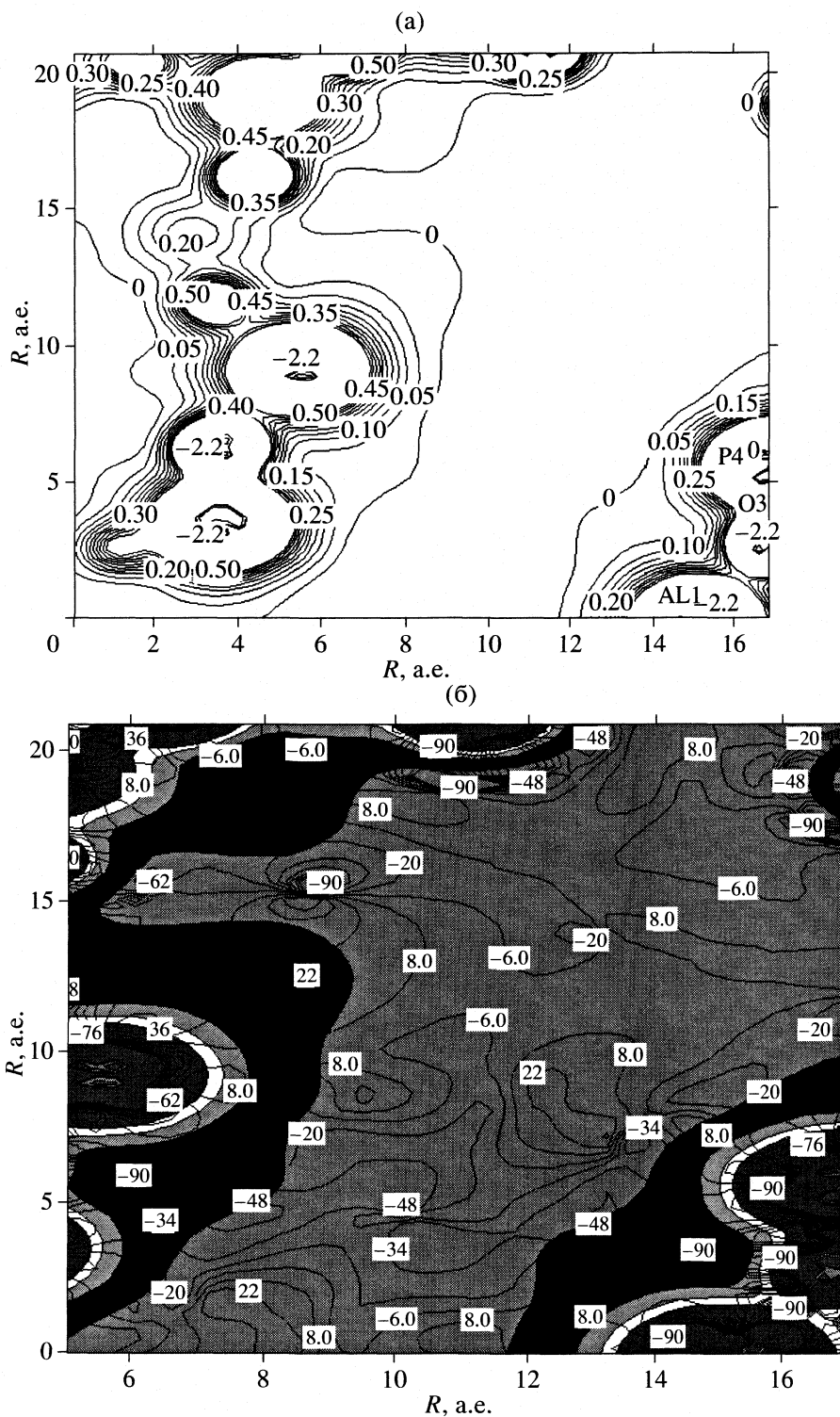


Рис. 2. Эквипотенциальные сечения поверхности рассчитанного ЭПО (а), ошибки (уравнение (7)) аппроксимации ЭП (б) и рассчитанного ЭП (в). Расчет с пакетом CRYSTAL [22] на уровне ВЗЛР/6-21G** внутри PCM-модели AFN-сита. Сечения (б) и (в) соответствуют части полной поверхности (а).

Различие аппроксимированных и рассчитанных ЭП или σ (7) в среднем по доступному пространству в сечении сита AFN невелики (широкая серая зона на рис. 2б,в и 3б,в). Выделим особен-

ные точки, в которых σ (7) велики (будем считать здесь, что $\sigma > 30\%$). Точки можно разделить на две группы. В первую можно отнести те, положение которых совпадает с положением рассчитан-

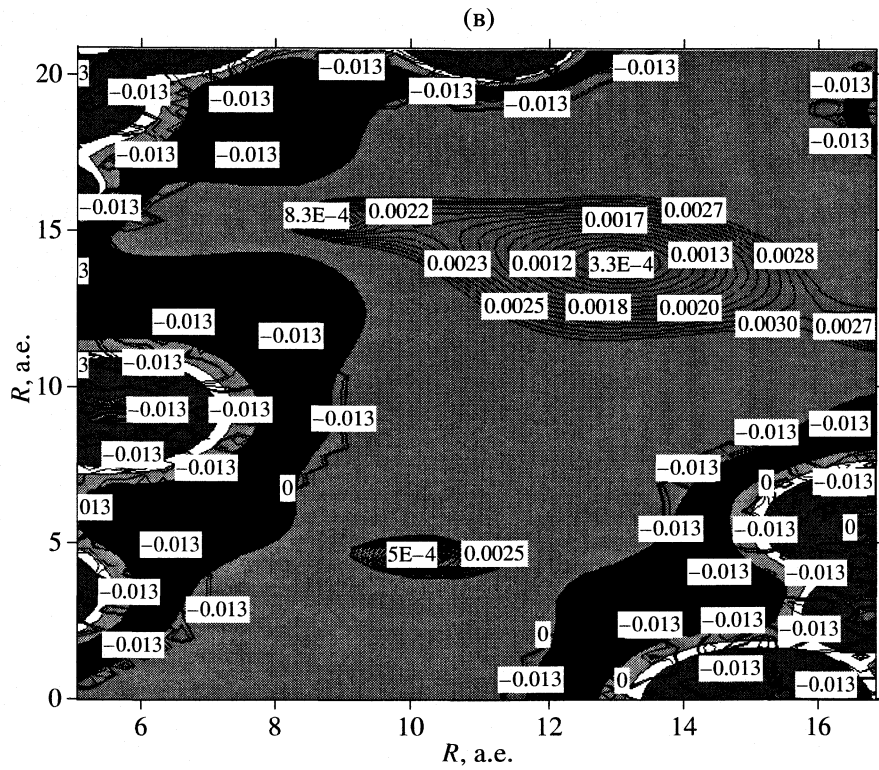


Рис. 2. Продолжение.

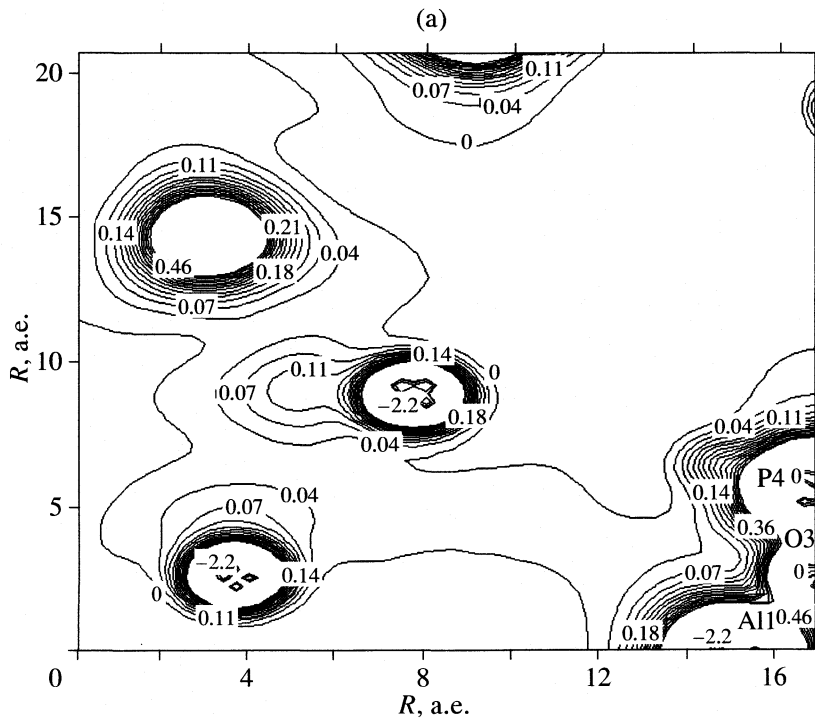


Рис. 3. Эквипотенциальные сечения поверхности рассчитанного ЭПО (а), ошибки (уравнение (7)) аппроксимации ЭП (б) и рассчитанного ЭП (в). Расчет с пакетом CRYSTAL [22] на уровне ВЗЛҀР/6-21G** внутри GULP-модели AFN-сита. Сечения (б) и (в) соответствуют части полной поверхности (а).

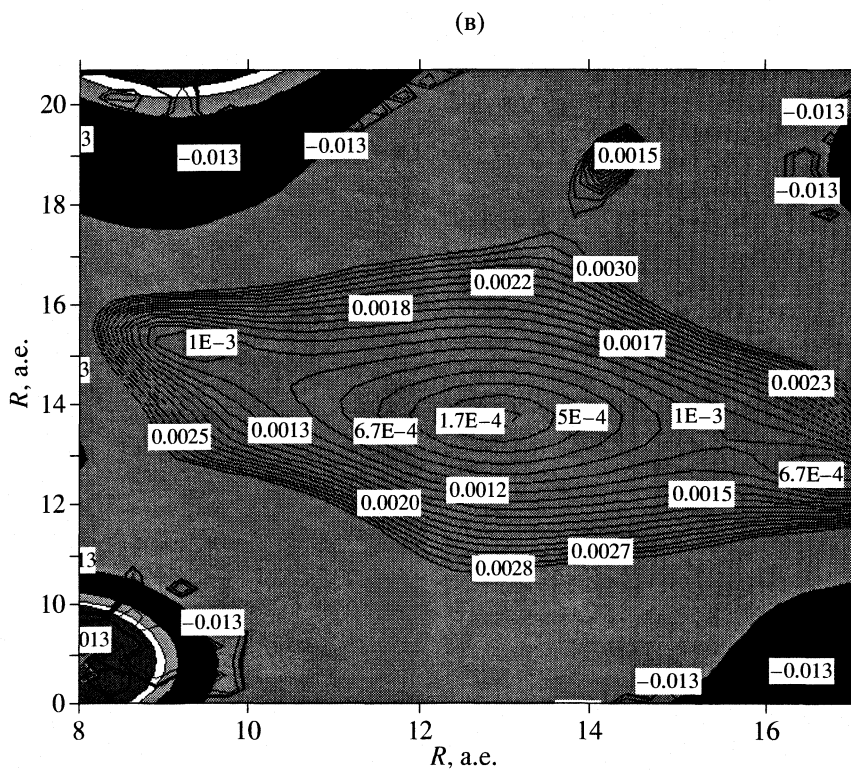
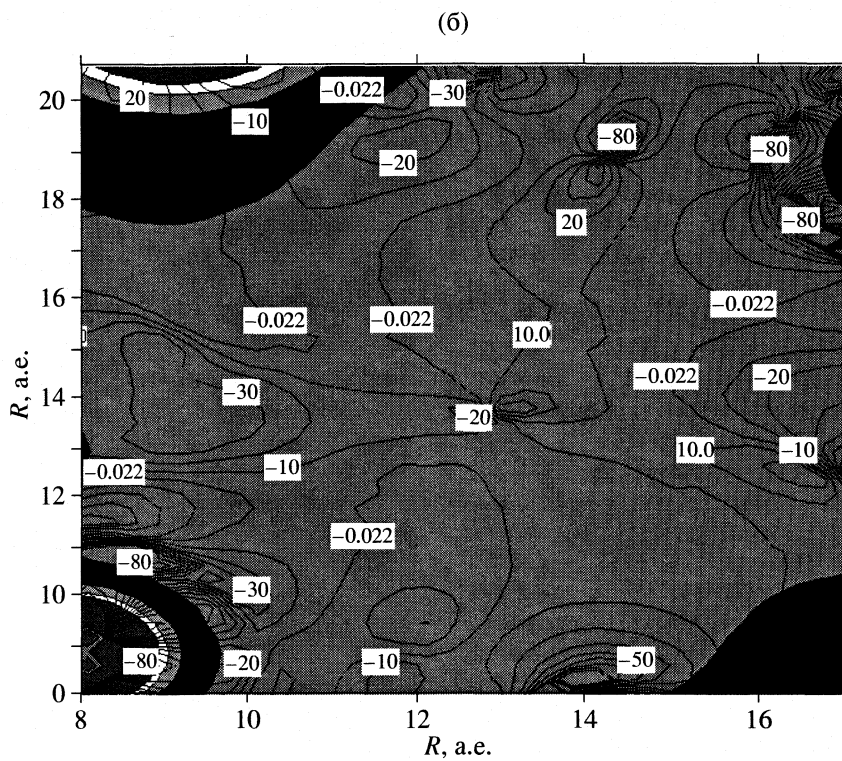


Рис. 3. Продолжение.

ных минимумов ЭП (рис. 2в и 3в), а во вторую – все остальные. Причина такого разделения объясняется ниже. Если серия точек второго типа велика для обеих моделей, то из точек первой группы для РСМ мы видим лишь две с прибли-

тельными координатами $\{8.7, 16\}$ и $\{10, 5\}$ и различием ЭП в -90 и -48% соответственно. На рис. 2в данным точкам соответствуют минимумы с абсолютными величинами полей 10^{-3} и 1.5×10^{-3} а.е.

Для GULP-модели присутствуют две точки первого типа {14.5, 19} и {9, 14}, т.е. совпадающие с ЭП-минимумами на рис. 3в. Важно заметить, что наличие ЭП-минимума не всегда сопровождается возрастанием σ . Кроме того, абсолютная величина ЭП в минимуме не определяет величину σ . Так, для обеих моделей в точках с наименьшей величиной поля (3.3×10^{-4} а.е. на рис. 2в и 1.7×10^{-4} а.е. на рис. 3в) σ составляет $\sim 20\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Схема расчета зарядов на атомах тестируемой решетки, не входящей в исходный набор сит для подгонки, сопоставима по значимости введению КК для точности аппроксимации ЭП. Для каждого типа атомов следует подобрать координаты, в которых заряд может быть количественно описан. Параметры и форма выражения в общем случае могут зависеть от уровня теории (ПХФ или ПФП) и базиса. В случае сит при расчете с функционалом V3LYP удалось получить выражения в рамках единой формы для трех разных базисов (STO-3G, 3-21G, 6-21G**). Это потребовало учета не только чисто геометрических координат, но и характеристик зарядового окружения. Такое выражение отражает тот факт, что заряд коррелирует с соседними зарядами более сложным образом, чем определено только соотношением электронейтральности. Из двух рассмотренных параметров зарядового окружения более точным оказался средний заряд атомов ближайшего окружения.

Проблемы применения предлагаемого метода связаны с присутствием и расположением тех точек в сечениях ЭП, в которых аппроксимированные и рассчитанные ЭП сильно отличаются или $\sigma > 30\%$. Ограничение области, в которой ошибки значимы, точно не определено. В качестве другого способа оценки аккуратности аппроксимации было использовано среднее отклонение ЭПО от точных изоповерхностей ЭПО с шагом 2×10^{-3} а.е. [29]. При внимательном рассмотрении оказывается, что все точки второго типа находятся на таком малом расстоянии (~ 1 Å) от атомов решетки, что оказываются недоступными для адсорбированных молекул или атомов. Поэтому их присутствие несущественно для применения нашей схемы.

Более важны с количественной точки зрения точки первого типа. Их присутствие объясняется возрастанием погрешности (7) при приближении к точке минимума ЭП, даже если среднее различие аппроксимированных и рассчитанных ЭП не меняется. Однако можно показать, что, во-первых, ошибки аппроксимации ЭП в данных точках могут быть существенны только для сильно полярных молекул, а, во-вторых, что именно для сильно полярных молекул эти точки не будут заселены, кроме, возможно, случая высоких заполнений. Первое справедливо потому, что именно

для сильно полярных молекул ошибка в ведущем члене энергии взаимодействия, пропорциональном полю μF , принимает заметное значение как следствие погрешности ЭП при расчете полной энергии взаимодействия (E). Второе же верно вследствие доминирующей роли этого члена, так что молекула окажется не в точке минимума ЭП, а в ближайшей соседней с максимальной величиной ЭП и разрешенной по стерическим соображениям. В случае атомов и неполярных молекул основным вкладом в E , пропорциональным ЭП, будет $1/2\alpha F^2$ (α – средняя поляризуемость) и при обычных величинах поляризуемостей (от 10 до 30 а.е.), следовательно, будет малым относительно общей энергии взаимодействия в любой точке, где ошибка σ велика или, точнее, $\sigma > 30\%$. Поэтому схема оказывается приемлемой для моделирования адсорбции широкого класса атомов и молекул в неоптимизированных рентгеноструктурных моделях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые показана возможность количественного описания электростатического поля (ЭП) в алюмофосфатах с соотношением Al:P = 1 на основе известной геометрии и предварительного расчета электронной плотности методом функционала плотности с периодическими условиями на уровне V3LYP/6-21G** для сит, обладающих относительно малым размером кристаллической ячейки. Впервые высокая корреляция ($r^2 > 0.9$) получена для квадруполь и гексадекаполь атомов Al и P. Показано, что в ограничении только разложением атомных мультипольных моментов (АММ) по зарядам окружающих атомов можно добиться ошибки в пределах 30% в величине ЭП даже для случая неоптимизированных рентгеноструктурных моделей. Последние отличаются тем, что величины расстояний и углы между связями часто выходят за пределы, в рамках которых была проведена подгонка параметров функций, аппроксимирующих заряды и АММ. Рассмотренное нами сечение ЭП в AFN-сигте проходит через одну из наиболее искаженных связей, а именно атомов Al1 и O3 длиной 1.792 Å.

Показано, что увеличение числа N окружающих атомов (включение третьего слоя) для диполь атомов Al и P может привести к повышению точности оценки коэффициентов аппроксимации a_i относительно кумулятивной координаты. Проанализировано положение особых точек, в которых аппроксимированные и рассчитанные ЭП отличаются более чем на 30%, и выделены два типа. Обнаружено, что не во всех минимумах ЭП (точки первого типа) погрешность ЭП достигает заметной величины. Точки второго типа более многочисленны для обеих моделей, но не создают проблем для расчета ЭП, будучи расположены

близко к атомам каркаса и оставаясь недоступными для молекул.

Для реализации подхода предложена компактная форма описания АММ. Вместо $2L + 1$ моментов для каждого из N атомов сита или всего $N(2L + 1)$ величин требуется единственный параметр a_L , из которого можно определить все компоненты АММ порядка L . Более того, параметр a_L пригоден и для таких же атомов другой системы того же состава. Второй параметр b_L линейной функции не является значащим, так как всегда мал и меньше ошибки его расчета. Таким образом, 8M параметров для оценки зарядов M типов атомов (Al, P и O) и 4M параметров для оценки АММ позволяют рассчитать ЭП внутри любого сита данного химического состава. При $M = 3$ для данных сит требуется всего 36 параметров. Применение данного подхода к другим системам позволит построить экономный метод оценки ЭП без проведения неэмпирических расчетов для широкого класса кристаллических структур, с использованием лишь данных об их геометрии.

Авторы выражают признательность вычислительному центру (SCF) Университета Нотр-Дам де ла Пэ г. Намюра (Бельгия) за предоставленное для расчетов время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Engkvist O., Stone A.J. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104 P. 3058.
2. Meredith A.W., Stone A.J. // Surf. Sci. 1999. V. 437. P. 239.
3. Ramirez-Cuesta A.J., Mitchell P.C.H., Wilkinson A.P. et al. // Chem. Comm. 1998. P. 2653.
4. Greatbanks S.P., Sherwood P., Hillier I.H. et al. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 234. P. 367.
5. Larin A.V., Vercauteren D.P. // Int. J. Quant. Chem. 2001. V. 83. P. 70.
6. Larin A.V., Parbuzin V.S., Vercauteren D.P. // Ibid. 2005. V. 101. P. 807.
7. Stone A.J. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 83. P. 233.
8. Larin A.V., Mortier W.J., Vercauteren D.P. // Phys. Chem. Chem. Phys. In press.
9. Ларин А.В., Трубников Д.Н., Веркаутерен Д.П. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 1129.
10. Larin A.V., Vercauteren D.P. // Int. J. Quant. Chem. 1998. V. 70 P. 993.
11. Larin A.V., Leherste L., Vercauteren D.P. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 287 P. 169.
12. Larin A.V., Vercauteren D.P. // Int. J. Inorg. Mater. 1999. V. 1. P. 201.
13. Larin A.V., Vercauteren D.P. // J. Mol. Cat. A. 2001. V. 168. P.123.
14. Larin A.V., Vercauteren D.P. // Ibid. 2001. V. 166. P. 73.
15. Wilson E.B. (Jr.), Decius J.C., Cross P.C. Molecular Vibrations. N.Y.: Mc-Graw Hill, 1955.
16. Saunders V.R., Freyria-Fava C., Dovesi V. et al. // Mol. Phys. 1992. V. 77 P. 629.
17. Pisani C., Dovesi R., Roetti C. Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems. N.Y.: Springer-Verlag, 1988.
18. Cerius 2, User's Guide, Version 4.0.0; MSI, San Diego. 1997.
19. Schröder K.P., Sauer J., Leslie M. et al. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 188. P. 320.
20. Gale J.D., Henson N.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. P. 3175.
21. Gale J.D. GULP 1.3, Royal Institution / Imperial College, UK, 1992/1994.
22. Saunders V.R., Dovesi R., Roetti C., Causà M., Harrison N.M., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M. CRYSTAL98 1.0, User's Manual, Torino, 1999.
23. Larin A.V., Hansenne C., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P. // Int. J. Quant. Chem. In press.
24. Corà F., Catlow C.R.A., D'Ercole A. // J. Mol. Cat. A. 2001. V. 166. P. 87.
25. Saadoune I., Corà F., Catlow C.R.A., // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 3003.
26. Aubert E., Porcher F., Souhassou M., Lecomte C. // Acta Cryst. 2003. V. B59. P.687.
27. Porcher F., Aubert E., Souhassou M. et al. // Chem. Phys. Lett. In press.
28. Larin A.V., Porcher F., Aubert E. et al. // Proc. 14th Int. Zeol. Conf. Capetown, South Africa, 25–30.4.2004, C-407-A-OP.
29. Whitehead C.E., Breneman C.M., Sukumar N., Ryan M.D. // J. Comp. Chem. 2003. V. 24. P. 512.

УДК 536.7

ОБОБЩЕНИЕ ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ

© 2005 г. С. Ф. Тимашев

Государственный научный центр Российской Федерации

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

E-mail: serget@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2005 г.

Показано, что фликкер-шумовая спектроскопия (ФШС) обобщает представления о флуктуационно-диссипационных соотношениях (ФДС), вводимых обычно для установления взаимосвязи флуктуационной динамики систем при термодинамическом равновесии с кинетическими параметрами, определяющими максвелловскую релаксацию. Так как сущность ФШС-подхода состоит в придании информационной значимости нерегулярностям анализируемых сигналов – всплескам, скачкам, изломам производных различных порядков на каждом пространственно-временном уровне иерархической организации исследуемых систем, а соответствующие информационные параметры извлекаются из анализа спектров мощности $S(f)$ (f – частота) и разностных моментов $\Phi^{(p)}(\tau)$ (τ – параметр временной задержки) различных порядков p измеряемых динамических переменных, то в качестве ФДС рассмотрены обе указанные зависимости $S(f)$ и $\Phi^{(p)}(\tau)$, а не одна из них, как это обычно делается. В качестве примеров проанализированы ФДС для систем вблизи термодинамического равновесия (флуктуации электрического потенциала в электропроводящих системах, диффузия Леви) и сильно неравновесных стационарных систем (полностью развитая турбулентность, фликкер-шум).

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В соответствии с [1], первое флуктуационно-диссипационное соотношение (ФДС) было введено Эйнштейном при рассмотрении броуновского движения. Согласно Эйнштейну величина среднеквадратичного смещения частицы от ее среднего положения за время τ зависит от диссипационного процесса, описываемого феноменологическим параметром η динамической вязкости:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle_{pdf} = \frac{k_B T_K}{3\pi r \eta} \tau = 2D\tau. \quad (1)$$

Здесь нижний индекс у символа усреднения $\langle \dots \rangle$ означает, что при выполнении операции усреднения используется функция плотности вероятности (pdf) пространственной локализации броуновской частицы; D – коэффициент диффузии; k_B – константа Больцмана; T_K – абсолютная температура; r – радиус частицы. Позднее Найквист [2] связал спектр мощности флуктуаций интенсивного параметра термодинамически равновесной системы – электрического напряжения в разомкнутой цепи – с величиной ее электрического сопротивления, определяющего линейную релаксацию, необратимо протекающую в этой системе после нарушения состояния термодинамического равновесия. Впоследствии [3] была установлена общность – взаимосвязь флуктуационных характеристик произвольных равновесных систем с диссипативными параметрами линейного отклика даже для нели-

нейных систем после нарушения в них равновесия. Последнее утверждение было неоднократно подтверждено экспериментальными исследованиями, прежде всего, анализом взаимосвязи равновесных флуктуаций электрического напряжения (разомкнутая цепь) и электрического тока (короткозамкнутая цепь) соответственно с импедансом и адмиттансом анализируемых электропроводящих систем [4].

Недавно было показано, что ФДС реализуются при экспериментальном исследовании флюидоподобных гранулярных систем в условиях, далеких от состояния термодинамического равновесия [5, 6], если при этом может быть введена “эффективная температура”. Поскольку представление об эффективной температуре не всегда может быть введено адекватно, возникает естественный вопрос о введении ФДС в общем случае – для сильно неравновесных стационарных процессов.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

ФДС для произвольных систем при их стационарной эволюции могут быть введены на основе общего феноменологического подхода – фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) к анализу динамики произвольных, в том числе, открытых диссипативных систем [7–9]. В основе ФШС-подхода – придание информационной значимости корреляционным взаимосвязям в последовательности различных нерегулярностей (всплески, скачки,

изломы производных различных порядков) измеряемых сигналов $V(t)$ (t – время), характеризующих хаотическую динамику исследуемых систем на временном интервале T . Согласно ФШС-подходу, информация об эволюции системы извлекается из анализа спектров мощности $S(f)$ (f – частота):

$$S(f) = \left\langle \int_{-T/2}^{T/2} \langle V(t)V(t+t_1) \rangle \exp(2\pi if t_1) dt_1 \right\rangle, \quad (2)$$

где угловые скобки означают усреднение по времени

$$\langle (\dots) \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} (\dots) dt,$$

а также разностных моментов $\Phi^{(p)}(\tau)$ порядка p ($p = 1, 2, 3, \dots$):

$$\Phi^{(p)}(\tau) = \langle [V(t) - V(t + \tau)]^p \rangle, \quad (3)$$

где τ – параметр задержки. Вводимая процедура усреднения отлична от процедуры с использованием функций плотности вероятности, которая используется обычно при подходе Гиббса с принятием эргодической гипотезы. Фактически мы отказываемся от рассмотрения статистики ансамблей, как это вводится в подходе Гиббса, и обобщаем подход Эйнштейна к анализу динамики флуктуаций в равновесных системах [10, 11], рассматривая наряду с равновесными и неравновесными стационарными системами.

Основная идея подхода Эйнштейна, которую определяют как квазитермодинамическую теорию флуктуаций, состоит в том, чтобы “выровнять” статус экстенсивных (объем, энергия) и интенсивных (давление, температура) величин, характеризующих подход Гиббса, и придать им обеим смысл случайных термодинамических переменных [11]. В состоянии теплового равновесия макросистемы и термостата в подходе Эйнштейна, в отличие от подхода Гиббса, могут флуктуировать сразу оба термодинамически сопряженных макроскопических параметра (давление и объем, температура и энергия и т.п.). Основной объект в подходе Эйнштейна – уже не средние (равновесные) значения сопряженных макроскопических параметров, а их квазиравновесные флуктуации. Описывающая эти флуктуации функция распределения задается не в микроскопическом фазовом пространстве, как в подходе Гиббса, а в пространстве термодинамических макропараметров. В отличие от подхода Гиббса в подходе Эйнштейна не требуется точного совпадения интенсивных термодинамических параметров макросистемы и термостата. Эти параметры у макросистемы флуктуируют, а у термостата нет, так что в равновесии достаточно их совпаде-

ния лишь в среднем. Указанные различия обоих подходов, как известно, приводят к разным физическим результатам, в частности, к различным выражениям для дисперсии интенсивных термодинамических величин [11].

В связи с введением определений (2) и (3) следует заметить, что в ФШС-методологии не предполагается использования обратных преобразований, как в фурье- или вейвлет-анализе. Анализируются лишь различные функциональные зависимости, содержащие усредненные по времени комбинации исследуемого сигнала $V(t)$ или сигналов $V_k(t)$, если рассматриваются распределенные системы и фиксируется совокупность динамических переменных, локализованных в пространственно разнесенных k точках системы. Иначе: в ФШС-подходе исследуются своего рода “проекция” произвольных сигналов $V(t)$. Поэтому на характер зависимости $V(t)$ не налагается никаких ограничений, кроме существования вводимых средних величин (2). Как будет показано ниже, имеется широкое многообразие практических проблем, при решении которых использование ФШС-методологии может оказаться эффективным.

По самой сути ФШС-подхода, развивающего идеологию Эйнштейна, в условиях термодинамического равновесия в системе развиваются макроскопические флуктуации, которые, как и в любой неравновесной системе, могут необратимо диссипировать и генерироваться вновь за счет необратимого взаимодействия системы с термостатом (равны лишь усредненные энергетические потоки между системой и термостатом). Более того, как следует из модельных расчетов методом Монте-Карло кинетики релаксации системы в целом к равновесному состоянию, именно динамика локальных флуктуаций параметров системы, описываемая ФШС-параметрами, определяет характерное время макроскопической кинетики установления равновесия [12].

Ниже мы будем ограничиваться рассмотрением выражений для $\Phi^{(2)}(\tau)$ и $S(f)$ в предположении, что основной информационный вклад в рассматриваемый процесс дают нерегулярности-всплески и нерегулярности-скачки с одним характерным масштабом. Ограничимся анализом лишь стационарной эволюции систем или динамики установления стационарного (в частном случае, равновесного) состояния, поскольку именно в этом случае, следуя традиции, обычно говорят о ФДС. Для разностного момента второго порядка $\Phi^{(2)}(\tau)$, который формируется нерегулярностями типа скач-

ков, в [7] было получено интерполяционное соотношение:

$$\begin{aligned} \Phi^{(2)}(\tau) &\approx 2\sigma^2 [1 - \Gamma^{-1}(H_1)\Gamma(H_1, \tau/T_1)]^2, \\ T_1 &= (\lambda_1 K_1)^{-1}, \\ \Gamma(s, x) &= \int_x^\infty \exp(-t)t^{s-1} dt, \quad \Gamma(s) = \Gamma(s, 0). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\Gamma(s)$ и $\Gamma(s, x)$ – гамма-функция и неполная гамма-функция ($x \geq 0$ и $s > 0$) соответственно; λ_1 – безразмерный параметр; σ – дисперсия измеряемой динамической переменной с размерностью [V]; H_1 – константа Хеста, характеризующая скорость, с которой динамическая переменная “забывает” свое значение на временном корреляционном интервале T_1 для нерегулярностей типа скачков. Введенный параметр K_1 , имеющий размерность частоты, в стационарном случае одинаков для всех уровней пространственно-временной иерархии системы.

Интерполяционное выражение для составляющей спектра мощности $S_S(f)$, которая определяет вклад в общий спектр мощности $S(f)$, формируемый нерегулярностями типа всплесков, представляется в виде [7]:

$$S_S(f) \approx S_S(0) / [1 + (2\pi f T_0)^{n_0}]. \quad (5)$$

Здесь параметр n_0 характеризует скорость потери “памяти” (корреляционных связей) в последовательности нерегулярностей типа всплесков на временном корреляционном интервале T_0 для нерегулярностей такого типа ($T_0^{-1} \equiv \lambda_0 K_0$, λ_0 – безразмерный параметр). Параметры K_0 и K_1 , имеющие размерность частоты, вводятся как инварианты рассматриваемой системы при стационарном характере эволюции.

Интерполяционное выражение для составляющей спектра мощности $S_R(f)$, которая определяет вклад в $S(f)$, формируемый нерегулярностями типа скачков, имеет вид [7]:

$$S_R(f) \approx S_R(0) / [1 + (2\pi f T_1)^{2H_1+1}], \quad (6)$$

где

$$S_R(0) \approx 4\sigma^2 T_1 H_1 \left\{ 1 - \frac{1}{2H_1 \Gamma^2(H_1)} \int_0^\infty \Gamma^2(H_1, \xi) d\xi \right\}. \quad (7)$$

Хотя оба вклада (5) и (6) в общий спектр мощности $S(f)$ подобны, входящие в (5) и (6) параметры отличаются друг от друга.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ

В соответствии с процедурой введения все параметры K_0 и K_1 характеризуются размерностью частоты [c^{-1}] и имеют смысл кинетических коэффициентов (по типу рассматриваемых нерегулярностей), которые вводятся для описания релаксационных процессов, обуславливающих установление в системе стационарного состояния при наличии сторонних воздействий. В общем случае каждая из вводимых специфических частот K_0 и K_1 определяется отношением характерной скорости диссипации к величине общего энергосодержания в системе. Простейшие случаи – установление в системе, находящейся в термостате, равновесного состояния после относительно слабого стороннего возмущения, когда можно считать установившимся режим линейной релаксации, описываемый одним параметром – максвелловским временем релаксации τ_M . В этом случае естественно полагать, что все инвариантные “релаксационные частоты” вырождаются в единую максвелловскую частоту τ_M^{-1} и равны друг другу, т.е. $K_0 = K_1 \equiv K_M = \tau_M^{-1}$, поскольку динамика системы “управляется” флуктуациями лишь с одним энергетическим масштабом $\Delta E = k_B T_K$. Для примера укажем, что в случае электропроводящей системы

$$K_M^{el} = 4\pi\sigma, \quad (8)$$

где σ – удельная электропроводность, а для броуновских частиц с массой M , диффундирующих в среде с коэффициентом диффузии D , имеем [13]

$$K_M^D = k_B T_K / MD. \quad (9)$$

Релаксационные процессы в равновесной полностью ионизованной плазме, содержащей лишь электроны (с зарядом, равным $-e$) и ионы одного сорта (с зарядом, равным $+Z_i e$) [13, 14], характеризуются электрон-электронной K_M^{ee} и ион-ионной K_M^{ii} частотами релаксации:

$$\begin{aligned} K_M^{ee} &= \frac{e^4 n_e L}{m_e^{1/2} (k_B T_K)^{3/2}}, \\ K_M^{ii} &= \frac{Z_i^4 e^4 n_i L}{m_i^{1/2} (k_B T_K)^{3/2}}, \\ L &\equiv \ln \frac{r_D k_B T_K}{e^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь n_e , m_e и n_i , m_i – соответственно концентрации и массы электронов и ионов; L – кулоновский логарифм, r_D – длина Дебая.

При электромагнитном излучении, создаваемом частицей с зарядом e и массой m , колеблющейся в термостате с частотой ω , когда спектр соответствующего дипольного излучения имеет план-

ковский вид, для специфической частоты K_M^P релаксации получаем

$$K_M^P = \frac{e^2 \omega^2}{mc^3} = \alpha \omega \frac{\hbar \omega}{mc^2}, \quad (11)$$

где $\alpha = e^2/\hbar c$ – постоянная тонкой структуры, \hbar – постоянная Планка.

При описании процессов релаксации давления в реальном газе, когда диссипация энергии звуковых волн обусловлена процессами вязкости и теплопроводности, соответствующая частота K_M^S может быть представлена в виде: $K_M^S = c_S \gamma_S$, где c_S – скорость звука, а выражение для коэффициента γ_S поглощения звука с циклической частотой ω определяется согласно [15]:

$$\gamma_S = \alpha_S \omega^2, \quad a_S = \frac{1}{2\rho_0 c_S^3} \left[\left(\frac{4}{3} \eta + \zeta \right) + \kappa \left(\frac{1}{C_V} - \frac{1}{C_P} \right) \right]. \quad (12)$$

Здесь η и ζ – соответственно коэффициенты вязкости и второй вязкости; C_p и C_V – коэффициенты теплопроводности газа при постоянном давлении и объеме соответственно; ρ_0 – массовая плотность газа.

По смыслу введения ФДС, связывающих автокорреляционные функции динамических переменных исследуемой системы или их фурье-образы с кинетическими релаксационными параметрами, базовые выражения ФШС для $\Phi^{(2)}(\tau)$ и $S(f)$ в случае стационарной эволюции, определяемые, в частности, через специфические частоты K_0 и K_1 , могут рассматриваться как ФДС. При этом не возникает никаких ограничений на степень удаленности системы от состояния равновесия. В таком случае ФДС представляют собой выражения (4) для разностного момента второго порядка $\Phi^{(2)}(\tau)$, а также выражения (5)–(7) для частотных зависимостей $S_S(f)$ и $S_R(f)$, характеризующих вклады в общий спектр мощности $S(f)$, определяемые нерегулярностями-всплесками и нерегулярностями-скачками соответственно.

Анализ проводится следующим образом. Прежде всего из физических соображений или литературных данных вводятся специфические частоты K_0 и K_1 . Затем зависимости $\Phi^{(2)}(\tau)$, построенные на основе экспериментальных данных, сопоставляются с интерполяционными соотношениями (5) для определения совокупности параметров H_1, T_1, σ_1 , а также параметра λ_1 . После этого по (6) и (7) определяется вклад $S_R(f)$ в спектр мощности $S(f)$, что позволяет из общего спектра мощности, построенного на основе (2), выделить составляющую $S_S(f)$, представляемую интерполяционной

формулой (5) и обусловленную нерегулярностями-всплесками. Сопоставление полученной зависимости $S_S(f)$ с соответствующим интерполяционным выражением (5) позволяет конкретизировать параметры, определяющие $S_S(0)$. Тем самым анализ ФДС, основанный на нахождении ФШС-параметров, позволяет получить всю требуемую информацию об исследуемой системе.

СООТНОШЕНИЕ НАЙКВИСТА

Рассмотрим в качестве примера теорему Найквиста, ограничиваясь лишь анализом спектра мощности флуктуаций электрического напряжения $V(t)$ в разомкнутой цепи, который связан с реальной частью импеданса $Z(f)$ этой цепи соотношением [16]:

$$S(f) = 4k_B T_K \text{Re}Z(f). \quad (13)$$

Для определенности мы полагаем, что исследуется разомкнутая RC-цепочка, в которой некоторая фиксированная емкость C включена параллельно активному сопротивлению проводника R . При исследовании флуктуаций напряжения в разомкнутой цепи, состоящей лишь из одного активного сопротивления, неизбежно возникает неопределенность, связанная с обязательным присутствием “собственной емкости” C_0 самого исследуемого образца, неконтролируемых емкостей в измерительной системе, что приводит к “падению” величины $S(f)$ на больших частотах. Поэтому имеет смысл контролировать зависимость $S(f)$, варьируя величины C_0 , с целью получения нового знания о динамике флуктуаций электрического потенциала в электрических цепях из анализа измеряемых временных рядов $V(t)$.

Как указывалось выше, из построенных на основе экспериментальных данных зависимостей $\Phi^{(2)}(\tau)$ могут быть найдены параметры H_1, T_1, σ_1 , а также $\lambda_1 = T_1/K_1 = 4\pi\sigma T_1$, где σ – удельная электропроводность исследуемого образца. Далее на основе (6) и (7) определяется вклад $S_R(f)$ в спектр мощности $S(f)$, что позволяет из общего спектра мощности, построенного на основе (2), выделить составляющую $S_S(f)$, обусловленную нерегулярностями-всплесками и представляемую интерполяционным соотношением (5).

В области низких частот, когда $\text{Re}Z(f) = R = \text{const}$, можно записать:

$$S(0) = S_S(0) + S_R(0) = 4k_B T_K R = 4k_B T_K \sigma^{-1}/a, \quad (14)$$

$$a \equiv \Sigma/L,$$

где L – длина исследуемого образца, Σ – поперечное сечение. Поскольку вклад в $S(f)$ определяется составляющими $S_S(f)$ и $S_R(f)$, то с учетом равенства “релаксационных частот” $K_0 = K_1$ в равновесных

системах и соотношения $\tau_M^{-1} = 4\pi\sigma$ можно записать:

$$S(0) = A_0 K_0^m + A_1 K_1^m = (A_0 + A_1)(4\pi\sigma)^{-m}, \quad (15)$$

где коэффициенты A_0 и A_1 определяют весовые вклады в спектр мощности, обусловленные нерегулярностями типа всплесков и скачков соответственно; m – числовой параметр, определяемый из соображений размерности.

Из сопоставления (14) и (15) следует, что $m = -1$, а также

$$A \equiv (A_0 + A_1) = 16\pi k_B T_K / a. \quad (16)$$

Поскольку A_1 определяется на основе (7) по известным параметрам H_1 , T_1 , σ_1 , λ_1 , то из (16) может быть найдена величина A_0 . Последующий анализ спектральной зависимости $S_S(f)$, представляемой соотношением (5), позволит определить остальные параметры системы и охарактеризовать достаточно полно динамику макрофлуктуаций электрических параметров в равновесной электропроводящей системе.

ФДС В СЛУЧАЕ ДИФФУЗИИ ЛЕВИ

Аномальная или диффузия Леви [17] – стохастический процесс, для которого среднеквадратичное смещение диффундирующей с коэффициентом D частицы может представлено как

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle_{pdf} = 2Dt_0(\tau/t_0)^{2H_1}. \quad (17)$$

Здесь t_0 – характеристическое время. Величина $H_1 = 1/2$ соответствует фиковской (“нормальной”) диффузии. Случай при $H_1 \neq 1/2$ относится к левидиффузии: $H_1 > 1/2$ соответствует “усиленной” диффузии, тогда как случай $H_1 < 1/2$ соответствует “геометрическому стеснению”. Рассмотрим стационарный стохастический процесс диффузии частицы с массой M вдоль оси x . Тогда разностный момент второго порядка для динамической переменной $x(t)$, определяемый как

$$\Phi^{(2)}(\tau) = \langle [x(t) - x(t + \tau)]^2 \rangle \equiv \langle (\Delta x)^2 \rangle, \quad (18)$$

зависит только от разности аргументов τ . В простейшем случае, когда $K_0 = K_1 \equiv K_M^D$ (см. (9)), имеем согласно (4):

$$\Phi^{(2)}(\tau) = 2\sigma^2 [1 - \Gamma^{-1}(H_1)\Gamma(H_1, \tau/T_1)]^2, \quad (19)$$

$$T_1 = (\lambda_1 K_M^D)^{-1}.$$

Диффузия Леви соответствует малым временам, когда $\tau \ll T_1$. В этом пределе имеем

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \approx 2\sigma^2 \Gamma^{-2}(1 + H_1)(\tau/T_1)^{2H_1}. \quad (20)$$

Из сопоставления (17) и (20) следует, что в качестве характерного времени удобно рассматривать T_1 , то есть полагать $t_0 = T_1$. В этом случае

$$\sigma^2 = \Gamma^2(1 + H_1)DT_1. \quad (21)$$

Анализ зависимости $\Phi^{(2)}(\tau)$, построенной на основе экспериментально наблюдаемого временного ряда $x(t)$, дает возможность, используя (19)–(21), определить параметры H_1 , D и T_1 . При этом соотношения (6) и (7) позволяют выделить вклад $S_R(f)$ от нерегулярностей типа скачков в общий спектр мощности $S(f)$. Тогда вклад $S_S(f)$, связанный с нерегулярностями типа всплесков, определяется разностью $[S(f) - S_R(f)]$, и использование интерполяционного соотношения (5) позволяет определить остальные феноменологические параметры: n_0 , T_0 , $S_S(0)$. Заметим, что при использовании стандартных подходов к анализу временного ряда $x(t)$ в случае аномальной диффузии вводятся лишь два параметра D и H_1 .

ПОЛНОСТЬЮ РАЗВИТАЯ ТУРБУЛЕНТНОСТЬ. ЗАКОН КОЛМОГорова–ОБУХОВА

Полностью развитая турбулентность – классический пример сильно неравновесной стационарной системы, удобной для исследования основных особенностей флуктуационного поведения динамических переменных $V(t)$ в открытых диссипативных системах [18]. Основная особенность динамики потоков в условиях полностью развитой турбулентности – существование так называемого инерционного интервала изменения волновых чисел (характерных частот) турбулентных пульсаций, в котором динамика развития и трансформации таких пульсаций определяется в основном инерционными членами в уравнении Навье–Стокса, в которые не входят вынуждающая сила или диссипация. В таком диапазоне изменения волновых чисел пренебрежимо малы как накачка, так и диссипация энергии, так что поток энергии оказывается независимым от характерных масштабов пульсаций l и равен средней удельной скорости ϵ_K [см²/с³] диссипации энергии. Инерционный интервал ограничен со стороны меньших волновых чисел обратной величиной “внешнего” l_0 масштаба [18], со стороны больших волновых чисел – обратной величиной колмогоровского диссипационного масштаба $l_K \sim (v^3/\epsilon_K)^{1/4}$, где v – кинематическая вязкость среды. Принято считать, что именно в инерционном интервале реализуется знаменитый закон Колмогорова–Обухова для спектра мощности турбулентных пульсаций – флуктуаций локальной скорости, согласно которому, $S(f) \sim 1/f^{5/3}$.

Использование полученных в рамках ФШС-подхода феноменологических ФДС для анализа экспериментальных зависимостей, получаемых

при изучении полностью развитой турбулентности, позволит получить информацию об особенностях динамики турбулентности, о вкладе разного типа нерегулярностей в формирование спектров мощности и структурных функций турбулентных пульсаций, о величинах “паспортных” параметров, характеризующих эти вклады. Полученные выше выражения для $S(f)$ и $\Phi^{(2)}(\tau)$ оказываются полезными при выяснении некоторых общих условий реализации полностью развитых турбулентных течений, в частности, бесконечной во времени коррелированности динамических пульсаций в турбулентных потоках.

Рассмотрим случай полностью развитой турбулентности в потоке со средней скоростью U_0 . В качестве динамических переменных при исследовании турбулентности обычно рассматриваются флуктуации локальной скорости $u(t)$ [см/с], на основе которых строятся спектры мощности в пространстве волновых чисел $k = f/U_0$ и структурные функции. Вначале рассмотрим выражение для спектра мощности $S_{Sh}(f)$ [см²/с] (вводим дополнительный нижний индекс h , указывающий на гидродинамический аспект проблемы), которое связывается с последовательностями нерегулярностей-всплесков динамической переменной. Будем представлять соответствующее выражение интерполяционным соотношением (5). Введем в рассмотрение параметр w_s [см²/с²], характеризующий “энергосодержание” пульсаций турбулентного потока, и через него определим специфическую частоту $K_0 = \varepsilon_K/w_s$ [1/с], полагая, что именно величина $\tau_K = (\varepsilon_K/w_s)^{-1}$ представляет собой характерное время релаксации в полностью развитом турбулентном потоке, обуславливая стационарность его состояния. Тогда из соображений размерности выражение (5) может быть представлено в виде:

$$S_{Sh}(f) = \frac{S_{Sh}(0)}{1 + (2\pi f T_0)^{n_0}} = A_{Sh} \frac{\varepsilon_K^{(3-n_0)/2} K_0^{(3n_0-5)/2} U_0^{n_0-1}}{f_0^{n_0} + f^{n_0}}, \quad (22)$$

$$f_0 = \frac{\lambda_0 K_0}{2\pi}.$$

Здесь A_{Sh} и λ_0 – безразмерные параметры (полагаем, $\lambda_0/2\pi \sim 1$). Обращаем внимание, что такое интерполяционное выражение, как следует из [7], справедливо лишь при показателе степени $r \equiv [(3n_0 - 5)/2] > 0$, поскольку должно выполняться $S_{Sh}(f) \rightarrow 0$ при $(K_0/f_{\min}) \rightarrow 0$.

Частотные границы инерционного интервала $\{f_{\min}, f_{\max}\}$ представим в виде: $f_{\min} \sim \varepsilon_K/u_0^2$, $f_{\max} = f_K \sim \varepsilon_K/w_D$. Здесь введены параметры: u_0 [см/с] – стандартное отклонение флуктуаций локальной

скорости для пульсаций “внешнего” масштаба [18]; $w_D = (\varepsilon_K \nu)^{1/2}$ – стандартное отклонение флуктуаций локальной скорости для турбулентных пульсаций, соответствующих колмогоровскому диссипационному масштабу, когда диссипация становится значительной, и в динамике флуктуаций резко “падает память” – уменьшается степень коррелированности во времени. Для вывода закона Колмогорова–Обухова на основе (22) необходимо потребовать выполнение дополнительного условия: $K_0 \ll f_{\min}$ или $u_0^2 \ll w_s$. Действительно, в этом случае величина $S_{Sh}(0)$ максимальна при $n_0 = 5/3$, поскольку $S_{Sh}(0) \sim (K_0/f_{\min})^r \rightarrow 0$ при $K_0/f_{\min} \ll 1$ и $r > 0$. Поэтому из (22) в пределе $K_0/f_{\min} \rightarrow 0$ “выживает” $n_0 \rightarrow 5/3$, и мы имеем

$$S_{Sh}(f) \rightarrow A_{Sh} \varepsilon_K^{2/3} U_0^{2/3} / f^{5/3}. \quad (23)$$

Зависимость (23) соответствует “бесконечной во времени” коррелированности наиболее резких флуктуаций (нерегулярностей-всплесков) в последовательности турбулентных пульсаций, “бесконечной памяти” в динамике таких флуктуаций. Физическое содержание дополнительного требования $u_0^2 \ll w_s$ достаточно понятно: нижняя по частотам пульсаций граница инерционного интервала определяется условием малости среднеквадратичных флуктуаций скорости по сравнению со средними величинами таких скоростей в области “внешнего” масштаба (за турбулизирующей поток решеткой). Такое условие общего характера не противоречит универсальности закона Колмогорова–Обухова. Можно дать дополнительную интерпретацию введенного условия, если исходить из его записи в виде: $K_0 \ll f_{\min}$. Фактически реализуется ситуация, когда частоты флуктуаций турбулентных пульсаций, определяющие перераспределение кинетической энергии по масштабам инерционного интервала, значительно превосходят специфическую для данной системы частоту K_0 , которая обуславливает стационарность турбулентного потока. Мы имеем случай, прямо противоположный случаю установления термодинамического равновесия, когда максвелловская частота релаксации с перераспределением энергии по всем степеням свободы превосходит все другие собственные частоты.

Естественно, что при экспериментальном исследовании динамики турбулентных потоков степенные зависимости типа Колмогорова–Обухова проявляются лишь на ограниченном диапазоне частот (волновых чисел), и экспериментальная информация, получаемая при анализе спектров мощности на основе (22), дополняется анализом разностных моментов (структурных функций) второго порядка $\Phi^{(2)}(\tau)$ на основе (4). Здесь же мы лишь укажем, что выбирая зависимость (6) для

$S_{Rh}(f)$, принимая $K_1 = K_0 = \varepsilon_K/w_S$ и постулируя неравенства, типа приведенных выше, получаем, что из возможных значений H_1 “выживает” лишь $H_1 = 1/3$, и для $S_{Rh}(f)$ имеем

$$S_{Rh}(f) \rightarrow A_{Rh} \frac{\varepsilon_K^{2/3} U_0^{2/3}}{f^{5/3}},$$

$$A_{Rh} = \frac{2^{1/3}}{3\pi^{5/3}} \frac{\lambda_1^{2/3} \sigma_1^2}{w_S^{2/3} U_0^{2/3}} \times \left\{ 1 - \frac{3}{2\Gamma^2(1/3)} \int_0^\infty \Gamma^2(1/3, \xi) d\xi \right\}. \quad (24)$$

При этом $A_{Rh} \sim \eta$, где $\eta \equiv \{ \sigma_1^2 / [w_S^{2/3} u_0^{2/3}] \} \ll 1$, поскольку $\sigma_1 \sim u_0$. Следует подчеркнуть, что приведенный вывод (23) и (24) носит методический характер и направлен на выявление феноменологической сущности приближений, которые отчасти неявно присутствуют при стандартном получении закона Колмогорова–Обухова на основе теории размерности.

Принято считать [18], что в условиях полностью развитой турбулентности реализуется “прямой каскад” Ричардсона–Колмогорова динамики разрушения крупных пульсаций с образованием мелких. Однако это мнение скорее умозрительное, поскольку ни один из введенных общих феноменологических параметров не соотносится с направлениями развивающихся в турбулентных потоках каскадов. Фактически можно лишь утверждать, что в стационарном состоянии полностью развитого турбулентного потока реализуется определенное распределение по масштабам пульсаций, а собственно о временной направленности динамики формирования такого стационарного распределения на основе существующих расчетов говорить нельзя. Поэтому нельзя исключать формирования в турбулентных потоках наряду с “прямыми” и “обратных” каскадов, когда пульсации малого масштаба, начиная с некоторого критического, объединяются с образованием более крупных пульсаций. При этом в качестве объединяющего мелкие пульсации фактора, “работающего” на образование обратного каскада, выступают “спиральные” слагаемые типа $\mathbf{a} \cdot \text{rot} \mathbf{a}$, где \mathbf{a} – одно из векторных полей в турбулентном потоке [19].

ФЛИККЕР–ШУМ В ЭЛЕКТРОНОПРОВОДЯЩИХ СИСТЕМАХ

Низкочастотный фликкер–шум (или $1/f$ -шум) – один из удивительных феноменов Природы. Впервые он был зафиксирован в 1925 г. как эффект медленных флуктуаций (мерцаний) эмиссионной способности катодов электронных ламп и вызван-

ных этими мерцаниями флуктуаций тока лампы. Последующие исследования показали неизбежность его проявления при прохождении электрического тока в различных материалах (металлических пленках, полупроводниках) и приборах электронной техники, при химических превращениях в конденсированной фазе, геофизических и астрофизических явлениях, в последовательности нуклеотидов в наследственных структурах и др. [20–22]. При анализе спектра мощности $S(f)$ динамической переменной $V(t)$, представляемой в виде временного ряда, для фликкер-шума характерно возрастание $S(f)$ в пределе малых частот: $S(f) \sim f^{-n}$, где $n \sim 1$.

Хотя к настоящему времени предложено много частных моделей фликкер–шума, общего мнения об условиях его генерации нет. Тем не менее, существующие исследования этого феномена позволяют сделать ряд общих заключений. Прежде всего, следует отметить наблюдаемую зависимость спектральной мощности от объема U системы: $S(f) \sim U^{-m} f^{-n}$ [9, 22]. Это так называемый закон Хоухе, в котором, правда, чаще указывается не объем, а другой экстенсивный параметр N – общее число частиц в исследуемом объеме. Именно такая закономерность позволяет связывать фликкер–шум, генерируемый при постоянном действующем внешнем возбуждении, с коррелированными последовательностями динамических флуктуаций, которые могут поддерживаться лишь в том случае, когда область флуктуации захватывает некоторый объем, и при этом создаются условия для развития флуктуации в смежном объеме.

Последовательность таких флуктуаций, развивающихся в условиях постоянной внешней энергетической “подпитки”, может охватывать протяженные макроскопические области электропроводящей системы. В силу естественных процессов подавления таких флуктуаций они могут охватывать лишь некоторый ограниченный “корреляционный” объем. Очевидно, что при увеличении общего объема системы, когда в системе могут независимо развиваться разные последовательности таких динамических флуктуаций, степень общей коррелированности флуктуаций падает, в соответствии с законом Хоухе. Заметим также, что пространственная протяженность корреляционных областей высоко специфична для разных систем. Во многих электропроводящих системах соответствующий объем достаточно мал (поэтому и рассматривается фликкер–шум в “тонких пленках, нитях, в областях контактов”). В то же время анализ флуктуационных зависимостей разнообразных показателей солнечной активности (числа Вольфа, излучения в УФ-, оптическом и радиодиапазонах, потоки солнечного нейтрино) с проявлением соответствующих фликкер–шумовых зависимостей убедительно показывает, что все Солнце целиком представляет собой единую

систему для наблюдаемых динамических возмущений [23].

Для понимания физической сущности таких универсальных закономерностей необходимо выявление факторов, определяющих условия для формирования “когерентных” возмущений, охватывающих макроскопические пространственные масштабы (области длин корреляций). Фактически вновь речь идет об условиях формирования “обратных каскадов” (по Колмогорову), когда создаются условия для объединения локальных возмущений, развивающихся на некоторых минимальных масштабах. В случае, когда такие возмущения не объединяются, возникая хаотически (по Пуассону) во всем объеме системы, реализуется “белый шум”, и тогда спектральная плотность флуктуаций определяется соотношением Найквиста. Как отмечалось в предыдущем разделе, в случае турбулентных пульсаций в качестве объединяющего фактора, “работающего” на образование обратного каскада, выступают факторы “спиральности” турбулентных пульсаций. В твердых телах пространственному объединению микроскопических флуктуаций с образованием макрокогерентных областей возбуждения (протяженных “кластеров возбуждений”) может способствовать пространственная гетерогенность реальных твердофазных структур на разных пространственных масштабах.

В данном разделе мы проанализируем, какую новую информацию при рассмотрении феномена фликкер-шума могут дать общие ФДС для стационарного состояния эволюционной динамики сложной системы, полученные в рамках ФШС-подхода. Будем полагать, что существует прямая аналогия фликкер-шума с полностью развитой турбулентностью, поскольку оба названных стационарных феномена характеризуются “бесконечной памятью” в динамике анализируемых флуктуаций.

В качестве динамической переменной $V(t)$ при анализе фликкер-шума в электропроводящей системе будем рассматривать плотность электрического тока (размерность $[A/cm^2]$). Вначале рассмотрим выражение для удельного (относительного к удельной плотности ρ $[г/см^3]$ материала) спектра мощности $S_{Se}(f)$ $[см^2/с^3]$, которое связывается с последовательностями нерегулярностей-всплесков динамической переменной и представляется интерполяционным соотношением (5). Введем в рассмотрение по аналогии со случаем развитой турбулентности дополнительные параметры, которые, с нашей точки зрения, характеризуют динамику флуктуаций в электропроводящей системе: ϵ_{FN} $[см^2/с^4]$ – диссипативный энергетический фактор; w_j^e $[см^2/с^3]$ – характерная выделяемая джоулевая мощность; w_0^e $[см^2/с^3]$ – стандартное отклонение флуктуаций джоулевой электрической мощности на масштабах корреляционной

длины. Обращаем внимание на различие в размерностях введенных параметров и соответствующих параметров для развитой турбулентности.

Это различие обусловлено различной физической сущностью рассматриваемых процессов. В частности, параметр диссипации ϵ_K в случае развитой турбулентности имеет размерность выделяемой джоулевой мощности при обычных омических процессах, тогда как фликкер-шум в соответствии с его природой должен быть связан с пространственно-временными флуктуациями таких характеристик. Следует указать также, что вся совокупность вводимых параметров формируется таким образом, чтобы предел “бесконечной памяти” отвечал фликкер-шумовой зависимости $S(f) \sim f^{-1}$.

Введем также специфическую частоту $K_0 \sim \epsilon_{FN}/w_j^e$ $[1/с]$, полагая, что величина $\tau_e = (\epsilon_{FN}/w_j^e)^{-1}$ представляет собой характерное время релаксации в исследуемой системе, обуславливая стационарность ее состояния. С учетом введенных параметров и соображений размерности перепишем выражение (5):

$$S_{Se}(f) = A_{Se} \frac{\epsilon_{FN}^{(3-n_0)/2} K_0^{n_0-1}}{f_0^{n_0} + f^{n_0}}; \quad f_0 = \frac{\lambda_0 K_0}{2\pi}. \quad (25)$$

Здесь A_{Se} и λ_0 – безразмерные параметры (полагая $\lambda_0/2\pi \sim 1$). Как и ранее, обращаем внимание, что интерполяционное выражение (25), как следует из [7], справедливо лишь при показателе степени $r \equiv (n_0 - 1) > 0$, поскольку должно выполняться $S_{Se}(f) \rightarrow 0$ при $(K_0/f_{min}) \rightarrow 0$.

Частотные границы фликкер-шумового интервала $\{f_{min}, f_{max}\}$ представим в виде: $f_{min} \sim \epsilon_{FN}/w_0^{(e)}$, $f_{max} = f_K \sim \epsilon_{FN}/w_D^{(e)}$, где $w_D^{(e)}$ – стандартное отклонение флуктуаций электрической мощности на некотором минимальном пространственном масштабе, ниже которого локальные флуктуации затухают, не принимая участия в формировании обратных каскадов.

Для получения на основе (25) фликкер-шумовой зависимости необходимо потребовать выполнение дополнительного условия: $K_0 \ll f_{min}$ или $w_0^e \ll w_j^e$. Действительно, в этом случае величина $S_{Se}(0)$ максимальна при $n_0 = 1$, поскольку $S_{Se}(0) \sim (K_0/f_{min})^r \rightarrow 0$ при $K_0/f_{min} \ll 1$ и $r > 0$. Поэтому из (25) в пределе $K_0/f_{min} \rightarrow 0$ “выживает” $n_0 \rightarrow 1$, и мы имеем

$$S_{Se}(f) = A_{Se} \epsilon_{FN} / f. \quad (26)$$

Полученная фликкер-шумовая зависимость (26), как и зависимость (23), соответствует “бесконечной во времени” коррелированности наиболее резких флуктуаций (нерегулярностей-всплесков) в твердофазных объектах. Поэтому закон Колмогорова–Обухова фактически может рассмат-

риваться как “фликкер-шум в гидродинамике”, равно и как фликкер-шум – как закон Колмогорова–Обухова в электропроводящих системах.

Естественно, что при экспериментальном исследовании флуктуационных явлений в твердофазных системах степенные зависимости типа $S(f) \sim f^{-n}$ проявляются лишь на ограниченном диапазоне частот, и экспериментальная информация, получаемая при анализе спектров мощности на основе (26), дополняется анализом разностных моментов (структурных функций) второго порядка $\Phi^{(2)}(\tau)$ на основе (4). Однако в рассматриваемом “фликкер-шумовом” пределе при $K_1 = K_0 \ll f_{\min}$ или $w_0^{(e)} \ll w_J^{(e)}$, когда $H_1 \rightarrow 0$, вклад в спектр мощности от нерегулярностей-скачков равен нулю: $A_{Se} \rightarrow 0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ФШС расширяет возможности анализа динамики реальных систем по сравнению с традиционно используемыми ФДС, поскольку позволяет получать информацию не только о динамике сильно неравновесных стационарных, но и нестационарных систем. При этом вводятся количественные критерии отклонений от стационарности. Введение таких критериев позволяет, в частности, решать проблемы поиска предвестников разнообразных катастрофических событий (электрический пробой [24], землетрясения [25]), что дает основания для расширительной трактовки ФДС при использовании информационной основы, используемой в ФШС-методологии.

Принятие нерегулярностей динамических переменных в качестве информационной основы ФШС-методологии позволило не только в наиболее общей феноменологической форме классифицировать всю содержащуюся в хаотических сериях информацию, но и извлекать необходимую ее часть. Здесь следует указать, что традиционно существующее мнение о тождественности информации, представляемой $\Phi^{(2)}(\tau)$ и $S(f)$, справедливо только для достаточно “гладких” функций, каковыми реальные сигналы $V(t)$ не являются. Именно ФШС-методология, ориентированная на придание информационной сущности последовательностям нерегулярностей, скрытых в реальных сигналах, разрешает указанное кажущееся информационное несоответствие и “расцепляет” информацию, заключенную в зависимостях $\Phi^{(2)}(\tau)$ и $S(f)$, по различным признакам – различным типам нерегулярностей, “цветам информации”. При этом интервал усреднения T выступает в качестве “активного” параметра, и его вариации позволяют, в частности, выявлять некоторые факторы, характеризующие нестационарность реальных процессов.

Вся выявляемая в методе ФШС “паспортная информация” естественным образом формирует единый информационный блок (совокупность параметров, размерных и безразмерных), определяемый нами как информация динамических различий (Information of Dynamic Distinguishes). Фактически при этом рассматривается многопараметрическое обобщение К-энтропии Колмогорова [26] – скорости потери информации, которая в теории детерминированного хаоса вводится как скаляр. Отметим еще, что используемая в ФШС-методологии логика введения “различимых признаков”, информация о которых различным образом может извлекаться из зависимостей $S(f)$ и $\Phi^{(p)}(\tau)$, вычисляемых на основе экспериментально измеряемых хаотических серий, и в силу этого составляет основу эмпирического знания о системе, в полной мере соответствует основным принципам “абстрактной теории информации” [27].

Автор признателен Б.М. Графовой за инициирующие дискуссии. Работа выполнена при поддержке МНТЦ (грант 2280) и РФФИ (код проекта № 05-02-17079).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паис А. Научная деятельность и жизнь Альберта Эйнштейна. М.: Наука, 1989. 568 с.
2. Nyquist H. // Phys. Rev. 1928. V. 32. P. 110.
3. Callen H.B., Welton T.A. // Ibid. 1951. V. 83. P. 34.
4. Графов В.М. // Proc. of the 17th Conf. on Noise and Fluctuations – ICNF 2003, Prague, Czech Republic, August 18–22, 2003 / Ed. by J. Sikula. Prague. 2003. P. 41.
5. Anna G.D., Mayor P., Barrat A. et al. // Nature. 2003. V. 424. P. 909.
6. Ojha R.P., Lemieux P.-A., Dixon P.K. et al. // Nature. 2004. V. 427. P. 521.
7. Тимашев С.Ф., Встовский Г.В. // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 2. С. 149.
8. Тимашев С.Ф. // Матер. докл. Международного научно-технического семинара. МНТОРЭС им. А.С. Попова. М.: МЭИ, 2000. С. 5–20.
9. Тимашев С.Ф. // Матер. докл. Международного научно-технического семинара (16–19 ноября 1998 г., МЭИ). МНТОРЭС им. А.С. Попова. М.: МЭИ, 1999. С. 239–260.
10. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
11. Рудой Ю.Г., Суханов А.Д. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 12. С. 1265.
12. Клочихин В.Л., Посошков И.В., Лакеев С.Г., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 948.
13. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика открытых систем. Т. 2. М.: “Янус-К”, 1999. 438 с.
14. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986, 736 с.

16. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
17. Klafter J., Blumen A., Shlesinger M.F. // Phys. Rev. A. 1987. V. 35. P. 3081.
18. Фриш У. Турбулентность. Наследие А.Н. Колмогорова. М.: ФАЗИС, 1998. 343 с.
19. Ерохин Н.С., Мусеев С.С. // Проблемы геофизики XXI века / Отв. ред. А.В. Николаев. М.: Наука, 2003. С. 160.
20. Johnson J.B. // Phys. Rev. 1925. V. 26. P. 71.
21. Bak P. How Nature Works. The Science of Self-Organized Criticality, Oxford: Oxford University Press, 1997. 212 p.
22. Hooge F.N., Klienpenning T.G.M., Vandamme L.K.J. // Reports on Progress in Physics. 1981. V. 44. P. 479.
23. Kostuchenko I.G., Timashev S.F. // Advanced Series in Astrophysics and Cosmology. V. 10. / Ed. by V.G. Gurzadyan and R. Ruffini. Singapore: World Scientific, 2000. P. 579–589.
24. Parkhutik V., Rayon E., Ferrer C. et al. // Physica Status Solidi (a). 2003. V. 197. № 2. P. 471.
25. Тимашев С.Ф. // Проблемы геофизики XXI века / Отв. ред. А.В. Николаев. М.: Наука, 2003. С. 104–141.
26. Шустер Г. Детерминированный хаос. Введение. М.: Мир, 1988. 240 с.
27. Lure H. // Time, Temporality, Now. Experiencing Time and Concept of Time in an Interdisciplinary Perspective / Ed. by H. Atmanspacher, E. Ruhnau. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 1997. P. 81–89.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Na-СОЛЬ СУЛЬФАТА
АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ–ВОДА–СПИРТ И КРИТЕРИЙ РЕАЛИЗАЦИИ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

© 2005 г. Д. Д. Гриншпан*, С. М. Третьякова*, Н. Г. Цыганкова*,
С. Е. Макаревич*, Т. А. Савицкая**

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск

**Белорусский государственный университет, Минск

E-mail: grinshpan@bsu.by

Поступила в редакцию 20.09.2004 г.

Проведена оценка растворимости и фазового состояния натриевой соли сульфата ацетата целлюлозы в смесях воды с этиловым и изопропиловым спиртами, этиленгликолем и глицерином в широком интервале концентраций компонентов. С помощью метода вискозиметрии определены гидродинамические параметры разбавленных растворов различных солевых форм сульфата ацетата целлюлозы: характеристическая вязкость $[\eta]$, константа Хаггинса k_H и концентрация кроссовера c^* . Впервые предложен эмпирический критерий $[\eta]k_Hc^*$, позволяющий прогнозировать возможность реализации жидкокристаллического состояния в концентрированных растворах производных целлюлозы.

В настоящее время внимание исследователей продолжают привлекать лиотропные полимерные жидкие кристаллы, что объясняется их уникальной ролью в медицине, биологии и технике [1]. Жидкокристаллический (ЖК) порядок зафиксирован в растворах различных природных и синтетических жестко- и полужесткоцепных полимеров и определены условия его возникновения [2].

Нами синтезирован сложный смешанный эфир целлюлозы – сульфат ацетат и установлено, что некоторые его солевые формы обладают способностью к самопроизвольному ЖК-упорядочению в концентрированных водных растворах [3]. Цель настоящей работы состояла в установлении наличия упорядоченных структур натриевой соли сульфата ацетата целлюлозы (NaA) в бинарных системах вода–спирт различного состава, а также нахождении критерия, который позволял бы прогнозировать возможность перехода концентрированных растворов солей сульфата ацетата целлюлозы в ЖК-состояние на основании характеристик разбавленных растворов. Для этого нами была проведена оценка растворимости и фазового состояния NaA в водно-спиртовых средах в широком интервале концентраций компонентов, оценены гидродинамические параметры (характеристическая вязкость $[\eta]$, константа Хаггинса k_H и концентрация кроссовера c^*) разбавленных растворов и предпринята попытка установить корреляционные зависимости между гидродинамическими характеристиками солей А и фактом

возникновения ЖК-фазы в концентрированных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфат ацетат целлюлозы в солевой форме получали этерификацией хлопковой целлюлозы в гомогенных условиях [4]. Степень замещения (γ) по сульфатным и ацетатным группам составила соответственно 0.9–1.0 и 0.8–1.0, а молекулярная масса полимера $\bar{M}_\eta = 46000$. Растворы солей А готовили гравиметрически путем растворения навесок полимера, предварительно высушенных до постоянной массы при $60 \pm 2^\circ\text{C}$, в воде и водно-спиртовых средах при различном соотношении компонентов. В качестве спиртов использовали этиловый и изопропиловый марки “ч.”, предварительно перегнанные перед исследованием, а также этиленгликоль марки “х. ч.” и глицерин фармацевтической степени чистоты.

Для построения изотермических диаграмм растворимости по методу Розебома [5] навески измельченного полимера заливали смесями вода–спирт различного состава, выдерживали в пробирках с притертыми пробками при 18°C в течение двух суток. Соотношение компонентов варьировали в широкой области составов с шагом 0.02 мас. доли. Оптические исследования проводили с помощью микроскопа “Amplival” (Германия). Для этого каплю раствора или гетерогенной смеси наносили на предметное стекло, прижимали покровным

Таблица 1. Растворяющая способность водно-спиртовых сред по отношению к NaA (0.015 мас. доли) при 18°C

Спирт	Спирт : вода (об. %)										
	100 : 0	90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40	50 : 50	40 : 60	30 : 70	20 : 80	10 : 90	0 : 100
Этанол	нр	нр	нр	нр	нр	р	р	р	р	р	р
Изопропанол	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	р	р	р	р
Этиленгликоль	нр	р*	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Глицерин	нр	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р

Обозначения: р – растворение полимера завершилось за 1 ч, р* – за 8 ч, нр – полимер не растворился.

стеклом и просматривали в поляризованном свете (скрещенные николи) при 18°C. За полное растворение полимера принимали образование однородного равномерно текущего раствора, который не содержал различимых в микроскопе нерастворившихся частиц.

Вискозиметрические исследования разбавленных растворов NaA в системах вода–спирт проводили с помощью вискозиметра Уббелодде при температуре 25°C. Для подавления полиэлектролитных эффектов во все разбавленные растворы добавляли NaCl в количестве 0.2 моль/дм³. Характеристическую вязкость определяли методом двойной экстраполяции зависимостей $\eta_{уд}/c = f(c)$ и $\ln(\eta_{отн}/c) = f(c)$ к нулевой концентрации [6]. Константу Хаггинса k_H рассчитывали по тангенсу угла наклона зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$, а концентрацию кроссовера c^* – по излому этой же зависимости [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее [3] было показано, что NaA обладает чрезвычайно высокой растворимостью в воде.

Максимальная концентрация полимера в растворе составляет 0.60 мас. доли. В настоящем исследовании обнаружено, что NaA растворяется не только в воде, но и в бинарных системах вода–спирт. При этом в смесях воды с одноатомными спиртами полимер растворяется только в узком диапазоне составов, а с многоатомными – практически при любом объемном отношении компонентов (табл. 1). В безводных спиртах NaA не растворяется.

Просмотр образцов в поляризованном свете показал, что в зависимости от состава растворителя в исследованных системах могут образовываться истинно гомогенные растворы, а также растворы, в которых в качестве включений содержатся либо упорядоченные надмолекулярные образования, либо частицы нерастворившегося полимера. На диаграммах растворимости (рис. 1–3) можно выделить следующие области: область изотропного раствора (I); область совместного присутствия изотропного раствора и ЖК-структур (II) и область, соответствующую гетерогенной системе, образующейся в случае частичной

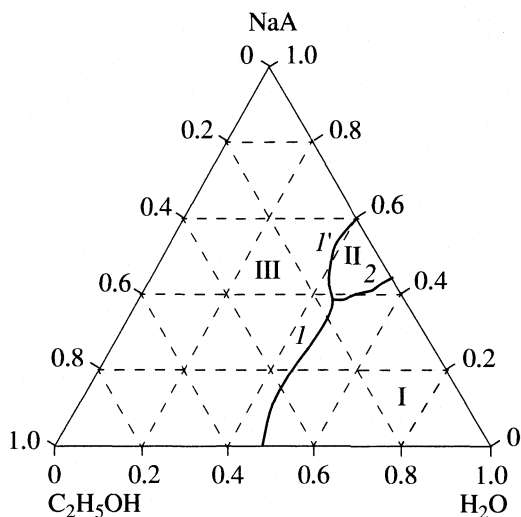


Рис. 1. Диаграмма растворимости NaA в системе вода–этиловый спирт при 18°C.

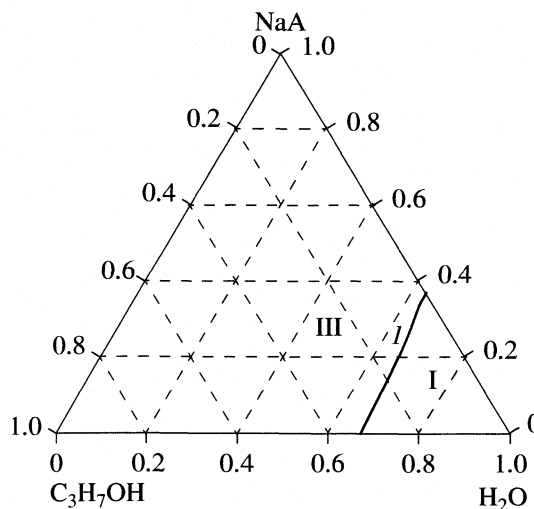


Рис. 2. Диаграмма растворимости NaA в системе вода–изопропиловый спирт при 18°C.

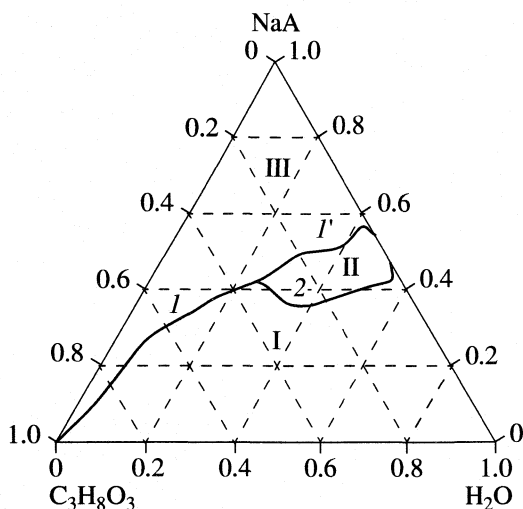


Рис. 3. Диаграмма растворимости NaA в системе вода-глицерин при 18°C.

или полной нерастворимости полимера (III). Кривая I является кривой растворимости NaA в системе растворитель-осадитель, кривая I' представляет собой границу между областями ЖК-раствора и гетерогенной системы. Кривая 2 разделяет области изотропного раствора и смеси изотропной и анизотропной фаз, т.е. соответствует границе фазового разделения растворов.

Система NaA-вода-этиловый спирт. Из данных рис. 1 следует, что при увеличении количества спирта концентрация полимера, соответствующая его наибольшей растворимости, закономерно уменьшается, и при содержании спирта более чем 0.52 мас. доли полимер прекращает растворяться. Это приводит к появлению на диаграмме растворимости области ограниченного смешения компонентов (III). Области изотропного раствора (I) соответствует концентрация полимера от 0.00 до 0.42 мас. доли при отношении вода : этиловый спирт 0.48 : 0.52–1.00 : 0.00 (по массе). В области II с помощью метода поляризационной микроскопии было зафиксировано образование надмолекулярных структур ЖК-природы при концентрации полимера более 0.42 мас. доли и составе бинарного растворителя вода-этиловый спирт 1.00 : 0.00–0.69 : 0.31 (по массе).

Система NaA-вода-изопропиловый спирт. Безводный изопропиловый спирт, как и этиловый, является осадителем по отношению к NaA. Растворяющей способностью он обладает только в смесях с водой в области составов 1.00 : 0.00–0.68 : 0.32 мас. доли (рис. 2). Область гомогенного раствора занимает в данном случае существенно меньшую площадь на плоскости треугольника, чем в системе вода-этиловый спирт, а область ЖК-раствора (область II) вообще не была зафиксирована. Данный факт можно объяснить тем,

что изопропиловый спирт ($\epsilon = 18.3$) как менее полярное, чем этиловый спирт ($\epsilon = 25.2$), вещество [8] имеет меньшее сродство к NaA, в связи с чем максимальная концентрация полимера, при которой образовывался гомогенный раствор в данном водно-спиртовом растворителе, составила всего 0.35 мас. доли, что, по-видимому, недостаточно для реализации ЖК-состояния.

Система NaA-вода-глицерин. В безводном глицерине NaA не растворяется так же, как и в исследованных ранее одноатомных спиртах, однако, очень хорошо растворяется в водно-глицериновых смесях при любых других отношениях компонентов (по массе) от 0.01 : 0.99 до 1.00 : 0.00 (рис. 3). Растворы NaA в смесях вода-глицерин состава 1.00 : 0.00–0.55 : 0.45 (по массе) с концентрацией от 0.42 до 0.57 мас. доли являются жидкокристаллическими. При содержании NaA более 0.57 мас. доли система становится гетерогенной и характеризуется наличием в ней наряду с ЖК-структурами нерастворившихся частиц полимера. Тот факт, что для систем, содержащих трехатомный спирт, область неограниченного смешения компонентов значительно больше по площади, чем для систем с участием этилового и изопропилового спиртов, можно, по-видимому, связать с более высоким, чем у этилового и изопропилового спиртов, значением диэлектрической проницаемости глицерина ($\epsilon = 42.4$ [8]).

Как показали результаты расчетов по приближенному уравнению Флори [9], значения объемной доли полимера ϕ_2 , при которой в растворе начинает формироваться ЖК-фаза, возрастают при введении спиртов в водные растворы NaA (табл. 2). Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что объемная доля полимера, при которой впервые в поляризованном свете начинают фиксироваться упорядоченные образования в концентрированном растворе, $\phi_2^{\text{эксп}}$ составляет 0.30 и практически не изменяется при увеличении объемного содержания спирта. Именно поэтому в водно-изопропанольных средах, когда предел растворимости $\phi_2 = 0.24$ (0.35 мас. доли), значительно меньше критического значения ϕ_2 , необходимого для возникновения ЖК-порядка, образования мезофазы не наблюдается вовсе.

Следует также отметить, что в водно-глицериновых растворах, как и в воде, в отличие от других водно-спиртовых систем, реализуется гораздо больший набор упорядоченных ЖК-структур, которые представлены не только индивидуальными сферолитами, но и сферолитными лентами, структурами типа "отпечатка пальцев" и другими более сложными структурными образованиями (рис. 4).

Таблица 2. Влияние состава растворителя на гидродинамические характеристики и параметры термодинамической жесткости NaA в водно-спиртовых средах ($c_{\text{сп}}$ содержание спирта, об. %)

$c_{\text{сп}}$	$[\eta]$, 100 см ³ /г	k_H	c^* , г/100 см ³	$[\eta]k_Hc^*$	A , Å	x	Φ_2	ЖК	
0	0.44	0.66	1.70	0.49	220	29	0.26	+	
этиловый спирт									
5	0.52	0.68	2.28	0.81	170	22	0.33	+	
10	0.46	0.71	2.55	0.83	160	21	0.34	+	
20	0.45	0.54	3.80	0.92	120	16	0.47	+	
30	0.45	0.40	6.05	1.09	80	10	0.64	-	
изопропиловый спирт									
5	0.54	0.60	3.50	1.13	130	17	0.42	-	
10	0.50	0.62	5.43	1.68	90	12	0.83	-	
20	0.45	0.74	7.87	2.62	70	9	0.69	-	
30	0.31	1.25	происходит осаждение при $c \geq 5$ г/100 см ³						
глицерин									
10	0.57	0.81	1.90	0.88	200	26	0.29	+	
50	0.61	0.39	8.80	2.09	60	8	0.75	-	

Гидродинамические характеристики NaA в водно-спиртовых средах. Известно, что склонность полимера к реализации лиотропного мезоморфизма определяется не столько его химическим составом и видом растворителя, сколько геометрическим строением полимерной цепи (уровнем жесткости и асимметрии макромолекул) [10, 11]. В связи с этим оценка жесткости макромолекулы, количественной характеристикой которой является длина термодинамического сегмента Куна, позволяет косвенно судить о принципиальной возможности реализации ЖК-состояния. Поэто-

му для исследованных систем мы оценивали осевое отношение сегмента Куна x , отражающее степень анизодиаметрии цепи:

$$x = A(\rho N_A l_0)^{1/2} / M_0^{1/2}, \quad (1)$$

где A – длина статистического сегмента Куна (Å), ρ – плотность полимера (1.66 г/см³), N_A – постоянная Авогадро (6.02×10^{23}), l_0 – длина элементарного звена, M_0 – его молекулярная масса.

Необходимую для расчета x величину A рассчитывали по значению персистентной длины це-

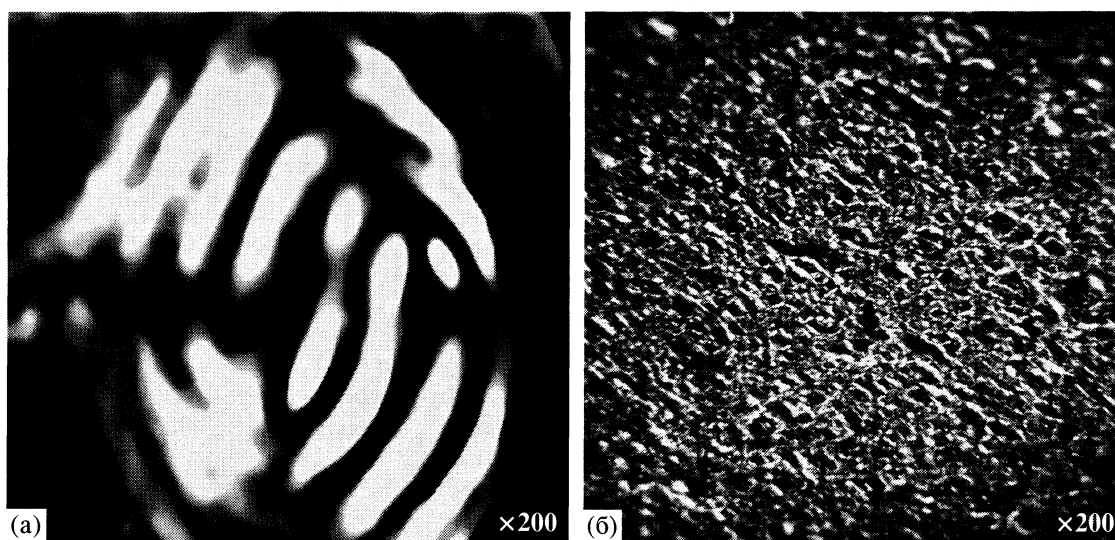


Рис. 4. Микрофотографии структур, возникающих в водно-глицериновых растворах NaA при концентрациях полимера, равных 0.52 (а) и 0.58 мас. доли (б).

пи a ($A = 2a$), которую определяли из уравнения Порода для червеобразной модели [12]:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = 2a^2(L/a - 1 + e^{-L/a}), \quad (2)$$

где $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи, L – контурная длина макромолекулы:

$$L = (\bar{M}_\eta / M_0) l_0, \quad (3)$$

где \bar{M}_η – средневискозиметрическая молекулярная масса полимера.

Допуская, что $\langle r^2 \rangle^{1/2} \approx d$ (d – диаметр сфер вращения макромолекул), рассчитывали d по формуле:

$$d \approx (2.05 \bar{M}_\eta / c^*)^{1/3} \times 10, \quad (4)$$

используя экспериментально определенные значения концентрации кроссовера c^* . Эти значения c^* в предположении Папкова [13] отождествляли с концентрацией, при которой расстояние между центрами инерции макромолекул становится соизмеримым с размерами самих макромолекул.

Свойства разбавленных растворов NaA были изучены как в области составов двухкомпонентного растворителя, где проявляется свойство ЖК-упорядочения полимера, так и для составов, в которых ЖК-состояние не было обнаружено. В табл. 2 представлены результаты определения характеристической вязкости $[\eta]$, константы Хаггинса k_H и концентрации кроссовера c^* , а также рассчитанные параметры, характеризующие жесткость полимерной цепи, а именно сегмент Куна A и его осевое отношение χ для NaA в водно-спиртовых средах. Из данных табл. 2 следует, что при увеличении содержания в системе этилового и изопропилового спиртов от 5 до 30 об. %, величина характеристической вязкости уменьшается от 0.52 до 0.45 (100 см³/г) и от 0.54 до 0.31 (100 см³/г) соответственно. Это можно объяснить ухудшением качества растворителя, так как одноатомные спирты являются осадителями для NaA (рис. 1 и 2). В случае же водно-глицериновых систем, несмотря на то, что глицерин в чистом виде так же, как и одноатомные спирты, не растворяет NaA, его нельзя отнести к осадителям полимера. В смесях глицерина с водой наоборот наблюдается иная тенденция – возрастание значений характеристической вязкости до 0.61 (100 см³/г) при введении в систему до 50 об. % глицерина. По-видимому, трехатомный спирт, практически является растворителем NaA, так как в присутствии всего 1 об. % воды производное целлюлозы уже полностью растворяется в нем (рис. 3).

По значениям характеристической вязкости можно оценить размеры макромолекулярного клубка в данном растворителе. Однако абсолютное числовое значение этого параметра не может достоверно предсказывать приближение системы к состоянию ЖК-упорядочения. Действительно, можно было бы предположить, что интервал зна-

чений характеристической вязкости $[\eta]$ 0.57–0.44 (100 см³/г), когда фиксируются ЖК-структуры NaA в воде и в системах вода–глицерин (90:10 об. %) и вода–этиловый спирт (95 : 5–80 : 20 об. %), указывает на возможность формирования упорядоченных структур полимера в растворе. Однако в системе вода–изопропиловый спирт при тех же значениях $[\eta]$ мезоморфизм в концентрированных растворах не реализуется вовсе. ЖК-состояние не было зафиксировано и в водно-глицериновых растворах NaA, содержащих ~ 50 об. % глицерина, хотя величина $[\eta]$ при этом оказалась еще выше 0.61 (100 см³/г).

О термодинамическом средстве растворителя к полимеру можно косвенно судить по значениям вискозиметрической константы Хаггинса k_H . Трактовка данного параметра в литературе различными авторами весьма неоднозначна [14–16]. По нашему мнению, k_H в случае целлюлозы и ее производных служит характеристикой не столько степени взаимодействия полимерных цепей с растворителем, сколько степени взаимодействия полимер–полимер, что должно коррелировать с количеством внутримолекулярных водородных связей. Чем меньше k_H , тем в большей степени в целлюлозной цепи происходит разрыв внутримолекулярных водородных связей. Однако, как следует из данных табл. 2, изменение k_H с увеличением объемного содержания спирта носит немонотонный характер. Так, при увеличении содержания изопропилового спирта в воде значения константы Хаггинса возрастают, а в случае системы вода–глицерин резко снижаются. Прямой взаимосвязи между величинами k_H и способностью системы к ЖК-упорядочению также не существует. Например, при $k_H = 0.54–0.68$ в системе NaA–вода–этиловый спирт в концентрированных растворах возникает ЖК-упорядоченность, но при $k_H = 0.60$ (т.е. в том же интервале значений) в системе NaA–вода–изопропиловый спирт лиотропной мезофазы не образуется.

И, наконец, концентрация кроссовера c^* – это то значение концентрации полимера, при которой статистические клубки начинают перекрываться, проникая друг в друга. Чем меньше величина c^* , тем в меньшей степени сольватированы макромолекулы, и, следовательно, тем вероятнее контакты между ними. Как видно из представленных в табл. 2 данных, значения c^* возрастают с ростом объемного содержания спирта в растворяющей системе, что может свидетельствовать об уменьшении размеров макромолекулярных клубков в связи с ухудшением термодинамического качества смешанного растворителя при изменении его состава, приводящего к возникновению контактов между макромолекулами при более высоком содержании полимера. Рассчитанные значения длины сегмента Куна A и осевого отношения χ также уменьшаются при увеличении кон-

Таблица 3. Гидродинамические характеристики водных растворов и параметры жесткости солевых форм сульфата ацетата целлюлозы

Противоион	$[\eta]$, 100 см ³ /г	k_H	c^* , г/100 см ³	$[\eta]k_{HC}^*$	A , Å	x	φ_2	ЖК
Li ⁺	0.72	0.25	1.77	0.32	200	26.7	0.28	+
Na ⁺	0.44	0.66	1.70	0.49	220	28.5	0.26	+
K ⁺	0.66	0.55	3.84	1.39	125	15.8	0.44	-
Ca ²⁺	0.47	0.32	1.84	0.28	240	29.5	0.25	+
Mg ²⁺	0.42	0.40	1.85	0.31	220	27.7	0.26	+
Zn ²⁺	0.44	0.52	2.16	0.49	230	27.3	0.27	+
Co ²⁺	0.42	0.62	2.30	0.60	220	24.8	0.30	+

Таблица 4. Гидродинамические характеристики растворов целлюлозы и ее производных и полиакриловой кислоты

Полимер	Растворитель	$[\eta]$, 100 см ³ /г	k_H	c^* , г/100 см ³	$[\eta]k_{HC}^*$	ЖК
Целлюлоза	CF ₃ COOH	3.10	1.18	0.58	2.12	-
Ацетат целлюлозы ($\gamma = 1.5$)	CF ₃ COOH	2.43	0.65	0.50	0.79	+
Ацетат целлюлозы ($\gamma = 2.5$)	CF ₃ COOH	1.70	0.56	0.40	0.38	+
Ацетат целлюлозы ($\gamma = 2.5$)	ацетон	1.80	0.40	0.96	0.69	+
Ацетат целлюлозы ($\gamma = 2.9$)	CF ₃ COOH	1.60	0.56	0.40	0.36	+
Ацетат целлюлозы ($\gamma = 2.9$)	CH ₂ Cl ₂	1.40	0.80	1.50	1.68	-
Гидроксипропилцеллюлоза	H ₂ O	2.80	0.86	0.34	0.82	+
Ацетобутират целлюлозы	ДМАА	1.80	0.51	0.20	0.18	+
Этилцеллюлоза	CH ₃ COOH	2.00	0.31	0.20	0.12	+
Полиакриловая кислота	H ₂ O-NaCl	3.20	0.32	2.05	2.10	-

центрации спирта, причем в наибольшей степени это выражено для растворов NaA в системе вода-изопропиловый спирт. При этом жесткость полимерной цепи уменьшается более чем в 3 раза по сравнению с системой, в которой отсутствует изопропиловый спирт. Однако и в этом случае так же, как и в случае $[\eta]$ и k_H , нет корреляции между численными значениями c^* , A или x и фактом образования ЖК-фазы в концентрированных растворах.

Таким образом, сопоставительный анализ областей растворимости концентрированных растворов NaA при указанных в табл. 2 объемных отношениях вода:спирт, гидродинамических характеристик ($[\eta]$, k_H , c^*) и параметров жесткости цепи (A или x) показывает, что каждый отдельно взятый параметр не может быть использован для прогнозирования возможности ориентационного упорядочения макромолекул в концентрированных растворах. Поэтому в качестве нового критерия мы предлагаем использовать произведение трех величин: характеристической вязкости $[\eta]$, константы Хаггинса k_H и концентрации кроссовера c^* , которое учитывает все основные типы взаимодействий, наблюдаемых в системах: полимер-растворитель и полимер-полимер и степень заполнения единицы объема раствора макромолекулами

полимера. Этот параметр является безразмерным и в мезоморфных системах, как следует из анализа данных табл. 2, его величина не должна превышать 1. Необходимо отметить, что и для других солевых форм сульфата ацетата целлюлозы данный критерий также четко прогнозирует возможность формирования ЖК-фазы при их растворении в воде (табл. 3).

Использование эмпирического произведения $[\eta]k_{HC}^*$ для прогнозирования того, будет ли система полимер-растворитель проявлять свойство лиотропного мезоморфизма, оказалось возможным и для неионогенных производных целлюлозы, а также синтетического полиэлектролита - полиакриловой кислоты (табл. 4).

Таким образом, анализ гидродинамических характеристик разбавленных растворов A позволил нам предложить эмпирический параметр, позволяющий прогнозировать возможность получения концентрированных растворов производных целлюлозы, проявляющих свойства ЖК-состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Купчинов Б.И., Родненков В.Г., Ермаков С.Ф. Введение в трибологию жидких кристаллов. Гомель: ИММС АНБ: Информтрибо, 1993. 155 с.

2. Куличихин В.Г., Малкин А.Е., Папков С.П. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. № 1. С. 169.
3. Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Третьякова С.М., Савицкая Т.А. // Там же. 2002. Т. 44Б. № 1. С. 137.
4. Гриншпан Д.Д., Емельянов Ю.Г., Капуцкий Ф.Н. // Химия древесины. 1987. № 1. С. 30.
5. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 502 с.
6. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 330 с.
7. Орленева А.Г., Королев Б.А., Литманович А.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1998. Т. 40А. № 7. С. 1179.
8. Справочник химика. Т. 1. Л.; М.: Химия, 1962. С. 951.
9. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. 416 с.
10. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
11. Gasay G., George A., Hadjichristidis N., Lindner J.S. // J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 1995. V. 33. № 10. P. 1537.
12. Крестов Г.А., Фридман А.Я., Мясоедова В.В. и др. Неводные растворы в технике и технологии. М.: Наука, 1991. С. 34.
13. Папков С.П. // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24Б. № 11. С. 869.
14. Юдахина Л.А., Кузьмина А.В. Методы определения предельного числа вязкости. Фрунзе: Илим, 1980. С. 54–78.
15. Dort I. // Polymer. 1988. V. 29. P. 490.
16. Рафиков С.Р., Будтов В.Л., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ АЗОТОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

© 2005 г. Е. В. Сагадеев, В. П. Барабанов

Казанский государственный технологический университет

E-mail: sagadeev@list.ru

Поступила в редакцию 11.10.2004 г.

На основании аддитивной схемы проанализированы экспериментальные данные по энтальпиям испарения и образования 55 органических производных трехвалентного азота. Рассчитаны групповые вклады в энтальпии испарения и образования, и на этой основе вычислены термодинамические характеристики большого ряда азоторганических соединений, включая нуклеотиды ДНК.

Органические производные азота относятся к числу наиболее устойчивых и распространенных элементоорганических соединений, имеющих, с одной стороны, исключительно важное биологическое значение, а с другой – находящих широкое применение в различных областях практики. В настоящей работе в продолжение исследований термодинамики испарения и образования элементоорганических соединений [1–4] предпринята попытка собрать и проанализировать на основе аддитивной схемы по групповым вкладам (схема по атомам, с учетом первого атомарного окружения) экспериментальные значения энтальпий испарения и образования широкого ряда органических производных трехвалентного азота: алифатических и ароматических нитросоединений (табл. 1), гидразинов (табл. 2), азотсодержащих ароматических гетероциклов (табл. 3, 4) и природных азотистых оснований, в том числе нуклеотидов ДНК (табл. 5).

В табл. 1–5 вместе со значениями термодинамических характеристик приводятся погрешности их экспериментального определения. Следует отметить, что в большинстве случаев погрешности определения составляют менее 4.2 кДж/моль. Экспериментальные данные по энтальпиям испарения и образования азоторганических производных, использовавшиеся для расчета азотсодержащих групповых вкладов в $\Delta_v H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$, отмечены звездочкой в табл. 1–5.

Рассчитанные групповые вклады (инкременты) в энтальпию испарения органических производных трехвалентного азота представлены в табл. 6. Обозначение инкрементов дано согласно модифицированной в работе символике групповых вкладов, предложенной Бенсоном и Бассом [1, 54]. Так, например, символ N_B обозначает ароматический азот, а запись $N_B-(C_B)_2$ означает трехвалентный ароматический азот, связанный с двумя атомами углерода в пиридине; запись $N-(N)(H)_2$ озна-

чает NH_2 -группу, связанную с атомом азота в гидразине и т.д. В табл. 6 для каждого инкремента приведены статистические параметры (число реперных точек n и стандартное отклонение σ) их определения.

При анализе энтальпий испарения близких по структуре азоторганических соединений в процессе расчета групповых вкладов в $\Delta_v H^\circ$ учитывались только те значения инкрементов, которые обеспечивали наименьшую величину стандартного отклонения усредненных значений групповых вкладов в табл. 6. Так, например, инкремент $N_B-(C_B)_2$, равный 13.4 кДж/моль, был получен исходя из энтальпий испарения пяти производных пиридина (табл. 3).

С использованием рассчитанных нами (табл. 6) и авторами [55] групповых вкладов в энтальпию испарения, по программе Enthalpy [2] были рассчитаны значения $\Delta_v H^\circ$ всех соединений в табл. 1–5. Погрешность полученных расчетных значений энтальпий испарения составляет в среднем 1–4%.

В большинстве случаев в табл. 1–5 наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными данными и рассчитанными по программе Enthalpy значениями энтальпий испарения азоторганических соединений. Некоторое занижение экспериментального значения энтальпии испарения 1,1-диметилгидразина (3) в табл. 2 по сравнению с соответствующим расчетным значением связано, по-видимому, со способом экспериментального определения $\Delta_v H^\circ$ – по следствию из закона Клапейрона–Клаузиуса (по давлению пара) [22]. Как уже отмечалось ранее [56], для элементоорганических соединений, легко окисляющихся на воздухе [57], возможно некоторое занижение экспериментальных значений энтальпий испарения, полученных по давлению пара, что и наблюдается, по-видимому, в случае производного 3 в табл. 2.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные энтальпии испарения и образования нитросоединений, кДж/моль (I – газовая фаза, II – конденсированное состояние)

№	Соединение	$\Delta_v H^\circ$		$-\Delta_f H^\circ$			
		опыт	расчет	I (опыт)	I (расчет)	II (опыт)	II (расчет)
1	Нитроэтан	41.6 ± 0.4	40.7	99.6 ± 1.7	103.1 (102.1)	143.9 ± 0.4 [6]	143.8
2	1-Нитропропан	43.4 ± 0.4	45.4	124.3 ± 3.0*	123.8 (122.6)	167.7 ± 2.6	169.2
3	<i>изо</i> -Нитропропан	41.3 ± 0.4	40.7	141.8 ± 1.1*	142.4 (143.9)	183.1 ± 0.7	183.1
4	1-Нитробутан	48.6 ± 0.5	50.2	143.9 ± 1.8*	144.5 (143.5)	192.5 ± 1.3	194.7
5	<i>втор</i> -Нитробутан	43.8 ± 0.4	45.5	163.6 ± 1.9*	163.1 (161.1)	207.4 ± 1.5	208.6
6	1-Нитропентан	–	55.0	–	165.2	215.5 ± 1.5 [6]	220.2
7	Нитробензол	46.0* [7]	46.2	–58.6* [7, 8]	–58.6	–12.6 ± 0.5 [8]	–12.4
8	1-Метил-3-нитробензол	51.5 [7]	51.5	–26.0* [7]	–25.7	25.5 [7]	25.8
9	1-Этил-2-нитробензол	–	56.3	–	–5.3	48.7 [9]	51.0
10	1,3-Диметил-2-нитробензол	59.4 ± 0.8	56.8	–	7.3	–	64.1
11	1,3,5-Триметил-2-нитробензол	–	62.1	43.3 ± 2.2	40.2	105.4 ± 2.0	102.3
12	1,3-Динитробензол	60.8* [11]	60.5	–33.6* [11]	–34.3	27.2 ± 0.4 [12]	26.2
13	1-Метил-2,4-динитробензол	–	65.8	–	–1.4	66.4 ± 3.0 [13]	64.4
14	1,3,5-Тринитробензол	77.4 [14]	74.8	–	–10.0	48.4 [15]	64.8
15	2,4,6-Тринитротолуол	–	80.1	–	22.9	80.5 ± 3.1 [13]	103.0
16	2,4,6-Тринитроксилол	–	85.4	–	55.8	109.6 [7]	141.2
17	2,4,6-Тринитрофенол	–	105.3	–	169.9	237.9 [7]	275.2
18	2,4,6-Тринитрорезорцин	–	135.7	–	349.8	467.4 ± 6.7 [16]	485.5

Примечание. Для соединений 1–5 приведены экспериментальные данные [5], для 10 и 11 – [10], в скобках – результаты расчета [1].

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные энтальпии испарения и образования производных гидразина, кДж/моль (I – газовая фаза, II – конденсированное состояние)

№	Соединение	$\Delta_v H^\circ$		$\Delta_f H^\circ$			
		опыт	расчет	I (опыт)	I (расчет)	II (опыт)	II (расчет)
1	Гидразин	44.8* [17]	44.8	95.4* [18]	95.4 (95.4)	50.5 [19]	50.6
2	Метилгидразин	40.4* [20]	40.2	93.3* [21]	93.1 (92.9)	53.0 [17]	52.9
3	1,1-Диметилгидразин	35.2 [22]	37.9	85.4* [23, 24]	85.4 (85.4)	48.3 ± 3.6 [24]	47.5
4	1,2-Диметилгидразин	35.1* [22]	35.6	90.4* [21]	90.8 (90.4)	55.3 [21, 22]	55.2
5	1,2-Ди- <i>n</i> -бутилгидразин	–	60.9	–59.4 [25]	–47.3	–	–108.2
6	Триметилгидразин	33.3* [26]	33.3	–	83.1 (86.6)	–	49.8
7	Фенилгидразин	61.9 ± 0.8* [27]	61.7	209.6* [28, 29]	210.2 (210.5)	142.2 [28]	148.5
8	1-Метилфенилгидразин	63.2 ± 2.5* [30]	63.2	210.8 ± 1.7* [30]	210.8	147.6 ± 1.2 [30]	147.6
9	1,2-Дифенилгидразин	–	78.7	325.9* [28, 29]	324.9 (325.5)	221.3 [28]	246.2

Примечание. В скобках – данные [1].

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные энтальпии испарения и образования производных пиридина, пиридина и пиазина, кДж/моль

№	Соединение	$\Delta_v H^\circ$		$\Delta_f H^\circ$			
		опыт	расчет	I (опыт)	I (расчет)	II (опыт)	II (расчет)
1	Пиридин	40.2* [31]	40.0	140.2 [32]	138.9 (138.9)	100.0 ± 0.5 [32]	98.9
2	2-Метилпиридин	42.5* [33]	42.4	102.0 ± 1.3* [34]	103.4 (99.6)	59.0 ± 1.3 [34]	61.0
3	3-Метилпиридин	45.2* [35]	45.3	106.1 ± 0.7 [36]	106.0 (105.9)	61.1 ± 1.3 [37]	60.7
4	4-Метилпиридин	45.3* [35]	45.3	103.8 ± 0.9 [38]	106.0 (99.6)	59.2 ± 0.9 [38]	60.7
5	2,3-Диметилпиридин	47.7* [22]	47.7	68.2 [39]	70.5 (69.0)	–	22.8
6	2,6-Диметилпиридин	45.4 [22]	44.8	–	68.0	–	23.2
7	3,5-Диметилпиридин	50.4* [39]	50.6	72.8 [39]	73.1 (72.8)	22.4 [40]	22.5
8	2,3,6-Триметилпиридин	50.6 [22]	50.1	–	35.0	–	–15.1
9	Пиримидин	50.0 ± 0.3* [41]	50.0	195.8 ± 1.5* [42]	195.9	143.2 ± 1.8 [42]	145.9
10	Пиазин	–	48.0	196.1 ± 1.5 [41]	195.0	139.8 ± 1.8 [41]	147.0
11	2,3-Диметилпиазин	52.7* [43]	52.9	126.0* [43]	124.0	73.3 ± 2.0 [43]	71.1
12	2,3,5-Триметилпиазин	54.0 ± 1.6 [43]	55.3	–	88.5	–	33.2
13	2,3,5,6-Тетраметилпиазин	–	57.7	54.8 ± 4.6* [43]	53.1	–	–4.6

Примечание. В скобках – данные [1].

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные энтальпии испарения и образования производных пиррола и имидазола, кДж/моль

№	Соединение	$\Delta_v H^\circ$		$\Delta_f H^\circ$			
		опыт	расчет	I (опыт)	I (расчет)	II (опыт)	II (расчет)
1	Пиррол	45.2*	45.3	108.3 ± 0.5*	108.7	63.1 ± 0.4	63.4
2	1-Метилпиррол	40.8 ± 0.2*	42.8	103.1 ± 0.5*	103.1	62.3 ± 0.5	60.3
3	2,5-Диметилпиррол	56.5 ± 0.2	50.1	38.1* [32]	37.7	–	–12.4
4	Имидазол	–	55.3	139.3 ± 1.9 [45]	165.6	–	110.3
5	2-Метилимидазол	88.3 ± 0.8*	86.7	90.0 ± 1.1*	89.2	1.7 ± 0.8	2.5
6	2-Этилимидазол	89.5 ± 0.4*	91.5	68.2 ± 1.3*	68.9	–21.3 ± 1.2	–22.6

Примечание. Для соединения 1 приведены экспериментальные данные [44], 2 и 3 – [38], 5 и 6 – [46].

Таблица 5. Экспериментальные и расчетные энтальпии испарения и образования азотистых оснований и АТФ, кДж/моль

№	Соединение	$\Delta_v H^\circ$		$\Delta_f H^\circ$			
		опыт	расчет	I (опыт)	I (расчет)	II (опыт)	II (расчет)
1	Пурин	–	87.5	–	243.6	169.4 ± 2.6 [47]	156.1
2	Аденин	126.3* [48]	126.3	223.4 [48, 49]	222.8	97.1 ± 1.3 [49]	96.5
3	9-Метиладенин	121.3 [50]	123.8	–	217.3	–	93.5
4	Гуанин	186.2* [48]	186.2	2.3* [48, 51]	2.3	–183.9 ± 0.8 [51]	–183.9
5	Ксантин	–	166.2	–	–247.9	–379.6 ± 0.9 [51]	–414.1
6	Цитозин	–	119.3	–	–95.4	–221.3 ± 2.3 [52]	–214.7
7	Тимин	134.1 ± 4.2* [42]	134.0	–328.7 ± 4.3* [42]	–328.6	–462.8 ± 0.8 [42]	–462.6
8	Урацил	126.5 ± 2.2 [42]	128.7	–295.6* [42, 52]	–295.7	–422.1 ± 2.5 [52]	–424.4
9	6-Метилурацил	131.0* [53]	131.1	–	–331.2	–	–462.3
10	АТФ	–	227.7	–	–3351.1	–	–3578.8

Таблица 6. Групповые вклады X_i для расчета энтальпии испарения соединений (кДж/моль), число экспериментальных точек (n) и стандартное отклонение (σ)

№	Инкремент	X_i	n	σ
1	N-(C _B)(H) ₂	17.0	–	–
2	N-(N)(H) ₂	22.4	1	–
3	N-(C)(N)(H)	11.4	2	0.07
4	N-(C) ₂ (N)	2.8	1	–
5	N-(C _B)(N)(H)	4.1	2	0.08
6	N-(C)(C _B)(N)	–0.8	1	–
7	N _B -(C _B) ₂	13.4	5	0.04
8	N _B -(C _B) ₂ (H)	24.0	2	0.03
9	N _B -(C)(C _B) ₂	15.1	2	0.68
10	C-(C)(NO ₂)(H) ₂	34.3	–	–
11	C-(C) ₂ (NO ₂)(H)	28.0	–	–
12	C _B -(C _B) ₂ (NO ₂)	19.6	2	0.05
13	C _B -(C _B) ₂ (N)	8.6	–	–
14	C _B -(C _B)(N _B)(H)	5.3	–	–
15	C _B -(N _B) ₂ (H)	7.2	2	0.02
16	C _B -(C _B)(N _B)(C)	1.4	5	0.01
17	C _B -(N _B) ₂ (C)	32.3	2	0.67
18	C _B -(C _B)(N _B)(N)	27.2	1	–
19	C _B -(C _B) ₂ (N _B)	6.3	2	0.01
20	C _B -(C _B)(N _B)(O)	21.1	2	0.51
21	C _B -(N _B) ₂ (O)	5.4	2	0.04
22	C _B -(C _B)(N _B) ₂	–2.8	1	–
23	C _B -(N _B) ₂ (N)	40.8	1	–

Примечание. Значения инкрементов 1, 10, 11 и 13 приведены из [55]. Согласно данным [55], инкременты C_B-(C_B)(N_B)(H) и C_B-(C_B)₂(H) приняты равными.

Отсутствие полного соответствия между экспериментальным (56.5 кДж/моль) и расчетным (50.1 кДж/моль) значениями энтальпии испарения 2,5-диметилпиррола (3 в табл. 4), вероятно, связано с определенной неточностью экспериментального определения $\Delta_v H^\circ$. Погрешность экспериментального определения энтальпии испарения соединения 3 составляет 0.2 кДж/моль, в то время как, согласно данным [56], погрешность определения $\Delta_v H^\circ$ для гетероциклических соединений такого типа, как правило, составляет не менее 4.2 кДж/моль. С учетом этой погрешности экспериментальное и расчетное значения энтальпии испарения соединения 3 в табл. 4 находятся во вполне удовлетворительном соответствии. Следует отметить также, что ближайшие структурные аналоги соединения 3 (соответственно 1, 2 в табл. 4) показывают хорошую сходимость экспериментальных и расчетных значений энтальпий испарения.

Рассчитанные значения групповых вкладов в энтальпию образования органических производных трехвалентного азота приведены в табл. 7. Следует отметить, что некоторые полученные азотсодержащие групповые вклады в энтальпию образования (табл. 7) близки по своим значениям с ранее рассчитанными инкрементами [58, 59].

На основании полученных в работе азотсодержащих групповых вкладов в $\Delta_f H^\circ$ (табл. 7) и данных [58, 59] по программе Enthalpy [2] были рассчитаны энтальпии образования азоторганических соединений в табл. 1–5. Погрешность полученных расчетных значений энтальпий образования составляет в среднем 1–5%.

Были рассчитаны также энтальпии образования всех пяти нуклеотидов дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) – аденина (2), гуанина (4), цитозина (6), тимина (7) и урацила (8) (табл. 5). Далее с использованием фосфорсодержащих инкрементов из работы [4] были вычислены энергетические характеристики биологического макроэрга – аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) (10 в табл. 5).

В табл. 1–5 в большинстве случаев наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными по программе Enthalpy значениями энтальпий образования азоторганических соединений. Занижение экспериментальных значений энтальпий образования в конденсированном состоянии нитросоединений 14–17 по сравнению с расчетными данными в табл. 1 связано, по-видимому, с недостаточной точностью экспериментального определения $\Delta_f H^\circ$. Согласно [60], на точность экспериментального определения $\Delta_f H^\circ$ ароматических нитросоединений (являющихся взрывчатыми веществами) существенное влияние оказывает энергия нитрогруппы. Причем при большем числе нитрогрупп в соединении, возможна большая ошибка экспериментального определения его энтальпии образования [60].

В случае соединений 5, 9 в табл. 2 отсутствие полного соответствия расчетных и опытных значений энтальпий образования производных гидразина связано, вероятно, с погрешностью экспериментального определения их $\Delta_f H^\circ$. Согласно [56, 61], погрешность определения энтальпий образования соединений такого рода с высокой реакционной способностью [57] может достигать нескольких ккал/моль, что, по-видимому, и объясняет наличие несоответствия между экспериментальными и расчетными значениями $\Delta_f H^\circ$. Кроме того, близкие по строению соединения (соответственно 4, 8 в табл. 2) показывают хорошую сходимость экспериментальных и расчетных значений энтальпий образования.

Отсутствие полного соответствия расчетных и опытных значений термодимических характеристик азотсодержащих ароматических гетероциклов (4, 5 в табл. 4, 1, 5 в табл. 5) по всей видимости,

Таблица 7. Групповые вклады X_i для расчета энтальпии образования соединений в газовой фазе (кДж/моль), число экспериментальных точек (n) и стандартное отклонение (σ)

№	Инкремент	X_i	n	σ
1	N-(C _B)(H) ₂	20.1	–	–
2	N-(N)(H) ₂	47.7	1	–
3	N-(C)(N)(H)	87.6	2	0.07
4	N-(C) ₂ (N)	122.0	1	–
5	N-(C _B)(N)(H)	95.5	2	0.18
6	N-(C)(C _B)(N)	138.3	1	–
7	N _B -(C _B) ₂	101.7	–	–
8	N _B -(C _B) ₂ (H)	85.2	2	0.13
9	N _B -(C)(C _B) ₂	121.9	1	–
10	C-(C)(NO ₂)(H) ₂	–60.9	2	0.18
11	C-(C) ₂ (NO ₂)(H)	–58.0	2	0.18
12	C _B -(C _B) ₂ (NO ₂)	–10.5	3	0.09
13	C _B -(C _B) ₂ (N)	–2.1	–	–
14	C _B -(C _B)(N _B)(H)	–2.1	–	–
15	C _B -(N _B) ₂ (H)	17.1	2	0.02
16	C _B -(C _B)(N _B)(C)	4.6	3	0.30
17	C _B -(N _B) ₂ (C)	–51.3	2	0.24
18	C _B -(C _B)(N _B)(N)	–43.0	1	–
19	C _B -(C _B) ₂ (N _B)	–3.1	2	0.13
20	C _B -(C _B)(N _B)(O)	–64.6	2	0.90
21	C _B -(N _B) ₂ (O)	–129.0	2	0.03
22	C _B -(C _B)(N _B) ₂	–107.2	2	0.18
23	C _B -(N _B) ₂ (N)	–57.4	1	–

Примечание. Значения инкрементов 1 и 13 приведены из [58], для инкремента 7 – значение рассчитано по данным работы [59]. Согласно данным [58], инкременты C_B-(C_B)(N_B)(H) и C_B-(C_B)₂(N) приняты равными.

объясняется приближенностью используемой в работе аддитивной расчетной схемы, не учитывающей влияния атомов второго окружения. Хотя следует заметить, что в случае 2-метилимидазола (5 в табл. 4) с учетом погрешности опыта его экспериментальная и расчетная энтальпии образования в конденсированном состоянии находятся во вполне удовлетворительном соответствии.

Таким образом, использование эмпирического подхода позволяет производить расчет энергетических характеристик важнейших элементоорганических соединений, минуя сложный, а в некоторых случаях технически неосуществимый термодинамический эксперимент. Это открывает широкие возможности применения данного метода для расчета энтальпийных характеристик других классов органических производных, а также новых модельных или перспективных соединений, для

которых еще нет соответствующих экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. et al. // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
2. Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1565.
3. Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г. // Там же. 2004. Т. 78. № 12. С. 2147.
4. Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г. // Там же. 2005. Т. 79. № 3. С. 427.
5. Holcomb D.E., Dorsey C.L.Jr. // Ind. Eng. Chem. 1949. V. 41. P. 2788.
6. Лебедева Н.Д., Рядненко В.Л. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 9. С. 2442.
7. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 3. М.: Больш. Росс. энцикл., 1992. 639 с.
8. Лебедева Н.Д., Катин Ю.А., Ахмедова Г.Я. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 8. С. 2103.
9. Medard L., Thomas M. // Mem. Poudres. 1957. V. 39. P. 195.
10. Acree W.E.Jr., Tucker S.A., Pilcher G. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1993. V. 25. P. 1253.
11. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 2. М.: Сов. энцикл., 1990. 671 с.
12. Лебедева Н.Д., Рядненко В.Л., Кузнецова И.Н. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 4. С. 980.
13. Lenchitz C., Velicky R.W., Silvestro G., Schlosberg L.P. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. P. 689.
14. Хмельницкий Л.И. Справочник по взрывчатым веществам. Ч. II. М.: Химия, 1962. 842 с.
15. Badoche M.M. // Bull. Soc. Chim. France. 1939. V. 6. № 5. P. 570.
16. Finch A., Payne J. // Thermochim. Acta. 1990. V. 170. P. 209.
17. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 1. М.: Сов. энцикл., 1988. 623 с.
18. Chase M.W.(Jr.) NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition. J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9. 1998. 1951 p.
19. Алемасов В.Е., Дрегалли А.Ф., Тишин А.П., Худяков В.А. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. В 10 т. Т. 10 (Ч. 1). М.: Наука, 1980. 380 с.
20. Aston J.G., Fink H.L., Janz G.J., Russell K.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 1939.
21. Harshman R.C. // Jet Propulsion. 1957. V. 27. P. 398.
22. Majer V., Svoboda V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985. 300 p.
23. Aston J.G., Wood J.L., Zolki T.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 24. P. 6202.
24. Donovan T.M., Shomate C.H., McBride W.R. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 281.
25. Engel P.S., Owens W.H., Wang C. // Ibid. 1993. V. 97. P. 10486.

26. *Aston J.G., Zolki T.P., Wood J.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 281.
27. *Лебедева Н.Д., Катин Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 7. С. 1888.
28. *Cole L.G., Gilbert E.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 5423.
29. *Coleman D.J., Skinner H.A.* // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 2051.
30. *Steele W.V., Chirico R.D., Nguyen A. et al.* // AIChE Symp. Ser. 1989. V. 85. P. 140.
31. *Majer V., Svoboda V., Lencka M.* // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. P. 1019.
32. *Hubbard W.N., Frow F.R., Waddington G.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 1326.
33. *Scott D.W., Hubbard W.N., Messerly J.F. et al.* // Ibid. 1963. V. 67. P. 680.
34. *Cox J.D., Challoner A.R., Meetham A.R.* // J. Chem. Soc. 1954. P. 265.
35. *Andon R.J.L., Cox J.D., Herington E.F.G., Martin J.F.* // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. P. 1074.
36. *Scott D.W., Good W.D., Guthrie G.B. et al.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 685.
37. *Герасимов П.А., Губарева А.И., Тарбеева Н.А., Кундеренко В.М.* // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 2. С. 460.
38. *Good W.D.* // J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. P. 28.
39. *Cox J.D.* // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. P. 959.
40. *Cox J.D., Gundry H.A.* // J. Chem. Soc. 1958. P. 1019.
41. *Tjebbes J.* // Acta Chem. Scand. 1962. V. 16. P. 916.
42. *Nabavian P.M., Sabbah R., Chastel R., Laffitte M.* // J. Chim. Phys. 1977. V. 74. P. 115.
43. *Ribeiro da Silva M.A.V., Morais V.M.F. et al.* // Struct. Chem. 1996. V. 7. P. 329.
44. *Scott D.W., Berg W.T., Hossenlopp I.A. et al.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 2263.
45. *Guthrie J.P., Pike D.C.* // Can. J. Chem. 1987. V. 65. P. 1951.
46. *Jimenez P., Roux M.V., Turrión C.* // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 1145.
47. *Kirklin D.R., Domalski E.S.* // Ibid. 1984. V. 16. P. 633.
48. *Yanson I.K., Verkin B.I., Shlyarevskii O.I., Teplitskii A.B.* // Stud. Biophys. 1974. B. 46. S. 29.
49. *Kirklin D.R., Domalski E.S.* // J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15. P. 941.
50. *Clark L.B., Peschel G.G., Tinoco I.Jr.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 3615.
51. *Stiehler R.D., Huffman H.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 1734.
52. *Wilson S.R., Watson I.D., Malcolm G.N.* // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 911.
53. *Ferro D., Bencivenni L., Teghil R., Pelino M.* // J. Indian Chem. Soc. 1980. V. 57. P. 629.
54. *Benson S.W., Buss J.H.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 546.
55. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия испарения органических веществ. М.: Наука, 1981. 215 с.
56. *Cox J.D., Pilcher Y.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N.Y.: Acad. Press, 1970. 643 p.
57. *Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Потехин А.А.* Химия органических производных гидразина. Л.: Химия, 1979. 224 с.
58. *Cohen N., Benson S.W.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 7. P. 2419.
59. *Cohen N.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 6. P. 1411.
60. *Авакян Г.А.* Расчет энергетических и взрывчатых характеристик ВВ. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 106 с.
61. *Тельной В.И., Рабинович И.Б.* // Успехи химии. 1980. Т. 59. № 7. С. 1137.

ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ, ГРАНИЦА УСТОЙЧИВОСТИ И ЛИНИЯ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

© 2005 г. В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

E-mail: itp@itp.uran.ru

Поступила в редакцию 10.11.2004 г.

На основании анализа поведения термодинамических свойств кристаллического и жидкого натрия в широкой области стабильных состояний сделана оценка поведения границ термодинамической устойчивости обеих фаз при изотермическом растяжении. Для большой группы металлов установлена связь между величиной полюса давления p_* в уравнении для линии плавления с внутренним давлением p_i конденсированной фазы вблизи тройной точки.

Традиционное термодинамическое описание линии плавления может быть расширено, если включить в него вопрос о поведении устойчивости фаз при равновесии. Наличие связи между границей устойчивости (спинодалью) сосуществующих фаз и линией плавления не очевидно. Выявлению этой связи способствовало установление следующего факта [1]: линия плавления простого вещества, продолженная в область растянутых (метастабильных) состояний кристалла и жидкости, приближается с понижением температуры к спинодали обеих фаз. Этим, в свою очередь, обусловлена близость параметра p_* в уравнении Симона для линии плавления

$$1 + p/p_* = (T/T_0)^c \quad (1)$$

с давлением $p_{сп}(0)$ на спинодали при $T \rightarrow 0$. В этом пределе внутреннее давление изотропной фазы

$$p_i = T(\partial p/\partial T)_v - p \quad (2)$$

совпадает с максимальным растяжением двухфазной системы $p = -p_*$, т.е.

$$p_i(0) = p_* \quad (3)$$

Обозначение $p_i(0)$ относится к внутреннему давлению в жидкости/кристалле в предельной точке линии плавления.

Цель работы – более подробное рассмотрение обозначенного выше круга вопросов с привлечением экспериментальных термодинамических данных, относящихся к металлам в твердом и жидком состояниях.

Оценка спинодали щелочных металлов

Спинодаль, как граница механической устойчивости изотропной фазы, определяется условием

$$(\partial p/\partial v)_T = 0 \quad (4)$$

и находится в области метастабильного фазового состояния. Этим вызвана необходимость экстраполяции данных по упругости $-(\partial p/\partial v)_T = \rho^2(\partial p/\partial \rho)_T$, $\rho = 1/v$ в эту область, т.е. за линию фазового равновесия; здесь v – удельный объем. На рис. 1 показана зависимость упругости твердых натрия, калия, рубидия и цезия от давления при 4.2 К.

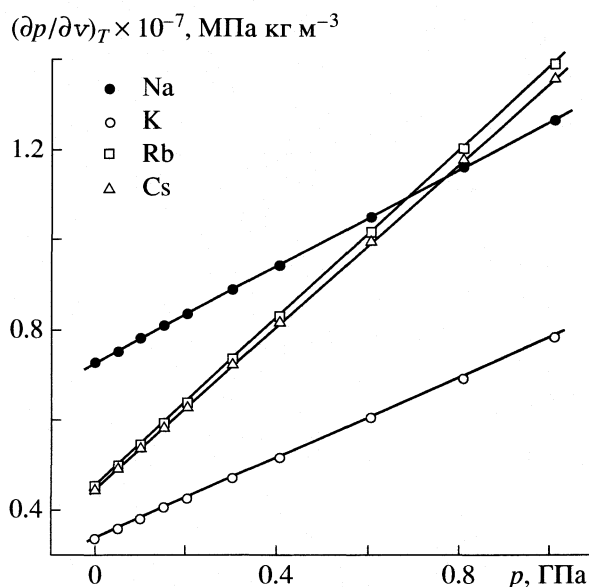


Рис. 1. Зависимости упругости от давления для кристаллических фаз натрия, калия, рубидия и цезия при 4.2 К. Точки соответствуют экспериментальным данным, линии – аппроксимации (5).

Таблица 1. Сравнение давления p_* уравнения Симона и постоянной B уравнения (5) при температуре 4.2 К для щелочных металлов

Металл	p_* , МПа	B , МПа
Натрий	1197	1350
Калий	427	763
Рубидий	395	489
Цезий	267	497

Точки соответствуют экспериментальным данным по сжимаемости веществ в интервале давления от нуля до 1 ГПа из работы [2]. Линейность, демонстрируемая рис. 1, позволяет использовать уравнение Тэйта

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = A \ln\left(\frac{p + B}{B}\right). \quad (5)$$

Величина $v_0 = v_0(T)$ отвечает объему при нулевом внешнем давлении, параметры A и B также зависят от температуры. Давление $p = -B$ соответствует точке на спинодали кристаллической фазы при заданной температуре. Для натрия имеем $B = 1.35$ ГПа, что близко к параметру $p_* = 1.20$ ГПа, относящемуся к линии плавления натрия в приближении уравнения Симона (1). Это подтверждает утверждение о близости предельной точки линии плавления

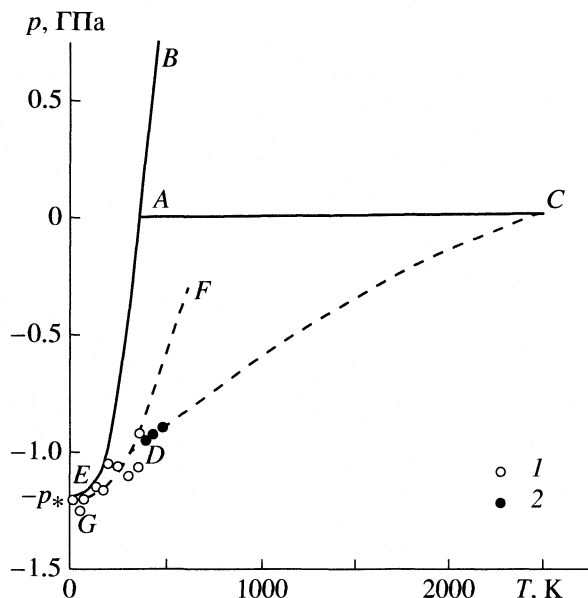


Рис. 2. Фазовая диаграмма натрия с областью растянутых состояний кристалла и жидкости; BAE – линия плавления, AC – линия фазового равновесия жидкость–пар; FG – спинопаль кристалла, CD – спинопаль жидкости. Точки 1 соответствуют спинопали кристалла, 2 – спинопали жидкости.

ления $p(0) = -p_*$ к спинопали (в данном случае – кристаллической фазы). Линия плавления характеризуется тем, что производная $dp/dT_{пл}$ стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, поэтому на интервале 0–4.2 К давление меняется мало. На верхней границе этого интервала имеем $T/T_0 = 0.01$, $p/p_* = -1.00$. Аналогичное сопоставление B и p_* , подтверждающее одинаковый порядок их величин, сделано для других щелочных металлов (см. табл. 1). Следует заметить, что сами значения B и p_* получены обработкой экспериментальных данных, относящихся к области $p > 0$. Но в этом отношении оба построения, приводящие к определению величин B и p_* , согласованы по процедуре расчета.

На рис. 2 построена фазовая диаграмма натрия в координатах температура–давление; A – тройная точка равновесия кристалл–жидкость–пар, C – критическая точка фазового равновесия жидкость–газ; BA – линия плавления, продолженная в соответствии с уравнением (1) в область растянутых состояний ($p < 0$), где обе сосуществующие фазы метастабильны. Предельная ($T \rightarrow 0$) точка E линии плавления относится к давлению $p = -p_* = -1.20$ ГПа. Из критической точки C выходит спинопаль жидкой фазы, которая с понижением температуры начинает сближаться со спинопалью FG кристаллической фазы и линией плавления. Точками обозначены спинопальные состояния, полученные с использованием уравнений (4), (5) и экспериментальных T, p, v -данных для кристаллического и жидкого натрия из работ [3, 4]. Ниже точки D различие между спинопалими жидкости и кристалла значительно не установлено. Это связано с тем, что при низкой температуре сжимаемости обеих фаз близки.

*Связь между внутренним давлением и давлением p_**

В равновесной системе связь между внутренним давлением p_i и внешним давлением p дается соотношением (2). Для проведения численных оценок иногда удобнее вместо производной $(\partial p/\partial T)_v$ использовать в (2) коэффициенты термического расширения $\alpha_p = (1/v)(\partial v/\partial T)_p$ и изотермической сжимаемости $\beta_T = -(1/v)(\partial v/\partial p)_T$, если воспользоваться термодинамическим равенством $(\partial v/\partial p)_T(\partial p/\partial T)_v(\partial T/\partial v)_p = -1$:

$$p_i = T\alpha_p/\beta_T - p. \quad (6)$$

С уменьшением температуры вклад слагаемого $T(\partial p/\partial T)_v$ во внутреннее давление снижается, и в пределе $T \rightarrow 0$ внутреннее давление уравнивается внешним (отрицательным) давлением. Это справедливо не только для семейства изохор, но и для линии плавления, для которой предель-

ное давление по уравнению (1) есть $-p_*$. К каждой точке линии плавления $p_{пл} = p(T)$ “привязана” пара изохор: $v_L(T)$, $v_S(T)$ в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT_{пл}} = \frac{s_L - s_S}{v_L - v_S} \quad (7)$$

Здесь индексы L и S относятся к жидкости и кристаллу соответственно. При $T \rightarrow 0$ разность энтропий $\Delta s = s_L - s_S$ уменьшается до нуля (требование теоремы Нернста), а разность удельных объемов фаз $\Delta v = v_L - v_S$ сохраняет конечное значение. Наклоны изохор $(\partial p / \partial T)_v$ для кристаллической и жидкой фаз, проведенных к некоторой точке линии плавления, оказываются близки по значению около тройной точки. Это приводит и к близким значениям внутреннего давления в сосуществующих фазах. В табл. 2 для простых веществ, включая некоторые металлы, приводятся оценки внутреннего давления в точке плавления при атмосферном давлении. Значения $p_{i,L}$, $p_{i,S}$ рассчитывались по данным для коэффициентов α_p и β_T с использованием соотношения (6). Ссылки на литературные источники данных приведены в таблице. Для кристаллических фаз калия, рубидия, цезия величина β_T рассчитывалась с использованием данных по упругим постоянным кристаллов из работы [8]. В пределах погрешности оценок значения $p_{i,L}$ и $p_{i,S}$ не различаются, хотя для благородных газов, которые изучены тщательнее, чем металлы, подтверждается ожидаемое неравенство $p_{i,S} > p_{i,L}$. Оно соответствует представлению о более высокой упругости кристаллической фазы и неравенству $(\partial u / \partial v)_{T,S} > (\partial u / \partial v)_{T,L}$.

При движении по линии плавления с повышением температуры первое слагаемое в правой части соотношения (2) растет для обеих сосуществующих фаз, а слагаемое $-p$ убывает. Это приводит к тому, что внутреннее давление уменьшается, как показано на рис. 3 для аргона и натрия. Для натрия, как и для других щелочных металлов, зависимость внутреннего давления на линии плавления от температуры более крутая, чем для аргона и других неметаллических жидкостей [12]. В работе [12] для этих жидкостей рассмотрена связь между полюсом давления p_* в уравнении (1) и внутренним давлением $p_{i,L}$ вблизи тройной точки. Это позволяет одну из этих величин оценивать по другой величине. Существенно, что определение p_i около тройной точки не требует экстраполяции изохор или других линий термодинамических свойств в область метастабильных состояний.

В данной работе авторы провели аналогичное сопоставление p_* и $p_i(T_0)$ для ряда металлов. Значения p_* для них известны [1]. В табл. 3 приведены величины внутреннего давления $p_{i,S}$ группы металлов в точке плавления, рассчитанные с ис-

Таблица 2. Сравнение значений внутреннего давления p_i (МПа) в кристаллической и жидкой фазах в точке плавления при атмосферном давлении для простых веществ

Вещество	T_0 , К	$p_{i,L}$	$p_{i,S}$
Неон	24.55	70 [5]	88 [5]
Аргон	83.8	190 [5]	220 [5]
Криптон	115.7	216 [5]	254 [5]
Ксенон	161.3	230 [5]	256 [5]
Натрий	370.8	520 [4]	495 [4]
Калий	335.7	237 [6, 7]	265 [6, 8]
Рубидий	311.9	218 [6, 9]	224 [6, 8]
Цезий	302.9	148 [6, 10]	138 [6, 8]
Ртуть	234.3	1100 [11]	1150 [11]

пользованием данных для упругих свойств кристаллов из монографии [8] и данных для величины α_p из справочника [6]. Здесь же даны значения параметра p_* для линий плавления металлов. Сопоставление давлений $p_{i,S}(T_0)$ и p_* указывает на существование связи между ними. Корреляция между величинами $p_{i,S}(T_0)$ и p_* показана на рис. 4. Для щелочных металлов, имеющих объемно-центрированную кубическую структуру, отношение $\alpha = p_{i,S} / p_*$ составляет 0.5–0.6. Для остальных металлов, имеющих плотные кристаллические структуры, вели-

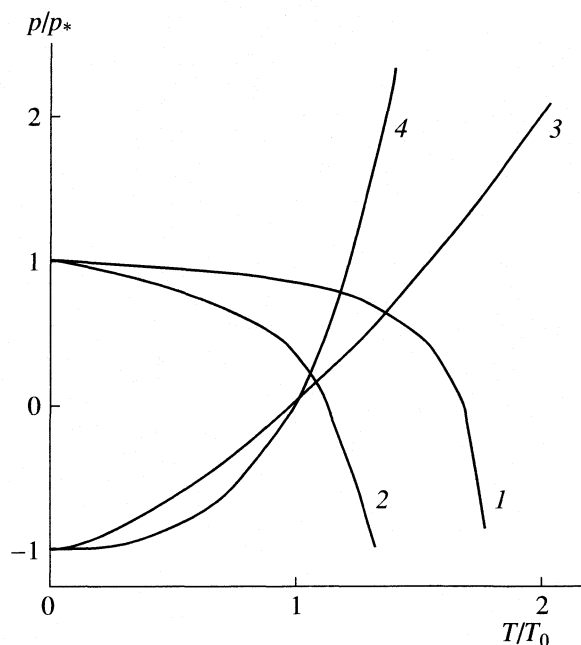
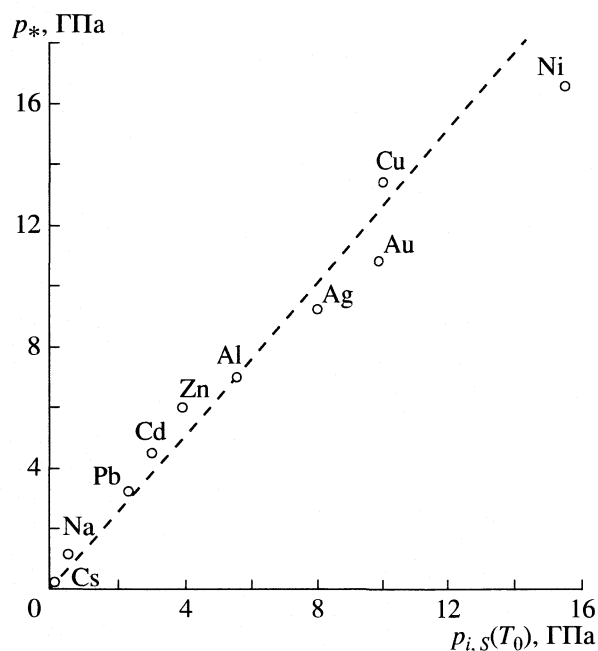


Рис. 3. Поведение внутреннего давления $p_{i,L}$ в жидкости (1 — Ar, 2 — Na) и на линиях плавления (3 — Ar, 4 — Na) аргона и натрия.

Таблица 3. Сравнение давлений p_* и $p_{i,S}(T_0)$ для разных металлов (МПа)

Вещество	T_0, K	p_*	$p_{i,S}$	$p_{i,S}/p_*$
Натрий	370.8	1197	520	0.43
Калий	335.7	427	265	0.62
Рубидий	311.9	395	224	0.57
Цезий	302.9	267	138	0.56
Алюминий	933	7000	5550	0.79
Медь	1358	13400	10000	0.75
Свинец	600	3230	2300	0.71
Серебро	1235	9200	8000	0.87
Золото	1338	10800	9885	0.92
Кадмий	594.1	4500	3000	0.67
Никель	1722	16570	15500	0.94
Цинк	693	6000	3900	0.65

чина α находится в диапазоне 0.7–0.9. Это близко к значениям отношения $p_{i,L}/p_*$ для инертных и двухатомных газов [12]. Таким образом, приближенную оценку полюса давления p_* можно сде-

**Рис. 4.** Связь между давлениями $p_{i,S}(T_0)$ и p_* для металлов.

лать по внутреннему давлению $p_{i,S}$ или $p_{i,L}$ около тройной точки. Справедлив и обратный переход: значение p_* позволяет судить о величине внутреннего давления в конденсированной фазе ($p_{i,L}$, $p_{i,S}$) вблизи тройной точки.

Работа выполнена в рамках проекта “Конденсированные фазы при отрицательных давлениях и импульсных воздействиях” по программе фундаментальных исследований Президиума РАН “Теплофизика и механика интенсивных энергетических воздействий”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В. П., Файзуллин М. З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.
2. Swenson C.A. // Phys. Rev. 1953. V. 99. № 2. P. 423.
3. Beecroft R.I., Swenson C.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 18. № 4. P. 329.
4. Макаренко И.Н., Николаенко А.М., Иванов В.А., Стишов С.М. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. Вып. 5(11). С. 1723.
5. Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
6. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьевой, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
7. Кессельман П.М., Онищенко В.П. // Теплофизические свойства веществ и материалов. 1977. Вып. 11. С. 145.
8. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Metallurgy, 1989. 384 с.
9. Новиков И.И., Трелин Ю.С., Цыганова Т.А. // ТВТ. 1972. Т. 10. № 5. С. 1114.
10. Новиков И.И., Трелин Ю.С., Цыганова Т.А. // Там же. 1970. Т. 8. № 2. С. 450.
11. Вукалович М.П., Иванов А.И., Фокин П.Р., Яковлев А.Т. Теплофизические свойства ртути. М.: Изд-во стандартов, 1971. 312 с.
12. Скрипов В. П., Файзуллин М. З. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 364.

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ
 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ПРИ НИЗКИХ ПАРЦИАЛЬНЫХ
ДАВЛЕНИЯХ КИСЛОРОДА

© 2005 г. М. Л. Ковба, В. А. Лысенко

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

E-mail: max@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 08.12.2004 г.

С помощью оригинальной экспериментальной методики, сочетающей методы гетерогенных равновесий и ЭДС с кислород-ионным электролитом, изучена термодинамическая устойчивость фазы $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при низких парциальных давлениях кислорода. Определены температурные зависимости $p(O_2)$ для равновесий $YBa_2Cu_3O_{6+x} + YBa_4Cu_3O_{8.5+y} + Y_2BaCuO_5 + BaCu_2O_2$ и $YBa_2Cu_3O_{6+x} + YBa_4Cu_3O_{8.5+y} + Y_2BaCuO_5 + BaCuO_2$, а также термодинамические функции образования $YBa_4Cu_3O_{8.5}$ из простых оксидов.

Интерес к исследованию границы устойчивости фаз $RBa_2Cu_3O_{6+x}$ (далее R-123) при низких давлениях кислорода вызван потребностями оптимизации условий получения пленок сверхпроводящих соединений в системах R–Ba–Cu–O, из которых система на основе оксида иттрия по-прежнему остается наиболее изученной. Однако даже в этом случае результаты проведенных ранее исследований распада Y-123 при низком давлении O_2 [1–12] значительно различаются как по величинам равновесных давлений кислорода, так и по составу продуктов реакции. Как правило, в результате распада Y-123 образуются фазы Y_2BaCuO_5 (Y-211) и $BaCu_2O_2$ (012) [2–6, 8–12]. Кроме них в твердофазной смеси присутствует еще одна (третья) фаза, в качестве которой упоминаются фазы BaO (010) [5, 6], $BaCuO_2$ (011) [2, 8], $YBa_3Cu_2O_y$ (Y-132) [3, 4, 10], $YBa_4Cu_3O_y$ (Y-143) [8], $YBa_6Cu_3O_y$ (Y-163) [12].

Что касается давлений кислорода, соответствующих диссоциации Y-123 или равновесиям с участием Y-123, то имеющиеся экспериментальные данные (рис. 1) можно отнести к двум группам зависимостей $\lg p(O_2) - 1/T$, расхождение между которыми превышает возможные ошибки измерений. Исследованию причин такого расхождения и изучению фазовых равновесий при пониженном парциальном давлении кислорода и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения температурной зависимости парциального давления кислорода в реакции распада Y-123 использована установка, схема которой показана на рис. 2. Такая конструкция, сочетающая методы гетерогенных равновесий и ЭДС с кислород-ионным электролитом, имеет ряд преимуществ

перед обычными методами, поскольку позволяет: 1) поддерживать оптимальную температуру электрохимической ячейки и при этом в широких пределах варьировать ее над исследуе-

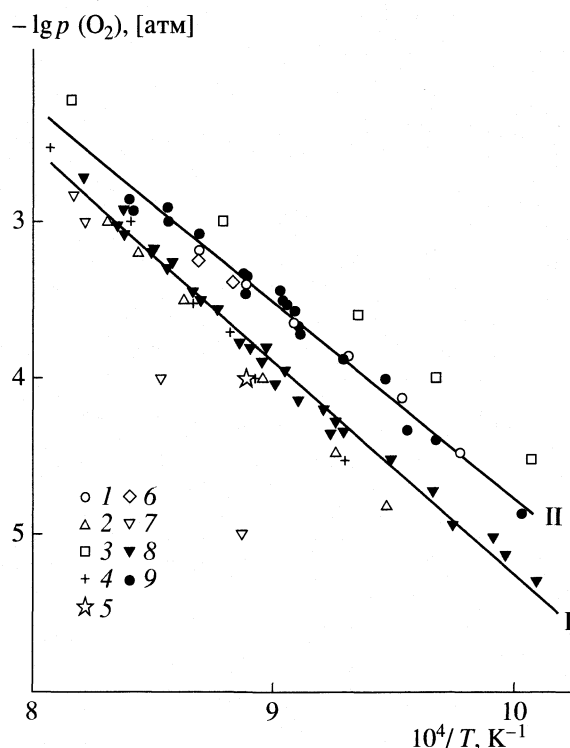


Рис. 1. Граница термодинамической стабильности фазы $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при низких давлениях кислорода. Линии I, II соответствуют реакциям (1), (2) в тексте. Точки-данные работ: 1 – [3], 2 – [4], 3, 4 – [9] (1, 2, 4 – реакция (1)), 5 – [11], 6 – [10], 7 – [12], 8, 9 – наши результаты.

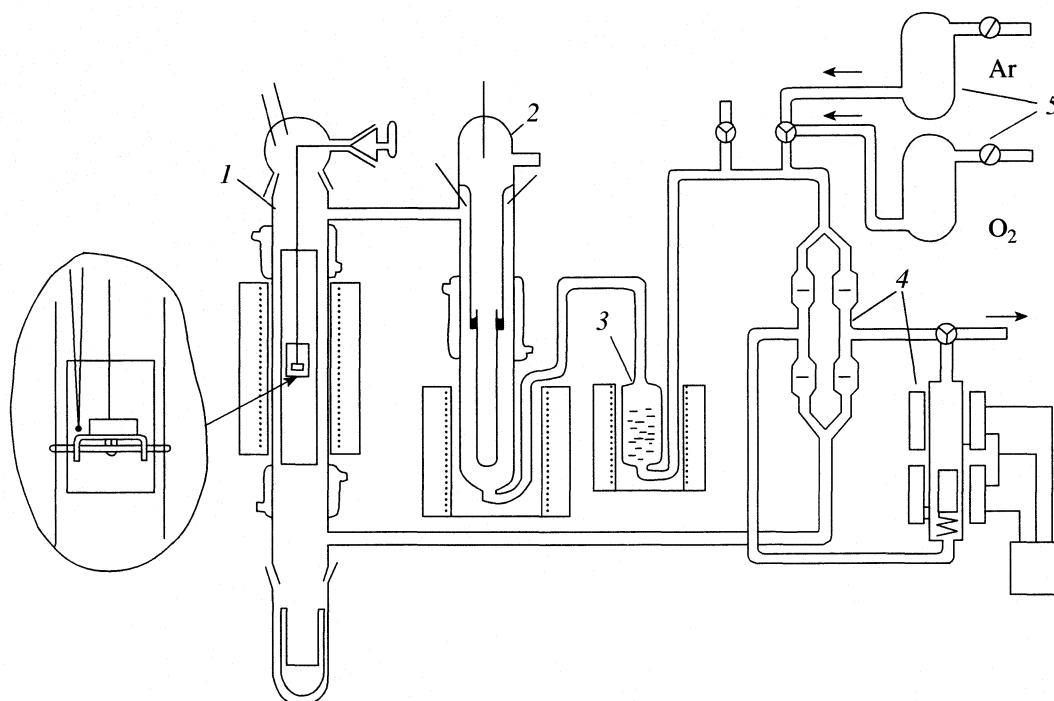


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – кварцевый реактор с исследуемым веществом и устройством для его закалки, 2 – электрохимический анализатор кислорода или кислородный насос, 3 – U-образная кварцевая трубка с геттером, 4 – клапанная коробка и электромагнитный циркуляционный насос, 5 – система осушки газов.

мым образцом; 2) задавать требуемое парциальное давление кислорода в начале эксперимента и при необходимости изменять его в ходе опыта в пределах от 1 до 10^{-20} атм; 3) закалывать образец, сбрасывая его в массивный медный стакан без нарушения герметичности системы и изменения парциального давления кислорода.

Разработанная нами установка существенно отличается от предложенной в [16]. Во-первых, кислородный датчик и изучаемый образец разнесены в пространстве и имеют индивидуальные нагревательные элементы, что позволяет значительно расширить температурный интервал исследований и увеличить срок эксплуатации датчика. Во-вторых, мы сознательно отказались от использования газа-восстановителя (в [16] водород), так как это может приводить к неравновесному восстановлению поверхности образца (в нашем случае, возможно, до Cu и BaO) и существенно усложняет последующее установление равновесного фазового состава. Использование смеси CO/CO₂, при исследовании сложных оксидов бария, исключается вследствие возможности образования оксикарбонатов. Необходимость вымораживания паров воды и дополнительной очистки газов также существенно усложняет эксперимент. Поэтому в настоящей работе все измерения проводили в смеси Ar + O₂ ($p_{\text{общ}} = 1$ атм), а изменения $p(\text{O}_2)$ осуществляли с помощью кислородного насоса или медного геттера. Достоверность определяемых

величин $p(\text{O}_2)$ подтверждена контрольным опытом с использованием смеси CuO + Cu₂O.

Для синтеза образцов использовали предварительно прокаленные Y₂O₃ (“ос.ч.”), CuO (“ос.ч.”) и BaCO₃ (“ос.ч.”). Синтез осуществляли по керамической технологии отжигом на воздухе при 850–950°C с промежуточными перетираниями. Фазовый состав образцов проверяли рентгенографически, используя камеру Гинье и автоматический дифрактометр STADI-P (излучение CuK_{α1}).

Таблетку образца помещали на подвижной керамической пластине в изотермической зоне печи (см. рис. 2) и нагревали при постоянном вакуумировании до 300–400°C для удаления адсорбированных газов и следов влаги. Одновременно нагревали кислородный датчик до температуры опыта. Затем контур продували осушенным над KOH и P₂O₅ аргоном ($p(\text{O}_2) \approx 10^{-4}$ атм) и нагревали образец до температуры опыта в режиме циркуляции аргона.

Для исследования использовали образцы YBa₂Cu₃O_{6+x} ($x \approx 0.3$), полученные путем закалки от высоких температур; образцы YBa₂Cu₃O_{6+x} ($x \approx 0.9$), полученные охлаждением в режиме остывания печи, а также смеси Y₂BaCuO₅ и BaCuO₂ с различным соотношением компонентов.

Для образца YBa₂Cu₃O_{6.9} величины $p(\text{O}_2)$, устанавливавшиеся в контуре в начале опыта, как правило, соответствовали равновесию YBa₂Cu₃O_{6+x-y} + (y/2)O₂ [8]. В этом случае избыточный кислород

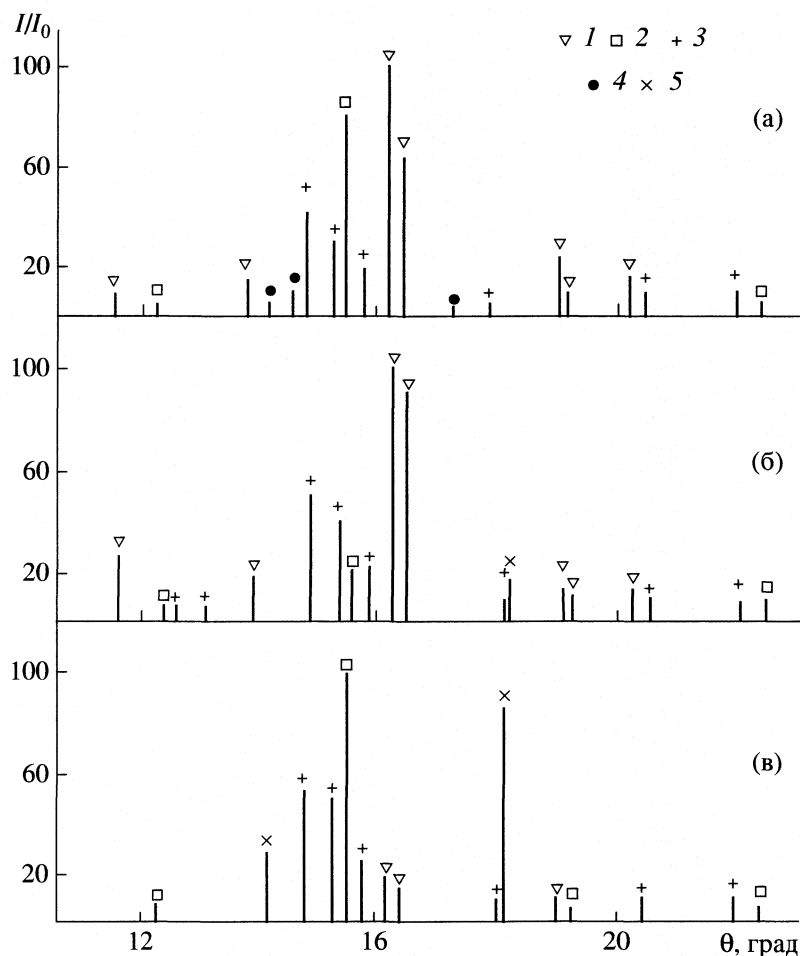


Рис. 3. Фрагменты дифрактограм образцов после опытов. Точками обозначены фазы Y-123 (1), Y-211 (2), Y-143 (3), 011 (4), 012 (5); а – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$, закаленный от 1166 К ($\lg p(\text{O}_2) = -2.9$, прямая II); б – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, закаленный от 1120 К ($\lg p(\text{O}_2) = -3.8$, прямая I), после получения первых экспериментальных точек; в – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ после двух циклов “понижение $p(\text{O}_2)$ – восстановление равновесия”, закален от 1200 К ($\lg p(\text{O}_2) = -3.1$, прямая I).

удаляли с помощью геттера. Данную операцию проводили до тех пор, пока устанавливающиеся после отключения геттера величины $p(\text{O}_2)$ не начинали совпадать друг с другом в пределах погрешности измерений. Постоянство $p(\text{O}_2)$ свидетельствовало об установлении равновесия вида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x} \Rightarrow$ “восстановленные фазы” + uO_2 , при котором добавление в контур небольшого количества кислорода приводит к его поглощению за счет смещения равновесия в сторону образования Y-123 и восстановлению прежних значений $p(\text{O}_2)$. Такую процедуру “понижение/повышение $p(\text{O}_2)$ -восстановление равновесия” проводили во всех опытах. Равновесность полученных данных подтверждается также их хорошей воспроизводимостью при многократных повышении и понижении температуры. После завершения опыта исследуемый образец закаливали, сбрасывая его в массивный медный стакан.

Помимо измерения парциального давления кислорода были проведены также длительные отжиги образцов при фиксированных значениях T , $p(\text{O}_2)$ с последующей закалкой. Полученные результаты представлены на рис. 1. Характерные рентгенограммы образцов после опытов приведены на рис. 3, 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \leq 0.3$) равновесные величины $p(\text{O}_2)$ устанавливались спустя несколько часов после достижения температуры опыта, хорошо воспроизводились при изменении температуры, совпадали в параллельных опытах (рис. 1, прямая I). Полученные значения близки к данным [4, 9]. Результаты рентгенофазового анализа закаленных после достижения равновесия образцов (рис. 3б, 3в), свидетельствуют о присутствии в них, наряду с исходной Y-123, фаз Y-211,

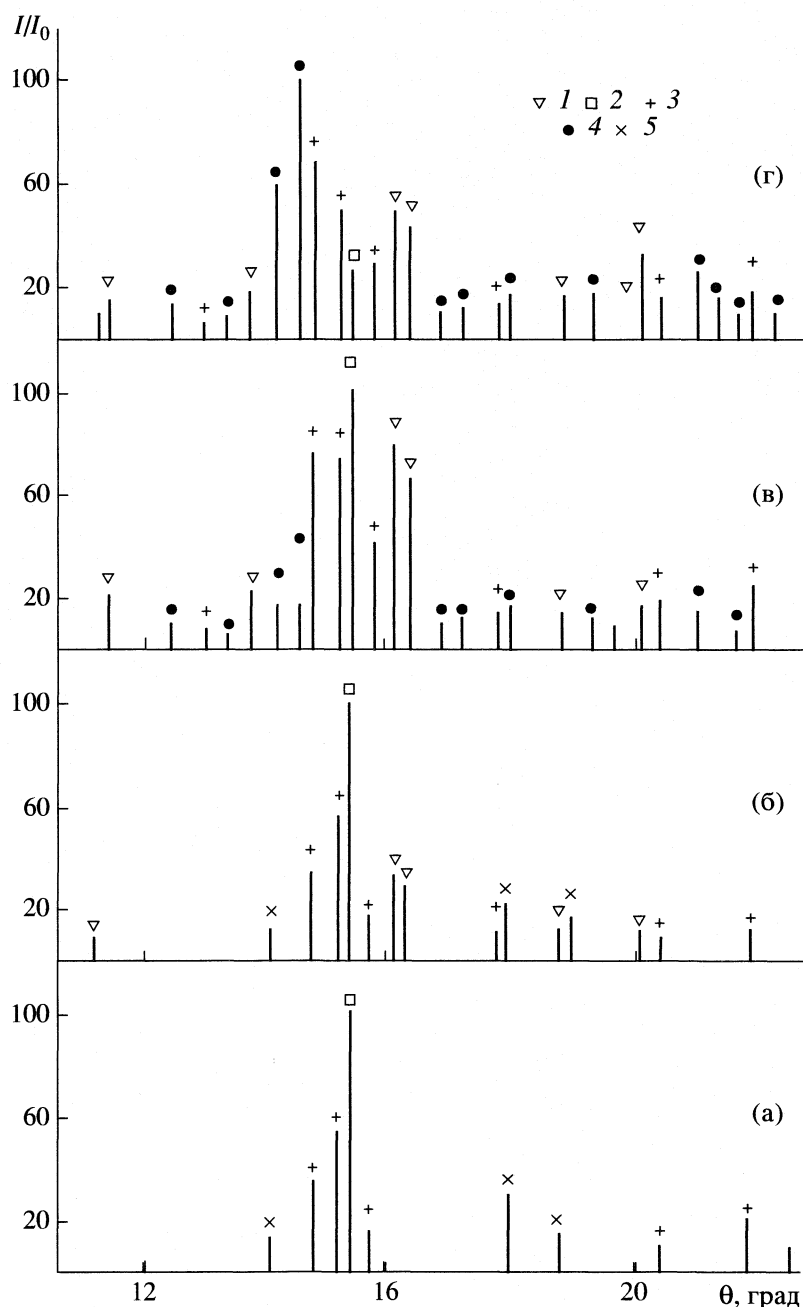
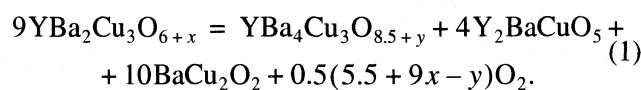


Рис. 4. Фрагменты дифрактограммы смеси $Y-123 + Y-211 + 011 = 1 : 2 : 7$, закаленной после изотермических (1105 К) выдержек. Точками обозначены фазы $Y-123$ (1), $Y-211$ (2), $Y-143$ (3), 011 (4), 012 (5); $\lg p(O_2) = -3.5$ (а, б), -3.96 (в) и -10 (г); выдержка в течение 1 (а) и 3 суток (б–г), б – включая два цикла “понижение $p(O_2)$ – восстановление равновесия”.

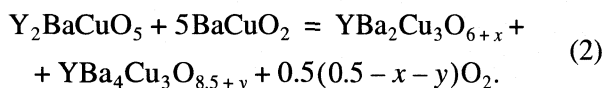
$Y-143$ и 012. На рис. 3 хорошо виден рост содержания продуктов реакции за счет убыли $Y-123$. Из этого следует, что реакцию распада $Y-123$ можно записать как



Иная картина наблюдается при использовании в качестве исходного образца двухфазной смеси

$Y-211 + 011$ (1 : 1) и проведении опытов со стороны высоких значений $p(O_2)$ с их постепенным понижением. Устанавливающиеся в контуре величины $p(O_2)$ располагаются существенно выше прямой I на рис. 1, а рентгенофазовый анализ закаленных образцов неизменно показывает присутствие в них наряду с исходными $Y-211$ и 011 фаз $Y-123$, $Y-143$ (рис. 3а). Следовательно, можно предположить, что в данном случае парциальное

давление кислорода будет определяться равновесием



Величины $p(O_2)$ хорошо воспроизводились при изменении температуры, совпадали в разных сериях опытов (линия II на рис. 1). Использование процедуры “понижение $p(O_2)$ -восстановление равновесия” для данного образца приводит к переходу измеряемых величин $p(O_2)$ на прямую I рис. 1; при этом рентгенограмма образца после опыта становится идентичной приведенной на рис. 3б (вместо $BaCuO_2$ появляется $BaCu_2O_2$).

Исследование поведения смеси фаз 123 + 211 + 011, взятых в мольном отношении 1 : 2 : 7, при 1105 К и различных $p(O_2)$ подтверждает предложенную последовательность фазовых превращений. Отжиг в течение несколько часов при $p(O_2) = 10^{-3.5}$ атм (прямая II на рис. 1) приводит к появлению фазы Y-143 (рис. 4а), дальнейший отжиг при том же давлении и двукратном повторении процедуры “понижение $p(O_2)$ -восстановление равновесия” приводит к увеличению содержания Y-143 и Y-123 и убыли 011, при этом линии фазы 012 на рентгенограммах отсутствуют (рис. 4б). Понижение давления кислорода до 10^{-4} атм (прямая I) приводит к исчезновению фазы 011, появлению 012 и незначительной убыли Y-123, что и должно наблюдаться при переходе от равновесия (2) к равновесию (1) (рис. 4в). Дальнейшее понижение $p(O_2)$ до 10^{-6} – 10^{-10} приводит к исчезновению Y-123 (рис. 4г). Очевидно, что в рассматриваемой области температур и парциальных давлений кислорода могут иметь место и другие фазовые превращения, некоторые из них будут рассмотрены ниже.

В исследованной области температур и давлений кислорода индекс y в соединении $YBa_4Cu_3O_{8.5+y}$ согласно [17] равен нулю. Расчет y по формуле, приведенной в работе [8], дает значение ≈ 0.05 , однако, предложенная в [8] модель основывалась на крайне ограниченной экспериментальной базе, поэтому использование экспериментальных данных [17] ($y = 0$) более приемлемо. Величины x для $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, согласно [13], изменяются в пределах $0.03 \leq x \leq 0.06$. В работе [13] построена термодинамическая модель фазы Y-123, позволяющая вычислять значения $\Delta_f G^{ок}(123, x) = f(T, p(O_2))$. Используя эти данные и приведенные в [14, 15] термодинамические функции для других участников реакций, можно рассчитать величины $\Delta_f G^{ок}(143)$ для каждой экспериментально определенной пары значений T – $\lg p(O_2)$ равновесий (1) и (2)

$$\Delta_f G^{ок}(143)_{(I)} = 9\Delta_f G^{ок}(123, x) - 4\Delta_f G^{ок}(211) - 10\Delta_f G^{ок}(012) - 0.5(5.5 + 9x)RT \ln p(O_2),$$

Термодинамические функции реакций (1)–(7) по нашим и литературным данным

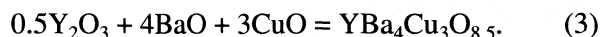
Реакция	$\Delta H^\circ(1100 \text{ К}),$ кДж/моль	$\Delta S^\circ(1100 \text{ К}),$ Дж/(моль К)
(1)	723.8 ± 1.1	447.0 ± 1.1
(2)	60.67 ± 0.1	37.86 ± 0.1
(3(I))*	-172.3 ± 16.6	-50.4 ± 15.0
(3(II))*	-174.5 ± 2.1	-40.7 ± 1.9
(3(I)**)	-161.9 ± 16.0	-49.5 ± 14.5
(3(II)**)	-176.6 ± 9.0	-42.3 ± 8.5
(3(I, II))	-175.0 ± 7.6	-43.3 ± 7.3
(3) [14]	-178.8 ± 16.8	-45.2 ± 14.9
(4) (I, II)	-31.1 ± 3.7	41.6 ± 3.5
(4) [13]	-29.6 ± 4.5	40.9 ± 4.1
(5) [14]	-61.7 ± 2.5	-6.5 ± 2.2
(6) [15]	-41.0 ± 3.3	-6.6 ± 3.2
(7) [15]	86.6 ± 2.2	89.1 ± 2.1

* При $x = f(T, p(O_2))$.

** При $x = 0$.

$$\Delta_f G^{ок}(143)_{(II)} = -\Delta_f G^{ок}(123, x) + \Delta_f G^{ок}(211) + \Delta_f G^{ок}(011) - 0.5(5.5 - x)RT \ln p(O_2)$$

и получить температурные зависимости термодинамических функций для реакции



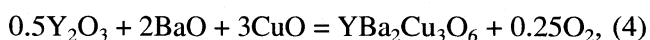
Интересно сопоставить эти данные с результатами расчета величин $\Delta G^\circ(3)$, полученными в приближении $y = 0, x = 0$. Такое “нулевое” приближение является единственно возможным для купратов других редкоземельных элементов, так как термодинамические модели, подобные приведенной в [13], для них отсутствуют. С другой стороны, оно представляется нам вполне приемлемым, поскольку различие величин x и $\Delta_f G^{ок}$ для фаз $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, участвующих в равновесиях (I) и (II), не превышает 0.015 и 0.3 кДж/моль соответственно, что почти на порядок меньше погрешности эксперимента.

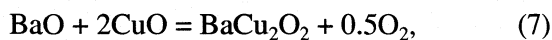
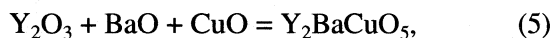
Итак, приближение $y = 0, x = 0$ позволяет представить экспериментальные данные для равновесий (1) и (2) в виде линейных зависимостей логарифма давления от обратной температуры

$$\lg p(O_2) = (8.49 \pm 0.02) - (13746 \pm 20.6)/T, \quad (1a)$$

$$\lg p(O_2) = (7.91 \pm 0.02) - (12675 \pm 22.9)/T \quad (2a)$$

(температурные зависимости энергии Гиббса для этих реакций приведены в таблице) и, используя определенные в [13–15] величины термодинамических функций для реакций





найти выражение для энергии Гиббса образования $YBa_4Cu_3O_{8.5}$ из простых оксидов

$$\Delta G_{(I)}^\circ(3) = \Delta G^\circ(1) + 9\Delta G^\circ(4) - 4\Delta G^\circ(5) - 10\Delta G^\circ(7),$$

$$\Delta G_{(II)}^\circ(3) = \Delta G^\circ(2) + \Delta G^\circ(4) + \Delta G^\circ(5) + 5\Delta G^\circ(6).$$

Приближение $x = 0, y = 0$ позволяет также рассчитать температурные зависимости энергии Гиббса реакций (3) и (4) непосредственно из равновесий (1) и (2)

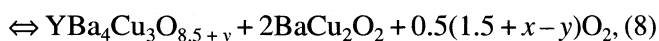
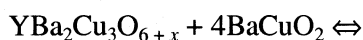
$$\Delta G_{(I, II)}^\circ(3) = 0.1\Delta G^\circ(1) + 0.9\Delta G^\circ(2) + 0.5\Delta G^\circ(5) + 4.5\Delta G^\circ(6) - \Delta G^\circ(7),$$

$$\Delta G_{(I, II)}^\circ(4) = 0.1\Delta G^\circ(2) - 0.1\Delta G^\circ(1) + 0.5\Delta G^\circ(5) + 0.5\Delta G^\circ(6) + \Delta G^\circ(7).$$

Это особенно важно, поскольку позволяет определить значения термодинамических функций для предельно восстановленной фазы R-123, а такие данные для купратов большинства редкоземельных элементов в литературе, как правило, отсутствуют. Результаты расчетов приведены в таблице наряду с выбранными нами величинами термодинамических функций для остальных участников реакций (1) и (2).

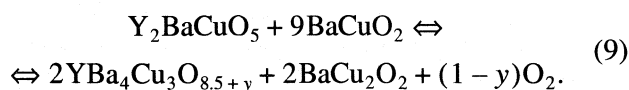
Из таблицы видно, что полученные нами данные для реакций (3) и (4) хорошо согласуются с имеющимися в литературе. Исключение составляют лишь величины энергии Гиббса и коэффициенты температурной зависимости $\Delta G_{(I)}^\circ(3)$, рассчитанные из равновесия (1). По-видимому, это обусловлено крайне неудачным соотношением стехиометрических коэффициентов участвующих в нем соединений. Это приводит к значительному накоплению случайных погрешностей, а также к усилению влияния на результаты расчетов возможных систематических погрешностей определения термодинамических функций участников равновесия (1).

Полученные нами данные позволяют рассчитать значения термодинамических функций для некоторых фазовых равновесий, также возможных в исследованной области температур и давлений кислорода. Так, по нашим данным значения парциального давления кислорода для равновесия



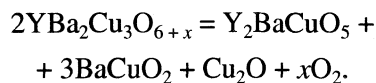
$$\lg p(O_2) = (8.34 \pm 0.75) - (13461 \pm 780)/T$$

лежат чуть выше прямой I, и при определенном фазовом составе исходной смеси, оно должно реализовываться при переходе от равновесия (2) к равновесию (1). К сожалению, использованные нами образцы не содержали необходимого избытка $BaCuO_2$, и нам не удалось получить экспериментальной зависимости $\lg p(O_2) = f(1/T)$ для равновесия (8). Нельзя также полностью исключить возможность взаимодействия Y-211 и 011 по реакции

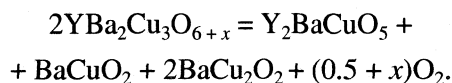


Однако, согласно нашим данным, значения $p(O_2)$ ($\lg p(O_2) = (8.50 \pm 0.5) - (13313 \pm 580)/T$) для этой реакции лежат выше значений $p(O_2)$ для равновесий (1) и (8), а значит, в условиях эксперимента равновесие в таких гетерогенных смесях должно быть смещено в сторону образования Y-123. Не исключено, что равновесие (9) может реализовываться в области более высоких температур. Из рис. 1 видно, что при $T > 1173$ К экспериментальные значения $\lg p(O_2)$ для зависимостей I и II резко сближаются. К сожалению, данные температуры лежат вблизи линии ликвидуса, что сильно затрудняет экспериментальное исследование.

Процесс диссоциации Y-123 исследовался различными динамическими и статическими методами: термогравиметрия в атмосфере с фиксированным $p(O_2)$, электрохимическое титрование и другие. Часть результатов приведена на рис. 1, многие ранние работы подробно проанализированы в [8]. Данные большинства работ существенно различаются как по величинам $p(O_2)$, так и по характеру приводимых в них фазовых равновесий. Так, авторы [1, 9] записывают реакцию диссоциации Y-123 как



По данным [2], Y-123 диссоциирует по реакции



Эти работы существенно различаются и по значениям давления кислорода. Так, для $T = 1123$ К значение $\lg p(O_2) = -2.3$ [1], -3.1 [9], -2.93 [2]. Согласно же нашим данным и результатам большинства других работ [4, 8, 12, 13], соединение $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ является при этих давлениях термодинамически стабильным. Возможность образования при диссоциации Y-123 свободного оксида бария, о чем сообщается в [5, 6], по нашему мнению, практически исключена. При этом значения $\lg p(O_2)$ приведенные в [9] для равновесия (1) хорошо согласуются с полученными нами. Можно

отметить также работу [3], авторы которой приписывают полученные ими данные равновесиям (1) и (2), однако, сами величины $p(\text{O}_2)$ существенно завышены: для равновесия (2) $\lg p(\text{O}_2) = -2.57$ ($T = 1123 \text{ K}$), а температурная зависимость $\lg p(\text{O}_2)$, полученная в [3] для равновесия (1), совпадает с полученной нами для равновесия (2).

Таким образом, в результате исследования нижней границы устойчивости соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в интервале температур 1000–1200 К и парциальных давлений кислорода 10^{-3} – 10^{-5} атм установлено существование равновесий (1) и (2). Для этих равновесий модифицированным методом “гетерогенных равновесий/электродвижущих сил” определены температурные зависимости парциального давления кислорода, с помощью которых рассчитаны стандартные термодинамические функции образования $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{8.5}$ из простых оксидов. Показано, что предложенная методика позволяет исследовать фазовые равновесия с близкими значениями парциальных давлений кислорода. Использование приближения $x = 0$, $y = 0$ вполне приемлемо для расчета термодинамических функций сложных купратов редкоземельных элементов типа R-123, R-143 из экспериментальных данных, полученных при низких парциальных давлениях кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borowiec K., Przyluski J., Kolbrecka K. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1990. V. 27. № 1–2. P. 333.
2. Jacob K.T., Mathews T., Hajra J.P. // Mater. Sci. Eng. B. 1990. V. 7. № 1–2. P. 25.
3. Beyers R.B., Ahn B.T. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1991. V. 21. P. 335.
4. Lindemer T.B., Washburn F.A., MacDougall C.S. et al. // Physica C. 1991. V. 178. № 1–3. P. 93.
5. Голиков Ю.И., Янкин А.М., Дубровина И.Н. и др. // Сверхпроводимость: физ., хим., техн. 1991. Т. 4. № 11. С. 2229.
6. Idemoto Y., Ohyagi I., Fueki K. // Physica C. 1992. V. 199. № 1–2. P. 207.
7. Hase T., Kita R., Kawaguchi K. et al. // Physica C. 1993. V. 207. № 1–2. P. 58.
8. Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2393.
9. Kim J.-S., Gaskell D.R. // J. Amer. Ceram. Soc. 1994. V. 77. № 3. P. 753.
10. MacManus-Driscoll J.L., Bravman J.C., Beyers R.B. // Physica C. 1995. V. 241. № 3–4. P. 401.
11. Pitschke W., Bieger W., Krabbes G., Wiesner U. // Powder Diffraction. 1995. V. 10. № 3. P. 165.
12. Krabbes G., Bieger W., Schatzle P., Wiesner U. // Supercond. Sci. Technol. 1998. V. 11. № 1. P. 144.
13. Rudnyi E.B., Kuzmenko V.V., Voronin G.F. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 27. № 5. P. 855.
14. Сколис Ю.Я., Пашин С.Ф., Киценко С.В. и др. // XIII Всесоюз. конф. по химической термодинамике и калориметрии. Красноярск, 1991.
15. Voronin G.F., Degterov S.A. // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. № 1. P. 50.
16. Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б., Федорова О.М. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 2108.
17. De Leeuw D.M., Mutsaers C.A.H.A., Langeris C. et al. // Physica C. 1988. V. 152. № 1. P. 39.

УДК 543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ LuBr_4^- И Lu_2Br_7^-

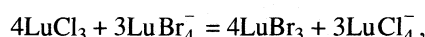
© 2005 г. Д. Е. Воробьев, Л. С. Кудин, В. Б. Моталов

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kudin@isuct.ru

Поступила в редакцию 25.02.2005 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 913–1104 К изучены ионно-молекулярные реакции:



Измерены константы равновесия реакций, по II и III законам термодинамики определены их энтальпии и рассчитаны энтальпии образования газообразных ионов $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$: -1058 ± 13 (LuBr_4^-), -1800 ± 17 кДж/моль (Lu_2Br_7^-).

В продолжение систематических исследований термодинамических характеристик отрицательных ионов галогенидов лантанидов в настоящей работе представлены результаты определения энтальпий образования отрицательных ионов LuBr_4^- , Lu_2Br_7^- .

Работа выполнена на магнитном масс-спектрометре МИ 1201 ($\angle 90^\circ$, 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных термодинамических исследований. Комбинированный источник ионов позволял проводить измерения в режимах электронного удара (ЭУ) и термоионной эмиссии (ТЭ) и исследовать как нейтральные, так и заряженные компоненты пара. В деталях аппаратура и методика эксперимента изложена в [1]. Систему $\text{LuCl}_3 - \text{LuBr}_3$ приготавливали путем механического смешивания препаратов трихлорида и трибромид лютеция марки “х.ч.”, взятых в объемных соотношениях 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3.

Испарение чистого LuBr_3 и системы $\text{LuCl}_3 - \text{LuBr}_3$ производили из графитового вкладыша, который помещали внутри молибденовой ячейки с отношением площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия (0.8 мм^2) ~ 150 . Образцы загружали в ячейку при атмосферном давлении и с целью удаления поглощенной влаги предварительно обезвоживали непосредственно в масс-спектрометре ($\sim 10^{-1}$ Па) при $\sim 150^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов.

LuBr_4^- . Для определения энтальпии образования тетрабромид-иона LuBr_4^- применяли методику, предложенную и подробно описанную в [2]. Изме-

ряли константы равновесия обменной ионно-молекулярной реакции



$$K_p(1) = \frac{p^4(\text{LuBr}_3) p_i^3(\text{LuCl}_4^-)}{p^4(\text{LuCl}_3) p_i^3(\text{LuBr}_4^-)} \quad (2)$$

и на основе энтальпии реакции (1) с использованием в качестве стандарта энтальпии образования иона LuCl_4^- рассчитывали энтальпию образования иона LuBr_4^- .

Для расчета константы равновесия реакции (1) измерения интенсивностей ионных токов проводили в режимах ЭУ и ТЭ. Давление пара мономерных молекул LuCl_3 и LuBr_3 рассчитывали по стандартной масс-спектрометрической методике ЭУ с использованием соотношения

$$p = \frac{KT}{\sigma} \sum_k \frac{I_k}{\gamma_k a_k} \quad (3)$$

где K – константа чувствительности прибора в режиме ЭУ, T – температура ячейки, σ – полное сечение ионизации молекулы (LuCl_3 или LuBr_3) при рабочей энергии ионизирующих электронов (рассчитано на основе сечений ионизации атомов σ_j [3] по выражению $\sigma = 0.75 \sum \sigma_j$ [4]), $\sum_k I_k / a_k \gamma_k$ – полный ионный ток всех типов ионов, образующихся из молекулы i , a_k – природная распространенность k -го изотопа, γ – коэффициент ионно-электронной конверсии (принято $\gamma \sim M^{-1/2}$).

Расчет парциальных давлений ионов LuCl_4^- и LuBr_4^- в режиме ТЭ проводили по соотношению

$$p_i = K' I_i T^{1/2} M_i^{1/2} / \gamma_i a_i, \quad (4)$$

где p_i , I_i и M_i – парциальное давление, интенсивность ионного тока и молекулярная масса иона соответственно; K' – константа чувствительности прибора в режиме ТЭ.

Экспериментальные данные (T , $\ln K_p$, $\Delta_r \Phi^\circ$) и результаты расчета энтальпии реакции (1) с использованием III закона термодинамики представлены в табл. 1.

Необходимые для вычислений термодинамические функции молекул LuBr_3 и ионов LuX_4^- (где $X = \text{Br}, \text{Cl}$) рассчитывали в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” на основе молекулярных постоянных (табл. 2), полученных неэмпирическим расчетом строения, силовых полей и колебательных спектров молекул LnHal_3 и ионов LnHal_4^- [5]. Функции молекул LuCl_3 рассчитаны авторами [7].

Обработка экспериментальных данных по II закону термодинамики (по тангенсу угла наклона $\ln K_p = f(1/T)$) приводит к величине энтальпии реакции (1), $\Delta_r H^\circ(298.15) = 39 \pm 98$ кДж/моль (со знаком “±” приведено стандартное отклонение), которая не противоречит результатам обработки по III закону, но менее надежна. Поэтому в качестве рекомендованной принята величина, полученная по III закону.

Энтальпия образования $\Delta_r H^\circ(\text{LuBr}_4^-, 298.15 \text{ K}) = -1058 \pm 13$ кДж/моль получена комбинацией энтальпии реакции (1) с энтальпиями образования -519 ± 16 (LuBr_3), -706 ± 6 (LuCl_3) [9] и -1298 ± 12 (LuCl_4^- , [10]) кДж/моль.

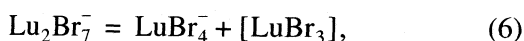
Величина $\Delta_r H^\circ(\text{LuBr}_3)$ получена нами из эксперимента с чистым LuBr_3 и хорошо согласуется с оценкой -522 кДж/моль [8].

Величина энтальпии диссоциации



составившая $\Delta_r H^\circ(298.15) = 319 \pm 18$ кДж/моль, хорошо согласуется с полученной из квантово-химических расчетов (342 кДж/моль) [5]¹.

Lu_2Br_7^- . Энтальпия образования иона Lu_2Br_7^- определена на основе исследования гетерогенно-го равновесия



¹ Авторами [5] приведена величина $\Delta_r H^\circ(2)$ при 0 К, пересчет на 298.15 К не приводит к ее существенному изменению.

Таблица 1. Результаты расчета энтальпий реакций (1) и (6), кДж/моль

$T, \text{ K}$	$\ln K_p$	$-\Delta_r \Phi^\circ(T, \text{ K})$	$\Delta_r H^\circ(0)$
реакция (1)			
1018	-3.506	5.785	22.4
1047	-2.957	5.759	18.3
1057	-4.137	5.750	28.9
1071	-4.101	5.737	29.0
1085	-4.076	5.722	29.2
1085	-4.870	5.722	36.3
1094	-2.995	5.713	19.6
1102	-2.301	5.705	13.4
1104	-3.155	5.703	21.3
реакция (6)			
913	3.217	53.497	-77.7
913	3.235	53.497	-77.9
932	3.027	53.457	-77.7
947	2.885	53.422	-77.7
959	2.626	53.393	-76.6
993	2.546	53.304	-78.3
1004	2.533	53.271	-79.1
1026	2.207	53.206	-77.8
1016	2.329	53.235	-78.2
1000	2.386	53.283	-77.5
1030	2.156	53.193	-77.7
1053	2.057	53.120	-78.4

Примечание. Для реакции (1) средние значения $\Delta_r H^\circ(0) = 27 \pm 5$, $\Delta_r H^\circ(298.15) = 26 \pm 5$. Со знаком “±” приведена оценка предельной погрешности, включающей в себя (с учетом взаимной компенсации погрешностей в функциях приведенной энергии Гиббса участников реакции, стоящих слева и справа в уравнении (1)) систематическую и статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу. Для реакции (6) средние значения $\Delta_r H^\circ(0) = -74 \pm 68$, $\Delta_r H^\circ(298.15) = -78 \pm 68$. Со знаком “±” приведена оценка предельной погрешности, учитывающая систематические погрешности в термодинамических функциях и статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу.

$$K_p(6) = \frac{p(\text{LuBr}_4^-)}{p(\text{Lu}_2\text{Br}_7^-)} a[\text{LuBr}_3] \quad (7)$$

в паре над чистым трибромидом лютеция. Активность чистого трибромида лютеция $a[\text{LuBr}_3]$ принята равной 1. Экспериментальные данные (T , $\ln K_p$, $\Delta_r \Phi^\circ$) и результаты расчета энтальпии реакции (6) с использованием III закона термодинамики представлены в табл. 1. Для расчета использованы термодинамические функции трибромида лютеция

Таблица 2. Термодинамические функции $\Phi^\circ(T)$ (I), $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (II), использованные в расчетах

T, K	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
	LuBr ₃		Lu ₂ Br ₆		LuBr ₄ ⁻		Lu ₂ Br ₇ ⁻		[LuBr ₃]	
298.15	319.10	20.40	489.13	44.30	344.62	26.28	508.69	50.70	114.92	20.00
900	400.44	69.84	667.06	153.31	449.99	90.70	708.33	176.20	204.81	83.81
1000	408.65	78.12	685.07	171.55	460.65	101.48	728.66	197.18	214.73	95.11
1100	416.12	86.41	701.47	189.79	470.35	112.26	747.18	218.17	223.88	106.61

Примечание. В расчетах термодинамических функций димерных молекул Lu₂Br₆ (симметрия D_{2h}) использованы следующие молекулярные постоянные: межъядерные расстояния r_b(Lu–Br) = 2.736, r_t(Lu–Br) = 2.529 Å (индексы “b” и “t” соответствуют мостиковой и концевой связи); углы ∠(Br_b–Lu–Br_b) = 88.8°, ∠(Lu–Br_b–Lu) = 91.2°, ∠(Br_t–Lu–Br_t) = 116.1° и частоты колебаний (см⁻¹) 9, 23, 29, 32, 41, 40, 41, 50, 57, 77, 139, 156, 168, 180, 223, 232, 242, 245. Статистический вес g основного электронного состояния молекул LuBr₃, Lu₂Br₆ и ионов LuBr₄⁻, Lu₂Br₇⁻ принят равным статистическому весу основного электронного состояния иона Lu³⁺ (g = 1, ²S_{1/2}) [6]. Вклад в термодинамические функции возбужденных электронных состояний не учитывался.

Таблица 3. Значения параметров аппроксимационного полинома (11)

β _i	a	b × 10 ²	c × 10 ⁶	-d	e × 10	f	g
β ₁	1.03564	7.05657	1.91267	3.70992 × 10 ⁻⁴	-3.98108	9.65350 × 10 ⁻¹	-1.26453
β ₂	9.89746 × 10 ⁻¹	-3.66374	-2.26396	1.29291 × 10 ⁻³	4.97562	-1.50062	2.18590

в конденсированном состоянии² взятые из [11] (табл. 2). Для оценки термодинамических функций ионов Lu₂Br₇⁻ использовали подход, базирующийся на правиле аддитивности:

$$T\Phi(\text{Lu}_2\text{Br}_7^-) = T\Phi(\text{LuBr}_3) + T\Phi(\text{LuBr}_4^-), \quad (8)$$

где под TΦ понимаются термодинамические функции $\Phi^\circ(T)$ или $H^\circ(T) - H^\circ(0)$.

Проведенный нами для различных молекул и ионов анализ термодинамических функций, рассчитанных по аддитивной схеме, показал, что они отличаются от вычисленных по молекулярным параметрам методом статистической термодинамики. Для учета этого различия нами введен эмпирический поправочный коэффициент β.

Для ионов Lu₂Br₇⁻ коэффициенты β₁(T) и β₂(T) найдены по соотношениям:

$$\beta_1(T) = \Phi_{\text{Lu}_2\text{Br}_6}^\circ(T) / 2\Phi_{\text{LuBr}_3}^\circ(T), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \beta_2(T) = \\ = (H(T)^\circ - H^\circ(0))_{\text{Lu}_2\text{Br}_6} / 2(H(T)^\circ - H^\circ(0))_{\text{LuBr}_3}, \end{aligned} \quad (10)$$

исходя из сопоставления термодинамических функций молекул Lu₂Br₆ и LuBr₃. Применение соотношений (9), (10) основано на предположении, что по-

правочные коэффициенты для ионов Lu₂Br₇⁻ и молекул Lu₂Br₆ близки в силу сходства этих ассоциатов. Термодинамические функции димерных молекул Lu₂Br₆ (табл. 2) вычислены нами в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” по молекулярным постоянным, оцененным линейной экстраполяцией в лантанидной серии молекулярных параметров, рассчитанных Ковачем [12] для димерных молекул La₂Br₆ и Dy₂Br₆.

Температурные зависимости коэффициентов β₁(T) и β₂(T) аппроксимированы полиномом, рекомендованным авторами справочника [4]:

$$\beta(T) = a + b \ln x + cx^{-2} + dx^{-1} + ex + fx^2 + gx^3 \quad (11)$$

$$(x = T \times 10^{-4}).$$

Значения параметров полинома приведены в табл. 3.

Термодинамические функции Lu₂Br₇⁻ (табл. 2) рассчитаны в соответствии с предложенной методикой по соотношениям:

$$\Phi^\circ(T) = \beta_1(T)[\Phi_{\text{LuBr}_3}^\circ(T) + \Phi_{\text{LuBr}_4}^\circ(T)], \quad (12)$$

$$\begin{aligned} H^\circ(T) - H^\circ(0) = \beta_2(T)[H^\circ(T) - H^\circ(0)]_{\text{LuBr}_3} + \\ + \beta_2(T)[H^\circ(T) - H^\circ(0)]_{\text{LuBr}_4^-}. \end{aligned} \quad (13)$$

Значение Δ_rH^o(298.15 K) = -72 ± 4 кДж/моль, полученное по II закону, находится в хорошем согласии с результатом расчета по III закону (табл. 1)

² Авторы выражают благодарность Г.А. Бергману (ИВТ РАН, Москва) за предоставленные термодинамические функции LuBr₃ в конденсированном состоянии.

и принято нами в качестве рекомендованной величины как более надежное. Энтальпия образования $\Delta_f H^\circ(\text{Lu}_2\text{Br}_7^-, 298.15 \text{ K})$, вычисленная комбинацией энтальпии реакции (6) и энтальпий образования LuBr_4^- (см. выше) и LuBr_3 в конденсированном состоянии (-814 ± 10 кДж/моль [13]), составила -1800 ± 17 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pogrebnoi A.M., Kudin L.S., Kuznetsov A.Yu., Butman M.F.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1997. V. 11. P. 1536.
2. *Погребной А.М., Кудин Л.С., Кузнецов А.Ю.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 987.
3. *Mann J.B.* // Recent Developments in Mass Spectrometry / Ed. by K. Ogata, T. Haykawa. Tokyo: University of Tokyo Press, 1970. P. 814.
4. 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.
5. *Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Милеев М.А.* // Координ. химия. 2005. Т. 31. № 3. С. 218.
6. *Martin W.E., Zalubas R., Hagan L.* Atomic energy levels. The rare-earth elements. NSRDS NBS60. Washington: National Bureau of Standards, 1978. 411 p.
7. *Горохов Л.Н., Осина Е.Л.* // Электронный журнал “Исследовано в России”. 188, 2086–2096, 2002. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/188.pdf>
8. *Сапегин А. М., Балувев А. В., Чаркин О. П.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 2. С. 318.
9. *Погребной А.М.* Молекулярные и ионные ассоциаты в парах над хлоридами лантанидов и твердыми электролитами: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: Институт химии растворов РАН, 2004. 36 с.
10. *Воробьев Д.Е., Кудин Л.С., Моталов В.Б.* Термохимия газообразных ионов LnCl_4^- / Матер. III Всерос. научн. конф. “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий”. Томск: Изд-во ТПУ, 2004. С. 14–15.
11. База данных ИВТАНТЕРМО-2004.
12. *Kovač A.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 319. P. 238.
13. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.* // Thermochim. Acta. 2001. V. 375. P. 178.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 542.943:941:541.124–145.15:546.212:546.714–386:577.1

ОБРАЗОВАНИЕ ОЗОНА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

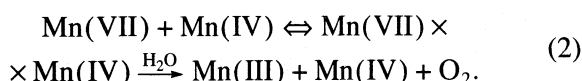
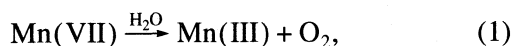
© 2005 г. Т. С. Джабиев, Н. Н. Денисов, Д. Н. Моисеев, А. Е. Шилов

E-mail: timur@cat.icp.ac.ru

Российская академия наук Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка
Поступила в редакцию 02.11.2004 г.

Изучены кинетика и механизм восстановления KMnO_4 в растворах серной кислоты. Показано, что в 18 молярной H_2SO_4 соединения Mn(VII) , образующиеся из KMnO_4 , распадаются мономолекулярно с выделением кислорода; в 12 молярной H_2SO_4 перманганат калия восстанавливается водой по двум параллельным маршрутам: а) четырехэлектронное окисление воды до кислорода; б) шестизэлектронное окисление воды до озона, превращающегося в реакционной среде практически нацело в кислород.

Перманганат калия широко используется в аналитической химии, и его реакции с водой изучены достаточно подробно как в щелочной, так и в кислой среде [1]. Особый интерес вызывает окисление воды перманганатом в связи с участием в активном центре фотосистемы II растительного фотосинтеза высоковалентных ионов марганца [2]. Детальное изучение кинетики восстановления KMnO_4 при комнатной температуре в широком интервале кислотности реакционной среды показало, что молекулярный кислород формируется в результатеconcertного четырехэлектронного окисления воды без промежуточного образования радикалов OH и пероксида водорода по следующим реакциям [3, 4]



Многие исследования по окислению воды до O_2 перманганатом описаны в [5]. При выборе элементарных реакций соединений марганца необходимо прежде всего исходить из термодинамики их с учетом возможности осуществления того или иного механизма. Например, в [6] предложен механизм восстановления KMnO_4 , в лимитирующей стадии которого осуществляется реакция двухэлектронного окисления ионов HSO_4^- в персульфат: $2\text{MnO}_4^- + 2\text{HSO}_4^- = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{MnO}_4^-$. Учитывая известные значения стандартных окислительно-восстановительных (ОВ) потенциалов пар $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ (+0.56 В) и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}$ (+2.01 В [1]), рассчитаем стандартную энергию Гиббса этого процесса: $\Delta G^\circ = -nF(0.56 - 2.01) = +66.9$ ккал/моль (здесь $n = 2$ – число переносимых электронов, $F = 23.06$ ккал/(мольВ) – постоянная Фарадея [1], с.

271). При таком огромном положительном значении стандартной энергии Гиббса вышеприведенную реакцию следует считать термодинамически запрещенной. Вместо такой невероятной реакции уместно рассмотреть термодинамически более благоприятную реакцию шестизэлектронного окисления воды до озона $2\text{Mn}^{7+} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mn}^{4+} + \text{O}_3 + 6\text{H}^+$, $\Delta G^\circ = -25.6$ ккал/моль (здесь для ОВ-потенциала пары $\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{4+}$ взято значение $E^\circ = 1.695$ В [1]), тем более что в литературе имеются отрывочные сведения об образовании озона при медленном разложении в присутствии паров воды семиоксида марганца Mn_2O_7 [7], который получается при растворении больших количеств перманганата калия в концентрированной H_2SO_4 [5].

Цель настоящей работы – выяснение механизма образования озона при окислении воды перманганатом калия в сернокислых растворах. Результаты работы были кратко описаны ранее в [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали KMnO_4 марки “ч.д.а.”, 18 молярную (96%, удельная плотность $\rho = 1.84$ г/см³ при 20°C) серную кислоту марки “х.ч.” дистиллированную воду. Восстановление KMnO_4 в сернокислых растворах изучали в стеклянном термостатированном реакторе, который продувался чистым аргоном с постоянной скоростью 0.2 л/мин. Поток аргона и образующихся газообразных продуктов реакции проходил через слой воды для улавливания летучей марганцевой кислоты HMnO_4 , которая в виде красных паров выдувалась из реактора при повышенных температурах. Раствор в водной ловушке подкислялся парами марганцевой кислоты, а оптический спектр раствора не оставляет сомнений в присутствии перманганат-ионов. HMnO_4 полностью захватывается в первой

водной ловушке, что доказано отсутствием следов марганцевой кислоты во второй такой же ловушке, расположенной за ней. После водной ловушки поток аргона с кислородом и озоном проходил через водный раствор KI для количественного определения озона [1]. При окислении озоном KI количество йода определяли по спектру I_3^- на длине волны 350 нм. Спектрофотометрические данные получены в термостатированной кварцевой кювете на спектрометре "Specord UV-VIS". При проведении реакции в открытой посуде всегда ощущается запах озона, особенно сильный при нагревании пробирки с сернокислотным раствором перманганата калия на газовой горелке. Кинетику выделения кислорода снимали на стеклянной установке, количество O_2 определяли волюмометрически, в необходимых случаях степень окисления марганца после реакции определяли титрованием стандартным раствором соли Мора $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Начальную скорость реакции определяли аналитическим методом Грегори–Ньютона [9] с использованием персонального компьютера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что при растворении $KMnO_4$ в серной кислоте образуется достаточно стабильный раствор Mn(VII), имеющий зеленую окраску в отраженном свете и красную в проходящем [5]. Спектры поглощения $KMnO_4$ в 18 молярной H_2SO_4 имеют две полосы поглощения в видимой области при 460 и 640 нм (рис. 1). При нагревании этих зеленых растворов до 80–100°C Mn(VII) восстанавливается до соединений Mn(III) (в видимом спектре появляется полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 540$ нм) с одновременным выделением кислорода. Кинетика превращения Mn(VII) при этом экспоненциальная, причем наблюдаемая энергия активации равна 28 ± 2 ккал/моль. Предэкспоненциальный множитель в константе скорости мономолекулярного распада Mn(VII) равен $k = 5 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$, что характерно для нормальных реакций первого порядка. Согласно спектрофотометрическим, криоскопическим и кондуктометрическим исследованиям в концентрированной H_2SO_4 Mn(VII) существует в виде молекулы O_3MnOSO_3H [3, 10], которая при концентрациях ниже 0.01 моль/л по мнению авторов [11] может равновесно диссоциировать на ионы MnO_3^+ и HSO_4^- . Мы считаем, что соль O_3MnOSO_3H в сильно полярных сернокислых растворах полностью ионизована, а снижение числа образующихся на одну добавленную в раствор молекулу $KMnO_4$ ионов m с 6 до 4 [11] при увеличении $[KMnO_4]$ до 0.01 моль/л связано не с рекомбинацией ионов

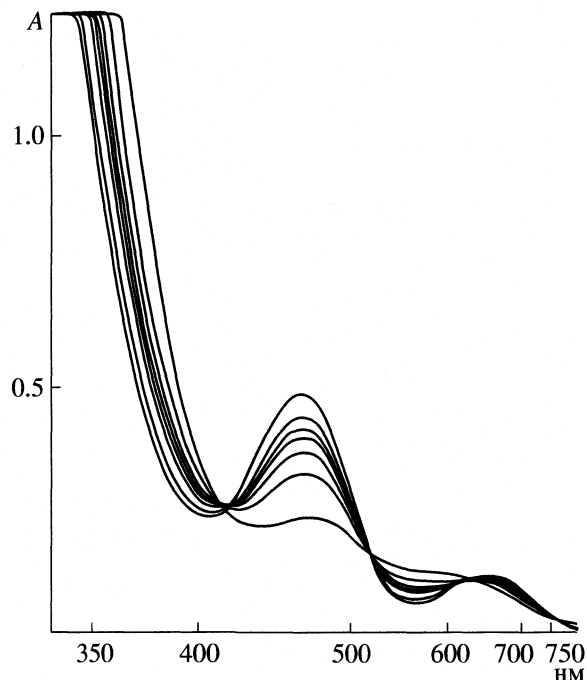


Рис. 1. Изменение оптических спектров при термическом распаде 0.01 молярного перманганата калия в концентрированной серной кислоте при 78°C.

MnO_3^+ и HSO_4^- , а с равновесной димеризацией части соединений Mn(VII):



По-видимому, с этим связано наблюдавшееся нами положительное отклонение от закона Бугера–Ламберта–Бера в изученных сернокислотных растворах $KMnO_4$. Интересно отметить, что образование димера $(MnO_3)_2SO_4$ в сернокислотном растворе $KMnO_4$ предполагалось еще в XIX веке [12].

Молекула O_3MnOSO_3H при нагреве раствора теряет молекулу кислорода и превращается в продукт, содержащий Mn(III) (рис. 1). При термостимулированном восстановлении Mn(VII) в концентрированной серной кислоте озон не образуется.

Четыре изосбестические точки при 24050, 19300, 16200 и 13250 cm^{-1} , которые наблюдаются при термическом разложении Mn(VII) (рис. 1) в 18 молярной H_2SO_4 , позволяют утверждать [13], что в системе кроме исходного комплекса O_3MnOSO_3H и образующегося из него соединения Mn(III) нет заметных концентраций других соединений марганца. Интересно отметить, что в концентрированной серной кислоте соединения Mn(IV) неустойчивы и очень быстро диспропорционируют на Mn(VII) и Mn(III), тогда как в менее кислых растворах H_2SO_4 неустойчивы, наоборот, соединения марганца(III), которые диспропорционируют на Mn(IV) и Mn(II) [5]. Таким образом, в концентрированной серной кислоте, при полном отсутствии свободной воды, при повышенных температурах

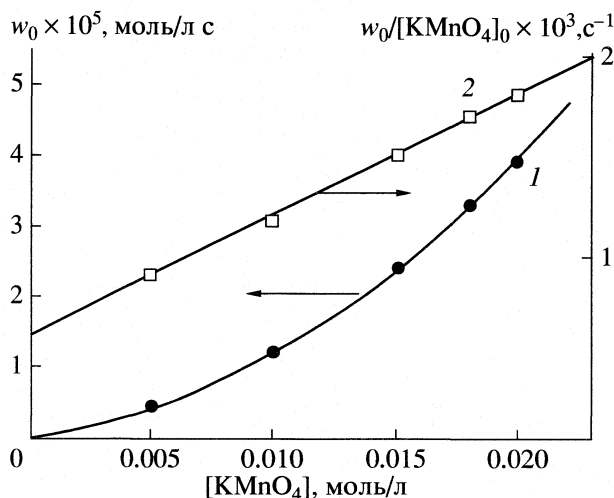
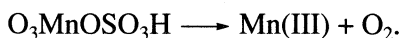


Рис. 2. Зависимости начальной скорости процесса от концентрации перманганата калия (1) и ее линейная анаморфоза (2). Условия опытов: 12 молярная серная кислота, 75°C.

образование кислорода возможно лишь по реакции мономолекулярного разложения комплексов Mn(VII):



При переходе от концентрированной кислоты к разбавленным серноокислым растворам механизм восстановления Mn(VII) изменяется; теперь в процессе активное участие принимают молекулы воды [3]. В зависимости от кислотности реакционной среды скорость восстановления перманганата меняется, достигая максимума при $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 12$ моль/л [14]. Последующее снижение скорости восстановления перманганата с ростом $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ объясняется тем, что активность воды в этих средах уменьшается [3].

Мы изучили кинетику реакции и продукты, которые образуются при восстановлении перманганата в этой среде. Оптический спектр поглощения KMnO_4 в 12 молярной серной кислоте похож на спектр, приведенный на рис. 1, только имеется небольшой (~5 нм) батохромный сдвиг. Цвет раствора, однако, из зеленого переходит в красно-бурый. Красную окраску раствору придают, очевидно, молекулы HMnO_4 , поскольку половина всего Mn(VII) в 12 молярной серной кислоте присутствует в этой форме [3, 6]. Кинетика восстановления перманганата в 12 молярной кислоте сильно отличается от экспоненциального распада, наблюдающегося в 18 молярной серной кислоте. При высоких температурах и низких концентрациях перманганата кинетика расходования окислителя экспоненциальная, как и термостимулированный распад KMnO_4 в концентрированной серной кислоте, тогда как при низких (ниже 50°C) температурах и относительно высоких $[\text{Mn(VII)}]$ (от 0.005 до 0.05 моль/л) процесс не подчиняется

кинетическому закону первого порядка. Наблюдаемая кинетика в этом случае хорошо описывается уравнением для многоэлектронного окисления воды в координационной сфере активного кластера, состоящего из двух кинетически независимых окислителей, т.е. из двух биядерных комплексов $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ [15].

При спектрофотометрическом изучении кинетики восстановления 0.05 молярных растворов KMnO_4 в 12 молярной серной кислоте была определена энергия активации процесса $E_a = 17 \pm 2$ ккал/моль при температурах процесса ниже 50°C. Однако при температурах выше 70°C в этих же растворах наблюдаемая энергия активации, определенная по константам скорости реакции первого порядка, значительно выше (27 ± 2 ккал/моль). Все это мы связываем с диссоциацией реакционноспособных кластеров марганца (тетрамеры), в координационной сфере которых, очевидно, и осуществляется многоэлектронное окисление воды, в их менее активные фрагменты $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ при повышении температуры. Для исключения небольшого индукционного периода, связанного с прогревом (в течение примерно 1 мин) раствора, в рабочей кювете смешивали необходимые количества кислоты и водного раствора перманганата. В зависимости от соотношения компонентов раствор в течение 1–2 с сам нагревался до определенной температуры, затем немедленно впрыскивался в термостатированную при этой же температуре кювету, которая расположена в спектрофотометре. В этих опытах индукционный период отсутствовал.

Начальная скорость восстановления перманганата возрастает нелинейно с ростом $[\text{KMnO}_4]_0$ (рис. 2), и при 75°C хорошо описывается уравнением $w_0 = 6.5 \times 10^{-4} [\text{KMnO}_4]_0 + 0.168 [\text{KMnO}_4]_0^2$ (кривая 1 на рис. 2). Линейная анаморфоза зависимости начальной скорости процесса от начальной концентрации окислителя в координатах $(w_0/[\text{KMnO}_4]_0, [\text{KMnO}_4]_0)$ представлена прямой 2 на рис. 2.

Детальный механизм формирования продуктов окисления воды может быть выявлен, если известна кинетика образования как Mn(IV), так и Mn(III) в реакции восстановления Mn(VII). Марганец в других степенях окисления, например Mn(II), в условиях наших опытов не образуется. Образование Mn(II) наблюдается лишь при температурах реакции выше 110°C.

Для определения в ходе процесса концентраций Mn(IV) и Mn(III) следили за кинетикой восстановления Mn(VII) и накопления продуктов при $\lambda = 517$ нм, где коэффициенты экстинкции Mn(IV) и Mn(III) равны друг другу ($\epsilon^{\text{IV}} = \epsilon^{\text{III}} = 175\text{--}195$ л/(моль см) в зависимости от температуры реакции). Таким образом, на этой длине волны были определены как $[\text{Mn(VII)}]$ с $\epsilon^{\text{VII}} = 540$ л/(моль см),

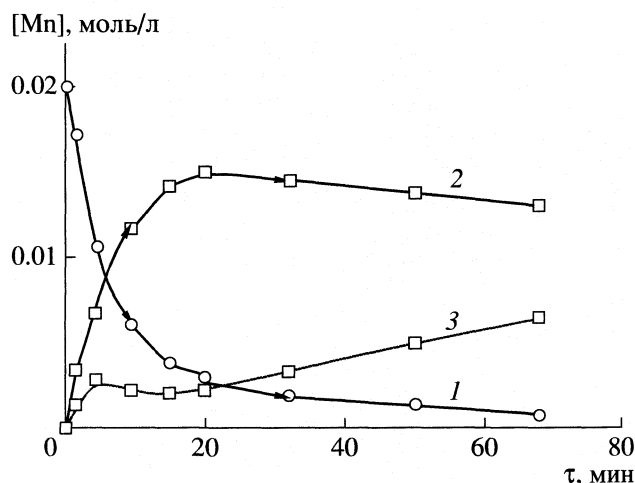


Рис. 3. Восстановление 0.02 молярного раствора перманганата калия в 12 молярной серной кислоте (1) и накопление соединений Mn(IV) (2) и Mn(III) (3) при 64°C.

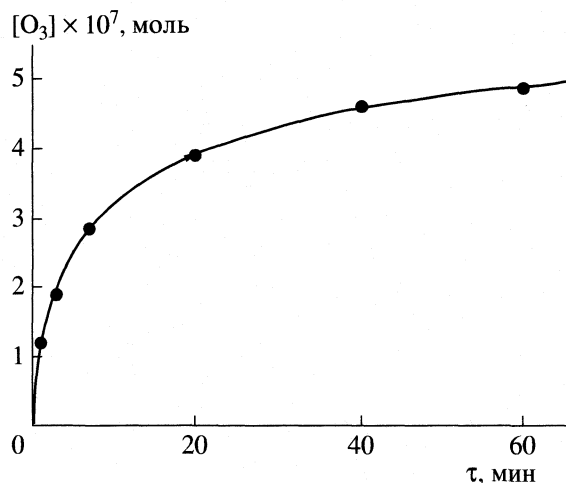


Рис. 4. Кинетика выделения озона из 0.05 молярного раствора перманганата калия в 12 молярной серной кислоте при 60°C.

так и суммарная концентрация Mn(IV) и Mn(III). Для отдельного определения концентраций Mn(IV) и Mn(III) анализировалась кинетика изменения оптической плотности D при $\lambda = 417$ нм. Так как сумма концентраций продуктов в разные моменты реакции уже известна из данных при $\lambda = 517$ нм, то легко было определить сами концентрации с учетом всех коэффициентов экстинкции при $\lambda = 417$ нм: $\epsilon^{\text{IV}} = 410$, $\epsilon^{\text{III}} = 820$ и $\epsilon^{\text{II}} = 124$ л/(моль см), которые были определены в независимых опытах.

Кинетические кривые расходования Mn(VII) и образования Mn(IV) и Mn(III) приведены на рис. 3. Видно, что при 75°C перманганат расходуется в основном за 10–15 мин, и далее образовавшийся Mn(IV) превращается в Mn(III) (в течение ~1 ч). При низких температурах (<50 °C) восстановление Mn(VII) идет только до Mn(IV). Следует отметить, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары Mn(VII)/MnO₂ (1.695 В) заметно больше, чем для редокс-пары Mn(VII)/Mn(III) (1.506 В) [1], т.е. процесс трехэлектронного восстановления перманганата Mn(VII) → Mn(IV) донором электронов (H₂O) термодинамически выгоднее четырехэлектронного восстановления. Параллельно с известным четырехэлектронным окислением воды до кислорода: Mn(VII) → Mn(III) + O₂ [3] в системе осуществляется также процесс шестиэлектронного окисления воды до озона: Mn(VII) → Mn(IV) + O₃. На образование озона при восстановлении перманганата в 12 молярной серной кислоте указывает запах выделяющегося газа. Кроме того, присутствие в газообразных продуктах реакции озона подтверждается полосой поглощения с максимумом при $\lambda = 254$ нм в электронном спектре (полоса Хартли, характерная для озона O₃). Вклад этого канала (т.е. трехэлектронного восстановления каждого из двух

Mn(VII) в димере Mn(VII)₂, соответствующего итоговому шестиэлектронному окислению воды, назовем его “озоновым” вкладом в суммарный процесс восстановления Mn(VII) возрастает при увеличении [KMnO₄]₀. Если при [Mn(VII)] = 0.002 моль/л этот вклад соответствует менее, чем 20%, то при [Mn(VII)] = 0.05 моль/л, наоборот, “озоновый” канал превышает 80%, хотя и “кислородный” канал (Mn(VII) → Mn(III) + O₂) при этом возрастает по абсолютной величине.

Непосредственно трехэлектронное окисление воды до HO₂ исключено, так как при восстановлении перманганата калия свободные радикалы не образуются [3]. Это было доказано осуществлением реакции в присутствии ловушек радикалов. Двухэлектронное окисление воды до пероксида водорода также не имеет места [3]. Следовательно, наблюдаемый процесс Mn(VII) → Mn(IV) можно связать только с шестиэлектронным окислением воды до озона в координационной сфере кластера Mn_{*n*}(VII) (“озоновый” маршрут окисления воды):

$3\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}_2(\text{IV})\text{SO}_4 + \text{O}_3$ в случае биядерного комплекса, либо $3\text{H}_2\text{O} \cdot [(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2 \rightarrow [(\text{MnO}_3)\text{Mn}(\text{IV})\text{SO}_4]_2 + \text{O}_3$ в случае тетраядерного кластера. На рис. 4 показана типичная кинетическая кривая накопления озона, определенного йодидным методом [1]. Однако полученное количество озона весьма незначительно и плохо воспроизводимо. В лучшем случае в результате восстановления 0.05 молярного KMnO₄ при 30°C было получено ~5.7% от ожидаемого по кинетическим данным. Связываем мы это с тем, что основная масса образовавшегося озона каталитически разлагается еще в растворе до кислорода в присутствии соединений марганца. Ведь хорошо известно, что наиболее активным

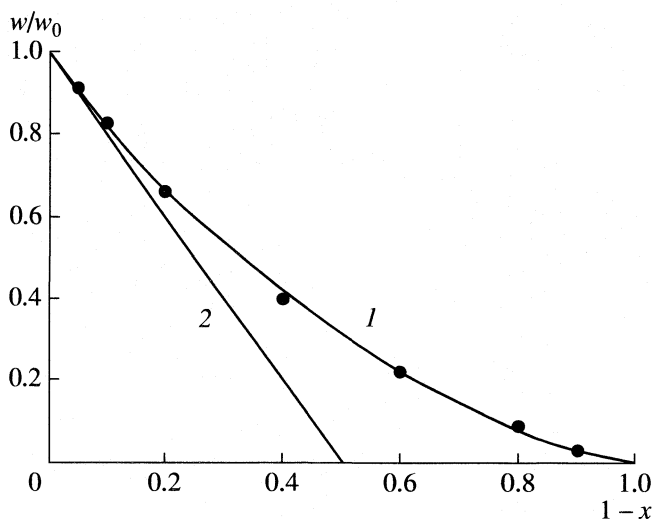
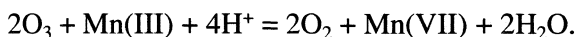


Рис. 5. Фазовая траектория процесса восстановления 0.05 молярного перманганата калия в 12 молярной серной кислоте при 48°C.

промышленным катализатором распада озона является гопкалит [16, 17], более чем на 50% состоящий из окислов марганца. Такие катализаторы образуются также в трубках, по которым озон поступает в сосуд с индикаторным раствором KI, при разложении на стенках HMnO_4 , выносимого из раствора потоком аргона. Кроме того, озон является сильнейшим окислителем ($E^\circ(\text{O}_3/\text{O}_2) = 2.07 \text{ В}$), уступающим только фтору, атомарному кислороду, гидроксильным радикалам и некоторым другим соединениям, и в кислой среде окисляет соединения марганца до иона перманганата [1]. “Провал”, наблюдаемый на кинетической кривой образования конечного продукта восстановления перманганата, т.е. Mn(III) в этих экспериментальных условиях, (кривая 3 на рис. 3) связан, очевидно, с окислением части образующегося Mn(III) озоном в исходный перманганат:



То, что в действительности образуется значительно больше озона, чем мы можем определить по количеству окисленного йодида, показывает следующее наблюдение. При очень осторожном нагревании над газовой горелкой пробирки с несколькими миллилитрами 0.1 молярного сернокислотного раствора перманганата над плоской поверхностью раствора можно наблюдать вспышки выделяющегося газа. Если учесть тот факт, что самовоспламенение озона в кислороде, азоте и аргоне возможно только при содержании озона 48 мас. % и выше [18], то наблюдаемые вспышки указывают на образование значительно больших количеств озона, чем приводимая выше цифра в 5.7%.

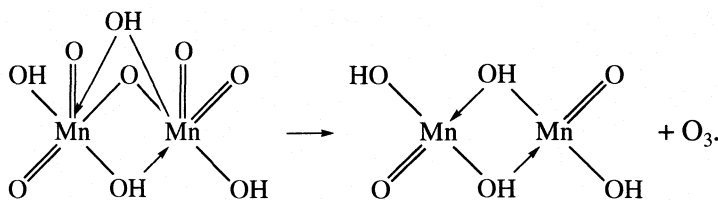
Биномиальная зависимость начальной скорости от концентрации перманганата (рис. 2) показывает, что реакционноспособные комплексы

марганца(VII) (вероятнее всего, $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$) с ростом концентрации перманганата димеризуются далее в тетраядерные комплексы $[(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2$, которые реагируют с водой еще энергичнее, чем $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$, расходующийся экспоненциально. В отличие от термического распада перманганата в концентрированной серной кислоте, при взаимодействии с водой кинетика расходования окислителя при повышенных концентрациях уже не подчиняется кинетическому закону реакции первого порядка. Кинетика расходования окислителя хорошо описывается уравнением, полученным для распада димера, составленного из двух кинетически независимых частиц [15, 19]. Такое кинетическое поведение согласуется с концертным многоэлектронным окислением воды в координационной сфере тетраядерного кластера, образованного из двух биядерных комплексов марганца $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ [15, 19].

Поскольку образование озона на моноядерном Mn(VII) термодинамически запрещено (ОВ потенциал пары $\text{Mn(VII)}/\text{Mn(I)}$ значительно ниже необходимых 1.51 В), шестиэлектронное окисление воды возможно только в координационной сфере би- или полиядерного кластера Mn(VII) , как обсуждалось выше. Мы определили число n кинетически независимых молекул окислителя в реакционноспособном кластере, окисляющем воду до озона при высокой концентрации перманганата (0.05 моль/л), когда вклад шести электронного окисления воды значительно выше кислородного канала восстановления Mn(VII) . Для этого из кинетической кривой, аналогичной кривой 1 на рис. 3, были определены скорости процесса и построена фазовая траектория [15] в безразмерных координатах $\{w/w_0, x = [\text{Mn(VII)}]/[\text{Mn(VII)}]_0\}$ (рис. 5). Первая производная безразмерной скорости по глубине превращения окислителя в начале процесса ($x = 1$) равна числу кинетически независимых окислителей, входящих в состав активного кластера [15, 19]. В нашем случае $n = 2$ (рис. 5), т.е. окисление воды осуществляется в координационной сфере кластера $[(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2$, состоящего из двух биядерных комплексов $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$, которые и представляют собой кинетически независимые окислители. Присутствующие в растворе моноядерные комплексы $\text{O}_3\text{MnOSO}_3\text{H}$ при образовании озона окислителями считаться не могут (см. выше). Они способны только к четырехэлектронному окислению воды до кислорода. Отметим, что кинетика выделения кислорода в газовую фазу при высокой $[\text{Mn(VII)}]$ описывается аналогичной фазовой траекторией. Это говорит о том, что при высоких концентрациях перманганата калия предшествующим в кислородной является озон, сформировавшийся в координационной сфере тетраядерного кластера. Фазовая траектория процесса восстановления Mn(VII) при $[\text{KMnO}_4] = 0.002$ моль/л показывает, что реакционноспо-

собный кластер в этом случае состоит всего из одного кинетически независимого окислителя, а именно, из $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$. В этом биядерном комплексе кроме четырехэлектронного окисления

воды до O_2 происходит также шестиэлектронное окисление воды до озона. Можно, например, предложить следующий механизм образования озона:



В “димере димеров”, образующемся из $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ при высоких концентрациях, каждый Mn^{VII} связан с дополнительным окислителем Mn^{VII} , “содействующим” ему [20], и, таким образом, увеличивающим окислительный потенциал редокс-пары $\text{Mn}^{\text{VII}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$. Естественно, образование озона при этом будет ускоряться. Количественным выражением такого “содействия” служит снижение наблюдаемой энергии активации процесса с 27 ккал/моль на димере $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ до 17 ккал/моль на тетрамере $[(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2$.

Можно думать, что в “кислородном” канале восстановления кластеров марганца при высоких концентрациях перманганата калия более эффективно восьмиэлектронное окисление воды до O_4 (димоль, димер кислорода, оксозон), чем четырехэлектронное образование O_2 . Здесь, кроме всего прочего, нет необходимости преодолевать спиновый запрет при образовании из двух молекул воды молекулы кислорода в основном триплетном состоянии $X^3\Sigma_g^-$ и получать молекулу кислорода в синглетном возбужденном состоянии $a^1\Delta_g$, что примерно на 1 эВ менее выгодно. Для доказательства такого механизма (O_4) окисления воды необходимы дополнительные экспериментальные данные. Пока же мы будем говорить о четырехэлектронном и шестиэлектронном каналах окисления воды, подразумевая получающиеся молекулярные продукты кислород и озон (в случае восьмиэлектронного окисления воды до O_4 “оксозон” сразу же после образования превратится в молекулярный кислород в течение 10^{-12} с [21]).

Таким образом, в растворах серной кислоты перманганат калия окисляет воду по двум многоэлектронным маршрутам: а) четырехэлектронное окисление воды до кислорода, б) шестиэлектронное окисление воды до озона. Эти концертные процессы [22] протекают в координационных сферах двуядерных и четырехъядерных кластеров $\text{Mn}(\text{VII})$, предположительно, $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ и $[(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петерс Д., Хейес Дж., Хифтве Г. Химическое разделение и измерение. М.: Химия, 1978. 816 с.
2. Shilov A.E. Metal Complexes in Biomimetic Chemical Reactions. N.Y.: Boca Raton, CRC Press, 1997. 300 p.
3. Шафирович В.Я., Шилов А.Е. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 4. С. 877.
4. Шафирович В.Я., Ханнанов Н.К., Шилов А.Е. // Там же. 1978. Т. 19. № 6. С. 1498.
5. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. System – Number 56. Mangan. Teil C 2. Berlin, Heidelberg, N.Y.: Springer – Verlag, 1975.
6. Скотников А.С., Тетерин Э.Г., Розен А.М. // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. № 8. С. 2007.
7. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1685.
8. Джабиев Т.С., Денисов Н.Н., Моисеев Д.Н., Шилов А.Е. // Докл. РАН. 2004. Т. 396. № 2. С. 263.
9. Algranati I.D. // Biochim. Biophys. Acta. 1963. V. 73. P. 152.
10. Mishra H.C., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. 1962. P. 4411.
11. Royer D.J. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1961. V. 17. № 1–2. P. 159.
12. Franke B. // J. Prakt. Chem. (2). 1887. V. 36. S. 31.
13. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1975. 232 с.
14. Эник П.А., Орочко А.И. // Журн. неорганической химии. 1958. Т. 3. № 7. С. 1855.
15. Джабиев Т.С. // Известия РАН. Серия химическая. 2001. № 10. С. 1750.
16. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 176 с.
17. Ткаченко С.Н., Голосман Е.З., Лунин В.В. // Катализ в промышленности. 2001. № 2. С. 52.
18. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
19. Джабиев Т.С., Миронова С.А., Шилов А.Е. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 6. С. 844.
20. Шилов А.Е. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 6. С. 849.
21. Липихин Н.П. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 8. С. 1366.
22. Семенов Н.Н., Шилов А.Е., Лихтенштейн Г.И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 6. С. 1374.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.22:66.094.17

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 2-ПРОПАНОЛА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРОАНИЛИНА

© 2005 г. К. Г. Ажигалиев, О. В. Лефедова, М. В. Улитин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: physchem@isuct.ru

Поступила в редакцию 23.11.2004 г.

Из результатов кинетического исследования определены параметры реакции гидрогенизации 4-нитроанилина на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола. Показано, что при 298 К реакция протекает при незначительном вкладе диффузионного торможения по водороду в общую скорость процесса. Изменение концентрации 2-пропанола в растворе оказывает влияние на константы скорости гидрогенизации, степень использования поверхности катализатора, величины адсорбции 4-нитроанилина, в то время как энергии активации реакции изменяются незначительно. Установлена количественная взаимосвязь параметров сольватационных взаимодействий в растворе со скоростью гидрогенизации 4-нитроанилина на поверхности катализатора.

Известно [1–3], что природа и состав растворителя оказывает существенное влияние на кинетические закономерности, скорость и селективность реакций жидкофазной гидрогенизации. Растворитель способен принимать участие в образовании переходного состояния в ходе каталитических реакций, изменять адсорбционную и реакционную способность водорода и гидрируемых соединений, скорости диффузионных стадий и растворимость реагирующих веществ [2–5]. Целенаправленное регулирование скорости и селективности реакций гидрогенизации действием растворителя обуславливает возможность создания методов научно-обоснованного подбора оптимальных каталитических систем для жидкофазных процессов [5, 6]. Экспериментальной основой разработки подобных методов оптимизации являются результаты систематических исследований природы и состава растворителя на кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений различного строения.

Цель работы – исследование основных причин влияния состава бинарных растворителей 2-пропанол-вода на кинетические закономерности реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на скелетном никелевом катализаторе.

Основой для решения поставленной задачи служили результаты комплексного исследования закономерностей гидрогенизации 4-нитроанилина в водных растворах 2-пропанола и сольватации гидрируемого соединения в растворах. Такая постановка эксперимента позволяла найти энергии активации и константы скоростей гидрогенизации на поверхности катализатора с учетом вклада внутридиффузионного торможения [7], а также

обсуждать взаимосвязь параметров сольватационных взаимодействий со скоростью каталитической реакции. Выбор скелетного никеля в качестве катализатора, 4-нитроанилина – в качестве гидрируемого соединения и бинарного растворителя 2-пропанол-вода в качестве реакционной среды связан с проблемой разработки метода каталитического синтеза 1.4-фенилендиамина – практически важного продукта тонкого органического синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ¹

Скелетный никелевый катализатор готовили обработкой диспергированных никель-алюминиевых сплавов различной степени дисперсности водным раствором гидроксида натрия. Удельная поверхность и пористость катализатора (90 ± 5 м²/г Ni и 0.45 ± 0.5 [8] соответственно), определенные из изотерм низкотемпературной адсорбции аргона практически не зависели от дисперсности.

Исследования кинетических закономерностей реакции гидрогенизации 4-нитроанилина на скелетном никеле проводили статическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода по известным методикам [8]. Условия эксперимента позволяли исключить влияние внешнего массопереноса на скорость реакции. Гидрогенизацию 4-нитроанилина проводили в водных растворах 2-пропанола с концентрацией органического компонента x_2 от 0 до 0.88. В ходе опыта во-

¹ В выполнении экспериментальной части работы принимала участие студентка Н.И. Волкова.

люмометрическим методом измеряли объемы поглощенного водорода во времени, а также контролировали полноту превращения гидрируемого соединения анализом проб реакционной среды методом тонкослойной хроматографии. Из экспериментальных данных с использованием процедуры численного дифференцирования сплайн-интерполированных зависимостей количеств поглощенного водорода от времени с учетом коридора погрешности измерений рассчитывали наблюдаемые скорости реакции (r_{H_2}). Опыты проводили при температуре от 298 до 343 К.

Характеристики сольватационных взаимодействий 4-нитроанилина в растворах определяли спектральным методом. Известно [4, 9], что сольватация растворенных веществ вызывает бато- и гипсохромные сдвиги полос поглощения в электронных спектрах. Для водно-спиртовых растворов замещенных нитробензолов характерны батохромные сдвиги K -полос поглощения [9]. УФ-спектры растворов 4-нитроанилина получали стандартным методом на спектрофотометре СФ-46 при 298 К и толщине поглощающего слоя 1 см. Величины батохромных сдвигов K -полосы поглощения находили из смещений длин волн максимума поглощения по отношению к воде. Точные значения длин волн максимумов рассчитывали обработкой экспериментальных данных с помощью Гауссовых кривых.

Для моделирования закономерностей адсорбции гидрируемого соединения в условиях реакции гидрогенизации были получены изотермы адсорбции 4-нитроанилина на графите с удельной поверхностью $100 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$. Известно [8, 10], что графит, так же как и скелетный никель, относится к пористым адсорбентам с разветвленной структурой микропор, и может моделировать адсорбционные свойства реального катализатора. Величины избыточной адсорбции измеряли объемным методом [10], а значения полной адсорбции рассчитывали с учетом объема пор адсорбента. Равновесные концентрации 4-нитроанилина определяли спектрофотометрическим методом. Данные спектрофотометрии использовали также при измерении растворимости 4-нитроанилина в водных растворах 2-пропанола.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительные опыты показали, что во всех растворителях на кинетических кривых реакции гидрогенизации 4-нитроанилина реализовывались области постоянных скоростей поглощения водорода, которые в конце реакции переходили в области первого порядка по гидрируемому соединению. Вид кинетических кривых отвечал кинетическим кривым реакций, протекающих по гидрогенизационному направлению [11]. Поэтому в

Таблица 1. Кинетические параметры реакции гидрогенизации 4-нитроанилина на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола при 298 К

x_2	$r_{\text{H}_2}^0 \times 10^2$, моль/(с кг)	k_{H}^0 , с ⁻¹	k_s^0 , с ⁻¹
0.00	7.0	390	440
0.03	6.0	355	410
0.07	5.5	300	340
0.19	5.0	195	210
0.31	4.5	122	125
0.55	4.0	83	85
0.88	1.0	10	11

Примечание. Условия опыта: $p_{\text{H}_2} = 0.1 \text{ МПа}$, $g_{\text{кат}} = 0.25 \text{ г}$, $r_{\text{к}} = 3.2 \text{ мкм}$, $V_{\text{ж.ф.}} = 80 \text{ см}^3$; $c_{\text{НА}} = 3 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$.

качестве основной кинетической характеристики реакционной способности 4-нитроанилина были выбраны наблюдаемая скорость ($r_{\text{H}_2}^0$) и константы скорости (k_{H}^0) реакции в области нулевого порядка по гидрируемому соединению. Расчеты величины k_{H}^0 проводили с учетом растворимости водорода и давления насыщенных паров растворителя по известной методике [8, 12].

Из значений наблюдаемых констант для образцов скелетного никеля с разными размерами частиц рассчитывали степени использования поверхности катализатора f и константы скорости реакции на равнодоступной поверхности k_s^0 . Методики расчета k_s^0 и исходные данные для его проведения представлены в работах [3, 4, 7, 12]. Проведенный статистический анализ результатов показал, что погрешности в определении величин $r_{\text{H}_2}^0$ и k_s^0 составляли 3–5% и 8–15% соответственно.

Из результатов эксперимента следует, что в водных растворах 2-пропанола гидрогенизация 4-нитроанилина протекала без накопления в реакционной среде промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы. Наблюдаемая скорость реакции в области нулевого порядка по гидрируемому соединению возрастала пропорционально давлению водорода вплоть до значений, равных 0.4 МПа. Кинетический порядок реакции по водороду изменялся с первого на нулевой лишь при общем давлении водорода выше 0.7 МПа. Заметной дезактивации скелетного никеля в ходе реакции гидрогенизации 4-нитроанилина не наблюдалось.

Таблица 2. Значения энергий активации реакции гидрогенизации 4-нитроанилина на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола

x_2	E_n , кДж/моль	E_s , кДж/моль
0.00	42 ± 3	52 ± 5
0.03	41 ± 3	50 ± 5
0.07	41 ± 2	52 ± 4
0.19	40 ± 3	47 ± 5
0.31	36 ± 2	40 ± 4
0.55	37 ± 2	40 ± 4
0.88	36 ± 2	41 ± 4

Примечание. Условия опыта: $p_{H_2} = 0.1$ МПа, $g_{кат} = 0.25$ г, $r_k = 3.2$ мкм, $V_{ж.ф.} = 80$ см²; $c_{HA} = 2 \times 10^{-2}$ моль/л.

В табл. 1 приведены значения наблюдаемых скоростей $r_{H_2}^0$ и констант скоростей $k_{H_2}^0$ гидрогенизации 4-нитроанилина на скелетном никеле, а также констант скоростей реакции на равнодоступной поверхности k_s^0 в водных растворах 2-пропанола различных составов.

Результаты кинетического эксперимента, часть из которых приведена в табл. 1, свидетельствуют о том, что наблюдаемые скорости и константы скорости гидрогенизации 4-нитроанилина монотонно падают с ростом концентрации 2-пропанола в растворе. Степени использования поверхности катализатора возрастают при увеличении концентрации 2-пропанола. Однако, вклад внутреннего массопереноса в общую скорость реакции остается незначительным. Данный вывод подтверждают численные значения степени исполь-

зования поверхности, равные 0.87–0.98 во всех растворителях и при различных температурах.

Из температурных зависимостей $k_{H_2}^0$ и k_s^0 были рассчитаны наблюдаемые энергии активации (E_n) и энергии активации на поверхности катализатора (E_s), значения которых приведены в табл. 2.

Согласно данным табл. 2, наблюдаемые энергии активации гидрогенизации 4-нитроанилина в водных растворах 2-пропанола изменяются в пределах от 36 до 42 кДж/моль, что сопоставимо с погрешностью измерений. В то же время энергии активации реакции на поверхности катализатора E_s монотонно возрастают с уменьшением концентрации 2-пропанола в растворе с 40 до 50 кДж/моль, а в воде повышаются до 52 кДж/моль.

На рис. 1 приведены зависимости констант скорости реакции на поверхности катализатора, растворимости 4-нитроанилина [13] и водорода [12] от мольной доли 2-пропанола в растворе. Определенные экспериментально значения растворимости 4-нитроанилина в растворах с $x_2 > 0.25$ превышают 0.025 моль/л и на рис. 1 не представлены.

Из данных рис. 1 следует, что зависимости растворимости 4-нитроанилина и k_s^0 от состава бинарного растворителя имеют антибатный характер. Рост концентрации 2-пропанола в растворе при x_2 выше 0.07 вызывает рост растворимости и монотонное снижение значений k_s^0 . В водных растворах с x_2 ниже 0.069 константы скорости реакции на поверхности катализатора имеют максимальные значения. Согласно [2–4, 7, 9], такой характер зависимостей кинетических параметров от состава среды обусловлен структурой и сольватационными свойствами растворителя.

Известно [14], что при низких концентрациях в водных растворах алифатических спиртов сохраняется структура воды, содержащая элементы структуры спирта. В области x_2 от 0.07 до 0.1 в растворах образуются максимально упорядоченные структуры, а при более высоких концентрациях – формируются смешанные водно-спиртовые структуры. Сопоставление данных [4, 9] с результатами кинетического эксперимента позволяет утверждать, что в растворах, в которых существуют смешанные структуры, константы скорости реакции на равнодоступной поверхности возрастают, а растворимости – падают с уменьшением концентрации 2-пропанола. Максимальные значения k_s^0 и минимальные значения растворимости наблюдаются в максимально структурированном растворе. В целом, характер изменения кинетических параметров гидрогенизации 4-нитроанилина в водных растворах 2-пропанола согласуется с ре-

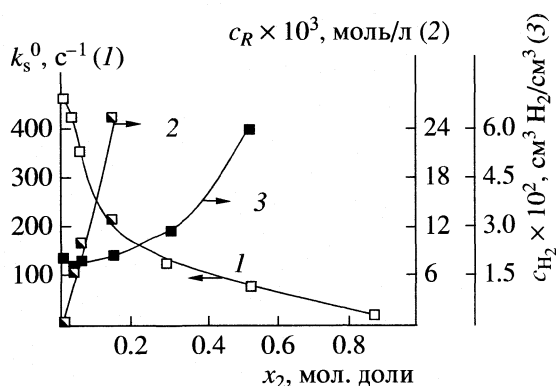


Рис. 1. Зависимости констант скоростей реакции гидрогенизации 4-нитроанилина на поверхности катализатора k_s^0 (1), растворимости 4-нитроанилина c_{RNO_2} (2) и водорода c_{H_2} (3) от мольной доли спирта (x_2) в водных растворах 2-пропанола.

зультатами исследований кинетики реакций гидрогенизации, проведенных авторами [2–4, 7, 9, 12].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что влияние состава бинарного растворителя 2-пропанол-вода на кинетические закономерности реакции гидрогенизации 4-нитроанилина главным образом связано с особенностями сольватационных взаимодействий гидрируемого соединения в объеме раствора.

Сольватация ароматических нитросоединений в водно-спиртовых растворах сопровождается возникновением батохромных сдвигов полос поглощения в электронных спектрах растворенных веществ [4, 9]. Экспериментальные значения длин волн максимумов поглощения, коэффициенты светопогашения и батохромные сдвиги К-полос поглощения растворов 4-нитроанилина в водных растворах 2-пропанола приведены в табл. 3.

Прямое экспериментальное определение величин адсорбции органических соединений на катализаторах в ходе реакций гидрогенизации весьма сложно [3, 4, 9]. Поэтому для моделирования влияния состава растворителя на закономерности адсорбции гидрируемого соединения были проведены исследования процесса адсорбции 4-нитроанилина из водных растворов 2-пропанола на графите, характеристики пористой структуры которого подобны структурным параметрам скелетного никеля [8, 10]. Изотермы адсорбции 4-нитроанилина на графите соответствовали изотермам типа L2 по Гильсу. Предельные адсорбции адсорбата находили обработкой экспериментальных изотерм в линейных координатах уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции Арановича. Расчеты показали, что монослойное заполнение поверхности достигалось при концентрациях адсорбата более $(1.5-1.8) \times 10^{-2}$ моль/л, что отвечало концентрациям 4-нитроанилина в области нулевого порядка по гидрируемому соединению. Полученные значения емкости монослоя a_{RNO_2} в водных растворах 2-пропанола приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что повышение концентрации 2-пропанола в растворе вызывает увеличение растворимости 4-нитроанилина и рост интенсивности сольватационных взаимодействий. Данный вывод подтверждает характер изменения батохромных сдвигов К-полос в спектрах поглощения. Результаты адсорбционных исследований показали, что величины адсорбции 4-нитроанилина на графите при переходе от воды к спирту уменьшаются. Так, значения a_{RNO_2} с ростом мольной доли 2-пропанола с 0.03 до 0.55 снижаются почти в 3 раза, что хорошо коррелирует с изменением растворимости 4-нитроанилина. Очевидно, именно рост растворимости приводит к снижению величин адсорбции 4-нитроанилина как на поверхности графита, так и скелетного никеля в условиях

Таблица 3. Батохромные сдвиги полос поглощения $\Delta\lambda$ и величины адсорбции 4-нитроанилина (a_{RNO_2}) на графите в водных растворах 2-пропанола при 298 К

x_2	λ_{max} , нм	ϵ	$\Delta\lambda$, нм	a_{RNO_2} , моль/кг
0.00	380	4340	0	0.15
0.03	—	—	—	0.13
0.07	387	11450	7	0.10
0.19	386	13420	6	0.08
0.31	385	14600	5	—
0.55	382	15000	2	0.05

реакции гидрогенизации. В свою очередь, такое изменение величин адсорбции гидрируемого соединения в ходе реакции будет сопровождаться снижением скоростей реакции с ростом мольной доли 2-пропанола в растворе.

На рис. 2 приведены зависимости, иллюстрирующие корреляционную взаимосвязь величин адсорбции 4-нитроанилина на графите, констант скорости реакции на поверхности скелетного никеля и батохромного сдвига К-полосы поглощения в спектрах растворов гидрируемого соединения.

Из данных рис. 2 следует, что значения k_s^0 и предельные адсорбции 4-нитроанилина в области смешанных водно-спиртовых структур линейно связаны с величинами $\Delta\lambda$ с коэффициентами кор-

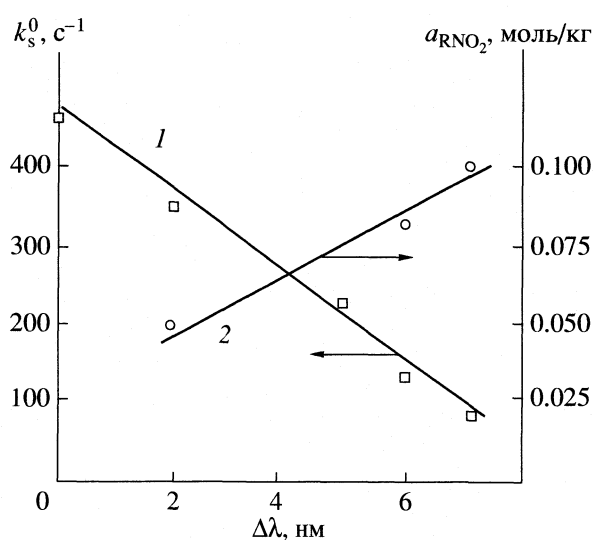


Рис. 2. Корреляционная взаимосвязь констант скорости реакции гидрогенизации на поверхности катализатора k_s^0 (1) и величин адсорбции гидрируемого соединения на графите a_{RNO_2} (2) с величиной сдвига максимума поглощения ($\Delta\lambda$) К-полосы в УФ-спектрах растворов 4-нитроанилина.

реляции не хуже 0.98, что подтверждает вывод об определяющем влиянии сольватационных взаимодействий в растворе на скорость реакции гидrogenизации. Однако, при переходе от бинарного раствора к воде и 2-пропанолу корреляционная взаимосвязь нарушалась, что, вероятно, вызвано изменением состояния индивидуальных форм водорода, связанных поверхностью катализатора [15].

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что основной причиной, обуславливающей влияние состава бинарного растворителя 2-пропанол-вода на кинетические закономерности реакции гидrogenизации 4-нитроанилина, является изменение величин адсорбции гидрируемого соединения, обусловленное особенностями сольватационных взаимодействий в объеме раствора. Постоянство значений энергии активации в широких интервалах концентраций 2-пропанола может быть связано с близким характером функций распределения водорода, адсорбированного на поверхности скелетного никеля, по теплотам адсорбции в водных растворах алифатических спиртов [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1573.
2. Комаров С.А., Орехова Т.И. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново: 1978. С. 87.
3. Нищенкова Л.Г., Филиппенко Л.К., Волкова Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 9. С. 51.
4. Комаров С.А., Гостикин В.П., Белоногов К.Н. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 8. С. 1937.
5. Лефедова О.В., Муравьева О.Ю., Носков К.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 829.
6. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В. // Журн. прикл. химии. 1993. Вып. 3. № 66. С. 556.
7. Нищенкова Л.Г., Гостикин В.П., Белоногов К.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 9. С. 1310.
8. Улитин М.В., Барбов А.В., Гостикин В.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.
9. Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С. Кинетика и динамика при физической адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 26.
10. Шмолкина В.П. // Тр. ИОКЭ АН КазССР. Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука. 1971. Т. 1. С. 38.
11. Комаров С.А., Лефедова О.В., Гостикин В.П. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново: 1980. С. 71.
12. Нищенкова Л.Г., Улитин М.В., Горелов В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 11. С. 22.
13. Serra V.J., Tixido M.E. // J. Chem. Soc. Far. Trans. 1972. V. I. № 2. p. 290.
14. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. 180 с.
15. Улитин М.В., Гостикин В.П., Гуськов И.П. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2700.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОПЕНТАНА И ИЗООКТАНА
В ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЕ

© 2005 г. А. Е. Гехман*, Е. Д. Смурный**, Ю. А. Устынюк**

*Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

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

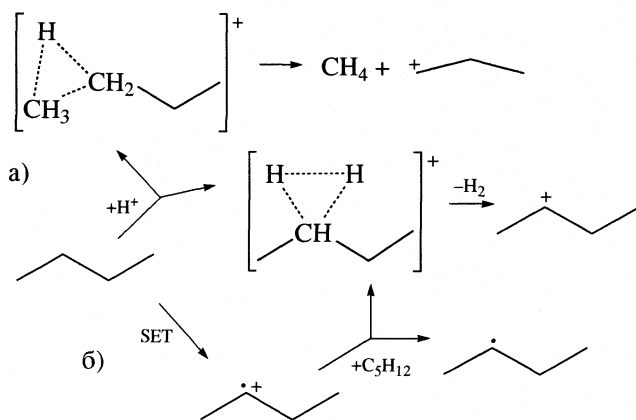
E-mail: smurniy@org.chem.msu.ru.

Поступила в редакцию 09.12.2004 г.

Изучены процессы активации изооктана и изопентана трифторметансульфоновой кислотой ($H_0 = -14$). Обнаружена высокая реакционная способность изооктана. На основании данных методов хроматомасс-спектрометрии, ядерного магнитного резонанса, и неэмпирических квантовомеханических расчетов сравниваются различные механизмы; сделан вывод о ключевой роли прямой электрофильной атаки C2–C3-связи изооктана в рассматриваемом процессе.

Превращения алканов в жидких суперкислотах ($H_0 < -16$) детально изучены [1]. Получены надежные свидетельства того, что они могут протекать по двум основным каналам с образованием в качестве ключевых интермедиатов на первых стадиях алкониевых и карбениевых ионов (путь а, схема) или катион-радикалов (путь б, схема) с последующей фрагментацией, сопровождающейся алкилированием и другими процессами [2]. Вклад второго канала (путь б) существенно возрастает при взаимодействии алканов с твердыми суперкислотами – цеолитами при высоких температурах [3]

Схема



Превращения алканов в средах с меньшей кислотностью ($H_0 \sim -12-14$) существенно менее изучены. В [4, 5] исследовано поведение C4–C6 алканов в трифторметансульфоновой кислоте в гетерогенных условиях. Показано, что 3-метилпентан в этих условиях медленно изомеризуется в 2-метилпентан по реакции псевдопервого порядка с константой скорости $k = 2.70 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ при 24°C . В тех же условиях при постоянной периодической

гомогенизации реакционной смеси путем встряхивания *n*-гексан преимущественно медленно изомеризуется в 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,3-диметилбутан и 2,2-диметилбутан. В отсутствие гомогенизации в качестве основных продуктов образуются продукты крекинга и диспропорционирования – пропан, бутаны, *n*-пентан, изопентан, различные C7 углеводороды. Суммарная конверсия составляет ~2% исходного вещества после 200 мин проведения реакции.

Авторы предполагают, что эти реакции протекают через образование на первой стадии катион-радикалов. *n*-Бутан под действием CF_3SO_3D претерпевает дейтерообмен и изомеризацию [6]. Оба процесса в этих условиях протекают медленно, по мнению авторов [6], через промежуточное образование изобутена. В целом же нет полной ясности относительно механизма реакций, в которые вступают алканы в трифторметансульфоновой кислоте. В литературе нет также сведений о поведении в этих условиях более тяжелых углеводородов. Нет и надежных данных, свидетельствующих о сопряженном с активацией алкана восстановлении кислорода воздуха или молекулы кислоты.

В настоящей работе мы изучили процессы, протекающие в изооктане и изопентане под действием CF_3SO_3H и CF_3SO_3D .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трифторметансульфоновая кислота CF_3SO_3H 99% чистоты (Aldrich) использована без дальнейшей очистки; CF_3SO_3D получена реакцией D_2O (99% изотопная чистота; 0.426 г, 21.3 ммоль) с $(CF_3SO_2)_2O$ (Aldrich; 6.61 г, 23.43 ммоль) при нагревании в течение 6 ч при 80°C . После перегонки

Таблица 1. Содержание основных продуктов реакции в углеводородной фазе (мол. %, точность $\pm 5\%$)

Соединение	2 ч	2 сут	5 сут	7 сут
Изобутан	2.7	2.7	2.5	3.6
Изопентан	4.2	3.9	5.2	13.1
2-Метилпентан и 3-Метилпентан	1.9	10.1	10.3	9.3
2,4-Диметилпентан	3.9	4.1	3.6	3.9
Изооктан	45.1	0.8	0.7	0.8
2-Метилгептан	3.7	4.0	3.2	4.7
2,3,3-Триметилгексан	11.3	8.0	6.2	4.0
C8–C12*	19.7	40.1	49.7	54.2

* Кроме изооктана.

Таблица 2. Содержание монодейтерированных изотопов основных продуктов реакции (мол. %, точность $\pm 5\%$) через различные промежутки времени проведения реакции

Соединение	2 ч	2 сут	5 сут	7 сут
Изобутан	13.1	14.5	12.1	15.7
Изопентан	11.2	11.8	10.5	15.4
2,4-Диметилпентан	14.8	15.9	15.0	16.5

под вакуумом (15 мм рт. ст., $T_{\text{кип}} = 85^\circ\text{C}$) собрано 5.61 г (37.06 ммоль) продукта (выход 87%).

Углеводород (1.00 мл) и 0.10 мл $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H(D)}$ смешивали и запаивали в пирексовых ампулах ($d = 5.0$ мм). При смешении алкана и трифторметансульфоновой кислоты образуется гетерогенная система, слой трифторметансульфоновой кислоты приобретает желтую окраску. Гомогенизации смеси в процессе реакции не происходит. Специальными экспериментами показано, что состав и соотношение продуктов реакций не изменяется при их проведении в атмосфере кислорода или аргона.

Анализ продуктов реакции проводили с помощью ГЖХ-МС и ЯМР. При анализе жидкой углеводородной фракции для освобождения от следов кислоты ее один раз промывали 2 мл 0.1 М водного раствора NaHCO_3 . Спектры ГЖХ-МС получены на хроматомасс-спектрометре Automass 150 (производства Delsi-Nermag) с колонкой CPSill-5 (диаметр 0.15 мм, длина 25 м). Ионизация проводилась методом электронного удара, с энергией ионизации 70 эВ, ток ионизации – 0.4 мА. Содержание алканов в углеводородном слое оценивалось отношением площади соответствующего пика к площади всех пиков хроматограммы.

Анализ состава продуктов в газовой фазе выполнен на масс-спектрометре OmniStar QMS200 (производства Balzers Instruments). Спектры ЯМР $^2\text{H}-\{^1\text{H}\}$ записаны на спектрометре Bruker DPX 300 MHz, спектры ЯМР $-^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ – на спектрометре Bruker Avance 600 MHz. Расчеты методом функционала плотности проводились при помощи программы “Priroda, v. 2.02” Д.Н. Лайкова [7], с функционалом PBE [8] в TZ2p-базисе.

Для оценки содержания дейтериевой изотопной метки в продуктах реакций с $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}$ из масс-спектра дейтерозамещенного продукта вычитался масс-спектр легкого изотопомера. Отношение остаточной интенсивности пика $M + 1$ к начальной интенсивности пика молекулярного иона дает оценку мольной доли (χ , %) тяжелого изотопомера. Все масс-спектры нормировались по полному ионному току по соотношению

$$\chi = \frac{IC_D(M+1)/TIC_D - IC_H(M+1)/TIC_H}{IC_H(M)/TIC_H} 100\%.$$

Здесь $IC(M)$ – величина ионного тока, соответствующая массе M , TIC – полный ионный ток масс-спектра. Индексы H и D относятся к данным для продуктов, полученных в реакциях с $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}$ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В табл. 1 представлен состав образующихся продуктов, находящихся в жидкой углеводородной фракции, через различные промежутки времени. Реакция протекает в гетерогенных условиях только на границе раздела фаз, однако изооктан уже через 2 ч примерно на 50% претерпевает крекинг и алкилирование. В углеводородном слое не было обнаружено кислородсодержащих и непредельных соединений.

При реакции с $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}$ наблюдается вхождение дейтериевой метки в продукты крекинга изооктана. Содержание изотопной метки в основных продуктах крекинга не меняется существенно со временем. Эти данные указывают на сопряженность процессов введения изотопной метки и крекинга исходного углеводорода. Таким образом, изотопный обмен происходит на стадии расщепления изооктана. При этом в масс-спектрах не содержится пиков $M + 2$ со сколько-нибудь значительной интенсивностью. Это указывает на отсутствие заметных количеств ди- и полидейтерированных изотопов, которые могли бы образоваться в ходе последующих трансформаций первичных продуктов крекинга (табл. 2).

Нами также был проведен анализ состава продуктов, переходящих в газовую фазу в реакции изооктана с $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}$. Измерения проводились после 1 дня и 1 месяца проведения реакции. В обо-

их случаях были обнаружены молекулярный водород (пики $m/z = 1$ (H^+), 2 (H_2^+)), метан (пики $m/z = 15$ (CH_3^+), 16 (CH_4^+)), этан (пик $m/z = 29$ ($C_2H_5^+$)) и пропан (пики $m/z = 41$ ($C_3H_5^+$), 43 ($C_3H_7^+$)). К сожалению, присутствие интенсивных пиков, относящихся к компонентам воздуха и влаге ($m/z = 16$ (O^+), 17 (OH^+), 18 (H_2O^+), и др.) затрудняет количественный анализ состава газовой фазы.

В спектрах отсутствовали пики с $m/z = 3, 4$ (т.е. HD^+ , D_2^+), что ясно указывает на отсутствие тяжелого молекулярного водорода в реакционной смеси. Также отсутствовал пик с $m/z = 64$, что указывает на отсутствие в продуктах реакции SO_2 . Вместе с тем присутствие пика $m/z = 16$ может указывать на образование значительных количеств CH_3D . Состав газовой фазы с течением времени меняется незначительно – относительное содержание H_2 увеличивается за месяц на 8%.

В спектре ЯМР 2H - $\{^1H\}$ реакционной смеси через 2 ч после смешивания реагентов наблюдается интенсивный узкий синглет при $\delta = 0.97$ м.д. ($-CH_2D$, интегральная интенсивность – 86.6%), и неразрешенные сигналы при $\delta = 1.21; 1.77$ м.д. ($-CHD-$, $-CD=$). При проведении реакции в течение 1 недели общий вид спектра сохраняется, однако изменяются интенсивности пиков – интенсивность сигналов $-CH_2D$ составляет 68.2% от общей интенсивности.

Спектр ЯМР- ^{13}C - $\{^1H\}$ углеводородной смеси, полученной в реакции с CF_3SO_3D , содержит большую серию интенсивных пиков, соответствующих CH_3 -группам, которые сопровождаются триплетами (1 : 1 : 1, $J \sim 19$ Гц), смещенными на ~ 0.3 м.д. в область более сильного поля с интенсивностями около 8–9% по отношению к основным сигналам. Их присутствие отчетливо указывает на присутствие групп CH_2D в продуктах крекинга. Таким образом, данные спектроскопии ЯМР подтверждают сделанные на основании масс-спектрометрических данных выводы о присутствии в продуктах крекинга около 10% монодейтерированных изотопмеров, содержащих дейтерий в основном в метильных группах.

Взаимодействие изопентана и трифторметансульфоновой кислотой протекает медленно. Степень превращения после двух недель не превышает 3%. В углеводородном слое при ГЖХ-анализе

были обнаружены изобутан (0.14%), который является единственным продуктом крекинга, а также продукты алкилирования – 2-метилпентан (0.21%), 3-метилпентан (0.19%), 2-метилгексан (0.36%), 2,3-диметилгексан (0.15%). В жидкой фазе не было обнаружено олефинов.

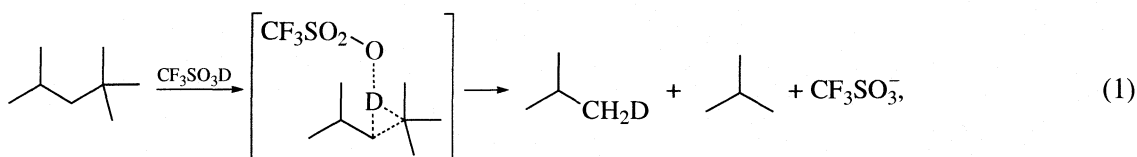
В реакции с изопентаном наблюдается постепенное введение изотопной метки в изопентан: после 1 ч содержание метки составляет 1.8%, после 1 недели – 13.2%, после двух недель – 16.7%. В то же время содержание изотопной метки в образующемся изобутане не превышает 1%.

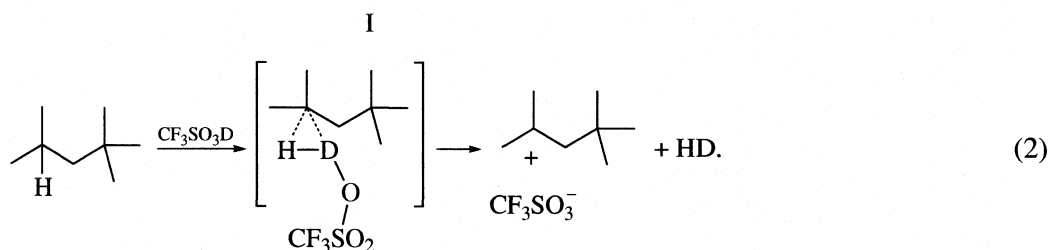
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами данные показывают, что при взаимодействии изооктана с трифторметансульфоновой кислотой не происходит образования алкониевых ионов, что типично для суперкислых сред ($H_0 = -16 \dots -21$) [1], поскольку мы не наблюдаем в реакции с CF_3SO_3D образования полидейтерированных продуктов и появления в газовой фазе тяжелого водорода (HD и/или D_2), что типично для такого механизма. Мы не наблюдали в газовой фазе или углеводородном слое продуктов восстановления CF_3SO_3H (SO_2 , CF_3H , CF_3OH). Поэтому нам кажется также маловероятным протекание реакций через образование на первой стадии катион-радикала изооктана за счет его окисления CF_3SO_3H , хотя полагают, что крекинг углеводородов на цеолитах с близкой функцией кислотности протекает через катион-радикалы [3]. Мы не обнаружили различий в составе продуктов реакций, проводившихся в атмосфере Ar и в атмосфере O_2 . Не были также обнаружены симметричные продукты рекомбинации двух алкильных радикалов, что типично для радикальных реакций.

Отличительная особенность трансформаций изооктана под действием CF_3SO_3H – их исключительно высокая скорость в сравнении с процессами, протекающими для других не столь сильно разветвленных углеводородов в аналогичных условиях.

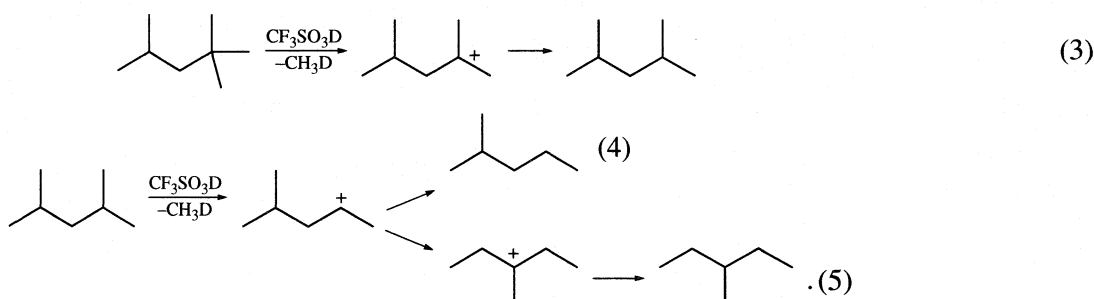
Мы полагаем, что первой стадией реакции является электрофильная атака CF_3SO_3H по C_2 - C_3 связи (реакция (1)). В результате образуются два относительно термодинамически стабильных продукта – изобутан и *трет*-бутильный катион.





По данным расчета методом функционала плотности (градиент-корректированный неэмпирически построенный функционал PBE, TZ2p-базис) ΔE этой реакции составляет только 0.7 ккал/моль даже без учета сольватации.

Кислотность среды недостаточна для атаки по С–Н-связи (2), и среди продуктов реакции отсутствуют HD и/или D₂. Эта реакция запрещена термодинамически. По данным теоретического расчета ее ΔE составляет 21.9 ккал/моль. Однако, по всей видимости, могут протекать реакции расщепления с отщеплением метана



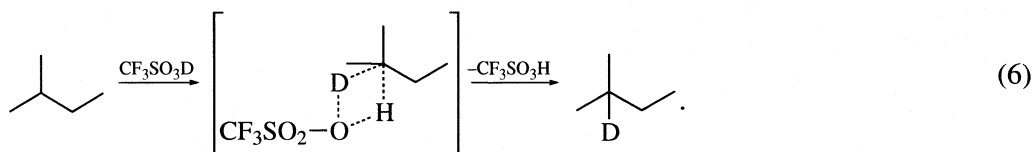
которые и объясняют возникновение основных первичных продуктов крекинга.

Образующиеся в реакциях (1), (3)–(5) карбениевые ионы далее вступают в обычные вторичные реакции с образованием продуктов алкилирования, крекинга, изомеризации.

По данным масс- и ЯМР-спектроскопии примерно 10% молекул содержат изотопную метку. Учитывая, что в реакции типа (1) изотопная метка вводится в ~50% молекул продукта, можно ут-

верждать, что на каждую первичную реакцию типа (1) приходится около пяти вторичных реакций.

Медленная реакция дейтерообмена в изопентане, в свете полученных данных, протекает, по всей видимости, по одностадийному механизму (3). Нами теоретически рассчитаны энергии соответствующих переходных состояний для образования всех четырех возможных монодейтерированных изопентанов. Энергия активации составляет 29.0–31.3 ккал/моль – в зависимости от изотопомера. Высокая величина E_a согласуется с реально наблюдаемой низкой скоростью реакции.



Таким образом нами установлено, что изооктан, в отличие от алканов C5–C6, в мягких условиях очень быстро претерпевает крекинг под действием трифторметансульфоновой кислоты. Реакции в дейтерированной кислоте сопровождаются входжением изотопной метки в метильные группы первичных продуктов. Не наблюдается продуктов полидейтерирования и сдвигания радикалов.

Совокупность спектральных данных и результатов теоретических расчетов высокого уровня дает основания полагать, что ключевой стадией всего процесса является электрофильная атака C2–C3 связи изооктана кислотой. Нами не найдено свидетельств образования катион-радикала изооктана или алкильных радикалов в ходе исследованных превращений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33153), Программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-1764.2003.3), а также Программы № 1 ОХ НМ РАН “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Olah G.A.* // *Acc. Chem. Res.* 1976. V. 9. P. 41.
2. *Fabre P.L., Devynck J., Tremillon B.* // *Chem. Rev.* 1982. V. 82. P. 591.
3. *Вишнецкая М.В., Романовский Б.В.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1996. Т. 37. С. 122.
4. *Farcasiu D., Lukinskas P.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1999. P. 1609.
5. *Farcasiu D., Lukinskas P.* // *Ibid.* 2000. P. 2295.
6. *Goeppert A., Louis B., Sommer J.* // *Catal. Lett.* 1998. V. 56. P. 43.
7. *Лайков Д.Н.* Развитие экономного подхода к расчетам молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2000.
8. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerkof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 547.979.733:541.183

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ
ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2005 г. С. Н. Ткаченко*, С. Г. Киреев**, И. С. Ткаченко*, А. Н. Харланов*, В. В. Лунии*

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

**ФГУП ЭНПО “Неорганика”, Московская область, Электросталь

E-mail: tcorporation@newmail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2005 г.

Исследована равновесная адсорбция паров бензола на оксидных цементсодержащих катализаторах. Показано, что адсорбция паров бензола на катализаторах разложения озона типа ГТТ может сопровождаться специфическим взаимодействием адсорбат–адсорбент, обуславливающим различную ориентацию молекул адсорбата относительно поверхности адсорбента. Установлено различие величин адсорбционной площадки молекулы бензола на поверхности катализаторов типа ГТТ при плоской и вертикальной ориентациях.

При исследовании физико-химических свойств гетерогенных катализаторов широкое применение получили адсорбционные методы, которые позволяют определить такие важные характеристики контактов как удельную поверхность и распределение пор по размерам [1]. Так, например, изучение равновесной адсорбции паров воды на гошкालите позволило рассчитать величину ее молекулярной площадки [2, 3] и установить взаимосвязь между физико-химическими свойствами катализатора, изменения которых обусловлены температурой термообработки [4]. Кроме того, на основании результатов адсорбционных измерений были сделаны выводы о состоянии активных центров металлокомплексных катализаторов, а также о характере влияния носителя на активные центры закрепленных на SiO_2 комплексов [5–7]. Настоящая работа посвящена исследованию равновесной адсорбции паров бензола на оксидных цементсодержащих катализаторах, используемых в качестве реакции разложения озона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований использовали цементсодержащие катализаторы разложения озона типа ГТТ [8] следующего состава (мас.%): NiO – 40, MnO_2 – 13.3, CuO – 6.7, талюм – 40. Методика получения образцов подробно описана в работе [9]. Один из образцов (ГТТ-п) готовили с использованием порообразователя, в качестве которого использовали бикарбонат аммония в количестве 5 мас.%. Изотермы адсорбции паров бензола получали на вакуумной адсорбционной установке весовым методом с помощью пружинных весов Мак–Бена–Бакра [10] при 298 К. Перед

адсорбционными измерениями катализаторы подвергали термовакуумной обработке при 473 К в течение 4 ч. Удельную поверхность образцов определяли методом тепловой десорбции азота, измерения проводили на приборе ГХ-1 сравнительным методом [11]. ИК-спектры диффузного отражения измеряли на спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker). Образцы предварительно прокаливали при 500°C на воздухе в течение 2 ч и в вакууме при 10^{-4} Торр в течение 2 ч. Газообразный оксид углерода подвергали очистке перепусканием через ловушку с жидким азотом и длительным выдерживанием над прокаленным цеолитом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции паров бензола на образцах ГТТ и ГТТ-п приведены на рис. 1. Согласно классической классификации Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга и Теллера [12], указанные изотермы занимают промежуточное положение между типом II, характеризующим адсорбцию на непористых твердых телах, и типом IV, относящимся к адсорбции на мезопористых адсорбентах, для которых имеет место явление капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Как следует из данных рис. 1, исследованные нами образцы не столь существенно отличаются друг от друга по адсорбционной способности, однако, различия между ними проявляются именно в характере протекания самого процесса, как адсорбционного, так и десорбционного. Исходя из полученных результатов можно заключить, что присутствие порообразователя в составе каталитической композиции заметно влияет на адсорбционные свойства катализатора по отношению к

бензолу. Так, например, изотерма для образца ГТТ имеет волнообразный характер в области относительных давлений $p/p_0 = 0.4-0.5$, причем такое явление наблюдается как для адсорбционной, так и для десорбционной ветвей. Это может быть обусловлено сложным характером пористой структуры образца. Однако указанный эффект отсутствует после введения в катализатор порообразователя, что свидетельствует о значительном влиянии последнего на адсорбционные свойства и соответственно на пористую структуру.

Десорбционная ветвь изотермы для образца ГТТ в интервале $p/p_0 = 0.9-1.0$ практически совпадает с адсорбционной и вогнута относительно оси абсцисс. С другой стороны, для образца ГТТ-п наблюдается противоположная картина – в указанном интервале относительных давлений десорбционная ветвь выпукла относительно оси абсцисс. Если для исходного образца ГТТ гистерезис отмечается при снижении давления до $p/p_0 \approx 0.85$, то для катализатора, модифицированного $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, гистерезис наблюдается при давлении, близком к давлению насыщенного пара адсорбата. Изменение характера петли гистерезиса в области высоких относительных давлений можно объяснить с точки зрения общепринятых представлений тем, что в образце ГТТ преобладают щелевидные поры, а в образце ГТТ-п – цилиндрические [13]. Такое изменение вида пор могло произойти именно в результате взаимодействия порообразователя с компонентами катализатора.

Кроме того, в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0-0.2$ десорбционная ветвь для образца ГТТ практически совпадает с адсорбционной, величина остаточной адсорбции весьма незначительна, тогда как в случае ГТТ-п величина остаточной адсорбции выше практически на порядок. Такой значительный рост величины остаточной адсорбции в образце ГТТ-п обусловлен, вероятно, возможностью необратимого внедрения молекул бензола в поры субмолекулярных размеров, образовавшиеся при получении контакта в результате введения порообразователя в состав катализатора. Указанные выше факты свидетельствуют о заметном влиянии порообразователя на адсорбционные свойства катализаторов.

Следует отметить, что десорбционные ветви изотерм обоих образцов не имеют достаточно выраженного горизонтального участка. Это не позволяет четко зафиксировать момент полного заполнения пор. Кроме того, зависимости кумулятивного объема пор от их радиуса не имеют явно выраженного S-образного характера, и, таким образом, получить дифференциальную кривую распределения размеров пор с четко проявляющимися максимумами не представляется возможным.

Объекты исследования обладают достаточно развитой пористой структурой, удельная поверх-

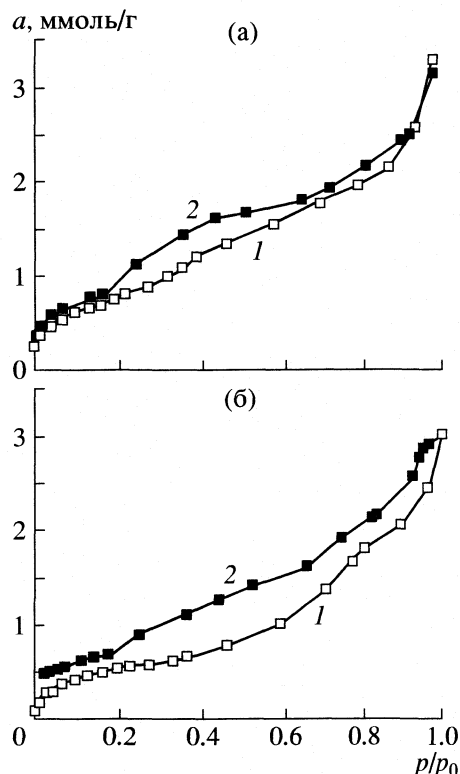


Рис. 1. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) паров бензола на ГТТ (а) и ГТТ-п (б) при 293 К.

ность ГТТ составляет $105 \text{ м}^2/\text{г}$. Введение порообразователя приводит к увеличению $s_{\text{уд}}$ у ГТТ-п до $112 \text{ м}^2/\text{г}$. Экспериментальные изотермы линеаризуются в координатах уравнения БЭТ, при этом интервал линейности графика БЭТ составляет $p/p_0 = 0.05-0.3$.

С использованием расчетного аппарата БЭТ были определены значения константы C и емкости монослоя n_m . Кроме того, емкость монослоя была оценена также по так называемой точке B , соответствующей началу прямолинейного участка изотермы и иногда используемой для оценки n_m . Поскольку независимым методом была определена удельная поверхность образцов, то также была рассчитана величина средней площади, занимаемой молекулой бензола в заполненном мо-

Адсорбция бензола на исходном и модифицированном ЦСК

Образец	C	n_m , ммоль/г		$s_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	a_m , нм^2
		По уравнению БЭТ	По точке B		
ГТТ	48	0.645	0.65	105	0.27 ± 0.04
ГТТ-п	32	0.446	0.45	112	0.42 ± 0.04

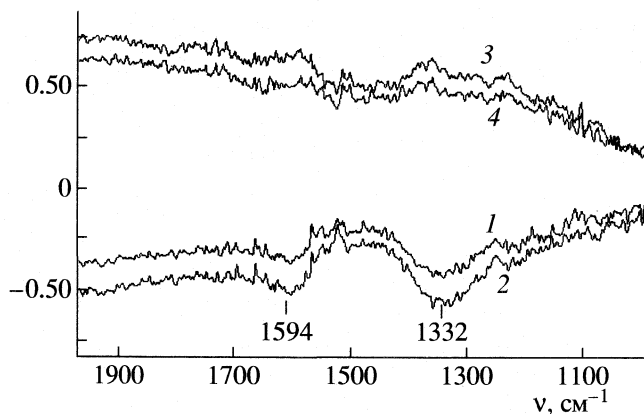


Рис. 2. ИК-спектры ГТТ (1, 2) и ГТТ-п (3, 4) в области поглощения карбонатов; давление CO : 1, 3 – 5; 2, 4 – 130 Торр.

носное a_m . Результаты расчетов приведены в таблице.

Как следует из полученных результатов, введение в состав ГТТ порообразователя приводит к заметному изменению его адсорбционных свойств. Так, константа C , характеризующая энергетику адсорбции, уменьшается от 48 до 32. Емкость монослоя, вычисленная по уравнению БЭТ, практически совпадает с полученной при оценке по точке V , что может служить свидетельством корректности используемой модели при описании адсорбционных взаимодействий в исследуемых системах. При этом введение порообразователя приводит к значительному уменьшению емкости монослоя. Поскольку имеет место некоторое увеличение удельной поверхности модифицированного образца, то такой факт можно было бы объяснить уменьшением количества адсорбционных центров на поверхности ГТТ-п.

Особое внимание обращает на себя тот факт, что величина молекулярной площадки бензола в монослое, рассчитанная из экспериментальных данных, заметно различается для исходного и модифицированного образцов. Однако здесь следует учесть наличие в молекуле бензола π -электронов, которые могут придавать его адсорбции специфический характер, если адсорбент, например, имеет полярную природу [13]. В соответствии с представлениями, развитыми А.В. Киселевым с сотр. [14, 15], система адсорбат–адсорбент может проявлять специфичность в адсорбционных процессах в том случае, если адсорбат представляет собой ароматический углеводород с развитой системой π -связей, а адсорбент может иметь на поверхности сосредоточенные заряды, например, в виде функциональных групп на поверхности гидроксидированных оксидов.

В нашем случае адсорбат вполне удовлетворяет указанному выше условию. Что касается ад-

сорбента, то, как показывают результаты ИК-спектроскопии (рис. 2), взаимодействие оксида углерода с поверхностью ГТТ приводит к появлению полос в области поглощения карбонатов при 1594 и 1332 cm^{-1} . Это можно объяснить образованием некоторого количества карбонатоподобных структур [16]. И поскольку в спектрах ГТТ-п указанные полосы отсутствуют, то можно предположить, что для данного образца характерно подавление окислительных свойств поверхности, обусловленных наличием поверхностных кислотных центров.

Таким образом, система ГТТ – бензол удовлетворяет обоим условиям, которые определяют возможность специфических взаимодействий в адсорбционной системе. Поэтому можно предположить также, что именно наличие кислотных центров на поверхности и является причиной более высоких значений константы C и емкости монослоя n_m у образца ГТТ по сравнению с ГТТ-п. Введение порообразователя, имеющего основной характер, в состав каталитической композиции, вероятно, приводит к тому, что на стадии гидротермальной обработки и последующей прокалики происходит частичная нейтрализация кислотных центров, в результате чего адсорбционные взаимодействия в системе ГТТ-п – бензол уже не носят столь явно выраженного специфического характера.

В работе [17] показано, что площадь, занимаемая молекулой бензола на поверхности твердого тела, зависит от ее ориентации: для молекулы, ориентированной параллельно поверхности, $a_m = 0.40 \text{ nm}^2$, а для вертикально ориентированной молекулы $a_m = 0.25 \text{ nm}^2$. Полученные нами результаты находятся в хорошем соответствии с этими данными. Это дает основание предположить, что на образце ГТТ имеет место именно сильное специфическое адсорбционное взаимодействие, результатом которого является вертикальная ориентация молекул адсорбата. При переходе к образцу ГТТ-п происходит заметное ослабление специфического взаимодействия, и ориентация молекул адсорбата относительно поверхности становится плоской.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иннес В. // Экспериментальные методы исследования катализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 480 с.
2. Киреев С.Г., Мухин В.М., Чебыкин В.В. // Матер. IX Междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии. М., 2001, 24–26 апреля. М.: ИФХ РАН, 2001. С. 225–228.
3. Киреев С.Г., Завадский А.В., Мухин В.М. и др. // Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ / Матер. VII Всерос. симп. 22–26 апреля 2002 г. Москва-Клязьма. М.: ИФХ РАН, 2002. С. 71.

4. *Киреев С.Г., Завадский А.В., Клушин В.Н. и др.* // Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции / Матер. Всерос. семинара 25–29 июня 2001 г., Ивановский химико-технологический университет, г. Плёс. Иваново, 2001. С. 9–11.
5. *Киреев С.Г., Романовский Б.В., Борисова Т.Г.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. № 1. С. 29.
6. *Киреев С.Г., Романовский Б.В., Мухин В.М., Чебыкин В.В.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 62. № . С. 1133.
7. *Романовский Б.В., Киреев С.Г.* // Там же. 1987. Т. 61. № 1. С. 218.
8. *Махов Е.А., Ткаченко С.Н., Егорова Г.Н. и др.* // Хим. пром-сть сегодня. 2003. № 7. С. 11.
9. *Мартынов И.В., Ткаченко С.Н., Демидюк В.И. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 355.
10. *Брукхофф Й.К.П., Линсен Б.Г.* // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 23–87.
11. Экспериментальные методы в адсорбции и газовой хроматографии / Под ред. А.В. Киселева и В.П. Дервинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 214–230.
12. Структура и пористость адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1988. 288 с.
13. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
14. *Kiselev A.V., Kovaleva N.V., Nikitin Yu.S.* // J. Chromatogr. 1971. V. 58. № 1. P. 19.
15. *Curthoys G., Davydov V. Ya., Kiselev A.V. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 48. № 1. P. 58.
16. *Лумтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 513 с.
17. *Isirikyan A.A., Kiselev A.V.* // J. Phys Chem. 1961. V. 65. P. 601.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 539.143.43+547.292

ХАРАКТЕРИСТИКИ СПИН-СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ВОДА

© 2005 г. В. Ю. Бузько, И. В. Сухно, И. А. Ковалева, В. Т. Панюшкин, В. В. Коншин

Кубанский государственный университет, Краснодар

E-mail: Sukhno@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 15.01.2004 г.

Методом протонной магнитной спин-спиновой релаксации изучена бинарная система уксусная кислота – вода при 291 и 298 К. Выявлен немонотонный характер концентрационной зависимости скорости протонной спин-спиновой релаксации. Установлено, что во всей области концентраций уксусной кислоты происходит упрочнение структуры бинарной смеси вследствие образования гетеросольватов и одновременного проявления гидрофобных и гидрофильных эффектов. Методом моделирования ассоциативных равновесий определены составы образующихся гетеросольватов, рассчитаны константы устойчивости в мольно-долевой шкале и коэффициенты релаксационной эффективности гетеросольватов и ассоциатов.

Система уксусная кислота – вода неоднократно изучалась различными методами. Однако данные о структуре растворов и ассоциации в системе вода – уксусная кислота противоречивы. На основании значительного числа данных, полученных методами рентгеновской дифракции [1, 2], КР- [3–7], ИК- [7, 8], ЯМР (^1H) – спектроскопии [9], диэлькометрии [10–12] и ультразвуковой спектроскопии [13, 14], можно утверждать, что для жидкой уксусной кислоты характерно равновесие между различными типами ассоциатов: циклическими и разомкнутыми димерами, цепочечными и островными ассоциатами с незначительной долей мономеров. Эти выводы подтверждаются результатами *ab initio* расчетов [15], согласно которым, кооперативные вклады водородных связей заметно стабилизируют олигомерные и цепные структуры уксусной кислоты по сравнению с мономерами и димерами.

Бинарная система уксусная кислота – вода изучалась рентгенодифракционными методами [1, 2, 16], методом акустической спектроскопии [17, 18], методами электропроводности [19–22] и диэлькометрии [19, 23], ИК- и КР-спектроскопии [4–7, 24, 25], методами ЯМР (^1H)- [26, 27] и ЯМР (^{13}C)-спектроскопии [28], методом протонной спин-решеточной релаксации [29], методом УФ-спектроскопии [30], вискозиметрии [30, 31], калориметрии [32, 33] и тензиметрии [34].

Согласно данным [4, 7, 24], при смешении жидкой уксусной кислоты с водой полимеры и циклические димеры разрушаются, превращаясь в разомкнутые димеры, мономеры и их гидратированные формы, причем доля последних значительно увеличивается с разбавлением. Преобладающими формами являются дигидратированные мономер

и димер, хотя циклические димеры и моногидраты разомкнутого димера также присутствуют в средней области составов [4, 7].

На основании рентгенодифракционных данных авторы работ [1, 2, 16] пришли к выводу, что в системе вода – уксусная кислота в области высоких концентраций кислоты структура преимущественно определяется кольцевыми димерами, гидратами димеров, в которых две молекулы кислоты связаны с одной молекулой воды, и гидратами мономеров, где одна молекула кислоты связана с одной или двумя молекулами воды. Результаты ультразвуковых исследований позволили авторам [17, 18] предположить наличие простейших форм гетероассоциатов, преобладающих в различных областях составов, – моногидрат разомкнутого димера, дигидрат разомкнутого димера, моногидрат мономера, бигидрат мономера.

На основании анализа физических свойств и концентрационной зависимости химических сдвигов ЯМР (^1H) авторами работы [27] было установлено наличие дигидратированной мономерной структуры в области 0–5 моль/л в системе вода – уксусная кислота. В [20, 31, 34] на основании обширного анализа физико-химических свойств системы уксусная кислота–вода был сделан вывод о наличии структурных единиц молекулярного состава 1 : 1 и 1 : 2, что соответствует моно- и дигидратам мономера или ди- и тетрагидратам димера уксусной кислоты.

Калориметрические исследования свидетельствуют, что при смешении уксусной кислоты с водой структуроразрушающие процессы преобладают над процессами образования гидратированных форм с помощью межмолекулярных водородных связей при разбавлении ниже 15 моль/л [32, 33].

Необходимость учета гидрофобной гидратации метильной группы кислоты в области разбавленных растворов привела к выводу [33], что построение диаграммы равновесного состава системы вода – уксусная кислота сопровождается значительными трудностями.

Авторы работы [7], изучив сольватное состояние дейтерийзомеров уксусной кислоты CH_3COOD и CD_3COOD в тяжеловодных растворах, установили, что при увеличении концентрации кислоты происходит переход от гидратированных мономеров и открытых и циклических димеров к незначительным количествам полимерных форм кислоты. В [5, 6, 24, 25] предположено, что структура уксусной кислоты в водных растворах определяется комбинацией различных ассоциативных форм: гидратированными мономерами, центросимметричными циклическими димерами, линейными димерами, открытыми гидратированными димерами, линейными моногидратами и линейными дигидратами и олигомерами уксусной кислоты, например, тетрамерами.

Таким образом, имеющиеся сведения о структурном состоянии системы уксусная кислота – вода противоречат друг другу, так как различные физико-химические методы по-разному отражают межмолекулярные взаимодействия между компонентами бинарных систем.

Ранее методом протонной спин-спиновой релаксации нами были изучены системы муравьиная кислота – вода [35], формамид – вода [36, 37]. Анализ релаксационных изотерм и применение метода математического моделирования ассоциативных равновесий позволил детализировать характер межчастичных взаимодействий в изученных системах, обобщив результаты предыдущих исследований этих систем различными физико-химическими методами.

В данной работе представлены результаты исследования системы уксусная кислота – вода методом ЯМР(^1H) спин-спиновой релаксации при 291 и 298 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали уксусную кислоту квалификации “х.ч.”, очищенную от парамагнитных примесей двукратной вакуумной перегонкой с промежуточной осушкой над свежепрокаленным Na_2SO_4 . Содержание воды в реактиве, определенное методами потенциометрического титрования и рефрактометрически, составляло <0.05 мас. %. Использовали деионизованную воду ($\Omega \approx 8$ МОм). Растворы, приготовленные объемным способом с точностью не менее 0.2 об. %, подвергали двукратному циклу нагревания до 90°C с последующим охлаждением в вакуумируемом боксе для удаления растворенного парамагнитного кислорода.

Измерение времен спин-спиновой релаксации протонов проводили на импульсном релаксметре на частоте 5.00 МГц (НПК “Приборы”, Краснодар) по методу Карра – Парселла – Мейбума – Гилла. Точность определения времени спин-спиновой релаксации T_2 составила не менее 1% в трех повторных сериях из 25 накоплений. Точность установления и стабилизации температуры ~ 0.2 К. Растворы перед съемкой термостатировали в течение 3–4 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрационные зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ приведены на рис. 1. Концентрационная зависимость скорости протонной спин-спиновой релаксации имеет экстремальные точки в отличие от концентрационной зависимости скорости протонной спин-решеточной релаксации [29]. Наличие этих экстремальных точек, на наш взгляд, характеризует области максимального накопления тех или иных сольватных форм, причем при 291 К наблюдается большая амплитуда изменения скорости протонной спин-спиновой релаксации в экстремальных точках. Подобная немонотонность релаксационных изотерм наблюдалась нами для систем муравьиная кислота – вода [35] и формамид – вода [36, 37]. Характер концентрационной зависимости скорости протонной спин-спиновой релаксации свидетельствует о наличии гидрофобных взаимодействий и образовании гетеросольватов состава $(\text{CH}_3\text{COOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ во всей области составов.

Для характеристики специфических взаимодействий в изучаемой системе уксусная кислота – вода использован параметр избыточной релаксационной эффективности Δ – разность между экспериментальной и рассчитанной скоростью спин-спиновой релаксации протонов:

$$\Delta = \frac{1}{T_2^s} - \frac{1}{T_2^p} = \frac{1}{T_2^s} - \left(\frac{\chi}{T_{2\text{CH}_3\text{COOH}}^0} + \frac{1-\chi}{T_{2\text{H}_2\text{O}}^0} \right), \quad (1)$$

где χ – мольная доля уксусной кислоты, $1/T_2^0$ – скорость спин-спиновой релаксации протонов компонента.

Зависимость параметра избыточной релаксационной эффективности (1) от числа молекул воды, приходящихся на молекулу уксусной кислоты, приведена на рис. 2. Характер зависимости подтверждает наше предположение о наличии гидрофобных взаимодействий и упрочнении структуры бинарной смеси вследствие образования гетеросольватов $(\text{CH}_3\text{COOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ во всей области составов, причем при более низкой температуре это упрочнение значительнее. Сделанные выводы согласуются с данными работы [38], в которой были

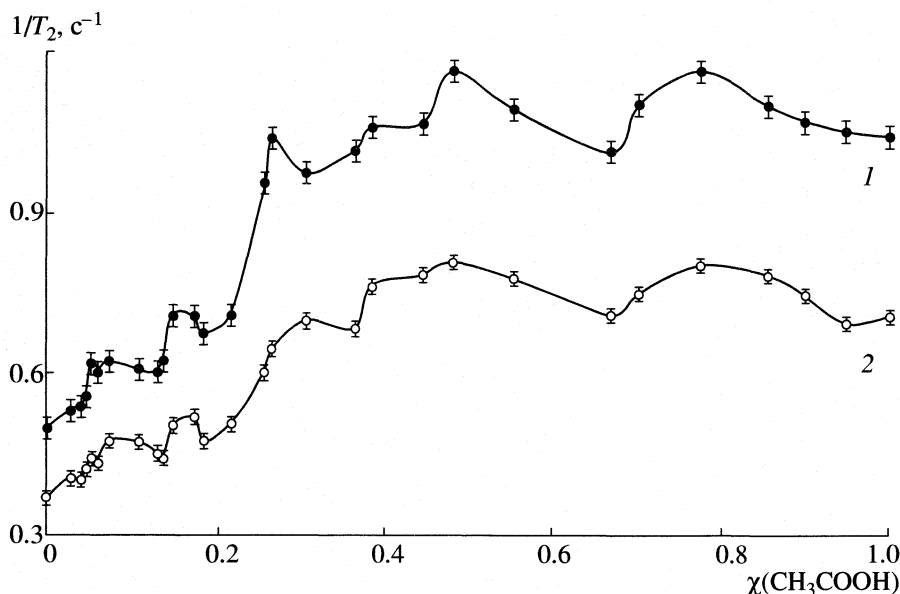


Рис. 1. Зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ от мольной доли уксусной кислоты при 291 (1) и 298 К (2).

рассчитаны величины предпочтительных сольватационных параметров, свидетельствующие о значимом вкладе гидрофобных взаимодействий вследствие образования гетероассоциатов в системе уксусная кислота – вода. Точки максимумов на зависимости параметра избыточной релаксационной эффективности Δ от гидратного числа соответствуют целым числам в пределах ошибки эксперимента. Это может служить свидетельством того, что в изучаемой системе не реализуются гетеросольваты цепочечной или сетчатой структуры. Подобные выводы согласуются с выводами большинства работ [1, 2, 4–7, 17–27, 29–31].

Составы сольватов, определенные в экстремальных точках: $(\text{CH}_3\text{COOH})_{3x}(\text{H}_2\text{O})_x$

$(\text{CH}_3\text{COOH})_x(\text{H}_2\text{O})_x$, $(\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$, $(\text{CH}_3\text{COOH})_x(\text{H}_2\text{O})_{2x}$, $(\text{CH}_3\text{COOH})_x(\text{H}_2\text{O})_{5x}$ и $(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_{12}$, где $x = 1$ для случая сольватированного мономера, $x = 2$ для случая сольватированного димера. Необходимо отметить, что гетеросольват состава 1 : 12 ранее уже был обнаружен по данным протонной спин-решеточной релаксации [39]. Составы сольватов, определяемые в экстремальных точках, считались предварительными, требующими дальнейшего уточнения методом математического моделирования ассоциативных равновесий.

Сравнивая характер зависимостей скорости протонной спин-спиновой релаксации $1/T_2$ в системах муравьиная кислота – вода [35] и уксусная кислота – вода от числа молекул воды, приходящихся на молекулу кислоты, можно сделать вывод о большей устойчивости гетеросольватов типа $(\text{HCOOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ по сравнению с $(\text{CH}_3\text{COOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$. Кроме того, во всей области составов системы уксусная кислота – вода наблюдается упрочнение структуры бинарной смеси, тогда как в системе муравьиная кислота – вода вследствие образования гетеросольватов состава $(\text{HCOOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ в области до 0.8 мольных долей HCOOH происходит разрушение структуры жидкой воды при уменьшении общей упорядоченности системы.

Резкое увеличение наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации протонов системы $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ по достижению областей, соответствующих простейшим составам гетеросольватов, можно объяснить резким увеличением обменного вклада с корреляционным временем τ_B [40] обмена молекул воды в сольвате $(\text{CH}_3\text{COOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ за

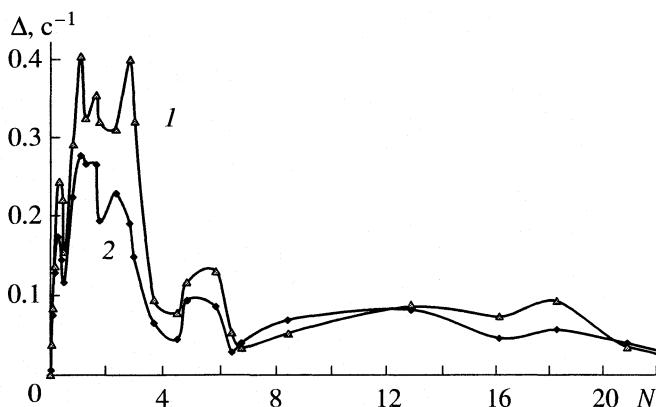
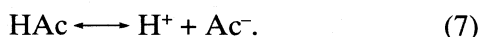
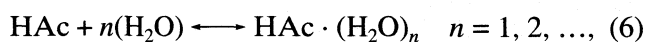
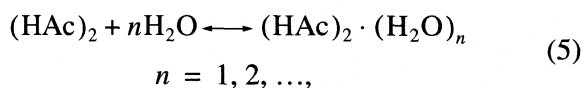
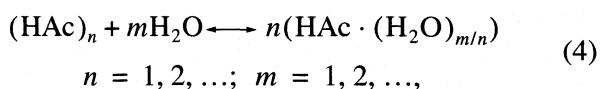
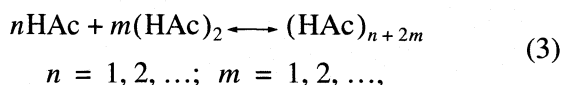
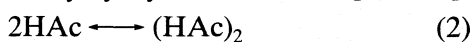


Рис. 2. Зависимости параметра избыточной релаксационной эффективности в системе $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ от числа молекул воды, приходящихся на молекулу уксусной кислоты, при 291 (1) и 298 К (2).

счет скалярного взаимодействия протонов с изотопом ^{17}O , имеющим значительный квадрупольный момент [41, 42], в сольватной оболочке гетеросольвата. Таким образом, если концентрационная зависимость скорости спин-решеточной релаксации протонов в бинарных системах вода – органический растворитель практически всегда монотонна без резких экстремумов [29, 39, 43–45] поскольку время жизни τ_B не является корреляционным временем для процесса спин-решеточной релаксации [40, 42]), то на концентрационной зависимости скорости спин-спиновой релаксации, а, следовательно, и параметра Δ , исчезновение или появление каких-либо структурных образований, для которых $\tau_{Bi} \neq \tau_{Bi}^0$, может приводить к появлению экстремальных точек (τ_{Bi}^0 – время жизни молекул i -го компонента в собственном объеме).

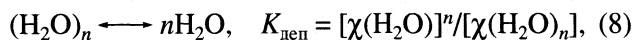
Ассоциативные равновесия, протекающие в системе уксусная кислота – вода при изменении состава, можно отобразить в виде совокупности процессов димеризации, полимеризации, гидратации и ионизации молекул уксусной кислоты [5, 7, 30]:



Равновесие (7) во всей изученной нами области составов практически полностью смещено влево [21, 46, 47], поэтому при моделировании ассоциативных равновесий в системе уксусная кислота – вода мы им пренебрегали.

Экспериментальные данные о протонной спин-спиновой релаксации были обработаны программным комплексом моделирования и расчета параметров сложных ассоциативных равновесий в растворах CPESP (Казанский государственный университет, профессор Ю.И. Сальников) [48]. Относительно выбора базисных частиц в схеме равновесных ассоциативных равновесий изученной нами бинарной системы уксусная кислота – вода отметим следующее. Основное требование при выборе базисной частицы – максимальная доля содержания частицы в чистых компонентах, максимально возможная простота молекулярного состава базисной частицы и максимальная распространенность во всей области переменных состава. Известно, что структура жидкой воды описывается

широким молекулярно-массовым распределением ее кластеров, поэтому даже приблизительно указать среднемoleкулярное число ассоциации молекул воды при условиях представленного эксперимента невозможно. Поэтому в качестве первой базисной частицы рассматривался гипотетический мономер воды. Образование гипотетического мономера воды из полимеров жидкой воды можно представить равновесием деполимеризации:

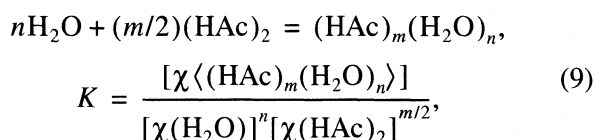


где n имеет широкое распределение.

Так как анализ литературных данных показал, что преобладающими типами частиц в жидкой уксусной кислоте при наших условиях эксперимента являются циклические и разомкнутые димеры [4–8, 15], то в качестве второй базисной частицы был выбран димер уксусной кислоты. Предположение о существовании тетрамера уксусной кислоты $(\text{CH}_3\text{COOH})_4$ в жидкой уксусной кислоте и в области высоких концентраций уксусной кислоты при обсуждаемых нами условиях подтверждается данными КР- и ИК- спектроскопии [5, 7, 49, 50] и нейтронной дифракции [51]. Кроме того, структура тетрамера $(\text{CH}_3\text{COOH})_4$ приводится в работах [6, 7] и обсуждается как реально существующая в жидкой уксусной кислоте при выбранных условиях. Отметим также, что тетрамер $(\text{CH}_3\text{COOH})_4$ – простейшее структурное звено цепочечных димерно-связанных ассоциатов уксусной кислоты [6, 7] и отражает тем самым существование разрушенных тепловым движением фрагментов кристаллической уксусной кислоты в ее жидком состоянии [52].

Построение математической модели равновесной системы заключалось в последовательном поиске адекватной модели наиболее вероятных составов самоассоциатов и гетеросольватов [48]. Далее проводилось последовательное усложнение схемы путем включения в нее толдо тех форм, которые вносили ощутимый вклад в уменьшение функционала Φ [48], и усредняли систематические отклонения в той или иной области концентрационных переменных состава.

Рассчитаны (таблица) коэффициенты релаксационной эффективности (k_{32}^0) [35–37, 48] гетеросольватов и константы устойчивости гетеросольватов в симметричной мольно-долевой шкале для равновесия:



где $\chi(i)$ – равновесная мольная доля i -й частицы.

Отметим, что в силу приводимых нами рассуждений перед уравнением (8) логарифмы констант

Логарифмы констант устойчивости ($\lg K$) и релаксационные параметры (k_{32}^0 , л/(моль с)) гетеро- и самоассоциатов в системе уксусная кислота – вода $(\text{HAc})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ при 298 и 291 К

m	n	$\lg K$	k_{32}^0	$\lg K$	k_{32}^0
		298 К		291 К	
1	12	23.75 ± 0.50	1.76 ± 0.05	–	–
1	6	33.31 ± 0.30	3.16 ± 0.03	28.40 ± 0.40	4.54 ± 0.12
2	6	–	–	36.70 ± 0.60	5.51 ± 0.14
2	4	43.48 ± 0.25	2.14 ± 0.04	–	–
2	2	35.53 ± 0.30	1.57 ± 0.05	23.70 ± 0.40	2.31 ± 0.09
2	1	17.26 ± 0.30	1.49 ± 0.06	19.29 ± 0.20	1.74 ± 0.04
4	0	-0.30 ± 0.08	0.75 ± 0.02	-0.23 ± 0.10	1.08 ± 0.03

устойчивости гетеро- и самоассоциативных форм, указанные в таблице, завышены, и, по определению, условны. Истинная константа устойчивости гетеро- и самоассоциативных форм определяется выражением:

$$\lg K_{\text{ист}} = \lg K + \lg K_{\text{деп.}} \quad (10)$$

На рис. 3 и 4 приведены диаграммы распределения ассоциативных форм в системе уксусная кислота – вода при 298 и 291 К соответственно. Следует отметить, что димеры и тетрамеры уксусной кислоты преобладают в области составов >0.5 моль. доли уксусной кислоты, в соответствии с результатами спектроскопических исследований [4–9]. Отметим также различие распределений ассоциативных форм в системе уксусная кислота – вода при 298 и 291 К, которое можно объяснить сле-

дующим образом. Известно, что температура плавления чистой уксусной кислоты 16.60°C [14] (или 16.75°C [53]). Кроме того, известно, что при плавлении уксусной кислоты происходит интенсивное разрушение ее кристаллической структуры, заметно отличающейся от структуры жидкой кислоты. Наибольшие изменения наблюдаются в интервале температур $16.5\text{--}20.0^\circ\text{C}$ [52]. Следовательно, структура бинарных смесей вода – уксусная кислота в области высоких концентраций кислоты при 291 К будет заметно отличаться от таковой при 298 К, так как при температурах, близких к температуре плавления кристаллической уксусной кислоты, бинарная смесь в области высоких концентраций кислоты будет более структурирована благодаря преобладанию цепочечных клас-

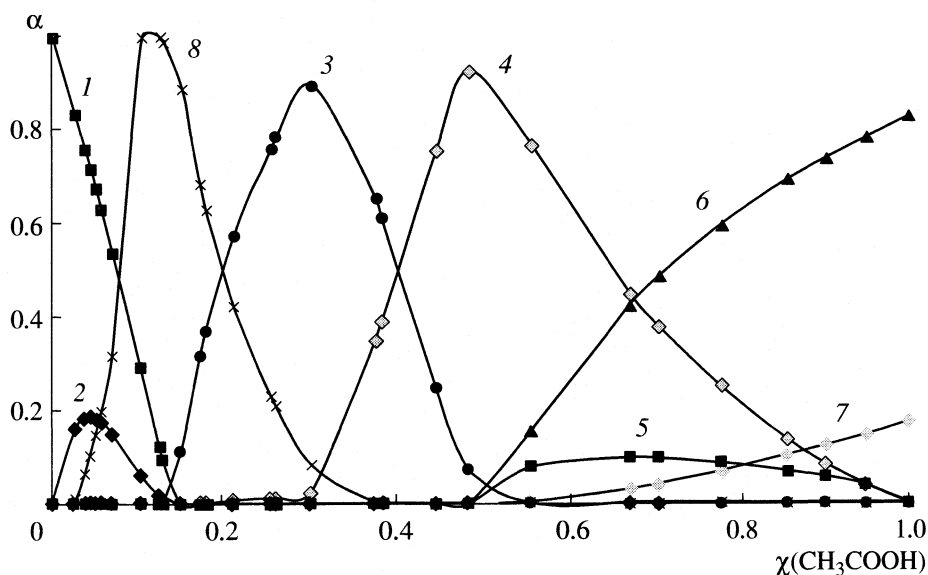


Рис. 3. Диаграмма распределения ассоциативных форм в системе $\text{CH}_3\text{COOH}\text{--}\text{H}_2\text{O}$ при 298 К: 1 – H_2O , 2 – $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_{12}$, 3 – $(\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, 4 – $(\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, 5 – $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{H}_2\text{O}$, 6 – $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, 7 – $(\text{CH}_3\text{COOH})_4$, 8 – $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_6$.

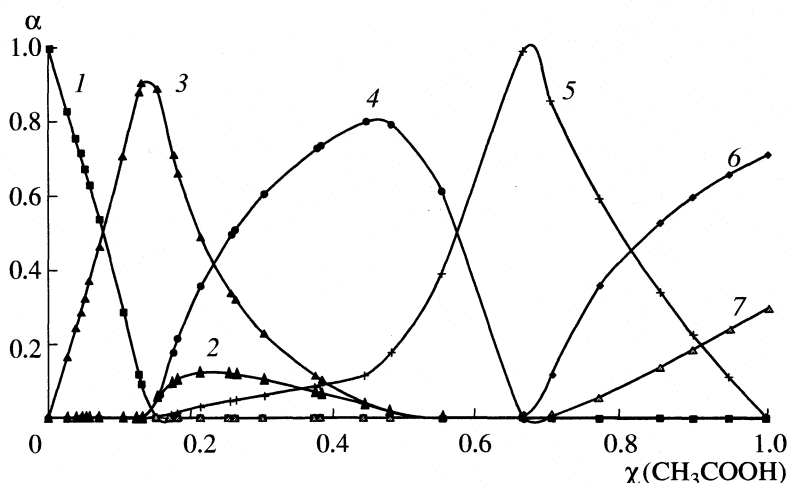


Рис. 4. Диаграмма распределения ассоциативных форм в системе $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 291 К: 1 – H_2O , 2 – $(\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$, 3 – $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_6$, 4 – $(\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, 5 – $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{H}_2\text{O}$, 6 – $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, 7 – $(\text{CH}_3\text{COOH})_4$.

теров уксусной кислоты, которые являются остатками разрушенной кристаллической сетки.

Обращает на себя внимание резкое различие в доле накопления моногидрата димера уксусной кислоты $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{H}_2\text{O}$ при разных температурах. Причина этого, по-видимому, – чрезвычайная устойчивость дигидрата димера уксусной кислоты $(\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ при 298 К ($\lg K = 35.53$) по сравнению с устойчивостью при 291 К ($\lg K = 23.70$). Известно, что в жидкой уксусной кислоте и в области составов бинарных смесей, богатых кислотой, с увеличением температуры возрастает содержание разомкнутых димеров и их гидратов [7, 18, 52]. Поэтому можно предполагать, что дигидрат димера образуется из разомкнутых димеров уксусной кислоты, содержание которых в смесях с водой увеличивается с ростом температуры. Поэтому при более высокой температуре следует ожидать значительно бóльшую устойчивость и долю накопления дигидрата димера $(\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Отсюда следует, что при более высокой температуре (298 К) образование гидрата димера уксусной кислоты $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{H}_2\text{O}$ будет подавляться, и доля его накопления будет ниже, чем при 291 К.

Как и ожидалось, при уменьшении температуры доля и устойчивость тетрамера $(\text{CH}_3\text{COOH})_4$ увеличивались наряду с одновременным улучшением статистических характеристик расчетов при его включении в схему ассоциативных равновесий, что свидетельствует о необходимости учета такого типа ассоциата. Вода как индивидуальный компонент существует в области $\chi < 0.17-0.18$, что согласуется с выводами работы [54]. Константы устойчивости гетеросольватов, образующихся в системе уксусная кислота – вода, приведены в таблице. Заметим, что при 291 К гете-

росольват $(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})_{12}$ присутствует в незначительных количествах (2–3%), поэтому произвести адекватную оценку его константы устойчивости и коэффициента релаксационной эффективности не удалось. Кроме того, исключение данной формы из матрицы равновесной стехиометрии [48] не ухудшило значений статистических критериев. Поэтому вопрос о его существовании можно считать открытым.

На наш взгляд, состав этого гетероассоциата подразумевает существенную роль гидрофобной гидратации при его образовании. При более же низкой температуре структура воды требует разрушения для образования полостей при гидратации метильной группы кислоты. При более высокой температуре структура воды более разрушена и, следовательно, требуется меньше энергетических затрат для образования такого гетероассоциата. Таким образом, при более низкой температуре следует ожидать меньшей устойчивости указанного гетероассоциата, что, по-видимому, нами и наблюдалось.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32296).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунова Т.В., Шилов В.В., Баталин Г.И. // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 3. С. 424.
2. Горбунова Т.В., Захарова И.К., Баталин Г.И. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2969.
3. Nielsen O.F., Lund P.A. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P.652.
4. Ng J.B., Shurvell H.F. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 496.

5. Kosugil K., Nakabayashi T., Nishi N. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 291. P. 253.
6. Nakabayashi T., Kosugil K., Nishi N. // J. Phys. Chem. Ser. A. 1999. V. 103. P. 8695.
7. Genin F., Quiles F., Burneau A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. № 3. P. 932.
8. Feneant S. // Compt. Rend. 1956. № 235. P. 240.
9. Быстров В.Ф. Водородная связь. М.: Наука, 1964. С. 261.
10. Луцкий А.Е., Михайленко С.А. // Журн. структур. химии. 1963. Т. 4. № 2. С. 14.
11. Affsprung H.E., Findeneg G.H., Kohler F. // J. Chem. Soc. A. 1968. № 2. P. 1364.
12. Касымходжаев П., Левин В.В. // Журн. структур. химии. 1970. Т. 11. № 1. С. 534.
13. Lamb J., Huddart D. // Trans. Faraday Soc. 1950. V. 46. P. 46.
14. Сырбу В.А., Лупина М.И., Шахпаронов М.И., Парзян В.А. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 3. С. 606.
15. Turi L., Danenberg J. J. // J. Phys. Chem. 1997. V. 97. P. 12917.
16. Geisenfelder H., Zimmerman H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1963. V. 67. S. 480.
17. Freedman E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1784.
18. Сырбу В.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ им. Н.С. Курнакова, 1973.
19. Харькин В.С., Лященко А.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2250.
20. Глаголева А.А. // Журн. общ. химии. 1948. Т. 18. № 6. С. 1005.
21. Cartwright D.R., Monk C.B. // J. Chem. Soc. 1955. № 11. P. 2500.
22. Suzuki K., Taniguchi Y., Watanabe T. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 1918.
23. Campbell A.N., Gieskes J.M.T.M. // Can. J. Chem. 1964. V. 42. P. 1379.
24. Semmler J., Irish D.E. // J. Solution Chem. 1988. № 17. P. 805.
25. Tanaka N., Kitano H., Ise N. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6290.
26. Kimtys L., Balevicius V. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 6532.
27. Sims R. W., Willcott III M.R., Inners R.R. // Ibid. 1979. V. 70. P. 4562.
28. Maciel G.E., Traficante D.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 220.
29. Goldammer E., Zeidler M.D. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969. V. 73. S. 4.
30. Ruderman G., Caffarena E.R., Mogilner I.G., Tolsosa E.J. // J. Solution Chem. 1998. № 10. P. 935.
31. Глаголева А.А. // Журн. общ. химии. 1946. Т. 16. № 1. С. 21.
32. Campbell A.N., Gieskes J.M.T.M. // Can. J. Chem. 1965. V. 43. P. 1004.
33. Vilcu R., Lucinescu E. // Rev. Roum. Chim. 1974. V. 19. P. 791.
34. Глаголева А.А. // Журн. общ. химии. 1947. Т. 17. № 6. С. 1044.
35. Сухно И.В., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. и др. // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 4. С. 748.
36. Сухно И.В., Панюшкин В.Т., Бузько В.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1599.
37. Sukhno I.V., Buzko V.Y., Arutunyan M.M., Panushkin V.T. // Eurasian Chem. Tech. J. 2003. V. 5. № 3. P. 131.
38. Marcus Y. // Monatsh. Chem. 2001. V. 132. P. 1387.
39. Hertz H.G., Zeidler M.D. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1964. V. 68. S. 821.
40. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. Л.: Наука, 1991. 254 с.
41. Meiboom S. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 375.
42. Banchi L., Bertini I., Luchinat C. // Coord. Chem. Rev. 1996. V. 150. P. 265.
43. Емелин В.П., Кесслер Ю.М., Мишустин А.И. и др. // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. № 1. С. 147.
44. Мишустин А.Н., Кесслер Ю.М. // Там же. 1974. Т. 15. № 2. С. 205.
45. Zeidler M.D. // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1971. V. 75. S. 229.
46. Farrer H.N., Rossoti F.J.C. // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. P. 1824.
47. Barcza L., Michalyi K. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1977. № 104. S. 213.
48. Сальников Ю.И., Глебов А.А., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: КГУ, 1989. 288 с.
49. Ng J. B., Shurvell H.F. // Can. J. Spectrosc. 1985. V. 30. № 6. P. 149.
50. Nishi N., Nakabayashi T., Kosugi K. // J. Phys. Chem. Ser. A. 1999. V. 103. P. 10851.
51. Bertagnolli H. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. № 3. P. 287.
52. Bertagnolli H., Hertz H.G. // Phys. Stat. Sol. Ser. A. 1978. V. 49. P. 463.
53. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник / Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова. 4-е изд. СПб.: Химия, 1994. 432 с.
54. Waldstein P., Blatz L.A. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 2271.

**ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МОНОМЕРА
МЕТАКРИЛОИЛ-*n*-ОКСИБЕНЗОИЛ-ФЕНИЛЕН
АНИСОАТА В РАСТВОРЕ**

© 2005 г. Т. П. Степанова*, Г. Н. Губанова*, А. Н. Погребная**, С. С. Скороходов*

*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

**Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

E-mail: tams@imc.macro.ru

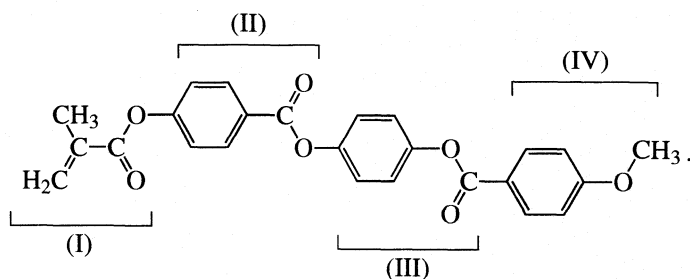
Поступила в редакцию 30.12.2004 г.

Проведено исследование жидкокристаллического мономера метакрилоил-*n*-оксисбензоил-фенилен анисоата (МОБФА) в растворе хлороформа методом диэлектроспектроскопии. Определены молекулярный дипольный момент и время релаксации дипольной поляризации. Показано, что реориентационное движение молекул МОБФА протекает в условиях ассоциированной жидкости. Обсуждена роль водородной связи между молекулами МОБФА и хлороформа.

Исследование внутреннего вращения и молекулярной подвижности в низкомолекулярных соединениях, являющихся по своему химическому строению аналогами звеньев или прямыми мономерами макромолекулярных цепей, позволяет получать информацию о молекулярных взаимодействиях в полимерах на внутри- и межмолекулярном уровнях. Установление корреляций структура – свойство для низкомолекулярных жидких кри-

сталлов, моделирующих звено полимера, позволяет прогнозировать мезоморфные свойства целевых полимеров.

В данной работе исследованы дипольный момент и релаксация дипольной поляризации низкомолекулярного жидкого кристалла, мономера метакрилоил-*n*-оксисбензоил-фенилен анисоата (МОБФА), в растворе хлороформа. Ниже приведена структурная формула МОБФА–



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономера МОБФА описан в [1]. Мономер представляет собой кристаллическое вещество белого цвета (при температуре ~20°C).

Методом термического анализа ДСК определены температуры фазовых переходов. Калориметрические исследования мономера МОБФА проводились на калориметре ДСМ-2. Нагрев образцов проводили со скоростью 10 К/мин. Калибровку температурной шкалы производили по температурам плавления In, Sn, Pb.

На рис. 1 представлен спектр эндотермических пиков, где пики 1, 2 фиксируют структурные переходы

$$T_{кр} - 128^{\circ}\text{C} - T_{жк} - 172^{\circ}\text{C} - T_{изотроп}$$

Измерения диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь проводили в ячейке, конструкция которой описана в [2], в области частот 10^3 – 10^7 Гц, используя мост TESLA-BM-484 и измеритель добротности Е4-7, в интервале температур от 220 до 323 К. Удельные объемы растворов определяли в бикапиллярном пикнометре-дилатометре с объемом заполнения ~2 см³. В качестве растворителей были использованы бензол и хлороформ, предварительно очищенные согласно стандартной методике [3].

Расчет дипольных моментов проводили по формуле Дебая с экстраполяцией по методу Кум-

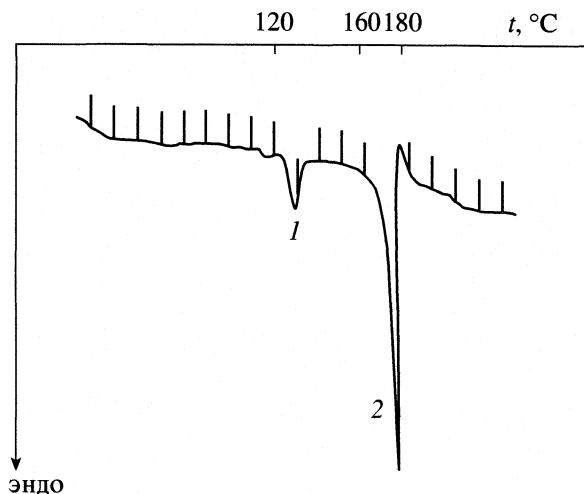


Рис. 1. ДСК-спектр жидкокристаллического мономера МОБФА. 1 – $t = 128^\circ\text{C}$ – температура плавления кристалла (переход в мезофазное состояние), 2 – $t = 172^\circ\text{C}$ – температура перехода из мезофазного состояния в изотропный расплав.

лера [4] в случае использования неполярного растворителя бензола и по формуле Бакингейма [5] в случае использования полярного растворителя хлороформа.

Времена релаксации дипольной поляризации определяли по температурно-частотным зависимостям фактора диэлектрических потерь ϵ'' из соотношения $\tau = 2\pi f_{\text{max}}$, где f_{max} – частота, при которой ϵ'' проходит через максимум. Энергию активации (ΔU) релаксации дипольной поляризации рассчитывали по температурной зависимости времени релаксации τ согласно уравнению Аррениуса: $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/kT)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дипольный момент мономера МОБФА

Диэлектрическую проницаемость ϵ растворов МОБФА в хлороформе и в бензоле определяли в интервале 283–303 К с целью более точного нахождения величины ϵ при 298 К. Концентрация растворов составляла 2.8×10^{-4} – 4.03×10^{-3} (моль/моль).

На рис. 2 представлены зависимости ϵ_{12} и удельного объема v_{12} растворов МОБФА в хлороформе и бензоле при 298 К. Эти зависимости линейны, что позволяет провести экстраполяцию ϵ_{12} и v_{12} к бесконечному разбавлению и рассчитать по формуле Дебая или Бакингейма дипольный момент МОБФА. Необходимые для расчета дипольного момента параметры растворов представлены в табл. 1. Значение дипольного момента молекулы МОБФА в хлороформе составляет $\mu_{\text{хл}} = 4.66$ D и в бензоле $\mu_{\text{бенз}} = 3.4$ D.

Анализируя структурную формулу молекулы МОБФА, можно выделить несколько осей внут-

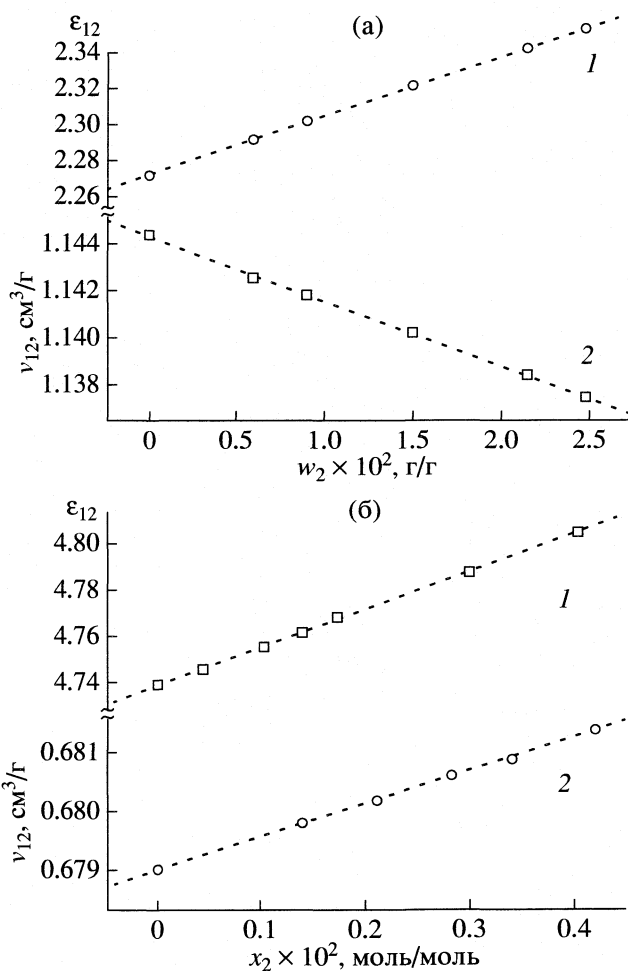


Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость ϵ_{12} (1) и удельный объем v_{12} (2) МОБФА в бензоле (а) и в хлороформе (б).

римолекулярного вращения, разделяющих в молекуле полярные фрагменты, обозначенные на схеме I–IV. Дипольный момент в них обусловлен присутствием простых эфирных ($-\text{OCH}_3$) и сложноефирных ($-\text{COO}-$) групп.

Для оценки парциальных дипольных моментов фрагментов I–IV следует подобрать такие низкомолекулярные соединения, которые являются их структурными аналогами и имеют условия внутреннего вращения в них групп $-\text{COO}-$ и $-\text{OCH}_3$, близкие к таковым в молекуле МОБФА. В табл. 2 представлены структурные формулы выбранных нами аналогов и их дипольные моменты, определенные в неполярных растворителях.

Исходя из поворотно-изомерной теории [9], результирующий дипольный момент молекулы, состоящей из нескольких полярных групп, внутреннее вращение которых друг относительно друга свободно, является среднеквадратичной суммой парциальных дипольных моментов.

При предположении свободного внутреннего вращения выделенных фрагментов друг относительно друга в молекуле МОБФА ее дипольный момент может быть вычислен как

$$\mu_{\text{расч.МОБФА}} = (\mu_{\text{БМА}}^2 + \mu_{\text{ФБ}}^2 + \mu_{\text{МБ}}^2 + \mu_{\text{АН}}^2)^{1/2} = 3.48 \text{ D}$$

Расчетное значение дипольного момента $\mu_{\text{расч.МОБФА}} = 3.48 \text{ D}$ близко к значению $\mu = 3.4 \text{ D}$, полученное для молекулы МОБФА в неполярном растворителе бензоле. Значение дипольного момента молекулы МОБФА, определенное в полярном растворителе хлороформе, значительно превышает приведенные выше величины $\mu_{\text{расч.МОБФА}}$ и $\mu_{\text{бенз}} \sim 3.4 \text{ D}$. Определенное в условиях бесконечного разбавления значение $\mu_{\text{хл}} = 4.66 \text{ D}$ характеризует дипольный момент отдельной молекулы МОБФА, находящейся в окружении полярных молекул хлороформа. Значение дипольного момента μ для молекул хлороформа в континууме составляет 1.26 D [10]. Согласно статистической теории диэлектрической поляризации [11], дипольный момент фиксированной молекулы может быть записан в виде $\mu^2 = \mu_0^2 g$, где μ_0 – дипольный момент молекулы при отсутствии межмолекулярного взаимодействия (в газе или в неполярном растворителе), и g – фактор корреляции Кирквуда. Фактор g учитывает межмолекулярное взаимодействие, в результате которого ориентация фиксированной молекулы определяется ориентацией соседних ближайших молекул. Принимая значение $\mu_0 \sim 3.4 \text{ D}$, получим значение фактора g для молекулы МОБФА в хлороформе –

$$g = \mu_{\text{хл}}^2 / \mu_0^2 = 4.66^2 / 3.4^2 = 1.88.$$

Это значение g намного превосходит единицу. Значение $g = 1$ характеризует свободную некоррелированную ориентацию дипольных молекул, имеющую место в газах или неполярных растворителях. Повышенные значения $\mu_{\text{хл}}$ и g закономерны. Известно, что молекулы хлороформа проявляют склонность к донорно-акцепторному взаимодействию с карбонильным кислородом сложноэфирных групп [12].

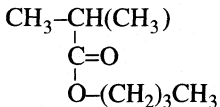
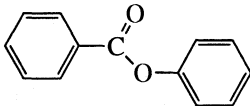
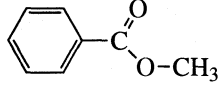
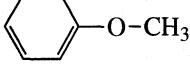
Влияние образования водородных связей между молекулами хлороформа и молекулами растворенных в нем веществ, как низкомолекулярных, так и полимеров, на величины дипольных моментов и фактора корреляции этих соединений наблюдалось в [6, 13]. Так, при исследовании дипольного момента мономера БМА в неполярном растворителе бензоле и в полярном растворителе хлороформе было установлено, что в последнем $g = 1.92$ [6]. Повышенное значение g для мономера БМА в растворе хлороформа объяснялось образованием водородных связей между молекула-

Таблица 1. Дипольный момент мономера МОБФА ($T = 298 \text{ K}$)

Параметры	Растворитель	
	Бензол	Хлороформ
ϵ_0	2.272 ₅	4.74
$\nu_0, \text{ г/см}^3$	1.1444 ₃	0.6795
$(\Delta\epsilon/\Delta w_2)_{w_2=0}$	3.28	–
$(\Delta\epsilon/\Delta x_2)_{x_2=0}$	–	16.25
$(\Delta\nu/\Delta w_2)_{w_2=0}$	–0.280	–
$(\Delta\nu/\Delta x_2)_{x_2=0}$	–	0.425
$\mu^*, \text{ D}$	3.35	4.66

* При расчете дипольных моментов по формуле Дебая–Кумлера в концентрационных зависимостях ϵ_{12} и ν_{12} используются весовые доли (г/г), а по формуле Бакингейма – мольные доли (моль/моль).

Таблица 2. Дипольные моменты некоторых низкомолекулярных соединений в бензоле

Фрагмент молекулы МОБФА	Низкомолекулярный аналог	Структурная формула	$\mu, \text{ D}$ $T = 298 \text{ K}$	Ссылка
I	БМА		1.88	[6]
II	ФБ		1.9	[7]
III	МБ		1.84	[7]
IV	АН		1.25	[8]

Обозначения: БМА – бутиловый эфир изомаасляной кислоты, ФБ – фенилбензоат, МБ – метилбензоат, АН – анизол.

ми хлороформа и мономера, которые были обнаружены ИК-спектрами [14].

Близость значений факторов корреляции g мономеров МОБФА и БМА свидетельствует об идентичности влияния полярного растворителя хлороформа на величины молекулярных дипольных моментов этих соединений. В связи с вышесказанным, можно считать, что анизодиаметричная молекула мономера МОБФА в растворе хлороформа имеет устойчивую сольватную оболочку из молекул растворителя за счет межмолекулярных водородных связей с молекулами хлороформа.

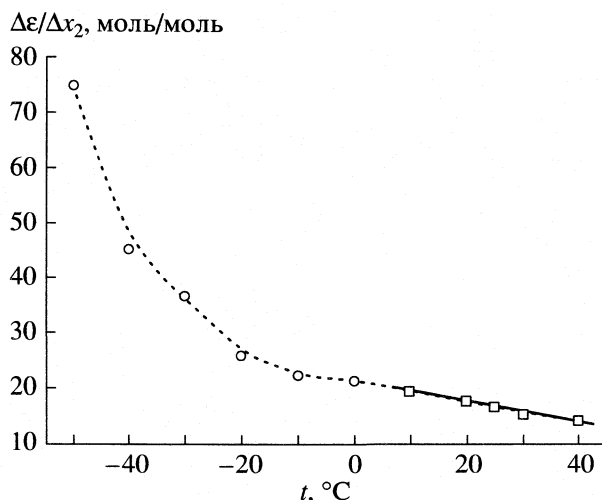


Рис. 3. Температурная зависимость инкремента диэлектрической проницаемости ($\Delta\epsilon/\Delta x_2$) МОБФА в растворе хлороформа.

На рис. 3 представлена температурная зависимость инкремента диэлектрической проницаемости ($\Delta\epsilon/\Delta x_2$) $_{x_2=0}$ МОБФА в хлороформе. Дипольный момент МОБФА, рассчитанный в температурном интервале 293–313 К, имеет практически постоянное значение ~ 4.66 D. Из рис. 3 видно, что инкремент диэлектрической проницаемости, определяющий величину дипольного момента растворенного вещества, в зависимости от температуры отклоняется от линейного хода, возрастая при понижении температуры от 283 до 223 К. Возрастание ($\Delta\epsilon/\Delta x_2$) $_{x_2=0}$ при понижении температуры может быть связано с возникновением в растворе ассоциатов молекул МОБФА со сложением их парциальных дипольных моментов. Эта тенденция к ориентационному упорядочению, наблюдаемая в уже разбавленном растворе МОБФА, согласуется с проявлением мезоморфных свойств МОБФА в конденсированном состоянии.

Диэлектрическая релаксация МОБФА в растворе хлороформа

Исследование диэлектрической релаксации мезогенного мономера МОБФА было проведено в растворе хлороформа с концентрацией $x_2 = 2.98\%$ моль/моль. На рис. 4 представлены температурно-частотные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' этого раствора. Видно, что фиксируемая на зависимостях $\epsilon''-T$ область диэлектрического поглощения имеет релаксационную природу. Определенные из этих зависимостей времена релаксации приведены на рис. 5. Зависимость времени релаксации от температуры $-\lg \tau - 1/T$ имеет линейный характер, что позволило

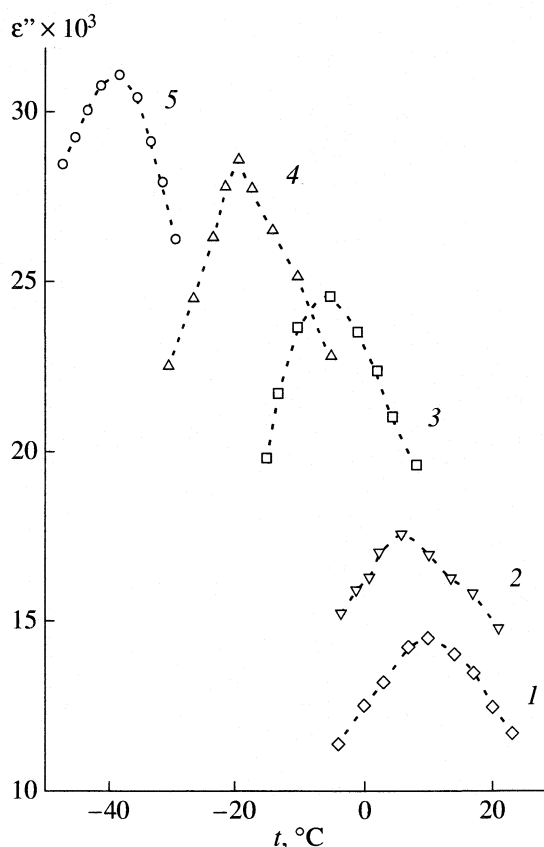


Рис. 4. Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' раствора МОБФА в хлороформе ($x_2 = 2.98\%$, моль/моль) при частоте МГц: 12 (1), 9 (2), 7 (3), 4 (4), 1.5 (5).

по соотношению $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/kT)$ определить энергию активации процесса диэлектрической релаксации $\Delta U = 23$ кДж/моль и время релаксации $\tau = 8 \times 10^{-9}$ с при 293 К.

С целью интерпретации природы процесса релаксации дипольной поляризации МОБФА в растворе хлороформа мы провели оценку времени вращения вокруг короткой оси гипотетических цилиндров (1 и 2), которые по своим размерам аппроксимируют изолированную молекулу МОБФА в вытянутой конформации в вакууме и в сольватной оболочке из молекул хлороформа.

Исходя из структуры молекулы МОБФА и используя известные значения длин валентных связей и валентных углов [15], получили для упомянутых выше случаев следующие параметры цилиндров вращения: диаметры $D_1 \sim 5.7$ Å и $D_2 \sim 16$ Å при их длине $L \sim 26$ Å.

Расчет времени вращения этих цилиндров проведен по формуле Боэрсма [16] при 293 К

$$\tau = \pi \eta_0 L^3 / 6kT [\ln(L/b) - \gamma],$$

где значение вязкости хлороформа $\eta_0 = 0.57$ сП [17], $b = D/2$ и $\gamma = 0.9$.

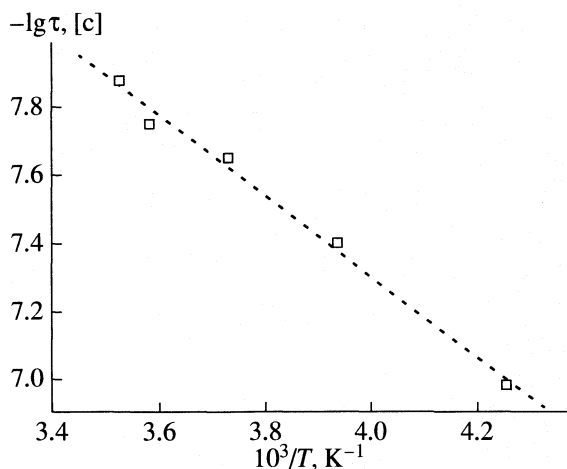


Рис. 5. Температурная зависимость времени релаксации дипольной поляризации МОБФА в растворе хлороформа.

Нами сопоставлены экспериментальное ($\tau = 8 \times 10^{-9}$ с, $\Delta U = 23$ кДж/моль) и расчетные значения ($\tau = 0.9 \times 10^{-9}$ с, $D_1 = 5.7 \times 10^{-8}$ см и 4.8×10^{-9} с, $D_2 = 8 \times 10^{-8}$ см) времени релаксации дипольной поляризации молекул МОБФА в растворе хлороформа ($T = 293$ К). Видно, что экспериментальное значение $\tau = 8 \times 10^{-9}$ с близко к значению времени $\tau \sim 5 \times 10^{-9}$ с вращательного движения вокруг короткой оси гипотетического цилиндра 2, аппроксимирующего молекулы МОБФА в сольватной оболочке из молекул хлороформа. Это обстоятельство позволяет считать, что наблюдаемый процесс релаксации дипольной поляризации в мономере МОБФА в растворе хлороформа обусловлен вращением анизодиаметричных молекул мономера как целого вокруг короткой оси. Внутримолекулярное реориентационное движение полярных фрагментов в молекуле МОБФА нами не наблюдалось из-за ограниченности использованного в данной работе частотного диапазона в области высоких частот.

Сопоставление рис. 3 и рис. 4 показывает, что области диэлектрического поглощения в мономере МОБФА в хлороформе находятся в температурном интервале ассоциированного состояния молекул МОБФА в растворе. Это означает, что реориентация молекул МОБФА носит кооперативный характер, что и определяет повышенное значение энергии активации релаксационного процесса дипольной поляризации.

Таким образом, исследование дипольного момента и молекулярной подвижности мономера МОБФА в растворе хлороформа показало, что при анизодиаметричной структуре молекулам МОБФА присуща определенная свобода внут-

реннего вращения полярных фрагментов. Последнее, по-видимому, и обеспечивает ориентационное упорядочение молекул МОБФА при ассоциировании и реализации в нем мезоморфного состояния в массе. Способность к межмолекулярному упорядочению свободных молекул МОБФА сохраняется в макромолекулах гомополимера и сополимеров (при мольном содержании звеньев МОБФА более 50%), обуславливая мезоморфные свойства этих полимеров в массе [18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршун А.Н., Скороходов С.С. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 831.
2. Степанова Т.П., Буриштейн Л.Л. А.С. СССР. № 1023233. Оpubл. В Б.И. № 22. С. 105.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
4. Степанова Т.П., Буриштейн Л.Л., Борисова Т.И. и др. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 40. № 10. С. 2587.
5. Степанова Т.П., Борисова Т.И., Осадчев А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1613.
6. Михайлов Г.П., Буриштейн Л.Л. // Там же. 1966. Т. 8. № 7. С. 1214.
7. Le Fevre R.J.W., Sundaram A. // J. Chem. Soc. 1962. P. 3904.
8. Smyth C.Ph. Dielectric behavior and structure. N.-Y., T., L. 1955. Ch. X. P. 314.
9. Мидзусима С. Строение молекул и внутреннее вращение. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
10. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971. С. 123.
11. Böttcher C.J.F. Theory of electric polarization. 1973. V. 1.
12. Mierzecki R. Advances in Molecular Relaxation Processes. 1975. V. 7. P. 61.
13. Marchal J., Lapp C. // J. Polymer Sci. 1958. V. 27. P. 571.
14. Смолянский А.А., Михайлов Г.П. // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 15. С. 471.
15. Le Fevre R.J.W. Dipole Moments. Their measurement and Application in Chemistry. L.-N.Y. 1953. Ch. II.
16. Boersma S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 6. P. 1626.
17. Справочник химика. М.;Л.: ГНТИХЛ, 1963. С. 990.
18. Nikonorova N.A., Stepanova T.P., Malinovskaya V.P. et al. // Makromol. Chem. 1992. V. 193. P. 2771.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПЛОТНОСТИ НА СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ЦЕПИ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2005 г. Д. А. Кретов, Х. Т. Холмуродов

Объединенный институт ядерных исследований, Московская область, Дубна

E-mail: mirzo@jinr.ru

Поступила в редакцию 21.07.2004 г.

Молекулярно-динамическое моделирование проведено на основе параллельно-векторных вычислений и с использованием специализированного MDGRAPE-2-компьютера с целью изучения динамического поведения гибкой полиэтиленовой цепи при различных условиях нагревания. Изучено влияние температурных режимов на термодинамические параметры системы, такие как плотность и энергия. Проведены три различных расчета при моделировании тепловых мод: быстрое, умеренное и медленное нагревания. Особенности поведения основных термодинамических величин системы подробно изучены. Молекулярно-механические и молекулярно-динамические вычисления проведены на базе оптимизированной версии пакета многоцелевого назначения DL-POLY, адаптированного для параллельно-векторных и специализированных компьютеров.

Моделирование детальных структурных изменений полимеров, основанное на их микроскопическом поведении и фазовых превращениях, обеспечивает информацию ценную для промышленности полимерных материалов: для их модификации с целью получения технологических новшеств [1–3]. Одними из самых удобных методов изучения переходных состояний полимеров и технологически интересных явлений, связанных с ними, – структура, конформационные изменения (сворачивающие цепь процессы), температурно-временное поведение, и т.д. – являются методы молекулярной динамики (МД) [4–6]. МД-методы позволяют оценивать температурно-плотностные изменения полимерных цепей и систем, изучать их термодинамические свойства в растворах и соединениях, исследовать нетривиальные поверхностные взаимодействия [1–5, 7]. В данной работе посредством МД-моделирования исследовались температурно-плотностные распределения и динамика полиэтиленовой цепи, подвергнутой различным режимам нагревания. Основная цель работы – исследование влияния условий нагревания на конечное состояние полимерной системы и чувствительности термодинамических величин (плотности, энергии, и т.д.) на режим нагревания. МД-моделирование выполнено на базе оптимизированной версии пакета многоцелевого назначения DL-POLY, адаптированного для параллельно-векторных и специализированных компьютеров [8, 9], и с использованием

силового поля DREIDING, применяемого для МД-вычислений [10].

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

МД-моделирование гибкой полиэтиленовой (ПЭ) цепи, содержащей 500 CH_2 , было выполнено с использованием силового поля DREIDING. Начальная конфигурация ПЭ (рис. 1) построена с помощью встроенного интерфейса пакета DL-POLY, содержащего множество утилит для визуализации и анализа результатов.

Конфигурационная энергия ПЭ-модели представляется как сумма энергии валентных связей

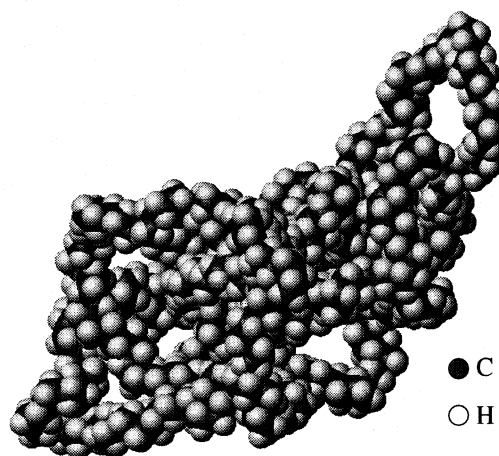


Рис. 1. Начальная конфигурация цепи полиэтилена.

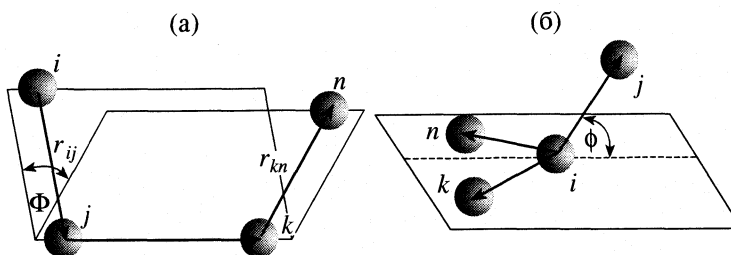


Рис. 2. Торсионный (а) и инверсионный (б) углы.

($E_{\text{вал}}$) и энергии невалентных взаимодействий ($E_{\text{нв}}$)

$$E = E_{\text{вал}} + E_{\text{нв}}. \quad (1)$$

Энергия валентных взаимодействий при этом задается соотношением:

$$E_{\text{вал}} = E_{\text{емс}} + E_{\text{угл}} + E_{\text{торс}} + E_{\text{инв}}, \quad (2)$$

где $E_{\text{емс}}$ – энергия валентных связей двух атомов, $E_{\text{угл}}$ – энергия валентных углов, $E_{\text{торс}}$ – торсионная энергия и $E_{\text{инв}}$ – инверсионная энергия. Торсионный и инверсионный углы изображены на рис. 2. Как следует из рис. 2, потенциал инверсионного угла описывает взаимодействие, возникающее из-за особенности геометрического расположения трех атомов вокруг центрального атома. Иллюстрацией инверсионного потенциала является взаимодействие, появляющееся в результате расположения атомов водорода вокруг атома азота в молекуле NH_3 .

Энергия невалентных взаимодействий состоит из ван-дер-ваальсовой (ВДВ), электростатической энергии и энергии водородных связей:

$$E_{\text{нв}} = E_{\text{ВДВ}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{вс}}. \quad (3)$$

ВДВ-взаимодействия рассчитаны на основе потенциала Ленарда-Джонса (ЛД):

$$E_{\text{ЛД}} = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (4)$$

где σ – эффективный диаметр атома, ϵ – глубина потенциальной ямы.

ЛД-параметры модели ПЭ представлены в табл. 1; использован NPT -ансамбль; постоянная температура 300 К достигнута с использованием метода Ноэ-Гувера.

$$d\mathbf{v}(t)/dt = \mathbf{f}(t)/m - \chi(t)\mathbf{v}(t), \quad (5)$$

$$d\chi(t)/dt = (1/\tau_T^2)(T/T_{\text{ext}} - 1), \quad (6)$$

где χ – коэффициент трения, T_{ext} – требуемая температура, τ_T – так называемая “константа релаксации”, которая характеризует длительность теплообмена системы с термостатом до достижения ею T_{ext} . Значение τ_T , как правило, находится в диапазоне от 0.5 до 2 пс [11, 12].

Уравнение движения решалось по схеме Верле с шагом 0,001пс по времени. Константа релаксации была приравнена 0.1; $T = 300$ К, $p = 1$ кбар, $R_{\text{обр}} = 10.5$ Å, постоянная Эвальда 10^{-4} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучено влияние параметров процесса нагрева на конечное состояние ПЭ системы с периодическими граничными условиями. Начиная с одинакового начального состояния при $T_0 = 10$ К достигалось конечное состояние при $T_K = 300$ К следующими тремя различными путями: режим I – быстро, режим II – умеренно и режим III – медленно. Следует отметить, что в зависимости от значения константы релаксации (τ_T) возникают разные режимы [13]. Поэтому, с целью однозначной интерпретации результатов вычислений для трех режимов нагрева (отжига ПЭ-цепи) бралось одно и то же значение $\tau_T = 1.0$ пс. Шаг повышения температуры для вышеуказанных режимов при общем времени нагрева 120 пс составил: 150 (I), 50 (II), 10 К (III).

На рис. 3 показана зависимость температуры (T) от времени (t) при исследуемых режимах: а – показывает режим быстрого нагрева, б – режим умеренного нагрева, и в – режим медленного нагрева. Время $t = 4$ пс совпадает со временем окончания процесса уравнивания. При моделировании каждого режима нагрева производилось по 4000 шагов с вычислением скоростей и сил в системе для достижения равновесия, т.е. точки $t = 4$ пс.

На рис. 3 отображено различное поведение температуры в системе при разных режимах. При быстром и умеренном способах нагрева наблюдаются большие колебания температуры. Но для

Таблица 1. ЛД-параметры, использовавшиеся в МД-моделированиях

Атомная пара	ϵ , ккал/моль	σ , Å
C C	0.0951	3.4730
C H	0.0380	3.1597
H H	0.0152	2.8464

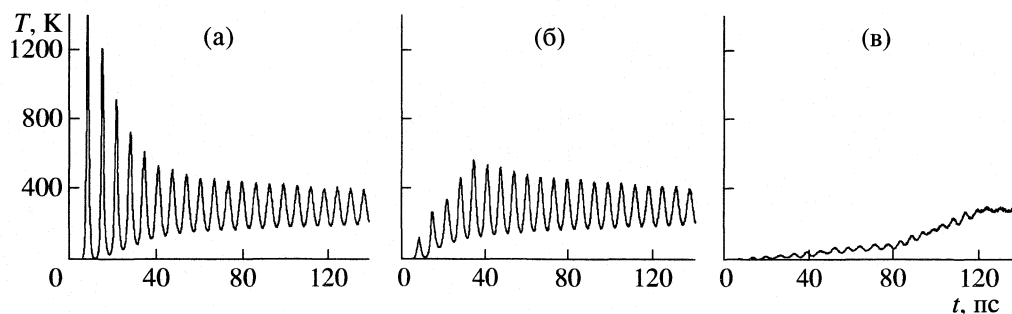


Рис. 3. Изменение температуры системы при быстром (а), умеренном (б) и медленном (в) нагреваниях.

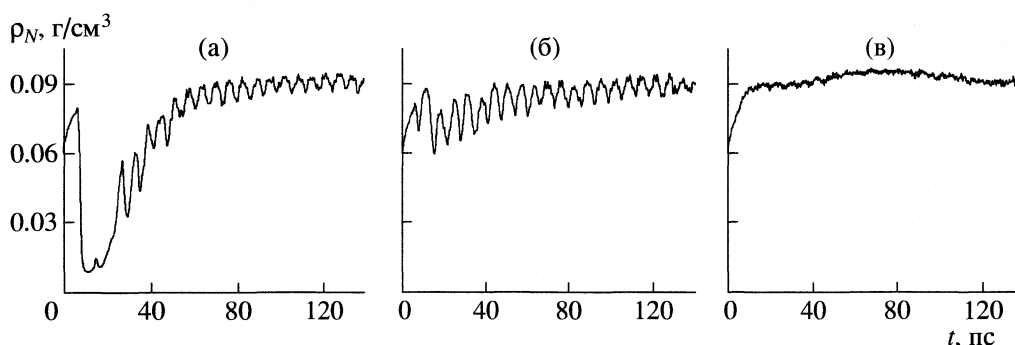


Рис. 4. Изменение атомной плотности при быстром (а), умеренном (б) и медленном (в) режимах нагревания.

той же самой системы медленное нагревание приводит к удовлетворительно малым колебаниям температуры. Другими словами, медленный режим нагревания “гладко” формирует состояние равновесия, которое является важным этапом моделирования. Конечное состояние системы, достигнутое за $t = 140$ пс, имеет одинаковую температуру 300 К для всех режимов нагревания. Для больших МД-масштабов времени ($t > 140$ пс) более существенные изменения температурных зависимостей не обнаружены, поэтому ПЭ-система исследована во временном интервале 0–140 пс.

Также оценено изменение атомной плотности системы для трех режимов нагревания (рис. 4). В начальный период времени при всех режимах наблюдается небольшой рост плотности с температурой, что связано с “рыхлостью” стартовой конфигурации. При быстром и умеренном нагревании видны сильные колебания плотности. Из рис. 3 видно, что большие колебания температуры приводят к сильным колебаниям плотности, в то время как при медленном режиме нагревания небольшие колебания температуры приводят к монотонности плотности системы; т.е. поведение системы чрезвычайно чувствительно к динамике нагревания. Значения плотности $\rho_N(t)$ в конечном состоянии системы после 140 пс приблизительно совпадают для всех режимов нагревания: $\rho = 0.165532$ (I), 0.160132 (II) и 0.165256 г/см³ (III).

Также проведено сравнение различного вклада энергий, приводящего к различному поведению плотности; отдельно оценены энергии невалентных (ВДВ) и внутримолекулярных взаимодействий при всех вышеуказанных режимах нагревания. На рис. 5 показаны зависимости значения энергии короткодействующего потенциала ($E_{ВДВ}$) от времени.

Из рис. 5 видно, что на начальной стадии моделирования при небольших температурах вандер-ваальсова энергия заметно больше для быстрого и умеренного режимов нагревания по сравнению с медленным. Начиная со значения 0.125×10^3 ккал/моль вандер-ваальсова энергия растет приблизительно до 1.25×10^3 ккал/моль при быстром режиме нагревания (рис. 5а), до 0.75×10^3 ккал/моль – при умеренном нагревании (рис. 5б), в то время как при медленном режиме нагревания значение энергии Ван-дер-Ваальса удерживается на отметке 0.125×10^3 ккал/моль, лишь немного возрастая в конечной конфигурации примерно до 0.25×10^3 ккал/моль.

На рис. 6 показаны значения внутримолекулярных энергий – энергии связи ($E_{св}$), угловой энергии ($E_{угл}$) и торсионной энергии ($E_{торс}$) как функций времени. Для быстрого и умеренного режимов нагревания начальные колебания значений внутримолекулярных энергий значительно больше, чем для медленного. Внутримолекулярные энергии для

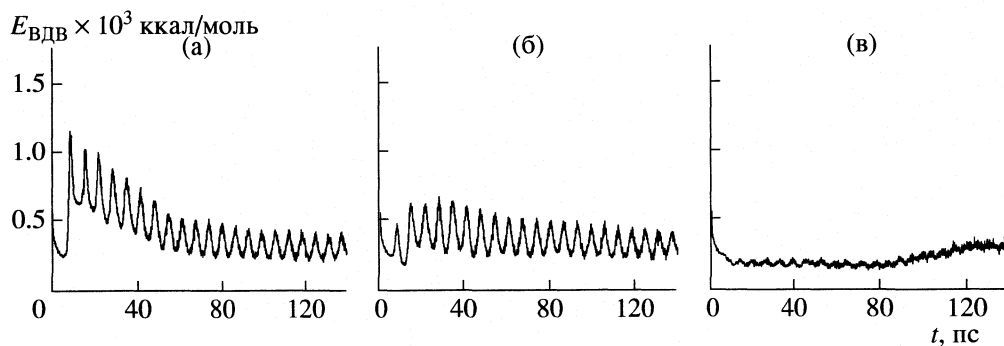


Рис. 5. Энергия Ван-дер-Ваальса при быстром (а), умеренном (б) и медленном (в) режимах нагрева.

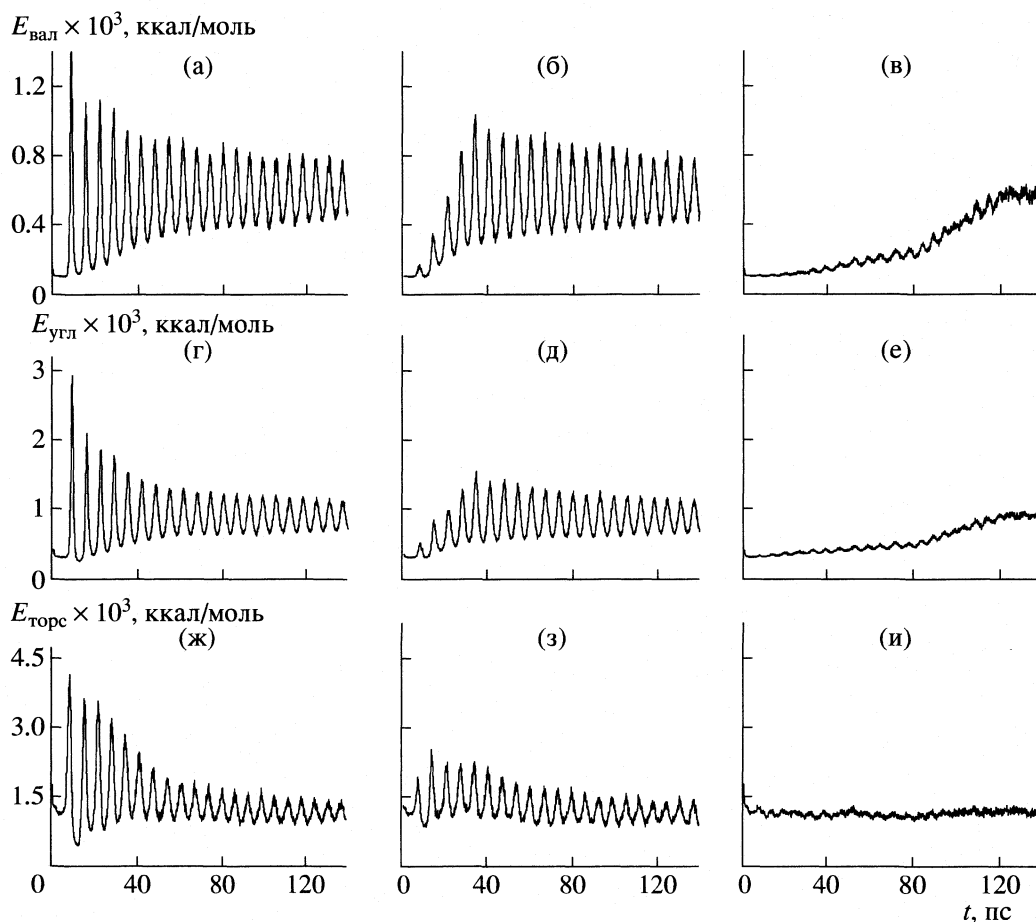


Рис. 6. Энергия связи (а–в), угловая (г–е) и торсионная (ж–и) энергии при быстром (а, г, ж), умеренном (б, д, з) и медленном (в, е, и) режимах нагрева.

медленного режима нагрева ведут себя монотонно. Это происходит в связи с динамикой изменения температуры, приведенной на рис. 3. Потенциалы валентных связей дают большой вклад, как и потенциалы валентных углов, в то время как торсионный потенциал вносит незначительный вклад в полную энергию. Стоит отметить, что изменения торсионной энергии при медлен-

ном режиме нагрева очень малы. Это интересное динамическое поведение необходимо принимать во внимание при изучении ПЭ-системы (например, для разных режимов отжига и технологических процессов). Конечная конфигурация системы для трех изучаемых режимов нагрева показана на рис. 7.

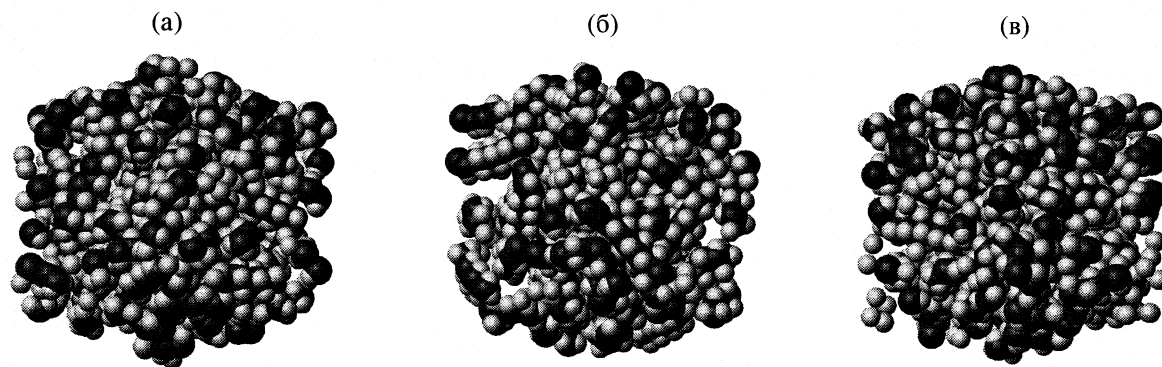


Рис. 7. Конечные конфигурации ПЭ-системы при быстром (а), умеренном (б) и медленном (в) режимах нагревания.

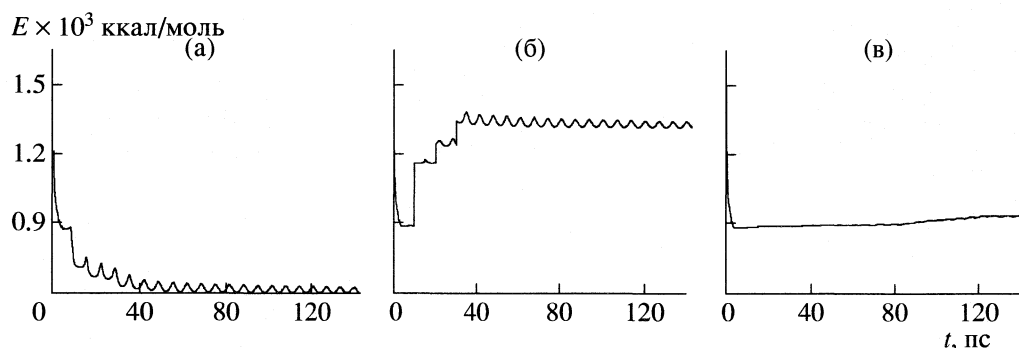


Рис. 8. Изменение полной энергии системы при быстром (а), умеренном (б) и медленном (в) режимах нагревания.

На рис. 8 представлено изменение полной энергии ПЭ-системы при изучаемых режимах нагревания. Значение полной энергии приблизительно остается постоянным при всех режимах (рис. 8). Однако, примечательно, что значения энергии в конечной конфигурации ПЭ-системы отличны. Полная энергия в точке равновесия равна 0.6×10^3 ккал/моль для быстрого, 1.3×10^3 ккал/моль для умеренного и 0.9×10^3 ккал/моль для медленного нагревания. При этом полная энергия ведет себя отлично от того, как это следовало бы из рис. 3–6. Согласно вышеуказанным зависимостям полная энергия сначала ($t \sim 0.40$ пс) убывает при быстром и медленном режимах нагревания и растет при умеренном нагревании до того, как достигнет некоторой величины (см. рис. 8), около которой значение полной энергии будет слабо флуктуировать. Различие в значениях этой величины для разных режимов нагревания связано с тем, что полная энергия системы является изначально сохраняющейся величиной. Она содержит в себе все вышеуказанные энергии, включая так называемую “конвенционную” часть (кинетическая плюс конфигурационная энергии) и также

вклад от термостата, т.е. разница в конечном значении полной энергии при разных режимах нагревания обусловлена влиянием термостата.

Таким образом, нами установлено влияние режимов нагревания на конечную конфигурацию ПЭ-системы и ее термодинамические параметры, сравнены результаты моделирования и оценены значения этих параметров.

Специализированный MDGRAPE-2 компьютер был предоставлен Computational Astrophysics Laboratory, RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research, Япония). Авторы благодарны Тошиказу Эбисузаки за предоставленный MDGRAPE-2-компьютер и проведение работ по оптимизации DL-POLY. Авторы также выражают благодарность Михаилу Алтайскому за полезные обсуждения и ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allinger N.L. // J. Comput. Chem. 1987. № 8. P. 581.
2. King S.M., Cosgrove T. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 5414.

3. *Budzien J., Raphael C., Ediger M.D., de Pablo J.J.* // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 8209.
4. *Fukuda M., Kikuchi H.* // *Ibid.* 2000. V. 113. P. 4433.
5. *Guo H.X., Yang X.Z., Li T.* // *Phys. Rev. E.* 2000. V. 61. P. 4185.
6. *Xia T.K., Landman U.* // *Science.* 1993. V. 261. P. 1310.
7. *Krishna Pant P.V., Han J., Smith G.D., Boyd R.H.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 597.
8. *Smith W., Forester T.R.* // *Molecular Graphics.* 1993. V. 14. P. 136.
9. *Kholmurodov Kh., Smith W., Yasuoka K., Ebisuzaki T.* // *Comput. Phys. Commun.* 2000. V. 125. P. 167.
10. *Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard III W.A.* // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 8897.
11. *Hoover W.G.* // *Phys. Rev.* 1985. V. A31. P. 1695.
12. *Nosé S.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 511.
13. *Golo V.L., Salnikov V.I., Shaitan K.V. et al.* // *Phys. Rev. E.* 2004. V. 70(4). P. 046130.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193:546.15:535.243: 546.15'13/14/15

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЬВАТАЦИИ
НА УСТОЙЧИВОСТЬ ДИИОДГАЛОГЕНИД-АНИОНОВ

© 2005 г. С. С. Симонян, М. С. Черновьянц

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону

E-mail: chernov@chimfak.rsu.ru, sssarkis@front.ru

Поступила в редакцию 23.09.2004 г.

С помощью *ab initio* метода DFT-B3PW91 в базисах HW+(3*d*), 6-31G++(*d,p*) изучено электронное строение и относительная устойчивость кластеров состава $X^- \cdot V_n$, $X^- \cdot V_n I_2 \cdot V_y$, $V_n \cdot XI_2^- \cdot V_y$, ($n = 1-4$, $y = 0, 1$), где $V = H_2O, CH_3OH, CH_3CN, CHCl_3$, а $X = Cl, Br, I$. Показано, что образование сольватированных иодогалогенид-анионов происходит в результате вытеснения кластеров растворителей из сольватных оболочек X^- и I_2 , т.е. наиболее экранированные со стороны растворителей Cl^- и Br^- -анионы менее склонны к образованию XI_2^- . Установлено, что учет сольватационных эффектов приводит к ряду возрастающей относительной устойчивости иодогалогенидов: $ClI_2^- < BrI_2^- < I_3^-$, противоположному газофазному.

Анализ современных публикаций, посвященных физико-химическим исследованиям анионов XI_2^- [1–4] и комплексов $KtXI_2$ [5–10] в газовой фазе и растворах выявил ряд особенностей их относительной устойчивости. Например, конфигурация аниона XI_2^- подвержена значительному влиянию со стороны растворителя. Авторы работ [11–13] отмечают нарушение симметрии триодид-аниона в различных сольватирующих средах. В работе [5] теоретически (в рамках модели поляризуемого континуума) показано, что энергия разрыва комплекса $KtXI_2$ по связи $X-I$ в водной среде сопоставима с энергиями гидратации комплексов KtX и $KtXI_2$. В экспериментальных работах [14, 15] описано влияние растворителей на скорость распада органических иодогалогенидов состава $KtXI_2$. Авторы [16], исследуя фотохимический процесс $I_3^- + h\nu \rightarrow I_2^- + I^\cdot$ отметили, что в ряду предельных спиртов переход от метанола к изобутанолу сопровождается снижением вероятности высвобождения частиц из комплекса, обусловленным размерами мономеров спиртов. Структура кристаллов различных органических систем $KtXI_2$ [17, 18] зависит от природы растворителей, из которых выращены эти кристаллы. Таким образом, устойчивость или вероятность высвобождения молекулы иода или X^- -анионов из комплексов $KtXI_2$ зависит от природы сольватирующей среды.

В работе [19] нами построен ряд относительной устойчивости молекулярных комплексов иода с растворителями различной природы. Полученные

результаты будут использованы для моделирования процесса образования иодогалогенид-анионов в присутствии кластерных фрагментов растворителей. В качестве объектов исследования выбраны галогениды X^- , иодогалогениды XI_2^- ($X = Cl, Br, I$) и их комплексы с кластерными фрагментами растворителей V_n : $V_n \cdot X^-$, $X^- \cdot V_n \cdot I_2 \cdot V_y$, $V_n \cdot XI_2^- \cdot V_y$ ($V = H_2O, CH_3OH, CH_3CN, CHCl_3$; $n = 1-4$, $y = 0, 1$).

МЕТОДИКА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ
РАСЧЕТОВ

Наличие интергалогенных и водородных связей в системах $V_n \cdot XI_2^-$ требует подбора базисного набора, адекватно описывающего энергетические характеристики изучаемых комплексов [1–3, 5]. Анализ публикаций [1, 2], посвященных теоретическому изучению смешанных тригалогенидов состава XYZ^- (X, Y, Z – атомы галогенов) показал, что достигнуть значений энергий стабилизации и геометрических параметров, сравнимых с экспериментальными, можно при проведении расчетов на уровне MIDI4(1*d*) + /MP2. Результаты неэмпирических расчетов анион-молекулярных комплексов, приведенные в обзоре [20], свидетельствуют о необходимости введения поляризационных и диффузных функций в базисный набор. С увеличением радиуса галогенид-анионов вклад релятивистских эффектов становится более значимым [21–23], что требует корреляционных расчетов высокого уровня с включением всех электронов. Анализ частотных характеристик анион-молекулярных водородных связей ком-

плексов $X-CH_3 \cdot X^-$ ($X = Cl, Br, I$) показал достаточно хорошее согласие с экспериментом результатов, полученных при помощи базисов 6-311G(d,p)/MP2, aug-cc-pVDZ/MP2 и aug-cc-pVTZ/MP2 [20]. В последние годы для иодсодержащих систем доступны и широко используются расчеты в псевдопотенциальных базисах [20, 24–27]. Описанные нами ранее взаимодействия $X-I-I$ [5, 15, 28] показали, что уровни $HW(+3d)$ (для атомов Cl, Br, I) достаточно для проведения сравнительного анализа энергетических и геометрических характеристик комплексов $KtXI_2$.

В настоящей работе все расчеты проведены с использованием программного комплекса GAMESS [29] в комбинированном базисе 6-31G++(d,p) для атомов H, C, N, O и $HW(+3d)$ для Cl, Br, I. Учет электронной корреляции во всех случаях вели в рамках $V3PW91(DFT)$ -схемы [4]. Оптимизация геометрии структур, отвечающих энергетическим минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), проводилась до величины градиента 10^{-6} Хартри/Бор. Все энергии ΔE_i комплексообразования рассчитывались как разности полных энергий комплексов и их составляющих. Полные энергии всех ионов и молекул, используемые для оценки энергий комплексообразования, находились полной оптимизацией геометрии. Для расчета взаимодействий внутри комплексов ΔE_{im} по схеме Морокумы и сотр. [30] энергии фрагментов рассчитывались для фиксированных в комплексе $KtXI_2$ геометрических параметров.

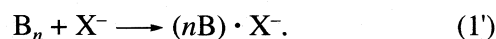
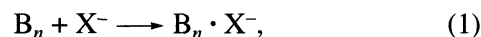
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выяснения механизма формирования частиц XI_2^- , а также их относительной устойчивости необходимо детальное исследование ближайшего окружения (молекул растворителя, В) галогенид-анионов, непосредственно влияющего на энергетику образования иодгалогенидов [3, 31]. Известно, что сольватация анионов сопровождается дезагрегацией макрокластеров растворителей и образованием более мелких фрагментов [32]. Таким образом, в первом приближении, процесс растворения галогенид-анионов непосредственно связан с образованием частиц $X^- \cdot V_n$, стабилизированных за счет двух типов взаимодействий $V \dots V$ и $X^- \dots V$.

Кластерные структуры $X^- \cdot V_n$. На первом этапе мы оценили энергетику конкурентных взаимодействий растворитель – растворитель и галогенид – растворитель в кластерах состава $X^- \cdot V_n$ ($X = Cl, Br, I; V = H_2O, CH_3OH, CH_3CN, CHCl_3, n = 1-4$). Изменения в системах $X^- \cdot V_n$ контролировались на основании сравнений энергетических и структурных характеристик комплексов, полученных последовательным накоплением молекул растворителя в координационной сфере анионов.

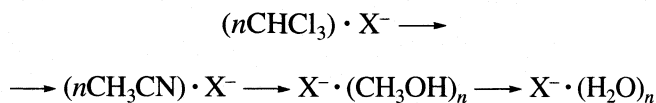
На рис.1 изображены структуры, соответствующие глобальным минимумам на ППЭ частиц $X^- \cdot V_n$. Как видно, для воды максимально стабилизированы структуры присоединения (1), имеющие циклическую конфигурацию растворителя в основе кластера, т.е. образующие оптимальное число направленных водородных связей. Несколько по-иному выглядят ассоциаты $X^- \cdot V_n$ для остальных растворителей. В случае метанола предпочтение отдается структуре 2, образованной присоединением двух димерных фрагментов $(CH_3OH)_2$ к галогенид-аниону. В случаях ацетонитрила (структура 4) и хлороформа (структура 5) происходит полное разрушение кластеров V_n вплоть до мономерных фрагментов с их последующим присоединением к X^- -аниону.

Таким образом, с уменьшением полярности молекул растворителя процесс деструкции V_n под действием X^- происходит значительно легче, так как связан с перестройкой слабосвязанных кластерных структур $(CH_3CN)_n, (CHCl_3)_n$ [33]. Проникновение галогенидов в кластер растворителя мы аппроксимировали следующим превращением:



Уравнения, описывающие образование сольватированных галогенид-ионов представлены отдельно для воды и метанола – (1); ацетонитрила и хлороформа – (1') и отражают соответственно наличие (сохранение связывания в кластерах растворителя – $V_n \cdot X^-$) и отсутствие ($(nV) \cdot X^-$) самоассоциации растворителя.

На основании результатов расчетов ΔE_1 , приведенных в табл. 1, можно заключить, что вероятность реализации механизма (1) падает при увеличении ионных радиусов галогенидов. В ряду



($X, n = \text{const}$) наблюдается симбатное изменение устойчивости. Это коррелирует со снижением направленности взаимодействия $X^- \dots V_n$ при переходе от хлоридов к иодидам (табл. 1) и с усилением связывания мономерных фрагментов в кластерах V_n (см. [19]).

Сравнительный анализ энергий связывания ΔE_{1m} галогенид-ионов в кластерах $V_n \cdot X^-$ свидетельствует о наибольшей экранированности хлорид-анионов молекулярным каркасом растворителей. Монотонное убывание энергии взаимодействий галогенид-ионов с молекулами сольватной оболочки иллюстрируют ряды:

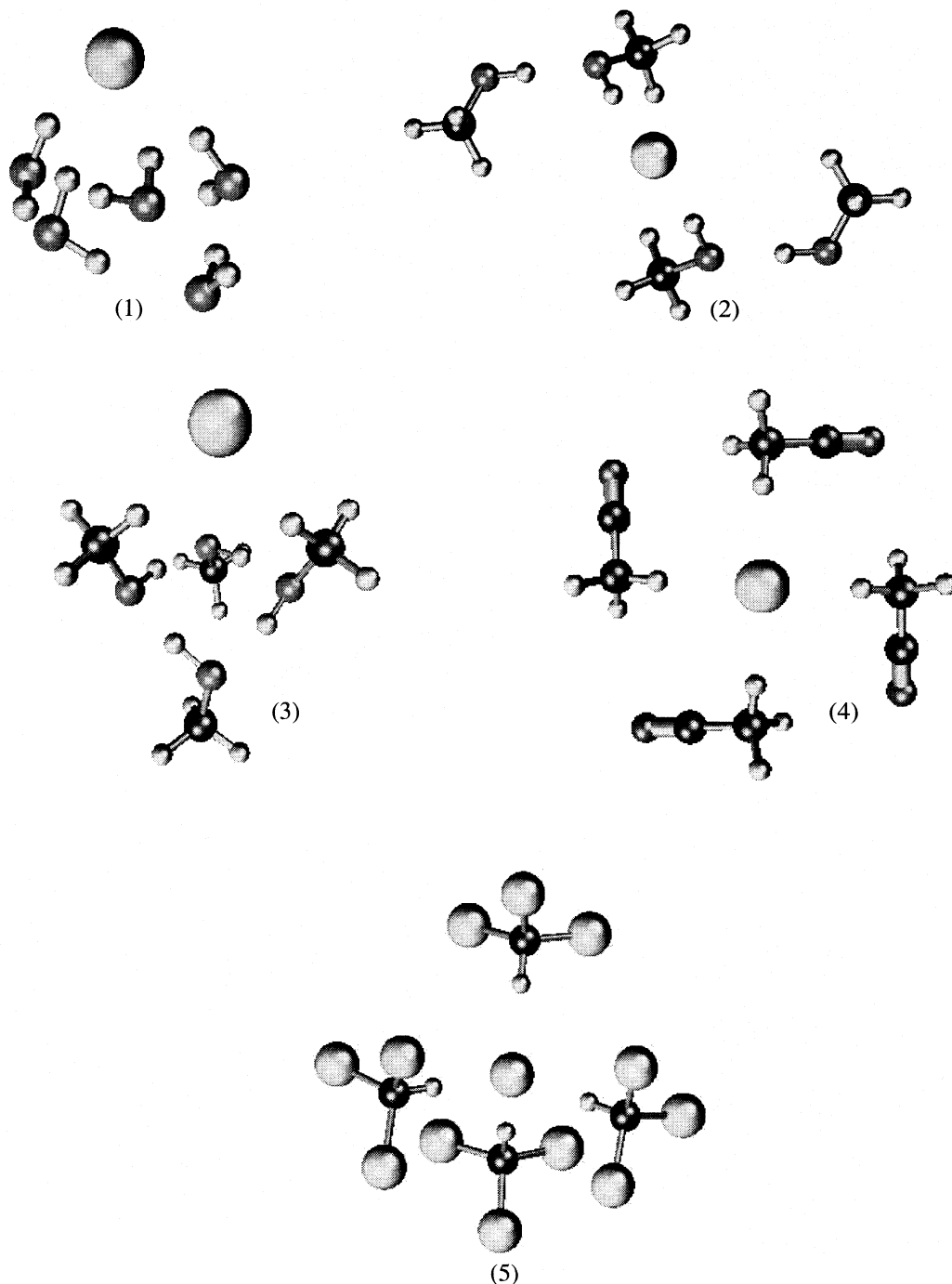
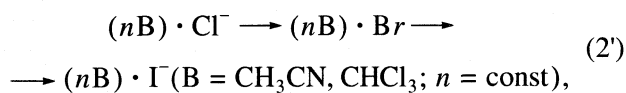
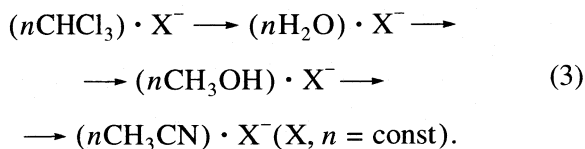
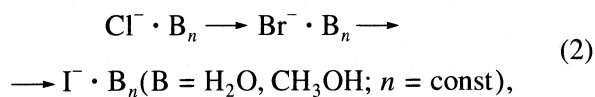


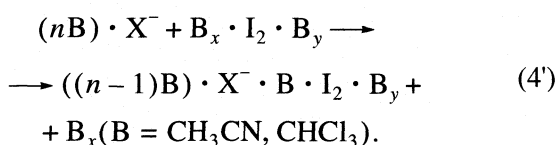
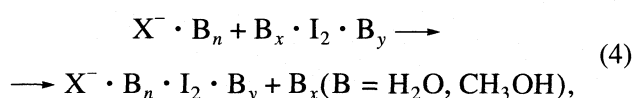
Рис. 1. Расположение атомов в кластерных структурах $X^- \cdot B_n$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $B = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{CHCl}_3$) по результатам расчетов ВЗРW91/6-31G++(d,p) для атомов B и HW+(3d) для X.



Следует отметить, что для водных кластеров реакция (1) проходит лишь с присоединением га-

логенид-аниона к циклическому кластеру V_n (первая стадия). В остальных случаях присоединение является лишь промежуточной стадией, сопровождающейся минимальным энергетическим выигрышем, а основной вклад в стабилизацию $X^- \cdot V_n$ вносит вторая стадия – перестройки структур $X^- \cdot V_n$, приводящая к разрыву водородных связей $V...V$ и образованию –C–H...X контактов. Количественно оценить проигрыш в энергии при внедрении X^- в V_n по процессу (1) можно сравнив разности в энергиях ΔE_{1m} и ΔE_1 для соответствующих комплексов. Например, для $X = Cl, n = 4$ разность $\Delta E_1 - \Delta E_{1m}$ составляет 21.77, 23.38, 11.73, 6.52 ккал/моль для $H_2O, CH_3OH, CH_3CN, CHCl_3$ соответственно. Кластеры воды и метанола в основном стабилизированы как за счет водородных связей растворитель – растворитель, так и анион-молекулярных взаимодействий галогенидов с растворителем. Ацетонитрильные структуры $(nCH_3CN) \cdot X^-$ обнаруживают как слабую самоассоциацию среды, так и связывание с галогенид-анионами. Наконец, комплексы, стабилизированные исключительно за счет анион-молекулярных водородных связей, имеют место в случае хлороформных структур $(nCHCl_3) \cdot X^-$. В результате молекулы растворителей по-разному “экранируют” анион от атак молекулярного иода.

Реакции образования анионов XI_2^- . Процесс образования иодогалогенидов XI_2^- можно представить как присоединение сольватированного молекулярного иода к галогенид-анионам с вытеснением фрагмента сольватной оболочки. На первом этапе происходит образование промежуточного ассоциата галогенид-ион-кластер растворителя-молекула иода (рис. 2):



Для изучения энергетики образования кластеров $X^- \cdot V_n \cdot I_2 \cdot V_y$ и $(n-1)V \cdot X^- \cdot V \cdot I_2 \cdot V_y$ в рассматриваемых растворителях выбраны структуры с $n = 4, x = 0$ и $2, y = 0$ и 1 .

Сравнительный анализ величин ΔE_2 (табл. 2, $V, n, y = const$) показал, что мешающее влияние кластеров растворителей, сольватирующих молекулярный иод возрастает в ряду:

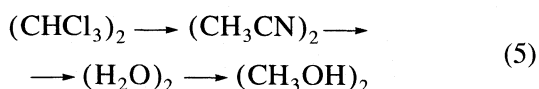
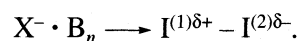


Таблица 1. Энергетические эффекты образования (ΔE_1) структур $V_n \cdot X^-$, а также взаимодействия галогенид-аниона с сольватной оболочкой (ΔE_{1m}) по результатам расчетов ВЗРW91/6–31G++(d,p) для атомов В и $NW+(3d)$ для X, ккал/моль

n	X	B = H ₂ O		B = CH ₃ CN	
		ΔE_1	ΔE_{1m}	ΔE_1	ΔE_{1m}
1	Cl	14.95	15.66	13.39	13.76
	Br	12.68	13.22	11.54	11.79
	I	10.69	11.12	9.97	10.14
2	Cl	24.02	29.37	21.33	25.65
	Br	20.28	24.83	18.15	22.36
	I	16.95	20.69	15.28	19.42
3	Cl	28.02	40.86	26.33	36.16
	Br	23.49	34.44	22.12	31.88
	I	19.32	28.47	18.18	27.92
4	Cl	27.73	49.50	33.00	44.73
	Br	23.18	41.67	28.03	39.68
	I	18.92	34.07	23.08	32.26
1	Cl	B = CH ₃ OH		B = CHCl ₃	
		ΔE_1	ΔE_{1m}	ΔE_1	ΔE_{1m}
		15.13	15.94	16.67	17.60
2	Cl	12.55	13.09	13.87	14.48
		10.31	10.67	11.44	11.84
		22.81	29.91	29.12	30.79
3	Cl	18.73	20.84	24.67	26.01
		15.74	17.26	20.56	21.69
		23.45	37.41	39.95	42.70
4	Cl	18.45	26.22	34.28	36.53
		15.04	21.98	28.78	30.63
		21.09	44.47	45.65	52.17
	Br	15.52	38.11	40.22	45.25
		10.41	32.41	34.44	38.20

(см. также работу [19], где рассмотрены структуры $V_n \cdot I_2$ вплоть до $n = 5$).

Таким образом, полярные растворители, образующие с молекулами иода прочные комплексы, [15, 19, 33] снижают вероятность образования промежуточных частиц $X^- \cdot V_n \cdot I_2 \cdot V_y$ и в результате вероятность образования иодогалогенид-анионов XI_2^- :



Взаимодействие молекулы иода с сольватной оболочкой галогенидов вызывает появление отрицательного заряда на атоме $I^{(2)\delta-}$, что служит причиной образования водородных связей $I^{(2)}...V$ с кластерными фрагментами растворителей (меньшую поляризацию вызывает кластер V_n в отсутствие X^- [19]). Из данных табл. 2 видно, что длины

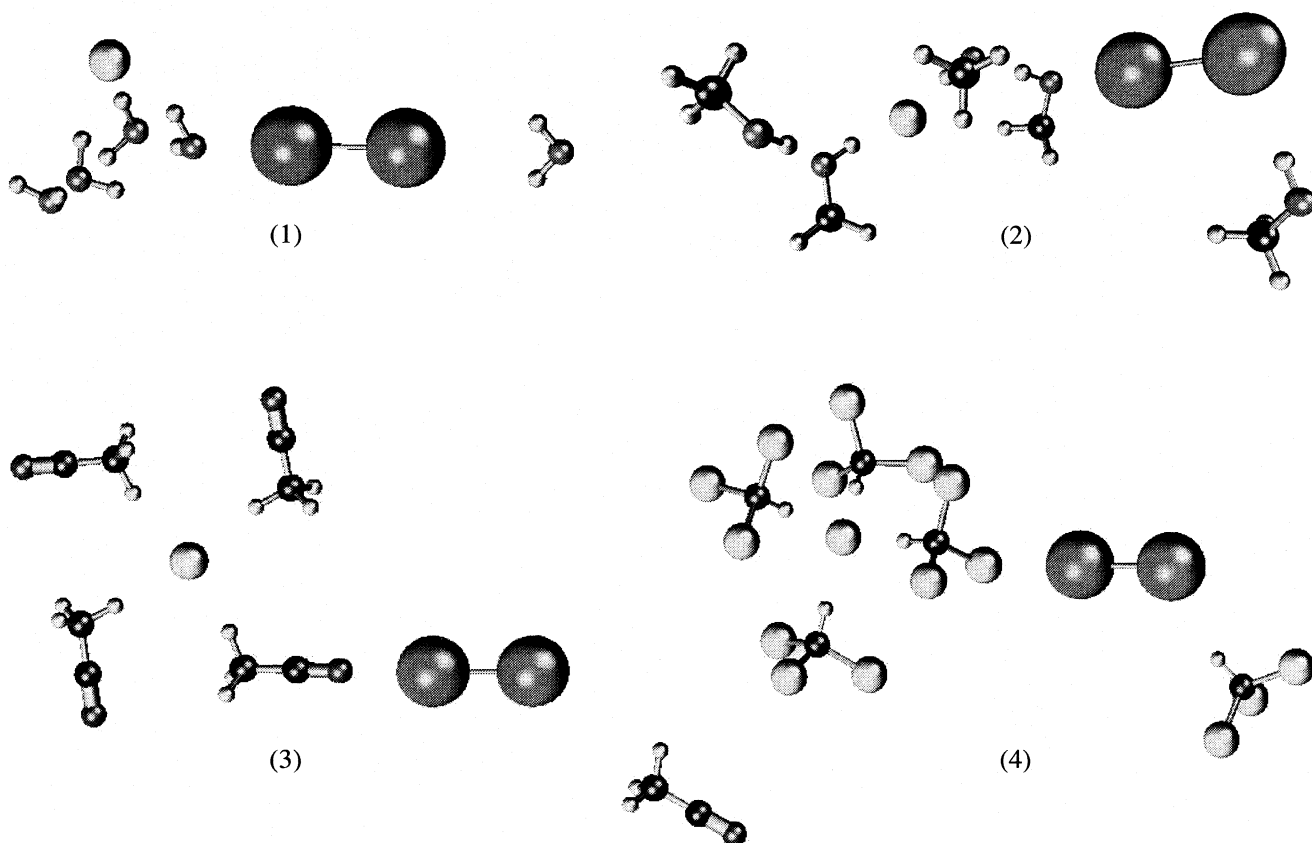
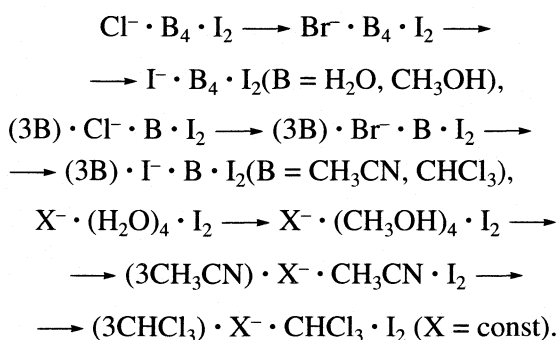
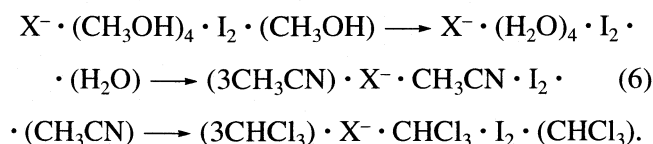


Рис. 2. Расположение атомов в промежуточных кластерных структурах $X^- \cdot V_4 \cdot I_2$ и $X^- \cdot V_4 \cdot I_2 \cdot V_1$; обозначения см. рис. 1.

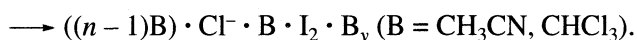
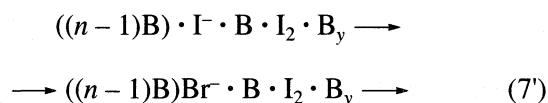
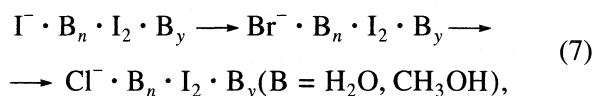
связей $I^{(1)}-I^{(2)}$ в комплексах $X^- \cdot V_4 \cdot I_2$ монотонно убывают в рядах:



В результате для $X = const$, $x = 0$, $n = 4$, $y = 1$ стабилизация за счет перекоординации (т.е. замены межмолекулярной связи $V \dots I_2$ в сольватированной молекуле иода на водородную связь $I^{(2)} \dots V$ в переходном кластере, см. разность $\Delta E_{2(x=0, y=1)} - \Delta E_{2(x=0, y=0)}$, табл. 2) молекул растворителя при терминальном атоме $I^{(2)}$ возрастает в ряду:



Для всех рассмотренных растворителей энергетические эффекты процесса (4) для $X = Cl, Br, I$; $V, n, y, x = const$ (ΔE_2) увеличиваются по абсолютному значению в рядах:



Следовательно, наиболее активно будет атакована сольватная оболочка легких галогенид-анионов (Cl^- , Br^-).

В заключение рассмотрим образование дииод-галогенид-анионов из промежуточного кластера $X^- \cdot V_n \cdot I_2 \cdot V_y$:

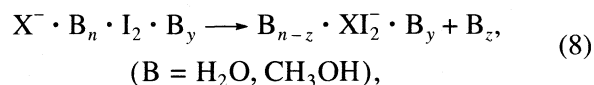
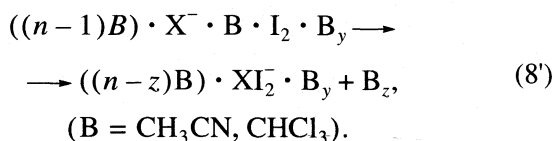


Таблица 2. Энергетические эффекты ($-\Delta E_2$, ккал/моль) образования структур $X^- \cdot B_4 \cdot I_2 \cdot V_y$ (реакция (4)) по результатам расчетов ВЗРW91/6-31G++(d,p) для атомов В и HW+(3d) для XI_2

y	X	$-\Delta E_2$ (x = 0)	$-\Delta E_2$ (x = 2)	$r(I^{(1)} - I^{(2)})$, Å
B = H ₂ O				
0	Cl	16.34	8.45	2.801
	Br	14.97	7.08	2.792
	I	13.84	5.95	2.784
1	Cl	14.11	8.70	2.816
	Br	12.53	7.12	2.807
	I	11.22	5.82	2.798
B = CH ₃ OH				
0	Cl	16.52	7.69	2.800
	Br	15.88	7.05	2.795
	I	15.20	6.37	2.790
1	Cl	15.15	9.11	2.815
	Br	14.40	8.37	2.809
	I	13.63	7.60	2.803
B = CH ₃ CN				
0	Cl	9.36	4.10	2.748
	Br	9.06	3.80	2.746
	I	9.09	3.84	2.746
1	Cl	6.73	4.39	2.755
	Br	6.39	4.05	2.752
	I	6.17	3.83	2.750
B = CHCl ₃				
0	Cl	3.33	2.73	2.716
	Br	3.21	2.62	2.715
	I	2.99	2.40	2.713
1	Cl	7.56	7.22	2.721
	Br	6.35	6.01	2.720
	I	5.47	5.13	2.719

Примечание. Величина $\Delta E_2 = E(X^- \cdot B_n \cdot I_2 \cdot V_y) + E(B_x) - E(X^- \cdot B_n) - E(B_x \cdot I_2 \cdot V_y)$.



Уравнения (8), (8') отражают процесс замены частиц сольватной оболочки галогенид-аниона молекулярным иодом. Результаты расчетов энер-

Таблица 3. Энергетические эффекты ($-\Delta E_3$, ккал/моль) реакций распада структур $X^- \cdot B_n \cdot I_2 \cdot V_y$ по механизмам (8), (8') ($n = 4, y = 0$ и $1; z = 1$ и 2) по результатам расчетов ВЗРW91/6-31G++(d,p) для атомов В и HW+(3d) для XI_2

z	X	$-\Delta E_3$	$r(I^{(1)} - I^{(2)})$, Å	$-\Delta E_3$	$r(I^{(1)} - I^{(2)})$, Å
		B = H ₂ O, y = 0		B = H ₂ O, y = 1	
0	Cl	5.16	2.856	5.93	2.879
	Br	6.98	2.874	8.01	2.899
	I	8.50	2.904	9.95	2.934
1	Cl	-6.68	2.858	-5.83	2.880
	Br	-5.16	2.877	-4.05	2.901
	I	-3.89	2.905	-2.39	2.933
2	Cl	-10.75	2.892	-9.48	2.912
	Br	-8.99	2.911	-5.56	2.929
	I	-7.10	2.784	-5.37	2.962
		B = CH ₃ OH, y = 0		B = CH ₃ CN, y = 0	
0	Cl	4.99	2.845	12.66	2.858
	Br	5.71	2.864	13.57	2.883
	I	6.66	2.891	12.49	2.895
1	Cl	-3.68	2.855	7.83	2.880
	Br	1.15	2.900	9.07	2.901
	I	3.19	2.925	10.50	2.928
2	Cl	-5.15	2.885	5.30	2.897
	Br	-3.31	2.903	6.82	2.917
	I	-1.17	2.927	8.35	2.942
		B = CHCl ₃ , y = 0		B = CHCl ₃ , y = 1	
0	Cl	9.55	2.816	11.56	2.834
	Br	11.25	2.833	13.35	2.852
	I	12.82	2.858	15.14	2.883
1	Cl	7.18	2.837	9.52	2.856
	Br	8.49	2.858	11.04	2.878
	I	10.28	2.885	12.90	2.911
2	Cl	1.44	2.863	4.38	2.884
	Br	3.46	2.883	6.36	2.907
	I	5.93	2.910	8.96	2.939

Примечание. Для XI_2 значение $\Delta E_3 = -39.56, -36.68$ и -34.41 ккал/моль, $r(I^{(1)} - I^{(2)}) = 2.942, 2.957$ и 2.977 Å при $X = Cl, Br$ и I соответственно.

гетических эффектов процессов (8), (8') для $n = 4, y = 1$ и $0, z = 1$ и 2 приведены в табл. 3 и на рис. 3.

Наиболее просто, с максимальными энергетическими выигрышами ($n, x, y, z = const$) протекают реакции (8') образования иодогалогенидов в хлороформной и ацетонитрильной средах. В полярных (метанольной и водной) средах протекание реакции (8) затруднено (в ряде случаев с проигрышами энергий) поскольку образование интергалог-

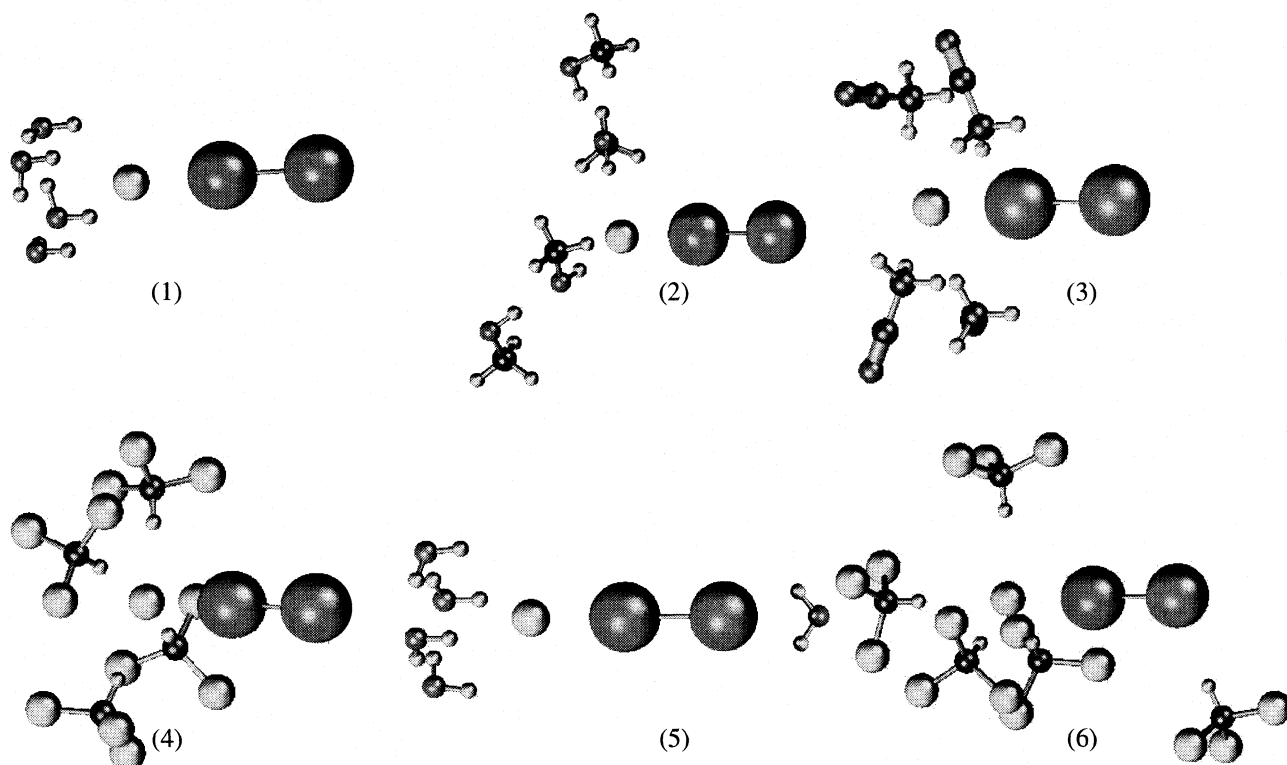
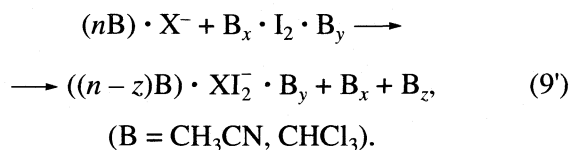
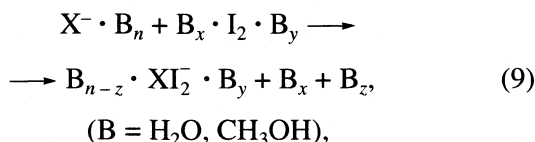


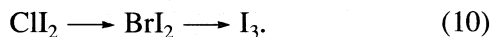
Рис. 3. Расположение атомов в иодогалогенидах $V_4 \cdot XI_2^-$ и $V_4 \cdot XI_2^- \cdot V_1$; обозначения см. рис. 1.

генных связей X–I напрямую связано с разрывом прочных контактов $V...V$ в сетке растворителей. Суммарно процесс образования иодогалогенидов из сольватированных галогенид-ионов и молекулярного иода можно представить уравнениями:

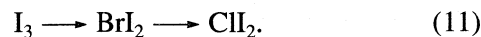


Энергетические эффекты процессов (9), (9') можно оценить как $\Delta E_4 = \Delta E_3 - \Delta E_2$.

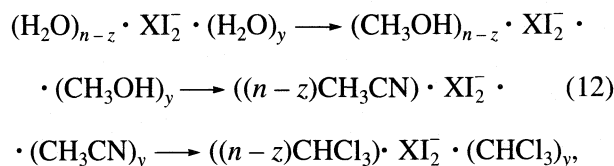
Сравнительный анализ энергий распада кластеров по уравнениям (8), (8') (ΔE_3) и суммарного процесса образования иодогалогенидов (9, 9') (ΔE_4) для $X = Cl, Br, I$ при $V = const$; $n, y, z = const$ приводит к ряду возрастающей относительной устойчивости:



Следует отметить, что ряд (10) противоположен ряду, построенному для газовой фазы ($n, y, z = 0$, табл. 3), где наиболее выгодно образование диодхлорид-анионов:



Анализ процессов (9), (9') для $X, n, x, y, z = const$ приводит к ряду относительной устойчивости иодогалогенидов в различных растворителях:



в котором относительная устойчивость иодогалогенидов возрастает.

На основании проведенных расчетов (DFT-V3PW91/6-31G++(d,p) для атомов V и HW+(3d) для XI_2^- реакций образования иодогалогенид-анионов в растворах можно сделать следующие выводы.

1. Все рассмотренные растворители ($H_2O, CH_3OH, CH_3CN, CHCl_3$) образуют с галогенид-анионами ($X^- = Cl^-, Br^-, I^-$) достаточно прочные анион-молекулярные комплексы, стабилизированные преимущественно за счет водородных связей. Однако природа их стабилизации различна: комплексы, образованные водой и метанолом – за счет связей $X...H-O-$ и $O-H...O-$, а хлороформом и ацетонитрилом – за счет связей $X...H-C-$.

В результате анионы по-разному экранированы кластерами растворителей.

2. Образование сольватированных иодогалогенид-анионов происходит в результате вытеснения кластеров растворителей из сольватных оболочек X^- и I_2 . Таким образом, наиболее экранированные со стороны растворителей анионы Cl^- и Br^- менее склонны к образованию XI_2^- . В результате сольватация коренным образом влияет на поведение иодогалогенидов и приводит к ряду (10) возрастающей относительной устойчивости, противоположному газофазному.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32448).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ogawa Y., Takahashi O., Kikuchi O. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1998. V. 429. P. 187.
- Ogawa Y., Takahashi O., Kikuchi O. // Ibid. 1998. V. 424. P. 285.
- Landrum G.A., Goldberg N., Hoffmann R. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997. P. 3605.
- Sharp S.B., Gellene G.I. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 2192.
- Симомян С.С., Черновьянц М.С., Клецкий М.Е. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 866.
- Шилов Г.В., Кажева О.Н., Дьяченко О.А. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 8. С. 1436.
- Подгорная Е.Б., Черновьянц М.С., Пыщев А.И. // Вест. Омского ун-та. 1999. № 1. С. 31.
- Гриценко В.В., Дьяченко О.А., Черновьянц М.С. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 1. С. 142.
- Кажева О.Н., Александров Г.Г., Дьяченко О.А. и др. // Координ. химия. 2003. Т. 29. № 11. С. 1.
- Черновьянц М.С., Подгорная Е.Б., Пыщев А.И., Щербаков И.Н. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 822.
- Koslowski T., Vohringer P. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 342. P. 141.
- Margulis C.J., Coker D.F., Lynden-Bell R.M. // Ibid. 2001. V. 341. P. 557.
- Calabrese V.T., Khan A. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 1287.
- Гольева В.Е., Черновьянц М.С., Пыщев А.И. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1383.
- Черновьянц М.С., Симомян С.С., Лыкова Е.О. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 9. С. 1801.
- Gershgoren E., Banin U., Ruhman S. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 9.
- Cotton F.A., Kibala P.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3308.
- Лыкова Е.О., Черновьянц М.С., Кажева О.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 2022.
- Симомян С.С., Черновьянц М.С., Лыкова Е.О. // Там же. В печати.
- Hobza P., Havlas Z. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 4253.
- Cabarcos O.M., Weinheimer C.J., Martinez T.J., Lisy J.M. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 19. P. 9516.
- Corbett C.A., Martinez T.J., Lisy J.M. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 10015.
- Hagemeister F.C., Gruenloh C.J., Zwier T.S. // Ibid. 1998. V. 102. P. 82.
- Setokuchi O., Shimizu Y. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1993. V. 281. P. 67.
- Hu W., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1049.
- Oberle C., Eysel H.H. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1993. V. 280. P. 107.
- Julius T. Su., Zewail A.H. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 4082.
- Симомян С.С., Клецкий М.Е., Черновьянц М.С., Гольева В.Е. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 72. № 4. С. 609.
- Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347. (PC GAMESS, Version 6.4 build number 2606).
- Kitaura K., Morokuma K. // Int. J. Quantum. Chem. 1976. V. 10. P. 325.
- Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика и реакционная способность / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2001. 408 с.
- Крестов Г.А. // Термодинамика процессов в растворах. Л.: Наука, 1984. 272 с.
- Подгорная Е.Б., Черновьянц М.С., Щербаков И.Н., Пыщев А.И. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 1. С. 109.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 53.03; 539.124; 544.431.132; 535.14, 341, 338.1; 544.273.4

СПЕКТР СПОНТАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

© 2005 г. И. А. Мисуркин, С. В. Титов

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

E-mail: mis@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 21.12.2004 г.

Рассчитан непрерывный спектр спонтанного излучения сольватированных электронов, образующихся в жидком аммиаке при растворении в нем щелочных металлов. Учтено, что сольватированные электроны в полярных жидкостях находятся на молекулах в составе нестабильных анионов и могут либо поглощать кванты света и переходить на молекулы соседних сольватных оболочек, либо спонтанно переходить на молекулы соседних сольватных оболочек и излучать фотоны. Для расчета спектра излучения использована общая формула для интенсивности излучения сольватированных электронов в полярных жидкостях и величины параметров, с помощью которых был теоретически воспроизведен экспериментальный спектр поглощения сольватированных электронов в жидком аммиаке.

Согласно современным представлениям, упорядоченное движение электронов обуславливает электропроводность вещества, в котором эти электроны находятся. В работах [1–5] при решении проблемы сольватированного электрона в молекулярных жидкостях было установлено, что избыточные и сольватированные электроны в таких жидкостях постоянно участвуют в неупорядоченных движениях. Изучение элементарных процессов, происходящих с участием избыточных и сольватированных электронов в молекулярных жидкостях, позволит уточнить представления о механизмах электропроводности в наноструктурах, нанокompозитах и других важных объектах исследования современной физической химии.

Ранее нами была развита теория процессов с участием избыточных электронов в полярных жидкостях, которые рассмотрены в дискретной модели [1–3]. В этой теории учтено, что 1) полярная жидкость электростатически неоднородна (локальные потенциалы на каждой молекуле разные), и 2) молекула (например, молекула аммиака или воды) может на короткое время присоединить к себе электрон, образовав анион в нестабильном состоянии с определенной энергией E_r и временем жизни. Такое состояние аниона называется резонансом.

Существование резонансов с небольшой энергией E_r ($0 < E_r \leq 1$ эВ), которая отсчитана от энергии нейтральной молекулы, позволяет отказаться от модели электронного газа для избыточных электронов в жидкости и от модели “электрона в полости” и описывать поведение избыточных и сольватированных электронов с помощью кван-

товой механики. Избыточный электрон в среде рассматривается как квантовая частица, которая может перемещаться от молекулы к молекуле или от атома к атому, но не обладает кинетической энергией. Поэтому рассмотрены вероятности квантовых прыжков избыточных электронов в жидкости при поглощении фотонов [1, 3], получено выражение для коэффициента поглощения полярной жидкости с избыточными электронами и воспроизведены экспериментальные спектры поглощения жидкой воды и аммиака с сольватированными электронами [3]. Опираясь на хорошую точность теоретического описания экспериментальных оптических спектров поглощения сольватированных электронов в воде и аммиаке, удалось найти величины параметров, определяющих положение и форму спектров, и определить величины E_r для резонансов воды ($E_r \cong 0.7$ эВ) и аммиака ($E_r \cong 0.45$ эВ) [3]. При оценке величины E_r для аммиака интерпретированы спектры фотоизвлечения сольватированных электронов из аммиака [2], которые экспериментально получены в группе Делахей (Delahay) [6] более 30 лет назад при исследовании фотоионизации металл-аммиачных растворов и не получившие тогда и позже удовлетворительного объяснения.

В [1] интерпретированы пикосекундные спектры поглощения избыточных электронов в воде в первые пикосекунды после их появления, когда они еще не превратились в сольватированные электроны, и показано, что избыточные электроны в полярных жидкостях, находящиеся на молекулах в составе нестабильных анионов, постоянно переходят с молекулы на молекулу. Эти электроны могут либо поглощать кванты света и

переходить (совершая квантовый скачок) на молекулы соседних сольватных оболочек, либо спонтанно переходить (опять совершая квантовый скачок) на молекулы соседних сольватных оболочек и испускать фотоны с непрерывным спектром излучения. В качестве первого примера спектра излучения рассчитан непрерывный спектр спонтанного излучения избыточных электронов в первый момент после появления этих электронов в воде [1].

В настоящей работе получена общая формула для интенсивности излучения сольватированных электронов в полярных жидкостях и рассчитан непрерывный спектр спонтанного излучения сольватированных электронов в жидком аммиаке и воде, то есть спектр излучения избыточных электронов, которые превратились в сольватированные электроны [2]. Время жизни (τ_e) сольватированных электронов в металл-аммиачных растворах гораздо больше, чем $\tau_e \sim 1$ мс для сольватированных электронов в воде [7]. Этот факт поможет экспериментально наблюдать излучение в металл-аммиачных растворах. При расчете использованы уточненные (по сравнению с [1]) формулы для вероятностей перехода электрона в полярной жидкости с поглощением и испусканием фотона [3]. В этих формулах учтена корреляция в величинах локальных потенциалов на близкорасположенных молекулах жидкости и использованы параметры, которые найдены при воспроизведении спектров оптического поглощения и фотоизвлечения сольватированных электронов в жидком аммиаке [2, 3].

Процесс сольватации и параметры сольватированных электронов в жидком аммиаке. В полярной жидкости избыточный электрон, находясь в составе нестабильного аниона-резонанса, имеет возможность перескакивать на соседние молекулы и задерживаться на них в таких же нестабильных состояниях. Избыточные электроны все время находятся на молекулах жидкости, совершают квантовые скачки с одной молекулы на другую и участвуют в различных процессах [1, 2]. Энергия избыточного электрона жидкости, находящегося в составе резонанса на молекуле с локальным потенциалом x , равна

$$E = E_r + x. \quad (1)$$

Плотность распределения полярных молекул в жидкости по локальным потенциалам x имеет вид [1–4]:

$$\rho(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-b)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (2)$$

Поэтому когда избыточные электроны в первое мгновение появляются в жидкости, то плотность

распределения этих электронов по энергиям $\rho(E)$ в согласии с (1) и (2) имеет вид:

$$\rho(E) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp\left[-\frac{(E-E_{\max})^2}{2\sigma^2}\right], \quad \dots \quad (3)$$

$$E_{\max} = E_r + b.$$

В последующие мгновения избыточные электроны начинают быстро переходить на молекулы с меньшими электростатическими потенциалами x . Через некоторое время (в жидкой воде это ~ 2 пс) избыточные электроны будут характеризоваться другой плотностью распределения по энергиям $\rho_{el}(E) \neq \rho(E)$. В этих переходах и изменении плотности распределения и состоит процесс сольватации избыточных электронов, а $\rho_{el}(E)$ является плотностью распределения сольватированных электронов по энергиям. Параметры $\rho_{el}(E)$ определяются движениями и прыжками молекул с постоянными дипольными моментами, из-за которых величины x на молекулах зависят от температуры и времени, и квантовыми скачками электронов с молекулы на молекулу, поскольку электроны всегда стремятся оказаться на молекулах с меньшими x . Движения молекул и скачки электронов происходят с существенно разными характерными временами.

Плотность распределения $\rho_{el}(E)$ сольватированных электронов аппроксимирована гауссовой функцией с энергией максимума $E(\max)$ и дисперсией w [2, 3]:

$$\rho_{el}(E) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}w} \exp\left[-\frac{(E-E(\max))^2}{2w^2}\right], \quad \dots \quad (4)$$

$$E(\max) < E_{\max} < 0, \quad E(\max) = E_r + a.$$

Дисперсия (σ) распределения (2) или (3) для жидкого аммиака линейно зависит от величины эффективного дипольного момента молекул и равна $\sigma \cong 0.23$ эВ [2–4]. Среднее значение локальных потенциалов (b) для аммиака равно $b = -1.5$ эВ, что было вычислено для жидкого аммиака при 233 К по специальной формуле [2, 3, 5].

В [2] при интерпретации экспериментальных спектров фотоэмиссии сольватированных электронов из калий-аммиачных растворов были найдены параметры распределения сольватированных электронов по энергиям. Оказалось, что 70% электронов в растворе характеризуются потенциалом фотоизвлечения $I_{VD} = 2.3$ эВ, остальные имеют $I_{VD} = 4.5$ эВ, и, по-видимому, относятся к электронам, находящимся в сольватных оболочках катионов металла. Найдено, что для электронов первого типа дисперсия $w = 0.35$ эВ, а для электронов второго типа $w = 0.10$ эВ. При интерпретации спектров поглощения сольватированных электронов в жидком аммиаке использовано значение $w = 0.16$ эВ и значение параметра $a = -2.75$ эВ [3].

Отличия в значениях w , по-видимому, объясняются разной спецификой экспериментов по поглощению света и по фотоизвлечению электронов из раствора.

Спектр поглощения и спонтанного излучения сольватированных электронов. При получении формул для коэффициента поглощения и интенсивности спонтанного излучения жидкости с сольватированными электронами [1, 3] была использована идея Френкеля о волновой функции электронов молекулярной жидкости в виде произведения волновых функций молекул и формула Дирака (1923) для вероятности (в единицу времени) квантового перехода $i \rightarrow f$

$$w_{i(o) \rightarrow f(m)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_i + -E_f \pm \hbar\omega) \quad (5)$$

с поглощением (+) или испусканием (–) фотона с энергией $\hbar\omega$. Рассматривался переход электрона с молекулы (o) на молекулу (m) ближайшего окружения (o) [1, 3]. При вычислении матричного элемента V_{fi} оператора взаимодействия с электромагнитным полем появлялся матричный элемент от оператора градиента ∇ , действующего на волновую функцию избыточного электрона; среднее значение последнего матричного элемента в n -ной сольватной оболочке молекулы (o) обозначалось p_n ; перекрытие волновых функций остальных электронов двух молекул приводило к интегралу перекрытия со средним значением S_n для n -ной сольватной оболочки, в которой находилось N_n молекул.

При вычислении $\alpha(\hbar\omega)$, коэффициента поглощения фотонов с энергией $\hbar\omega$, проводилось суммирование вероятности (5) по всем местам (m), куда может попасть электрон, и усреднение по начальным состояниям (o) всех избыточных электронов и по поляризациям фотонов. В результате первого усреднения в выражении для $\alpha(\hbar\omega)$ появится множитель $\rho_{el}(E_i)$ и интеграл по E_i . При суммировании по молекулам (m), на которые может переходить электрон, было выделено суммирование по сольватным оболочкам $n = 1, 2, \dots$, причем – как и в предыдущем случае – мы перешли от суммирования по координатам молекул к суммированию (интегрированию) по энергиям E_f жидкости с лишним электроном на данной молекуле (m) или по локальным потенциалам (из-за соотношения (1)). При суммировании по молекулам сольватной оболочки n было учтено, что энергии E_f характеризуются плотностью распределения $p_n(E_f/E_i)$, которая равна условной вероятности того, что система с избыточным электроном на молекуле сольватной оболочки n будет иметь энергию E_f , если энергия системы с электроном на центральной молекуле (o) равна E_i . В результате в выражении для $\alpha(\hbar\omega)$ появится множитель $p_n(E_f/E_i)$ и сумма (по оболочкам) интегралов по E_f .

Условная плотность распределения $p_n(E_f/E_i)$ содержит два параметра [3]: коэффициент корреляции ρ_n двух гауссовых распределений энергий E_f и E_i и дисперсию σ_n распределения E_f . Для первых сольватных оболочек $\sigma_n < \sigma$; при увеличении расстояния между молекулами корреляция пропадает, тогда $\rho_n = 0$ и $\sigma_n = \sigma$.

В результате простого, но громоздкого вычисления был получен коэффициент поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ жидкости с избыточными электронами [3]:

$$\begin{aligned} \hbar\omega\alpha(\hbar\omega) &= \\ &= \sum_{n=1,2,\dots} A(n) \exp\left[-\frac{[\hbar\omega - a(n)]^2}{2\sigma(n)^2}\right] / (2\pi\sigma(n)^2)^{1/2}, \end{aligned} \quad (6)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} a(n) &= (b - a) \left(1 - \rho_n \frac{\sigma_n}{\sigma}\right), \\ \sigma(n)^2 &= (1 - \rho_n^2) \sigma_n^2 + w^2 \left(1 - \rho_n \frac{\sigma_n}{\sigma}\right)^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $A(n) = A' N_e N_n S_n^2 p_n^2$ и $A' = 4\pi^2 e^2 \hbar^3 / (3m^2 c n_D)$, m и e – масса и заряд электрона, c – скорость света, n_D – показатель преломления жидкости, N_e – плотность избыточных электронов (их количество в 1 см^3).

Интенсивность потока света I_o после прохождения через слой жидкости толщины l уменьшается до значения

$$I(l) = I_o \exp(-\alpha(\hbar\omega)l).$$

Интенсивность излучения $I(\omega)$ (энергия излучения 1 см^3 жидкости с N_e сольватированными электронами) в интервале частот $(\omega, \omega + d\omega)$ получается из (5) и определяется следующим выражением:

$$\begin{aligned} \frac{dI(\omega)}{d\omega} &= \frac{\omega^2 n_D^2}{c^2 \pi^2} \times \\ &\times \sum_{n=1,2,\dots} A(n) \exp\left[-\frac{[\hbar\omega + a(n)]^2}{2\sigma(n)^2}\right] / (2\pi\sigma(n)^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Количество фотонов $P(\omega)$, спонтанно излучаемых по всем направлениям из 1 см^3 жидкости с N_e сольватированными электронами в интервале ча-

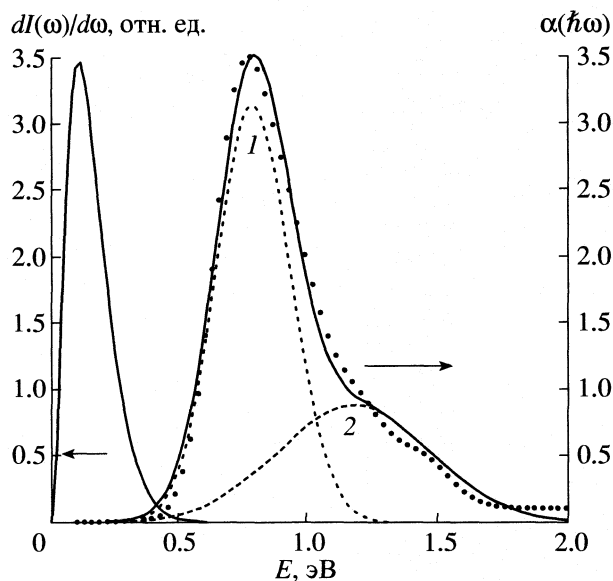


Рис. 1. Коэффициент поглощения ($\alpha(\hbar\omega)$) и интенсивность спонтанного излучения ($dI(\omega)/d\omega$) жидкого аммиака с сольватированными электронами; точки – эксперимент [8], линия – теоретическая реконструкция оптической части коэффициента поглощения формулой (6) с вкладами от двух сольватных оболочек; пунктирные линии (1, 2) – вклады в спектр от переходов электронов в первую и вторую сольватные оболочки аниона-резонанса; E – энергия фотона.

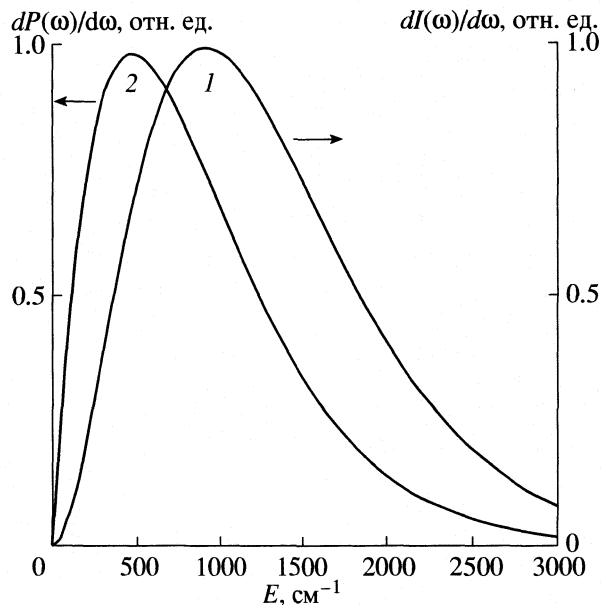


Рис. 2. Интенсивность спонтанного излучения, $dI(\omega)/d\omega$, сольватированных электронов в жидком аммиаке (1) (формула (8)) и количество излучаемых фотонов, $dP(\omega)/d\omega$, (2) (формула (9)).

стот (ω , $\omega + d\omega$), определяется следующим выражением:

$$\frac{dP(\omega)}{d\omega} = \frac{\omega n_D^2}{\hbar c^2 \pi^2} \times \sum_{n=1,2,\dots} A(n) \exp\left[-\frac{[\hbar\omega + a(n)]^2}{2\sigma(n)^2}\right] / (2\pi\sigma(n)^2)^{1/2}. \quad (9)$$

Формула (9) получается из (8) делением правой части на $\hbar\omega$.

Оптический спектр поглощения и интенсивность спонтанного излучения сольватированных электронов в аммиаке. На рис. 1 показана теоретическая реконструкция экспериментального спектра поглощения $\alpha(\hbar\omega)^{\text{exp}}$ суммой двух вкладов от переходов электронов в первую и вторую сольватные оболочки и отдельно эти вклады [3]. Использована формула (6) и значения параметров (в эВ): $b - a = 1.25$, $w = 0.16$, $\sigma_2 = \sigma = 0.23$, $\sigma_1 = 0.123$; значения коэффициентов корреляции для двух сольватных оболочек $\rho_1 = 0.636$ и $\rho_2 = 0$; значения параметров $A(1) = 0.906$ и $A(2) = 0.751$ в произвольных единицах. На рис. 1 показан также непрерывный спектр спонтанного излучения, вычисленный по формуле (8) с теми же значениями параметров. Основной вклад в этот спектр дают переходы электронов с аниона-резонанса на молекулы аммиака из его второй сольватной обо-

лочкой. Вклад от переходов в первую сольватную оболочку более чем в 10^3 раз меньше, чем от переходов во вторую оболочку. На рис. 2 показан спектр спонтанного излучения и количество излучаемых фотонов с разными энергиями, вычисленные по формулам (8) и (9). Максимум интенсивности излучения (энергии излучения) $dI(\omega)/d\omega$ расположен при 930 см^{-1} , а ширина на половине высоты около 1500 см^{-1} . Максимум кривой для количества излучаемых фотонов, $dP(\omega)/d\omega$, расположен при 480 см^{-1} , а ширина на половине высоты составляет около 1100 см^{-1} .

Расчитаны также спектры спонтанного излучения сольватированных электронов в жидкой воде. Подробные результаты этих расчетов будут представлены в отдельной статье. Ниже приведены некоторые характеристики спектра излучения, при расчете которого были использованы параметры, полученные при теоретической реконструкции соответствующего экспериментального спектра поглощения суммой 2-х вкладов от переходов электронов на молекулы воды из первой и второй сольватной оболочки аниона-резонанса [3]. Основной вклад в излучение по-прежнему дают переходы сольватированных электронов с аниона-резонанса на молекулы второй сольватной оболочки. Максимум кривой интенсивности излучения (энергии излучения) $dI(\omega)/d\omega$, вычисленной по (8), в случае воды расположен при 0.28 эВ ($\sim 2260 \text{ см}^{-1}$), ширина на половине высоты равна 0.45 эВ ($\sim 3630 \text{ см}^{-1}$). Максимум кривой для количества излучаемых фотонов, $dP(\omega)/d\omega$, расположен при 0.15 эВ ($\sim 1200 \text{ см}^{-1}$), а

ширина на половине высоты составляет 0.35 эВ ($\sim 2800 \text{ см}^{-1}$).

Излучаемые фотоны могут быть обнаружены экспериментально: либо с помощью специфических фотореакций внутри жидкости, в которую можно ввести специальные примеси, либо с помощью спектральных приборов, когда фотоны выйдут из жидкости. По-видимому, значительная часть фотонов будет поглощаться в жидкости, вызывая трансляционные и колебательные движения молекул. В модели электронного газа для электронов в конденсированных средах, электроны, рассматриваемые как классические частицы со скоростями и кинетической энергией, теряли свою энергию, сталкиваясь с атомами, ионами и молекулами, передавали им свою кинетическую энергию и рождали фононы, ротоны и т.д. Такой механизм появления джоулева тепла и сопротивления при электропроводности в современной физике считается чуть ли не законом природы. Однако это лишь модельные представления, которые, к сожалению, слишком широко распространены. Рассмотренный нами пример сольватированных электронов в полярной жидкости показал, что если рассматривать электрон как квантовую частицу (что соответствует действительности), можно обсуждать иные сценарии электропроводности, появления сопротивления, джоулева тепла в проводниках и полупроводниках, а также иные сценарии электронных процессов в органических высокотемпературных сверхпроводниках. В этих сценариях электроны в веществе не обладают кинетической энергией, а могут лишь совершать квантовые скачки с поглощением или испусканием фотонов.

В проблеме электронов в средах неоставало ряда важных понятий (резонансы как нестабильные анионы молекул жидкости, локальные электростатические потенциалы на молекулах, квантовые переходы электронов с поглощением и испусканием фотонов), а роль других понятий и моделей была преувеличена. Экспериментальные данные, полученные в последние годы в опытах с электронами в различных средах, требуют от теории более тонкого (на наноуровне) описания структуры и электронной структуры жидкостей и конденсированных веществ и более точного (на уровне квантовой механики) описания электронов в средах.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32087).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1458.
2. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Там же. 2005. Т. 79. № 1. С. 92.
3. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 2. С. 56.
4. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 940.
5. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 4. С. 744.
6. Aulich H., Baron B., Delahay P., Lugo R. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 4439.
7. Харп Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973.
8. Lugo R., Delahay P. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 2122.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ КОНФОРМАЦИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНА

© 2005 г. Ю. Г. Папулов, М. Г. Виноградова, О. И. Лямцева, Д. Ю. Нилов, С. О. Макаренко

Тверской государственный университет

E-mail: papulov@tversu.ru

Поступила в редакцию 22.12.2004 г.

Представлена схема определения числа и вида конформаций X-, XY-, ... замещенных циклогексана (X-, XY-, ... – некоторые заместители) в разных формах: кресло (D_{3d}), ванна (C_{2v}), *твист*-форма (D_2) и др. Найдены цикловые индексы групп и производящие функции числа изомерных конформаций. Проведено распределение конформаций по семействам. Обсуждено влияние нежесткости молекул.

Теория перечисления – традиционная ветвь комбинаторного анализа, с богатыми приложениями [1–4]. Она успешно применяется в структурной химии, статистической физике, молекулярной биологии и т.д.

Большое количество перечислительных задач решается на основе теоремы Дж. Пойа [5–7]. Теория перечисления Пойа служит мощным средством генерирования и систематизации изомеров (см. работы обзорного или проблемного характера [4, 6, 8–16]).

Цель статьи – провести на базе теории Пойа комбинаторное изучение изомерии замещения циклогексана, которая (в перечислительном плане) фрагментарно представлена в литературе [10, 11, 17–19]. Ставятся задачи:

- 1) очертить общую схему определения вида и числа изомеров замещения молекулярных полиэдров,
- 2) получить цикловые индексы групп и производящие функции числа изомерных конформаций замещенных циклогексана,
- 3) дать распределение конформаций по семействам (типам замещений),
- 4) оценить влияние нежесткости молекул.

ОБЩАЯ СХЕМА ВЫВОДА ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Вывод изомеров замещения молекулярных полиэдров может быть дан на основе теории перечисления Пойа [5, 6], изложение которой (с разной степенью строгости) можно найти в книгах [1–4, 10, 11, 14, 19].

В этой теории группа симметрии (G) исходного полиэдра считается известной. Операции симметрии полиэдра индуцируют на множестве мест его возможного замещения $\Omega = \{1, 2, \dots, v\}$ подстановки, записываемые в виде произведения циклов

через символы f_α^l , где l – число циклов, а α – их порядок (длина). Выражение

$$Z_G = 1/|G| \sum_{g \in G} f_\alpha^l(g) f_\beta^m(g) \dots \quad (1)$$

($|G|$ – порядок группы G) называется цикловым индексом группы подстановок (порожденной группой симметрии полиэдра), иногда – формулой симметрии [6]. Используя в (1), согласно Пойа, замены вида

$$f_\alpha^l = (h^\alpha + x^\alpha + y^\alpha + \dots)^l, \quad (2)$$

получим производящую функцию

$$\Phi_G = h^v + Ph^{v-1}x + Qh^{v-2}x^2 + \dots, \quad (3)$$

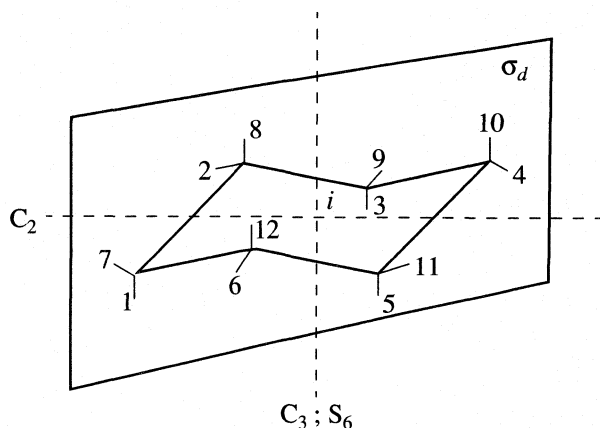
где коэффициенты ($1, P, Q, \dots$) равны числу изомеров данного вида.

Если в качестве группы симметрии исходного полиэдра взять группу вращений (подгруппу его точечной группы), то цикловой индекс (1) и производящая функция (3) будут включать в себя зеркальные изомеры. Так могут быть выявлены хиральные изомеры [4].

Замещенные полиэдры, имеющие v мест возможного замещения, распадаются на $p(v)$ семейств (обозначим их через $h^v, h^{v-1}x, h^{v-2}x^2, \dots$), соответствующих разбиению числа v на целые положительные части¹.

¹ Число разбиений $p(v)$ числа v дается следующим образом:

v	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12...
$p(v)$	1	2	3	5	7	11	15	22	30	42	56	77...



Молекула циклогексана в форме кресло. Показаны некоторые элементы симметрии.

ВЫВОД ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

Продemonстрируем процедуру вывода изомерных конформаций замещенных циклогексана в фиксированной форме кресло (рисунок) на основе теории Пойя. Точечная группа молекулы в этой форме (D_{3d}) содержит элементы симметрии $C_3, 3C_2, 2S_6, 3\sigma_d, i$, связанные со следующими операциями симметрии $E, 2C_3, 3C_2, 2S_6, 3\sigma_d, i$.

Операции симметрии D_{3d} индуцируют на множестве мест замещения молекулы циклогексана $\Omega = \{1, 2, \dots, 12\}$ подстановки f_α^l (см. выше).

Тождественная операция E все места замещения циклогексана оставляет без изменения и дает двенадцать циклов первого порядка:

$$E \Rightarrow (1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)(8)(9)(10)(11)(12) \Rightarrow f_1^{12}.$$

Операция C_3 переставляет четыре раза по три места замещения, образуя четыре цикла третьего порядка:

$$C_3 \Rightarrow (1\ 3\ 5)(7\ 9\ 11)(2\ 4\ 6)(8\ 10\ 12) \Rightarrow f_3^4.$$

Аналогично, $C_2 \Rightarrow f_2^6, S_6 \Rightarrow f_6^2, i \Rightarrow f_2^6$. При операции σ_d четыре места замещения остаются без изменения, остальные попарно обмениваются между собой, поэтому $\sigma_d \Rightarrow f_1^4 f_2^4$.

Сумма всех f_α^l , деленная на число операций симметрии, дает нам цикловой индекс группы:

$$Z(D_{3d}) = (1/12)\{f_1^{12} + 2f_3^4 + 4f_2^6 + 2f_6^2 + 3f_1^4 f_2^4\}. \quad (4)$$

Используя в (4) замены вида (2), получим производящую функцию числа изомеров замещения циклогексана в форме кресло:

$$\begin{aligned} \Phi(D_{3d}) = & (1/12)\{(h+x+y+\dots)^{12} + \\ & + 2(h^3+x^3+y^3+\dots)^4 + 4(h^2+x^2+y^2+\dots)^6 + \\ & + 2(h^6+x^6+y^6+\dots)^2 + \\ & + 3(h+x+y+\dots)^4(h^2+x^2+y^2+\dots)^4\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Коэффициент при $h^k x^l y^m \dots$ в (5) (после приведения подобных) равен числу изомеров замещенного циклогексана вида $C_6H_kX_lY_m \dots$

Так, число изомеров замещения циклогексана вида $C_6H_{10}X_2$ (коэффициент при $h^{10}x^2$) в форме кресло будет²

$$\begin{aligned} & (1/12)\{12!/10!2! + 4\ 6!/5!1! + \\ & + 3(4!/2!2! + 4!/3!1!)(4!/4!)\} = 10. \end{aligned}$$

Это 1,1: $ae = ea$; 1,2: $aa, ae = ea, ee$; 1,3: $aa, ae = ea, ee$; 1,4: $aa, ae = ea, ee$. Здесь конформационная изомерия сочетается с геометрической, причем *транс*-1,2, *цис*-1,3 и *транс*-1,4-изомеры состоят из двух конформеров ($aa \leftrightarrow ee$), а *цис*-1,2-, *транс*-1,3 и *цис*-1,4-изомеры – из одного ($ae = ea$). Конформеры ae и ea 1,2-дизамещенных представляют собой энантиомеры, а 1,1-, 1,3- и 1,4-дизамещенных – тождественные образования [20, 21].

Подобные рассуждения проведены (частично) для тризамещенных циклогексана (с одинаковыми заместителями)

$$1,2,3: aaa, aae = eaa, aea, aee = eea, eae, eee;$$

$$1,2,4: aaa, aae, eaa, aea, aee, eea, eae, eee;$$

$$1,3,5: aaa, aae = eaa = aea, aee = eea = eae, eee;.$$

для его тетра-, пента- и гексазамещенных [17].

Для формы ванна C_{2v} ($E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$) и твист-формы D_2 (E, C_2, C'_2, C''_2) циклогексана, используя описанную процедуру, найдем

$$Z(C_{2v}) = (1/4)\{f_1^{12} + 2f_2^6 + f_1^4 f_2^4\},$$

$$\begin{aligned} \Phi(C_{2v}) = & (1/4)\{(h+x+y+\dots)^{12} + \\ & + 2(h^2+x^2+y^2+\dots)^6 + \\ & + (h+x+y+\dots)^4(h^2+x^2+y^2+\dots)^4\}; \end{aligned} \quad (6)$$

² При подсчете числа изомеров удобно воспользоваться полиномиальной теоремой, обобщающей известный бином Ньютона

$$\begin{aligned} & (h+x+y+\dots)^n = \\ & = \sum_{\alpha+\beta+\gamma+\dots=n} \{n!/(\alpha!\beta!\gamma!\dots)\} h^\alpha x^\beta y^\gamma \dots \end{aligned}$$

$$Z(D_2) = (1/4)(f_1^{12} + 3f_2^6),$$

$$\Phi(D_2) = (1/4)\{(h+x+y+\dots)^{12} + 3(h^2+x^2+y^2+\dots)^6\}. \quad (7)$$

Из (6) и (7) следует, что число изомеров замещения циклогексана вида $C_6H_{10}X_2$ в форме ванна и *твист*-форме равно соответственно 22 и 21.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРОВ ПО СЕМЕЙСТВАМ

Замещенные циклогексана распадаются (по числу разбиений числа 12 на целые положительные части) на 77 семейств: h^{12} , $h^{11}x$, $h^{10}x^2$, $h^{10}xy$, h^9x^3 , h^9x^2y , h^9xyz , ... $hxyzuvwabcde$ (определяющих возможные типы замещений). С помощью формул (5)–(7) нетрудно извлечь число изомерных конформаций замещенного циклогексана того или иного типа (что для ряда семейств показано в таблице).

ВЛИЯНИЕ НЕЖЕСТКОСТИ

Как известно, циклогексан – нежесткая молекула. Имеет место инверсия его цикла: форма кресло через промежуточные формы переходит в себе подобную с обращением связей C–H ($a \leftrightarrow e$). При фиксированном скелете для вывода изомеров замещения можно использовать обычный формализм теории перечисления Пойа, что мы и сделали выше.

Адекватное описание циклогексана как нежесткой молекулы достигается применением так называемых инверсионно-перестановочных групп [22], учитывающих внутримолекулярные движения. Введем новый элемент R_6 , представляющий комбинацию вращения вокруг оси C_6 с переходом из одной формы кресло в другую (см. [19]). При построении подстановок нужно использовать не группу D_{3d} , а расширенную группу $D_{3d}R$. Однако последняя изоморфна точечной группе D_{6h} (E , $2C_6$, $2C_3$, C_2 , $3C_2'$, $3C_2''$, i , $2S_3$, $2S_6$, σ_h , $3\sigma_d$, $3\sigma_v$), поэтому можно включить в формализм перечисления эту группу. Цикловой индекс и производящая функция числа изомеров замещения циклогексана в этом случае будут

$$Z(D_{6h}) = (1/24)\{f_1^{12} + 6f_6^2 + 2f_3^4 + 12f_2^6 + 3f_1^4f_2^4\},$$

$$\begin{aligned} \Phi(D_{6h}) = & (1/24)\{(h+x+y+\dots)^{12} + \\ & + 2(h^6+x^6+y^6+\dots)^2 + 2(h^3+x^3+y^3+\dots)^4 + \\ & + 12(h^2+x^2+y^2+\dots)^6 + \\ & + 3(h+x+y+\dots)^4(h^2+x^2+y^2+\dots)^4\}. \quad (8) \end{aligned}$$

Изомеры замещения циклогексана

Семейство	Число изомеров		
	“кресло”	“ванна”	<i>твист</i> -форма
h^{12}	1	1	1
$h^{11}x$	2	4	3
$h^{10}x^2$	10	22	21
$h^{10}xy$	14	36	33
h^9x^3	24	60	55
h^9x^2y	62	172	165
h^9xyz	116	336	330
h^8x^4	54	132	135
h^8x^3y	178	508	495
$h^8x^2y^2$	274	774	765
h^8x^2yz	510	1500	1485
h^8xyzuz	996	2976	2970
h^7x^5	76	208	198
h^7x^4y	348	1008	990
$h^7x^3y^2$	688	2008	1980
h^7x^3yz	1344	3984	3960
...			
h^6x^6	96	252	246
h^6x^5y	484	1408	1386
...			
$h^5x^5y^2$	1428	4200	4158
...			
$h^4x^4y^4$	2976	8766	8730
...			
$h^3x^3y^3z^3$	30948	92544	92400
...			
$h^2x^2y^2z^2u^2v^2$	624480	1872000	1871640
...			
$hxyzuvwabcde$	39916800	119750400	119750400

Из (8) следует, что число изомеров замещения циклогексана вида $C_6H_{10}X_2$ равно 7. Это 1,1- $C_6H_{12}X_2$, *цис*-1,2- $C_6H_{12}X_2$, *транс*-1,2- $C_6H_{12}X_2$, *цис*-1,3- $C_6H_{12}X_2$, *транс*-1,3- $C_6H_{12}X_2$, *цис*-1,4- $C_6H_{12}X_2$, *транс*-1,4- $C_6H_{12}X_2$.

Подобные подсчеты нетрудно выполнить для замещенных циклогексана другого вида.

Авторы благодарят профессора В.М. Смолякова за ценные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке научной программы “Университеты России – фундаментальные исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прикладная комбинаторная математика / Под ред. Э. Беккенбаха. М.: Мир, 1968. 363 с.

2. Перечислительные задачи комбинаторного анализа / Под ред. Г.П. Гаврилова. Сб. переводов. М.: Мир, 1979. 365 с.
3. Харари Ф., Пальмер Э. Перечисление графов. М.: Мир, 1977. 324 с.
4. Папулов Ю.Г. Симметрия молекул. Калинин: Изд-во КГУ, 1979. 84 с.
5. *Polya G.* // *Acta Math.* 1935. В. 68. S. 145.
6. *Polya G.* // *Zeit. Kristallogr.* 1936. В. A93. S. 415.
7. *Polya G., Read D.C.* // *Combinatorial enumeration of groups, graphs and chemical compounds.* Berlin: Springer-Verlag, 1987. 148 p.
8. *Papulov Yu.G., Isaev P.P., Gavrilova Z.G.* // *Acta Crystallogr.* 1978. V. A34. Suppl. S3-S4.
9. Зефиоров Н.С., Трач С.С., Чижов О.С. // *Орган. химия. Итоги науки и техники.* 1979. Т. 3. С. 1.
10. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л. Термодинамика и равновесие изомеров. Минск: Университетское, 1986. 224 с.
11. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.Г. Молекулярные графы. Тверь: Изд-во ТвГУ, 1990. 86 с.
12. Папулов Ю.Г., Папулов Р.Ю., Виноградова М.Г. // Тез. докл. I Национальной кристаллохим. конф., Черногловка, 1998. Т. 3–42. С. 209.
13. Папулов Р.Ю., Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. // Тез. докл. II Национальной кристаллохим. конф., Черногловка, 2000. Т. 3–25. С. 137.
14. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2002. 232 с.
15. Папулов Ю.Г. // *Вест. ТвГУ. Сер. Химия.* 2003. № 1. С. 5.
16. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г., Басалаева П.С. // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 2. С. 300.
17. Дьяконова И.Я., Папулов Ю.Г. Свойства и строение веществ. Калинин: Изд-во КГПИ, 1971. С. 9.
18. Папулов Ю.Г., Шанорова Т.Г. Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Изд-во КГУ, 1982. С. 3.
19. Сланина З. Теоретические аспекты явления изомерии в химии. М.: Мир, 1984. 164 с.
20. Илиэл Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. М.: Мир, 1969. 592 с.
21. Папулов Ю.Г. Строение молекул. Тверь: Изд-во ТвГУ, 1995. 200 с.
22. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981. 451 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.75+541.1

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА СЖИМАЕМОСТИ СМЕСИ ПЛОТНЫХ ГАЗОВ

© 2005 г. Ю. К. Товбин, В. Н. Комаров

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

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 22.12.2004 г.

Расчет коэффициента сжимаемости простых газов и их смесей проведен в рамках модифицированной модели решеточного газа. Принято, что данная модель, помимо собственного объема компонентов и взаимодействия между атомами в квазихимическом приближении, сохраняющем эффекты прямых корреляций ближнего порядка, учитывает трехчастичные взаимодействия, исключенный объем, и более точное поведение изотерм в окрестности критических точек с помощью калибровочных функций. Показано, что модель обеспечивает высокую точность расчетов как ниже, так и выше критической температуры. Проведено сопоставление результатов расчетов фазовой диаграммы аргона и коэффициентов сжимаемости индивидуальных газов и смеси $Ar + N_2$ с экспериментальными данными. Обсуждены вопросы концентрационной и температурной зависимости эффективной энергии межмолекулярного взаимодействия.

Теоретическое описание термодинамических характеристик индивидуальных плотных газов, как в пределах области существования экспериментальных данных, так и их предсказания за пределами указанной области, продолжает оставаться “постоянной” актуальной задачей вследствие естественной ограниченности диапазона и степени подробности экспериментального исследования [1–8]. Для этой цели привлекаются разные по точности широкодиапазонные вириальные и “полуэмпирические” уравнения состояния (см., например, [7–11]) и современные численные методы статистической физики: Монте-Карло и молекулярной динамики [12, 13], которые позволяют получить достаточно точные результаты, однако они требуют больших затрат времени и это сдерживает их применение в решении оптимизационных задач организации процессов.

Ситуация усложняется, когда дело касается смесей, которые являются основными “рабочими веществами” большинства технологий. Экспериментальная база резко сокращается по сравнению со степенью изученности индивидуальных компонентов и проблема надежности предсказаний остается весьма актуальной.

Одним из теоретических подходов статистической физики конденсированных фаз, позволяющем удовлетворить требованиям быстродействия расчетов и обеспечения их точности, является модель решеточного газа (МРГ) [14–16]. Эта модель учитывает собственный объем атомов и молекул и их взаимодействие между собой в квазихимическом приближении, сохраняющем эффекты пря-

мых корреляций. Данная модель нашла широкое распространение при описании паро-жидкостного равновесия, растворов сложных молекул и полимеров, явления адсорбции на разных границах раздела фаз и поверхностно-активных веществ, мицелл, жидких кристаллов и разных кинетических процессов [17–19]. В [20–22] показано, что МРГ является эффективным средством для быстрых и достаточно точных самосогласованных оценок равновесных и кинетических характеристик плотных реальных газов при использовании модифицированного варианта теории, учитывающего сжимаемость решеточной структуры, а также концентрационную и температурную зависимости параметров межчастичных взаимодействий. Этот вариант теории обеспечил хорошее количественное согласие с экспериментальными данными для фактора сжимаемости и вязкости индивидуальных газов в широком концентрационном интервале.

В данной работе рассмотрено обобщение МРГ на смеси молекул примерно одинакового размера, форма которых слабо отличается от сферической. Уточняется модифицированная МРГ за счет включения учета исключенного объема и введения калибровочной функции, повышающей точность описания вблизи критической области температур. Это позволяет использовать МРГ как при температурах ниже, так и выше критической. Рассчитаны коэффициенты сжимаемости в широком диапазоне давлений объемной фазы для индивидуальных газов и для смеси атомов аргона с молекулами азота. Проводится сопоставление

результатов расчетов с экспериментальными данными и обсуждается перспектива применения данной модели.

Уравнения МРГ [16]. Объем системы (V) разбивается на ячейки размером порядка объема частицы $v_0 = \lambda^3$, где λ – линейный размер ячейки, чтобы исключить двойное заполнение ячейки (узла) разными молекулами. Тогда $V = Nv_0$, где N – число ячеек в системе (полностью заполненной структуры). Число ближайших узлов решеточной структуры обозначим через z . В каждом узле может находиться только одна частица: либо молекула сорта i (если центр массы молекулы находится внутри ячейки), либо вакансия. Индекс i нумерует число компонентов смеси. Через s обозначим число разных состояний занятости любого узла системы, причем сам индекс s будем относить к вакансиям. Таким образом, число компонентов равно $s - 1$. Нахождение молекулы в ячейке не означает фиксацию ее центра масс – она обладает поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы [23].

Такой способ описания системы является стандартным при рассмотрении любых процессов межфазного равновесия (адсорбции, абсорбции, паро-жидкостных систем и т.д.) [16–18, 24]. Свойства системы при этом рассматриваются в зависимости от параметров термостата. Связь между состояниями системы и термостата дается соответствующими изотермами, следующими из условия равенства химических потенциалов молекул в системе и термостате. Эта же точка зрения оказывается продуктивной при работе с однофазной системой произвольной плотности [25].

Обычно концентрацию молекул сорта i считают равной числу этих молекул N_i в единице объема: $n_i = N_i/V$. В МРГ концентрацию компонента флюида характеризуют величиной $\theta_i = N_i/N$, равной отношению числа реальных частиц в некотором объеме к максимально возможному числу плотно упакованных частиц в том же объеме. Тогда $\theta_i = n_i v_0$.

Полное заполнение объема определяется как

$$\theta = \sum_{i=1}^{s-1} \theta_i.$$

Связь между полной концентрацией молекул $n = \sum_{i=1}^{s-1} n_i$ и степенью заполнения θ описывается формулой $n = \theta/v_0$.

Изотермы определяют связь между давлением в термостате $\{p\}$ (символ $\{p\} \equiv p_1, \dots, p_{s-1}$ обозначает полную совокупность всех парциальных давлений компонентов смеси p_i , $1 \leq i \leq s - 1$, в тер-

мостате) и парциальными заполнениями объема системы $\{\theta_i\}$. Они имеют вид [16]

$$a_i p_i = \left(\frac{\theta_i}{\theta_s}\right)^{1+g} \Lambda_i, \quad \Lambda_i = \prod_r (S_i)^{z(r)}, \quad (1)$$

$$S_i(r) = 1 + \sum_{j=1}^{s-1} x_{ij}(r) t_{ij}(r).$$

где функция Λ_i учитывает взаимодействия между молекулами на расстоянии R координационных сфер в квазихимическом приближении (КХП), $g(r)$ – калибровочная функция, повышающая точность расчета в окрестности критической температуры [26], вид калибровочной функции не меняется при переходе от чистого вещества к многокомпонентной смеси (см. ниже); $z(r)$ – число узлов r в координационной сфере, $1 \leq r \leq R$, $z(1) \equiv z$; $x_{ij}(r) = \exp[-\beta \epsilon_{ij}(r)] - 1$, $\beta = (kT)^{-1}$. Параметр $\epsilon_{ij}(r)$ описывает взаимодействие компонентов i и j на расстоянии r координационных сфер; взаимодействия с вакансиями ($i, j = s$) равны нулю. В формуле (1) допускается, что параметр латерального взаимодействия $\epsilon_{ij}(r)$ может быть функцией температуры и локального состава

$$\epsilon_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij}^0(\text{ef}) \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^6 \right), \quad (2)$$

$$\epsilon_{ij}^0(\text{ef}) = \epsilon_{ij}^0 \left(1 - \Delta_{1r} \sum_{k=1}^{s-1} d_{ijk} t_{ijk} \right) (1 - u_{ij} T),$$

где $\epsilon_{ij}^0(\text{ef})$ – глубина ямы эффективного парного потенциала взаимодействия, состоящая из двух типов вкладов, получаемых за счет усреднения по тройным взаимодействиям окружающих соседей (что необходимо описать при переходе на плотные смеси) и за счет учета температурных эффектов при усреднении межчастичных взаимодействий [16, 27], ϵ_{ij}^0 – “чисто” парное взаимодействие компонентов i и j при малых плотностях смеси; Δ_{1r} – символ Кронекера, выделяющий тройные вклады только для ближайших соседей в первой координационной сфере; d_{ijk} – относительная доля вклада тройных взаимодействий в эффективный парный потенциал $\epsilon_{ij}(1)$; функция t_{ijk} – характеризует вероятность нахождения молекулы k в первой координационной сфере двух центральных молекул ij (согласно [16, 19] величина $t_{ijk} = t_{ik} t_{jk} / \theta_k$); параметр потенциала σ_{ij} учитывает

наибольшее сближение двух твердых сфер компонентов i и j , $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$. Параметр u_{ij} описывает температурную зависимость эффективного парного потенциала.

Величина $a_i = F_i/F_{i0}$ – отношение статистических сумм для молекулы i , находящейся в ячейке (F_i) и термостате (F_{i0}); $F_i = F_{\text{пост}}^i F_{\text{кол}}^i F_{\text{вращ}}^i$ – эти множители описывают соответствующие вклады поступательных, колебательных и вращательных степеней свободы (аналогично для F_{i0}). Для молекул сферической формы примерно одинакового размера можно считать вращательные степени свободы в системе и термостате идентичными, тогда $a_i = (F_{\text{кол}}^i V_i(\theta))/(F_{\text{кол}}^{i0} V_i(\theta = 0))$, где $V_i(\theta)$ – свободный объем ячейки, в котором движется центр масс молекулы i . В термостате газ считается идеальным, поэтому $V_i(\theta = 0) = v_0$. Ниже ограничимся учетом колебаний в плотной фазе в рамках модели Эйнштейна. Тогда обобщая выражения работы [28], отношение объема ячейки $V_i(\theta)/V_i(\theta = 0)$, в котором происходит движение компонента i , выразится как $V_i(\theta)/V_i(\theta = 0) = [1 - \sum_{k=1}^{s-1} (1 - \kappa_{ik}) t_{ik}(1)]^3$, где κ_{ik} – средние значения области движения молекулы i вблизи тройной точки, $0.1 \leq \kappa_{ik} < 1.0$ [25].

Функции $t_{ij}(r) = \theta_{ij}(r)/\theta_i$ описывают условную вероятность нахождения соседней частицы j в узле типа g на расстоянии r от центральной частицы i . В равновесном состоянии вероятности $\theta_{ij}(r)$ нахождения пар молекул ij в узлах на расстоянии r в КХП описываются с помощью следующей системы алгебраических уравнений [16]

$$\begin{aligned} \theta_{ij}(r)\theta_{ss}(r) &= \theta_{is}(r)\theta_{sj}(r)\exp[-\beta\varepsilon_{ij}(r)], \\ \sum_{j=1}^s \theta_{ij}(r) &= \theta_i. \end{aligned} \quad (3)$$

Второе уравнение дает нормировку парных функций распределений. При решении системы (3) парциальные концентрации θ_i задаются давлениями компонентов в термостате (через изотермы (1)), либо считаются заданными.

Для сжимаемой решетки величина постоянной решетки λ определяется из условия минимума энергии Гельмгольца системы [25, 28]:

$$F = E - TS,$$

$$\begin{aligned} E &= N \left\{ \sum_{i=1}^{s-1} \left[\theta_i \ln(a_i) + 0.5 \sum_{r=1}^R z_r \sum_{j=1}^{s-1} \varepsilon_{ij}(r) \theta_{ij}(r) \right] \right\}, \\ S &= Nk \sum_{i=A}^s \left[\theta_i \ln(\theta_i) + \right. \\ &\left. + 0.5 \sum_{j=A}^s \sum_{r=1}^R z_r (\theta_{ij}(r) \ln \theta_{ij}(r) - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)) \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

Считая, что решеточная структура сохраняет свое подобие при произвольных плотностях флюида, получаем, что все значения $z(r)$ сохраняют свои значения как для жесткой решетки, а расстояния между первыми и последующими соседями связаны соотношениями: $r = \lambda \eta_r$, где λ – расстояние между ближайшими соседями, η_r – числа подобия для разных расстояний r . Для изотропной объемной фазы значение λ выражается как $\lambda = [2 \sum_r z(r) \sum_{ij} \sigma_{ij} \theta_{ij}(r) (\eta_r)^{-12} / \sum_r z(r) \sum_{ij} \sigma_{ij} \theta_{ij}(r) (\eta_r)^{-6}]^{1/6}$. Уравнения (1)–(4) определяют неявную связь λ и изменение объема ячейки $v_0 = \lambda^3$ от плотности и температуры.

Калибровочная функция g удовлетворяет требованиям, что в критической точке выполняются условия $d \ln P / d\theta|_T = d^2 \ln P / d\theta^2|_T = 0$ и эта функция обращается в ноль по мере удаления от критической температуры как к меньшим, так и большим температурам. В [28] использовалась следующая форма представления функции

$$g(\tau) = g_e \begin{cases} (1 - A) \exp(-B(\tau_e - \tau)), & \tau_* \leq \tau < \tau_e, \\ 1 - A(\tau - \tau_e)/(\tau_c - \tau_e), & \tau_e \leq \tau \leq \tau_c, \\ (1 - A) \exp(-B_1(\tau - \tau_c)), & \tau_c < \tau \leq \tau^*, \end{cases} \quad (5)$$

где $\tau = (\beta\varepsilon)^{-1}$, τ_e и τ_c – безразмерные температуры для точного и приближенного значений критической температур рассматриваемой системы. Параметры A и B определяют кривизну кривой сосуществования в критической области. Параметр A характеризует разрыв функции g в точке τ_e : чем больше величина A , тем более плоским является купол кривой сосуществования. Параметр B определяет скорость убывания функции при понижении температуры. Параметры τ_* и τ^* ограничивают область “работы” калибровочной функции $\tau_* = (0.7-0.85)\tau_e$ и $\tau^* = 2\tau_c - \tau_e$.

В сверхкритической области температур калибровочная функция уменьшается со скоростью $B_1 \approx 5/(\tau_c - \tau_e)$, при τ^* переходя в область “работы” обычного КХП. Подбор параметров A и B осуще-

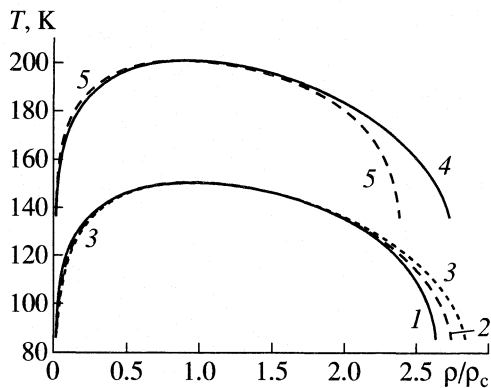


Рис. 1. Влияние молекулярных параметров d_i и κ на поведение фазовой диаграммы при $u = 0.00075$. Кривые (1–3) относятся к изменению параметра $d_i = 0$ (1), 0.1 (2) и 0.15 (3) при $\kappa = 0.1$; кривые (4, 5) относятся к величине $\kappa = 0.1$ (4) и 0.2 (5) при $d_i = 0.15$.

ствляется подгонкой к точным теоретическим или экспериментальным данным относительно критического показателя β_1 для кривой сосуществования [29]. Уравнения (5) обеспечивают величину $\beta_1 = 0.127$ по сравнению с 0.125 для точного решения Онсагера на квадратной плотной решетке [14, 15, 29] и дают удовлетворительное согласие с экспериментальными фазовыми диаграммами в объемной фазе для атомов аргона и молекул метана [28].

Уравнение состояния (или “давление расширения” в терминологии МРГ) записывается как [15, 16]:

$$\beta P v_0 = \int_0^\theta d \ln(p(\theta)), \quad (6)$$

которое рассчитывается как функция от степени полного заполнения объема системы $\theta(\{p\}) = \sum_{i=1}^{s-1} \theta_i(\{p\})$ при заданных парциальных давлениях компонентов в термостате (вне системы). Если молекулярная модель смеси имеет “чисто парные” параметры латерального взаимодействия и не учитывается исключенный объем, то формула (6) может быть переписана в более простом виде [30]:

$$\beta P v_0 = -\ln(\theta_v) - \sum_{r=1}^R \sum_{g=1}^z \ln[\theta_{fg}^{vv}(r)/(\theta_r^v)^2]/2, \quad (7)$$

где θ_v – доля вакантных узлов, $\theta_v = 1 - \theta$, а $\theta_{fg}^{vv}(r)$ – вероятность нахождения двух вакантных ячеек на расстоянии r в узлах f и g , рассчитываемая по фор-

мулам (3). При малых плотностях оба выражения (6) и (7) дают уравнение состояния идеального газа $\beta P v_0 = -\ln \theta_v = \theta$ или $\beta P = n$.

Коэффициент сжимаемости Z определяется соотношением $P = ZnkT$ или как

$$Z = \beta P v_0 / \theta = \int_0^\theta d \ln(p(\theta)) / \theta. \quad (8)$$

Условия расчетов. Точность решения системы уравнений (3) и (4) не менее чем 0.1%. Были уточнены расчеты фазовой диаграммы аргона [28] и обобщенной зависимости коэффициента сжимаемости [22] с полным учетом перечисленных факторов плотных газов. В расчетах фазовых диаграмм для атомов аргона дополнительным являлся учет температурной зависимости эффективной энергии взаимодействия $\epsilon_{ij}^0(\text{ef})$. Для расчетов обобщенной зависимости коэффициента сжимаемости дополнительным являлся учет вкладов температурной зависимости $\epsilon_{ij}^0(\text{ef})$ и калибровочной функции. Для расчета необходимо учитывать взаимодействия частиц на расстояниях как минимум 2.5σ , что отвечает $R = 5$ координационным сферам.

В работе использовалась решеточная структура $z = 12$ (которая отвечает наиболее плотной упаковке молекул [10]) и для пяти ближайших соседей $R = 5$ имеем: $\eta_2 = \sqrt{2}$, $\eta_3 = \sqrt{3}$, $\eta_4 = \sqrt{2}$, $\eta_5 = \sqrt{5}$. Использовались стандартные значения параметры потенциала (2): $\epsilon_{\text{ArAr}}/k = 119$ К, $\sigma_{\text{ArAr}} = 0.3405$ нм для аргона и $\epsilon_{\text{N}_2\text{N}_2}/k = 91.5$ К, $\epsilon_{\text{N}_2\text{N}_2} = 0.368$ нм для азота [10]. Проверка подтвердила корректность значений параметров калибровочной функции $A = 0.040\text{--}0.045$ и $B = 1$ [28]. При расчете фазовых диаграмм ($s = 2$, $i = A$ и v) плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз определялись с помощью построения Максвелла в безразмерных координатах $\theta - \ln(a_0 P_A)$ [15, 31]. Информация, полученная для индивидуальных газов, использовалась при расчете коэффициента сжимаемости смеси аргона и азота.

Результаты расчетов. На рис. 1 показаны фазовые диаграммы при варьировании молекулярных параметров ($d_i \equiv d_{111}$, κ). Изменение параметров достаточно заметно меняет кривую сосуществования. Увеличение вклада тройных взаимодействий (кривые 1–3) меняет жидкостную ветвь кривой сосуществования, сдвигая положение тройной точки к большим плотностям. Следует отметить нелинейное влияние величины d_i на ход кривой. В частности, в диапазоне изменения $0.05 < d_e < 0.075$ влияние d_i практически отсутствует. Кривые 4 и 5 (рис. 1) демонстрируют влияние параметра уравнения исключенного объема

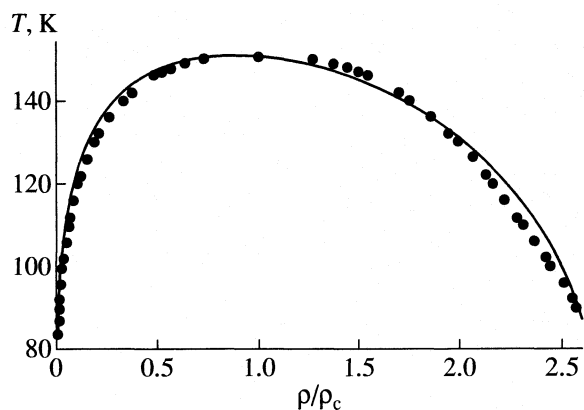


Рис. 2. Фазовая диаграмма аргона. Точки – экспериментальные значения [7], сплошная линия – расчет при следующих значениях параметров $d_t = 0.15$, $u = 0.00075$, $\kappa = 0.1$.

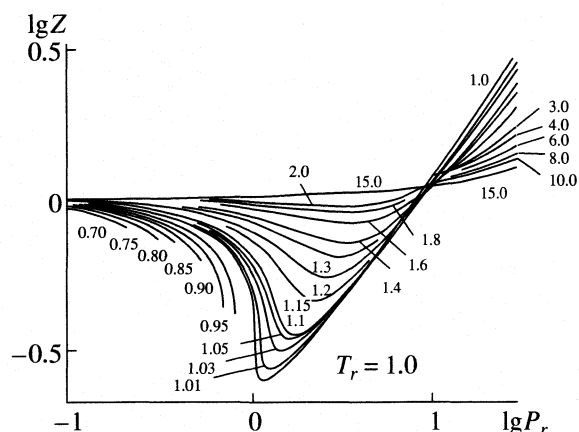


Рис. 3. Обобщенная диаграмма сжимаемости плотных газов, подчиняющихся закону соответственных состояний.

κ (для наглядности последние кривые сдвинуты вверх на величину 50 К). Увеличение κ заметно меняет положение критической точки и обеих ветвей кривой расщепления. Поэтому процедура поиска молекулярных параметров по экспериментальным данным проводится так, чтобы сначала согласовать по плотности положение критической точки, а затем определить характер кривизны кривой сосуществования с помощью параметров калибровочной функции.

Варьирование параметра u в диапазоне $0 < u < < 0.001$ оказывает незначительное влияние на поведение фазовой диаграммы из-за относительно малой величины полной температурной области кривой сосуществования. При значениях $u > 0.001$ рассчитываемая величина критической температуры (T_c) меньше соответствующего экспериментального значения, что не отвечает физическому смыслу. При расчетах фазовых диаграмм использовалось значение $u = 0.00075$.

На рис. 2 рассчитанная фазовая диаграмма аргона сопоставлена с экспериментальными данными [7]. Плотность аргона отложена в нормированном виде ρ/ρ_c , где ρ_c – плотность в критической точке. Во всей области температур имеется удовлетворительное согласие. Критический показатель β_1 для рассчитанной и экспериментальной кривых равен 0.37. Результаты расчета отвечают общепринятому значению параметра $\epsilon_{ArAr}^0 = 1.0$ кДж/моль вместо 0.916 кДж/моль в работе [28]. Также отличаются значения $d_t = 0.15$ и $\kappa = 0.1$ вместо $d_t = 0.26$ и $\kappa = 0.3$, что лучше соответствует физическому смыслу этих параметров [16, 25]. Кроме того, эти же параметры удовлетворяют коэффициентам сжимаемости при сверхкритических температурах.

Для плотных газов, подчиняющихся “закону” соответственных состояний (молекулы которых не обладают специфическими взаимодействиями) имеет место так называемый обобщенный коэффициент сжимаемости [9, 10]: в координатах Z – “приведенное” давление для разных “приведенных” температур все вещества имеют одни и те же кривые (“приведенные” величины нормированы на соответствующие значения в критических точках). Найденные параметры для аргона послужили базой для построения такого обобщенного коэффициента сжимаемости, показанного на рис. 3. В широком диапазоне сверхкритической области температур от 151 до 2300 К уточнялся параметр u . Он менялся практически линейно в диапазоне

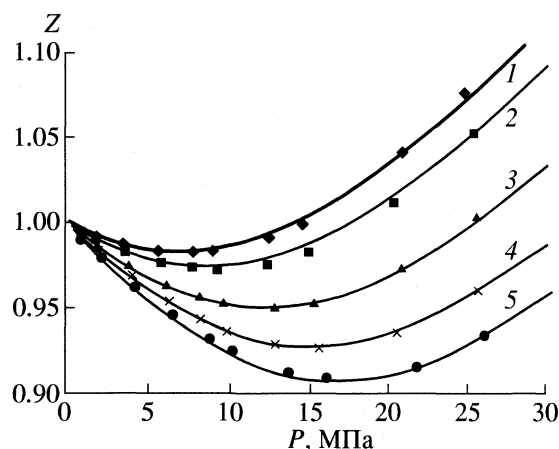


Рис. 4. Зависимости фактора сжимаемости смеси N_2 – Ar от давления при температуре 273.15 К и различных соотношениях концентраций компонентов смеси x_1 (мольная доля азота) при $u = 0.0055$: $x_1 = 1.000$ (1), 0.7985 (2), 0.4845 (3), 0.2015 (4), 0 (5); $d = 0.15$ (1), 0.125 (2), 0.1 (3), 0.075 (4, 5); $\kappa = 0.25$ (1), 0.22 (2), 0.16 (3), 0.1 (4, 5).

от 0.00075 до 0.00015. Рассчитанные кривые с точностью до 3–4% описывают обобщенный коэффициент сжимаемости построенный по экспериментальным данным.

Уравнения (1)–(6) позволяют оценить коэффициент сжимаемости смеси на основании информации об индивидуальных свойствах газов. Соответствующие расчеты для температуры 273 К при разных мольных составах смеси азот – аргон ($x_1 = \theta_1/(\theta_1 + \theta_2)$ – мольная доля азота) представлены на рис. 4. Оба газа описываются одинаковыми кривыми на рис. 3 (в частности, для аргона критическая сжимаемость равна $Z_c = 0.292$, а для азота – $Z_c = 0.291$ [5, 7, 8]), поэтому для смеси использовалась аддитивная схема учета молекулярных взаимодействий, в которой тройные вклады описывались простейшим усредненным образом через $d_{ij} = \sum_{k=1}^{s-1} d_{ijk} t_{ijk}$. Для чистых газов ($i = j$) выполняется равенство $d_{ii} = d_{iii}$, где индексы 11 и 22 относятся к чистому азоту и аргону соответственно. А для $i \neq j$ принималось, что $d \equiv d_{21} = d_{12}$. Аналогично, усредненным образом описывался исключенный объем смеси: $k = k_{21} = k_{12}$. Наряду с обычными правилами комбинирования $\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$ и $\epsilon_{12}^2 = \epsilon_{11}\epsilon_{22}$, было принято, что параметр d не зависит от сорта молекул. Эти допущения позволили резко сократить число молекулярных параметров до двух: d и k . При указанных в подписях к рис. 4 значениях параметров расхождение расчета и эксперимента [8] (указан символами) не превышает 3%.

Таким образом, полученные результаты указывают, что, несмотря на упрощения, модифицированная МРГ обеспечивает удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, и получаемые параметры модели имеют строгий физический смысл, в частности, учитывается специфика характера взаимодействия между компонентами смеси. Поэтому МРГ может быть успешно применена для описания смесей низкомолекулярных веществ в широком диапазоне плотностей и температур, если они подчиняются закону соответственных состояний. Учет скейлингового поведения термодинамических функций конденсированной фазы в околоскритической области [26–28] существенно улучшает описание плотных газовых фаз.

МРГ обладает существенными потенциальными возможностями по более точному описанию равновесных и кинетических свойств плотных (неидеальных) газов. В первую очередь это связано с возможностью уточнения связи между потенциальными кривыми и значениями энергетических параметров [27, 30]. В данных расчетах использована наиболее простая форма связи (2), факторизирующая температурную и концентраци-

онную зависимости параметров ϵ_{ij} , хотя между ними существует значительно более сложная связь [27]. Во-вторых, МРГ позволяет получить более строгие соотношения для учета вкладов тройных и/или многочастичных взаимодействий [16, 19]. Главный вопрос в совершенствовании указанных связей заключается в поиске компромисса между сохранением точности расчета и быстроты реализации таких расчетов.

Работы выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32072а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 960 с.
2. Вукалович М.П., Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Атомиздат, 1965. 410 с.
3. Ривкин С.Л. Термодинамические свойства газов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1987. 312 с.
4. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. Термодинамические свойства гелия. М.: Изд-во стандартов, 1984. 240 с.
5. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 234 с.
6. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1984. 197 с.
7. Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Стандартгиз, 1976.
8. Crain E.W., Santag R.E. The p - v - T Behavior of nitrogen, argon and their mixtures. – *Advances in Cryogenic Engineering*. 1966. Vol. 11. P. 379–391.
9. Reid R.C., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. (The reestimation and correlation). N.Y., San Francis., Toronto, London, Sydney: McGraw-Hill Book Company, 1966.
10. Гуришфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит. 1961. 929 с.
11. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G. Molecular thermodynamics of fluid – phase equilibria, 2-nd ed., Englewood Cliffs, (New Jersey): Prentice-Hall Inc., 1986.
12. Гривцов А.Г. Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1996. С. 16.
13. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с.
14. Fisher M.E. The Nature of Critical Points. Boulder: Univer. Colorado Press, 1965.
15. Hill T.L. Statistical Mechanics. McGraw-Hill Book Company, Inc., N.Y. 1956.
16. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе раздела газ–твердое тело. М.: Наука. 1990. 288 с.

17. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.
18. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982. 334 с.
19. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. P. 1.
20. Егоров Б.В., Комаров В.Н., Маркачев Ю.Е., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 882.
21. Товбин Ю.К., Комаров В.Н. // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 562.
22. Комаров В.Н., Товбин Ю.К. // ТВТ. 2003. Т. 41. № 2. С. 1.
23. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 118.
24. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990.
25. Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 304.
26. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1531.
27. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 775.
28. Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 6041.
29. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир. 1973. 400 с.
30. Товбин Ю.К. // Журнал физ. химии. 1995. Т. 66. С. 1395.
31. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 511.68–539.192

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ 1,3,5-ТРИБРОМ-, 1,3,5-ТРИХЛОР-
И 1,3,5-ТРИМЕТИЛ-2,4,6-ТРИНИТРОБЕНЗОЛА ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ
ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ И КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2005 г. О. В. Дорофеева, Ю. В. Вишнеvский, И. Ф. Шишков, Л. В. Вилков

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

E-mail: IFShishkov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 31.03.2005 г.

С целью повторного анализа электронографических данных молекул 1,3,5-трибром-, 1,3,5-трихлор- и 1,3,5-триметил-2,4,6-тринитробензола проведен расчет структурных параметров, частот колебаний и потенциалов внутреннего вращения этих молекул методом функционала плотности V3LYP с базисами 6-31G(d,p) и cc-pVTZ. В результате совместного анализа электронографических данных и результатов квантово-механического расчета существенно уточнены структурные параметры молекулы 1,3,5-трибром-2,4,6-тринитробензола. Установлено хорошее согласие с расчетом ранее полученных структурных параметров молекул 1,3,5-трихлор- и 1,3,5-триметил-2,4,6-тринитробензола; основной особенностью этих молекул является поворот NO₂-групп на угол, больший 70°.

Молекулы 1,3,5-трибром-2,4,6-тринитробензола (I), 1,3,5-трихлор-2,4,6-тринитробензола (II) и 1,3,5-триметил-2,4,6-тринитробензола (III) исследовались электронографическим методом более 10 лет назад [1, 2] в рамках проводимого в лаборатории изучения строения производных ароматических нитросоединений. Поскольку в интерпретации экспериментальных данных оставалась некоторая неопределенность, а расшифровка электронограмм велась с использованием статической модели и не проводились теоретические расчеты, было решено провести повторный анализ электронографических данных для этих молекул с привлечением результатов квантово-механических расчетов. В настоящее время появилась возможность провести расчеты на достаточно высоком теоретическом уровне, а также учесть внутреннее вращение нитрогрупп при анализе электронографических данных.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Структурные параметры, частоты колебаний и потенциальные функции внутреннего вращения трех молекул были рассчитаны в приближении теории функционала плотности V3LYP с базисами 6-31G(d) (6-31G(d,p) для III) и cc-pVTZ, с использованием комплекса программ Gaussian 03 [3]. Потенциалы внутреннего вращения определены из расчета изменения энергии в зависимости от торсионного угла φ , характеризующего вращение групп NO₂ вокруг связей C–N. Для этого проведена серия расчетов для значений φ , фиксированных в интервале 0°–90° с шагом 10° при оптимизации всех остальных структурных параметров.

Молекула I, согласно расчету V3LYP/cc-pVTZ, имеет симметрию D_{3h} с ортогональным расположением нитрогрупп, что отвечает потенциалу внутреннего вращения с одним минимумом при 90° (рис. 1). Расчет с базисом 6-31G(d) предсказывает для молекулы менее симметричную структуру D₃ с минимумом энергии при $\varphi = 71.8^\circ$ и барьером 0.5 ккал/моль при $\varphi = 90^\circ$. Для молекулы II оба расчета предсказывают ортогональное или близкое к нему расположение NO₂-групп. Минимум энергии в случае V3LYP/6-31G(d)-расчета отвечает $\varphi = 84.1^\circ$, однако, барьер при 90° практически отсутствует ($\Delta E_{90} = 0.005$ ккал/моль). Для молекулы III угол поворота нитрогрупп составляет 65.4° для базиса 6-31G(d,p) и 76.3° для cc-pVTZ; в последнем случае барьер при 90° небольшой – 0.17 ккал/моль. Таким образом, потенциальные функции вблизи минимума для всех трех молекул можно ожидать довольно пологими с небольшим или отсутствующем вовсе барьером при $\varphi = 90^\circ$. Это указывает на то, что внутреннее вращение вокруг связей C–N в молекулах I–III является движением большой амплитуды и может затруднять электронографическое определение параметров данных молекул в рамках статической модели.

Начальные приближения потенциалов внутреннего вращения, использованные в настоящей работе при проведении структурного анализа в рамках динамической модели, были получены аппроксимацией вычисленных значений энергии функцией

$$V(\varphi) = \sum_{n=1}^N \frac{V_{2n}}{2} (1 - \cos 2n\varphi) \quad (1)$$

с $N = 4$ для потенциалов с двумя минимумами и $N = 3$ для потенциалов с одним минимумом. Вычисленные структурные параметры и параметры потенциалов внутреннего вращения приведены в табл. 1 и 2. Среднеквадратичные амплитуды и колебательные поправки были рассчитаны на основе силового поля B3LYP/cc-pVTZ по программе В.А. Сипачева [4].

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Для структурного анализа молекулы I использовались определенные ранее интенсивности [5]: с фотোগрафических пластинок, снятых при $\sim 200^\circ\text{C}$, были получены кривые интенсивности в области значений $2.8 \text{ \AA}^{-1} \leq s \leq 12.4 \text{ \AA}^{-1}$ (расстояние сопло-пластинка $L = 366 \text{ мм}$, длина волны электронов $\lambda = 0.04893 \text{ \AA}$) и $10.4 \text{ \AA}^{-1} \leq s \leq 22.2 \text{ \AA}^{-1}$ ($L = 198 \text{ мм}$, $\lambda = 0.04916 \text{ \AA}$). Анализ электронографических данных проводился по программе Ю.В. Вишневого [6], предполагающей задание геометрии в виде Z-матрицы. При симметрии D_{3h} и D_3 все длины связей C–C бензольного кольца равны, а различаются значения углов C–C(Br)–C и C–C(NO₂)–C. В качестве независимых параметров были выбраны величины, не являющиеся длинами связей, – расстояния R_1 и R_2 от центра бензольного кольца до атомов C(Br) и C(NO₂) соответственно. При этом углы между R_1 и R_2 равны 60° . В качестве остальных независимых параметров рассматривались длины связей C–Br, C–N и N–O, валентный угол C–N–O и торсионный угол $\phi(\text{NO}_2)$, характеризующий выход нитрогрупп из плоскости бензольного кольца.

На первых циклах уточнения независимые параметры варьировали, фиксируя разность ($R_1 - R_2$) равной величине, определенной из теоретического расчета. После уточнения амплитуд колебаний несвязанных расстояний было проведено уточнение всех независимых геометрических параметров. Амплитуды колебаний несвязанных расстояний варьировались в группах, а для расстояний, вносящих существенный вклад в картину рассеяния (C...Br, Br...O, Br...N, Br...Br), – независимо. В целом уточненные амплитуды колебаний оказались несколько выше теоретических значений. Амплитуды колебаний длин связей в ходе структурного анализа не уточнялись.

Электронографические данные молекулы I в [5, 7] были интерпретированы для модели с выходом атомов брома из плоскости бензольного кольца на угол $\theta(\text{Br}) = 12.4^\circ$. Согласно B3LYP/6-31G(d) расчету, энергия такой конформации на 3.2 ккал/моль выше энергии конформера с расположением атомов брома в плоскости бензольного кольца; такой конформер не отвечает минимуму энергии. Эта модель была проверена в настоящей работе. Уточнения при фиксированном значении $\theta(\text{Br}) = 12.4^\circ$ приводили к неразумным значениям струк-

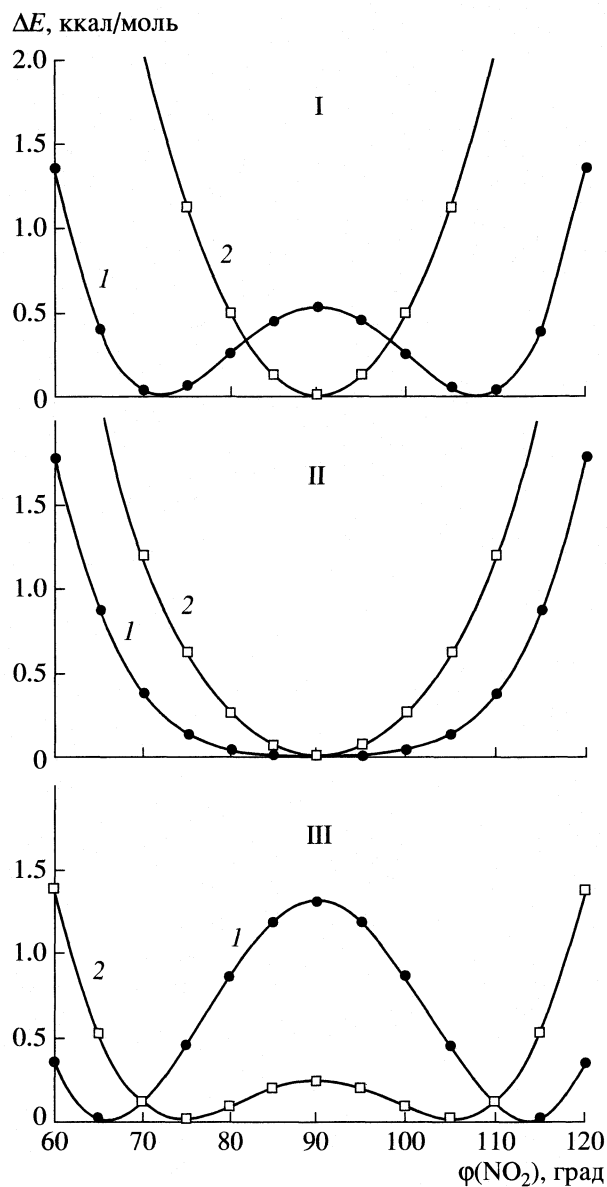


Рис. 1. Потенциалы внутреннего вращения вокруг связи C–N для молекул I, II и III вблизи минимумов, рассчитанные методом функционала плотности: 1 – B3LYP/6-31G(d) (B3LYP/6-31G(d,p) для III), 2 – B3LYP/cc-pVTZ.

турных параметров ($r(\text{C–C}) = 1.42 \text{ \AA}$, $r(\text{C–N}) = 1.39 \text{ \AA}$) при R-факторе более 40%, а при уточнении угла $\theta(\text{Br})$ его значение быстро сходилось к 0° . Таким образом, следует признать, что и теоретические и электронографические данные указывают на расположение атомов брома в плоскости бензольного кольца. Полученный ранее результат может быть обусловлен отсутствием хорошего приближения для амплитуд колебаний (приведенные в работе [5] амплитуды несвязанных расстояний заметно ниже рассчитанных в настоящей работе). Кроме того, по сравнению с [5] в настоящей работе получено значение угла C–N–O (и соответ-

Таблица 1. Сравнение структурных параметров молекулы I, определенных из электронографических (ЭГ) данных и квантово-механических расчетов (А – B3LYP/6-31G(d), Б – B3LYP/cc-pVTZ)

Параметр	ЭГ [1]	ЭГ (статическая модель)	ЭГ (динамическая модель)		Квантово-механические расчеты	
			А	Б	А	Б
$r(\text{C}=\text{C})$	1.402 (7)	1.393 (6)*	1.393 (6)*	1.392 (7)*	1.395	1.389
$r(\text{C}-\text{Br})$	1.886 (6)	1.881 (5)	1.876 (5)	1.875 (6)	1.884	1.889
$r(\text{C}-\text{N})$	1.455 (16)	1.442 (10)	1.454 (10)	1.450 (12)	1.481	1.483
$r(\text{N}=\text{O})$	1.242 (5)	1.231 (4)	1.232 (4)	1.227 (4)	1.223	1.214
$\angle \text{C}-\text{N}-\text{O}$	113.1 (1.0)	116.4 (0.7)	115.0 (1.0)	116.6 (0.8)	116.4	116.3
$\angle \text{C}-\text{C}(\text{Br})-\text{C}$	118.4 (1.1)*	118.9 (1.2)*	118.8 (1.3)*	118.9 (1.2)*	118.6	118.3
$\angle \text{C}-\text{C}(\text{NO}_2)-\text{C}$	121.6 (1.1)	121.1 (1.2)*	121.2 (1.3)*	121.1 (1.2)	121.4	121.7
$\angle \text{O}-\text{N}-\text{O}$	133.8 (2.0)*	127.1 (1.8)*	130.6 (2.0)*	127.4 (1.9)*	127.2	127.4
$\varphi(\text{NO}_2)$	77.1 (1.2)	79.7 (1.8)	77.7	77.8	71.8	90
$\theta(\text{Br})$	12.4 (1.5)	0	0	0	0	0
ΔE_0	–	–	53.8	55.8	51.9	58.2
ΔE_{90}	–	–	0.21	0.15	0.53	0
$-V_2$	–	–	50.932 (0.03)	56.075 (0.09)	50.511	56.245
$-V_4$	–	–	15.248 (0.11)	14.587 (0.33)	16.777	14.569
$-V_6$	–	–	2.662 (0.20)	-0.460 (0.56)	0.885	1.987
$-V_8$	–	–	1.459 (0.25)	–	0.141	–
$R_{\text{дл}}, \%$	–	5.5	6.5	8.0	–	–
$R_{\text{кор}}, \%$	–	11.4	10.2	10.5	–	–
$R_{\text{полн}}, \%$	7.4	7.3	7.5	8.7	–	–

Примечание. Приведены значения длин связей в Å и углов в градусах. В качестве погрешностей в скобках приведены утроенные стандартные отклонения МНК. Звездочкой отмечены зависимые параметры. В качестве независимых параметров рассматривались R_1 и R_2 – расстояния от центра шестиугольника до атомов C(Br) и C(NO₂) соответственно. Величины ΔE_0 и ΔE_{90} – потенциальные барьеры при $\varphi = 0^\circ$ и 90° соответственно, ккал/моль; V_{2n} – коэффициенты уравнения (1), ккал/моль; $R_{\text{дл}}$, $R_{\text{кор}}$ и $R_{\text{полн}}$ – факторы сходимости для кривых интенсивности, полученных с длинного и короткого расстояний сопло-пластинка, и полный R-фактор.

венно O–N–O), согласующееся как с рассчитанными величинами, так и наблюдаемыми в других ароматических нитросоединениях.

Структурные параметры молекулы I, полученные в рамках статической модели, приведены в табл. 1. На рис. 2–4 показаны экспериментальные кривые интенсивности $I(s)$, приведенной молекулярной интенсивности рассеяния $sM(s)$ и радиального распределения $f(r)$ для этой модели. Причиной несколько высокого значения R-фактора (7.3%) может служить как неучет внутреннего вращения при анализе электронографических данных, так и недостаточная надежность экспериментальных кривых интенсивности, которые ограничены значением $s = 22.2 \text{ \AA}^{-1}$.

Для более достоверной оценки точности определенных структурных параметров в настоящей работе была также рассмотрена динамическая модель [8]. Для рассчитанных потенциальных функций статистически значимыми являются псевдоконформеры со значениями $\varphi \approx 50\text{--}90^\circ$: согласно рас-

пределению Больцмана, их мольная доля отлична от нуля. Поэтому было использовано пять псевдоконформеров ($\varphi = 90, 80, 70, 60$ и 50°) для моделирования торсионного колебания нитрогрупп. Амплитуды колебаний псевдоконформеров были рассчитаны с учетом вклада всех нормальных колебаний, за исключением торсионных колебаний вокруг связей C–N. На первых стадиях структурного анализа динамических моделей коэффициенты V_n торсионных потенциалов (уравнение 1) были фиксированы на значениях, определенных из теоретических расчетов. Позднее эти коэффициенты уточнялись независимо, в том числе и одновременно со структурными параметрами.

Результаты уточнения двух динамических моделей приведены в табл. 1, а на рис. 5 показано сравнение потенциальных функций, определенных из теоретических расчетов, с уточненными из электронографических данных. Как видно из рис. 5, динамическая модель 1, использующая в качестве начального приближения B3LYP/6-31G(d)-

Таблица 2. Сравнение структурных параметров молекул II и III, определенных из электронографических данных и квантово-механических расчетов

Параметр	Молекула II			Молекула III		
	ЭГ [2]	А	Б	ЭГ [1]	А	Б
$r(\text{C}=\text{C})$	1.397 (3)	1.395	1.389	1.397 (2)	1.400	1.392
$r(\text{C}-\text{C})$	–	–	–	1.482 (11)	1.510	1.505
$r(\text{C}-\text{Cl})$	1.705 (4)	1.730	1.724	–	–	–
$r(\text{C}-\text{N})$	1.465 (7)	1.481	1.482	1.487 (8)	1.480	1.482
$r(\text{N}=\text{O})$	1.215 (2)	1.222	1.214	1.221 (2)	1.228	1.218
$r(\text{C}-\text{H})$	–	–	–	1.102 (принято)	1.091	1.088
$\angle \text{C}-\text{N}-\text{O}$	115.1 (0.6)	116.2	116.3	116.6 (0.8)	117.2	117.0
$\angle \text{C}-\text{C}(\text{Cl})-\text{C}$	119.2 (1.1)*	118.6	118.5	–	–	–
$\angle \text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}$	–	–	–	116.5 (0.8)*	115.2	115.1
$\angle \text{C}-\text{C}(\text{NO}_2)-\text{C}$	120.8 (0.6)	121.4	121.5	123.5 (0.8)*	124.8	124.9
$\angle \text{O}-\text{N}-\text{O}$	129.8 (1.2)*	127.5	127.5	126.8 (0.6)	125.7	126.0
$\angle \text{C}-\text{C}-\text{H}$	–	–	–	109.5 (принято)	110.8	110.9
$\varphi(\text{NO}_2)$	78.9 (0.3)	84.1	90.0	71.8 (0.6)	65.4	76.3
ΔE_0	–	42.6	47.1	–	43.9	48.7
ΔE_{90}	–	0.005	0	–	1.26	0.17
$-V_2$	–	41.351	45.771	–	40.216	46.048
$-V_4$	–	13.091	12.595	–	17.267	16.547
$-V_6$	–	1.254	1.388	–	2.336	2.449
$-V_8$	–	–	–	–	0.548	0.530
R-фактор, %	6.3	–	–	5.6	–	–

Обозначения см. табл. 1.

потенциал, также дает потенциал с двумя минимумами, только минимум смещается с $\varphi = 71.8^\circ$ на $\varphi = 77.7^\circ$, а барьер ΔE_{90} уменьшается от 0.53 до 0.21 ккал/моль. Уточнение B3LYP/cc-pVTZ-потенциала с одним минимумом при $\varphi = 90^\circ$ (динамическая модель 2) приводит к потенциалу с двумя минимумами, параметры которого близки к полученным для динамической модели 1.

Таким образом, проведенные уточнения в рамках как статической, так и динамической моделей (табл. 1) приводят к выводу, что угол поворота нитрогрупп в молекуле I равен $78\text{--}80^\circ$, в согласии с результатом предыдущего анализа электронографических данных [5, 7]. Для молекул II и III (табл. 2) наблюдается хорошее согласие рассчитанных структурных параметров с определенными ранее экспериментально [1, 2], и поэтому было признано целесообразным проводить повторно их структурный анализ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные в настоящей работе уточнения параметров молекулы I для двух динамических моделей свидетельствуют о том, что для этой мо-

лекулы электронографические данные чувствительны к параметрам потенциальной функции и приводят к потенциалу с двумя минимумами, даже когда в качестве начального приближения

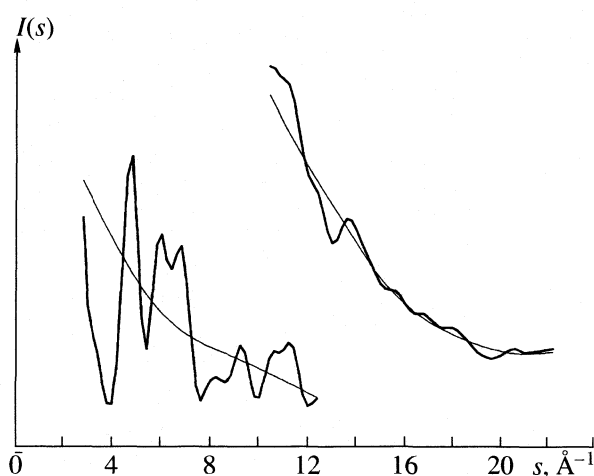


Рис. 2. Экспериментальные кривые интенсивности молекулы I с окончательным фоном для статической модели.

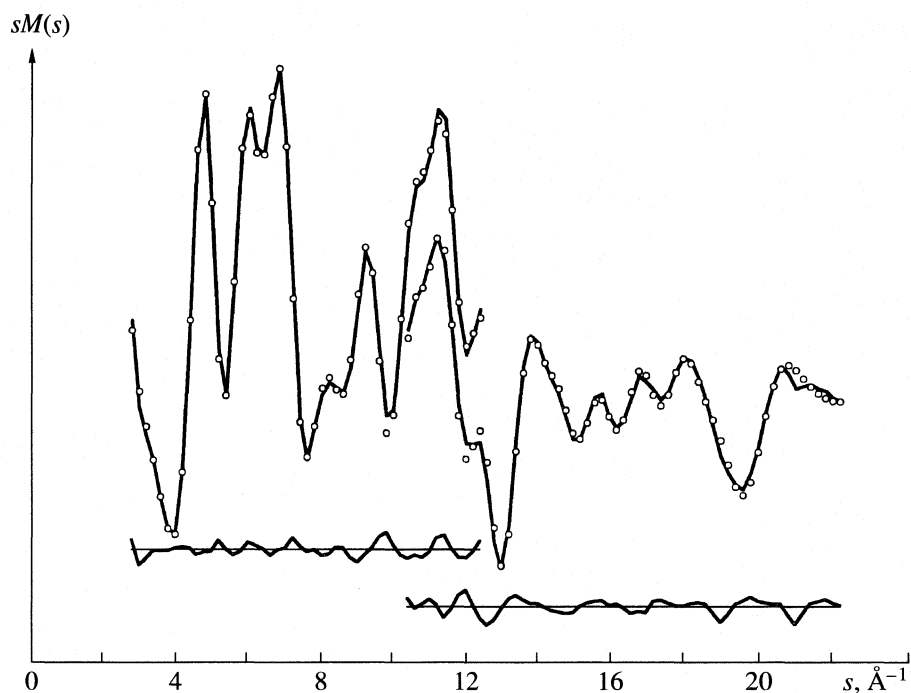


Рис. 3. Экспериментальные кривые приведенной молекулярной интенсивности молекулы I. Нижние кривые – разностные кривые для статической модели.

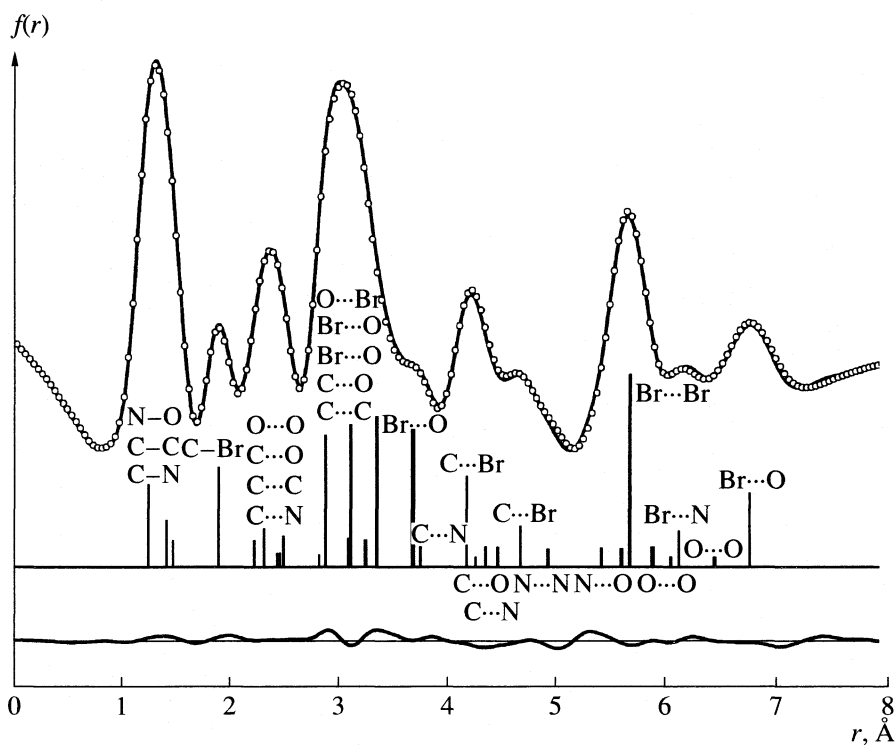


Рис. 4. Экспериментальная кривая радиального распределения и отнесение пиков молекулы I. Внизу – разностная кривая для статической модели.

брался V3LYP/сс-pVTZ-потенциал с одним минимумом (рис. 5). Следует отметить, что экспериментальные данные для всех трех молекул в

большой степени соответствуют потенциальным функциям, рассчитанным с меньшим (6-31G(d) или 6-31G(d,p)) базисом (рис. 1, табл. 1 и 2). Что

касается длин связей и валентных углов, то наблюдается обычное для расчетов подобного уровня отличие между рассчитанными и экспериментальными величинами: углы согласуются в пределах ошибок их определения, а различие в длинах связей составляет 0.01–0.03 Å. Наибольшая деформация бензольного кольца наблюдается в молекуле III в связи с уменьшением угла C–C(CH₃)–C и увеличением угла C–C(NO₂)–C по сравнению со значением 120°.

Влияние нитрогрупп на длины связей C–X (в Å) можно проследить из сопоставления следующих данных для молекул *сим*-C₆H₃X₃ и *сим*-C₆(NO₂)₃X₃, где X = Cl, Br, CH₃:

X	Cl	Br	CH ₃
<i>сим</i> -C ₆ H ₃ X ₃ [1]	1.734(2)	1.877(4)	1.509(2)
<i>сим</i> -C ₆ (NO ₂) ₃ X ₃	1.705(4)	1.876(5)	1.487(8)

Как видно, связи C–Cl и C–CH₃ сокращаются под влиянием NO₂-групп, тогда как длина связей C–Br остается неизменной.

Важной особенностью молекул *сим*-C₆(NO₂)₃X₃ является близкое к ортогональному расположение NO₂-групп. Поскольку в C₆H₅NO₂ и *сим*-C₆(NO₂)₃H₃ [1] нитрогруппы расположены практически в плоскости бензольного кольца, то найденное ортогональное расположение нитрогрупп в *сим*-C₆(NO₂)₃X₃ (X = Cl, Br, CH₃) может быть объяснено стерическими взаимодействиями. Такая конформация практически исключает сопряжение NO₂-групп с бензольным кольцом. Поскольку NO₂ – электрооакцепторная группа с электроотрицательностью, близкой к значению для атома фтора [9], следует ожидать проявления в основном индуктивного эффекта. Этот эффект должен укорачивать связи C–X (X = Cl, Br, CH₃), что, однако, наблюдается только для связей C–Cl и C–CH₃.

Изученные молекулы представляют интерес с точки зрения взаимного влияния NO₂-групп и связей C–X (X = Cl, Br, CH₃), которые находятся соответственно в *орто*- и *пара*-положениях. Ранее исследовалось изменение длин связей углерод-га-

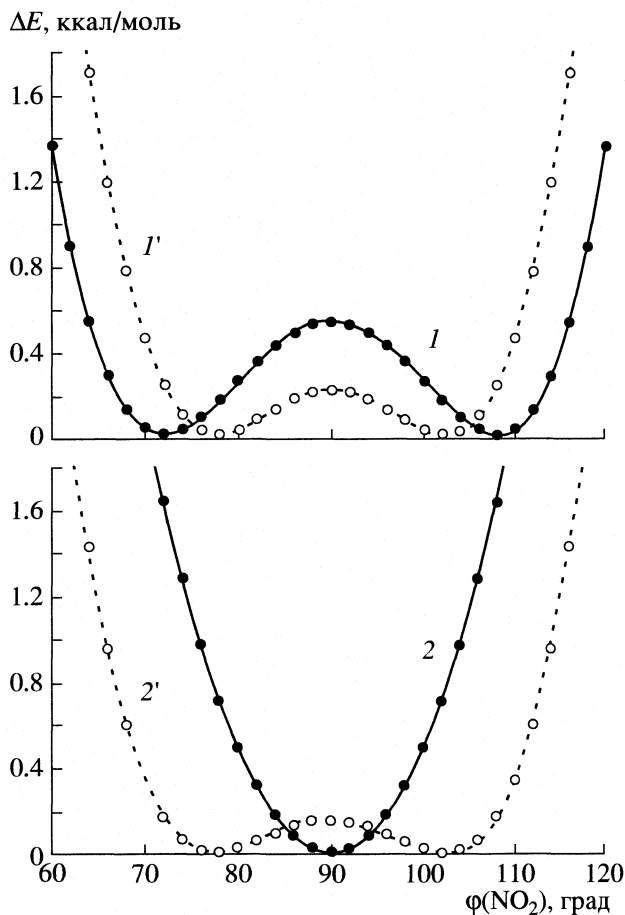


Рис. 5. Сравнение потенциальных функций внутреннего вращения молекулы I, использованных в качестве начальных приближений 1 – (B3LYP/6-31G(d), 2 – B3LYP/cc-pVTZ) и полученных в результате уточнения динамических моделей 1 и 2 (1' и 2' соответственно).

логен под влиянием нитрогрупп на примере *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенных C₆H₄NO₂X (X = F, Cl, Br, I) [1]. Сопоставление длин связей углерод-галоген в симметричных тригалогензамещенных с полученными для моногалогензамещенных (табл. 3) показывает, что связь C–Cl укорачивается при расположении нитрогруппы в *пара*-поло-

Таблица 3. Сравнение длин связей углерод-галоген (r_a , Å) в галогензамещенных бензола, нитробензола и тринитробензола, определенных из электронографических исследований

Молекула	X = F [11]	X = Cl [1]	X = Br [1]	X = I [1]
C ₆ H ₅ X	1.354(4) [10]	1.737(5)	1.898(8)	2.098(4)
<i>о</i> -C ₆ H ₄ NO ₂ X	1.306(13)	1.721(3)	1.894(6)	2.101(7)
<i>м</i> -C ₆ H ₄ NO ₂ X	1.332(8)	1.746(6)	1.884(6) [12]	2.102(6)
<i>п</i> -C ₆ H ₄ NO ₂ X	1.337(12)	1.710(7)	1.895(3)	2.102(8)
<i>сим</i> -C ₆ (NO ₂) ₃ X ₃	–	1.705(4) [2]	1.876(5)*	–

* Наши данные.

жении по сравнению с таковой в C_6H_5Cl . Однако связь C–Br в *n*-бромнитробензоле не изменяется по сравнению с C_6H_5Br . В *сим*- $C_6(NO_2)_3Cl_3$ связь также укорочена по сравнению с C_6H_5Cl , ее длина равна таковой в *n*- $C_6H_4NO_2Cl$. В *сим*- $C_6(NO_2)_3Br_3$ связь C–Br короче, чем в *n*- $C_6H_4NO_2Br$. Следовательно, в изменениях длин связей C–Cl и C–Br в этих соединениях нет полной корреляции. Молекулы *o*- $C_6H_4NO_2X$ являются неплоскими, однако, угол поворота NO_2 -группы ($\varphi = 38^\circ, 34^\circ, 43^\circ$ и 60° для $X = F, Cl, Br$ и I соответственно) значительно меньше, чем в случае *сим*- $C_6(NO_2)_3X_3$ ($X = Cl, Br, CH_3$). Влияние нитрогруппы на связь углерод–галоген в *o*- $C_6H_4NO_2X$ различно для разных заместителей: наблюдается заметное сокращение связей C–F и C–Cl, но не C–Br и C–I.

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-03-32445 и НШ № 1275.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садова Н.И., Хайкин Л.С., Вилков Л.В. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 12. С. 2129.
2. Novikov V.P., Sipachev V.A., Kulikova E.I., Vilkov L.V. // J. Mol. Struct. 1993. V. 301. P. 29.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C. and Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
4. Суначев В.А. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1985. V. 22. P. 143.
5. Куликова Е.И. Дис. ... канд. хим. наук, М.: МГУ, 1989.
6. <http://molstruct.chemport.ru/mykced.html>
7. Куликова Е.И., Садова Н.И., Вилков Л.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 4. С. 340.
8. Novikov V.P., Vilkov L.V. // Advances in Molecular Structure Research/ Ed. by I. Hargittai, M. Hargittai. Greenwich, Connecticut: JAI Press Inc., 2000. V. 6. P. 299–340.
9. Brunvoll J., Samdal S., Thomassen H. et al. // Acta Chem. Scand. 1990. V. 44. P. 23.
10. Portalone G., Schultz G., Domenicano A., Hargittai I. // J. Mol. Struct. 1984. V. 118. P. 53.
11. Shishkov I.F., Khristenko L.V., Samdal S. et al. // Ibid. 2004. V. 693. P. 133.
12. Novikov V.P., Popik M.V., Samdal S. et al. // Ibid. 1995. V. 352/353. P. 125.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СОРБЦИЯ ГАЗОВ НА АМОРФНОМ
ТЕФЛОНЕ AF-2400

© 2005 г. А. Х. Воробьев

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

E-mail: vorobiev@excite.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 28.06.2004 г.

Обнаружено поглощение газообразных кислорода, азота и аргона пленками аморфного тефлона AF-2400 при температуре 77 К (количество поглощенного кислорода достигает 29%, аргона – 28% и азота 13% от массы полимера). Найдено, что кинетический порядок процесса поглощения составляет 2, 3 и 4 для кислорода, азота и аргона соответственно. Обнаружен аномально большой гистерезис в зависимости количества поглощенного газа от его давления. Результаты эксперимента обсуждены с учетом конденсации газов в микрополостях полимера.

Ранее было показано [1], что в области 77–200 К молекулярный кислород эффективно проникает в аморфный тефлон AF-2400 и образует комплекс с находящимся в полимере парамагнитным зондом. Аморфный тефлон AF-2400 представляет собой полностью фторированный сополимер 2,2-бис(трифторметил)-4,5-дифтор-1,3-диоксола (87%) и тетрафторэтилена (13%). Следует отметить, что этот полимер характеризуется аномально низкой плотностью и повышенной газопроницаемостью при комнатной температуре [2]. Известно также, что в структуре аморфного тефлона имеются пустоты молекулярных размеров [3–5]. Однако большая проницаемость данного полимера для кислорода при температуре жидкого азота достаточно неожиданна. В связи с этим цель настоящей работы – измерение растворимости кислорода, а также аргона и азота в AF-2400 при низких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали аморфный тефлон AF-2400 фирмы DuPont без дополнительной очистки. Пленки полимера толщиной 50–100 мкм готовили высушиванием раствора полимера в перфтортолуоле на целлофановой подложке. Полученные пленки высушивали на воздухе в течение не менее 6 суток и затем в вакууме (10^{-3} Торр) в течение суток. Газообразный кислород использовали без дополнительной очистки. Газообразные азот и аргон дополнительно очищали от кислорода выдерживанием их над щелочным раствором гидрохинона и последующим высушиванием газа.

Для определения количества газа, поглощенного полимерной пленкой, использовали манометрический метод. Измерения производили при помощи прибора, показанного на рис. 1. Прибор состо-

ит из колб 1 и 2 равного объема (20.8 мл), имеющих удлиненные отростки 3 и 4. В одну из колб (1) помещали образец пленки массой 1–2 мг (5), другая колба служила объемом сравнения. Соотношение массы образца и объема колбы выбирали таким образом, чтобы изменение давле-

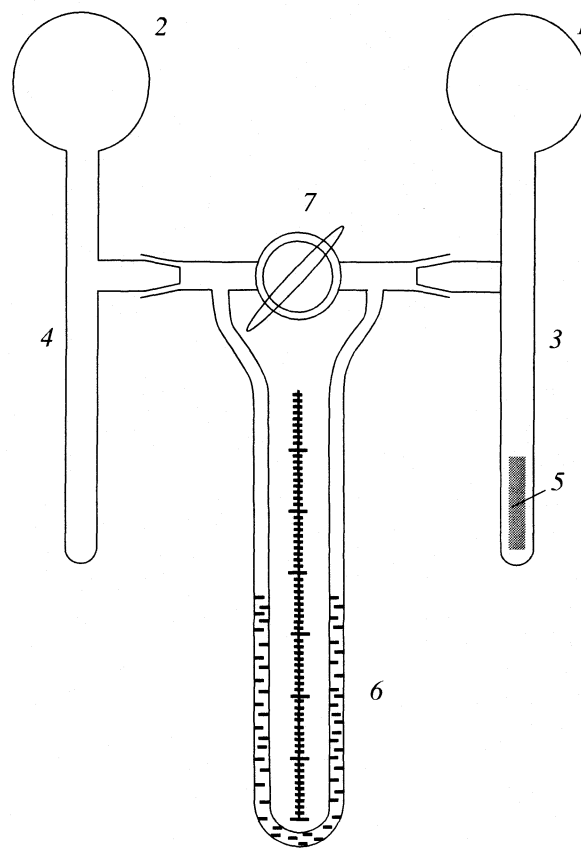


Рис. 1. Устройство, использованное для определения поглощения газа полимером (см. текст).

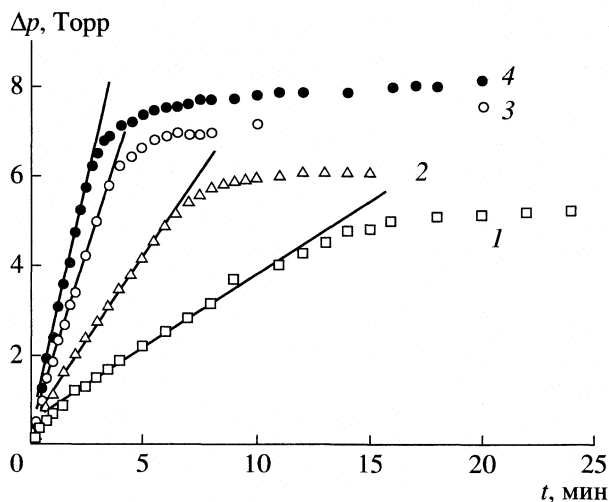


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода пленкой AF-2400 при 77 К и давлениях 52 (1), 80 (2), 111 (3) и 134 Торр (4).

ния газа вследствие его поглощения пленкой составляло не более 10% от исходного давления. Колбы соединялись с манометром 6, представляющим собой U-образный капилляр, заполненный диэтилфталатом (плотность 1.123 г/см³) в качестве манометрической жидкости. Кран 7 в открытом состоянии одновременно соединяет обе ветви манометра и присоединяет к нему колбы с входным патрубком (на рисунке не показан). Перекрывание крана 7 приводит к отсоединению колб от входного патрубка и друг от друга.

Измерения производили следующим образом. Прибор откачивали до остаточного давления 10^{-2} – 10^{-3} Торр при комнатной температуре не менее 30 мин. Затем удлиненные отрезки 3 и 4 колб

вместе с образцом 5 охлаждали до выбранной температуры. Для этого использовали проточный криостат, в который подавали поток охлажденного газообразного азота. Температуру образца фиксировали с помощью термпары. Точность термостатирования составляла ± 2 К. Температуру 77 К достигали погружением удлиненных частей колб в жидкий азот. Образец выдерживали в термостате ~ 20 мин до достижения пленкой выбранной температуры. Затем обе колбы заполняли газом заданного давления через кран 7. Кран перекрывался через 3–5 с после заполнения колб. Разность давлений газа в колбах в зависимости от времени регистрировали с помощью манометра.

После окончания поглощения газа давление в колбах можно было понизить до заданного уровня. Для этого, используя кран 7, обе колбы соединяли с внешним объемом, заполненным газом заданного давления. Манометр 6 после такой процедуры показывал нулевую разность давлений. Кран 7 вновь перекрывали и регистрировали разность давлений, вызванную десорбцией газа из полимера при заданном давлении газа в колбах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетика поглощения и десорбции газов аморфным тефлоном AF-2400 при 77 К. На рис. 2 в качестве примера показаны кинетические кривые поглощения кислорода пленкой AF-2400 при 77 К и различных исходных давлениях газа. Полученные кинетические кривые демонстрируют следующие особенности процесса поглощения кислорода полимером.

1. Насыщение полимера кислородом происходит достаточно быстро. Предел поглощения до-

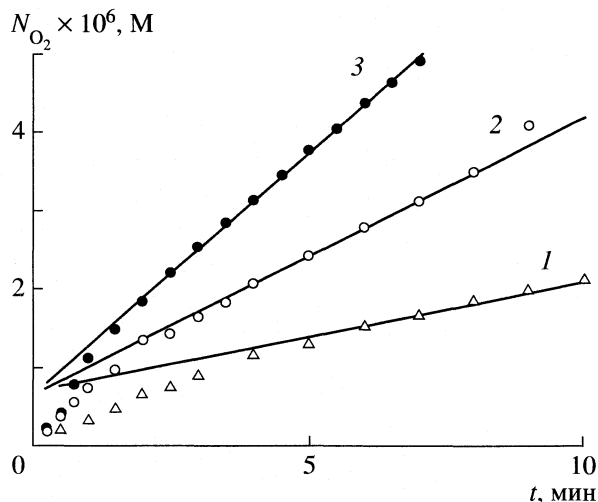


Рис. 3. Начальные участки кинетики поглощения кислорода при 77 К и давлениях 30 (1), 52 (2), 64 Торр (3).

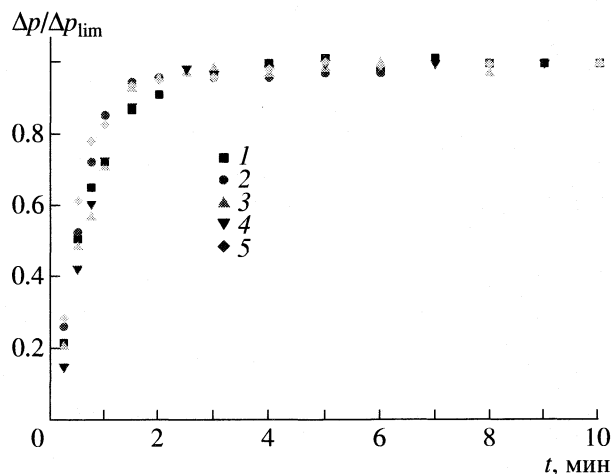


Рис. 4. Кинетические кривые десорбции кислорода после насыщения полимера при давлении 151 Торр (77 К) и последующем ступенчатом понижении давления до 100 (1), 70 (2), 48 (3), 33 (4) и 5 Торр (5).

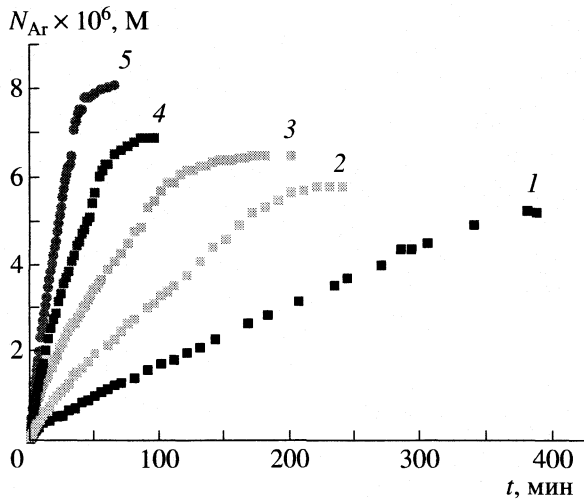


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения аргона пленкой AF-2400 при 77 К и давлении 103 (1), 128 (2), 142 (3), 175 (4) и 196 Торр (5).

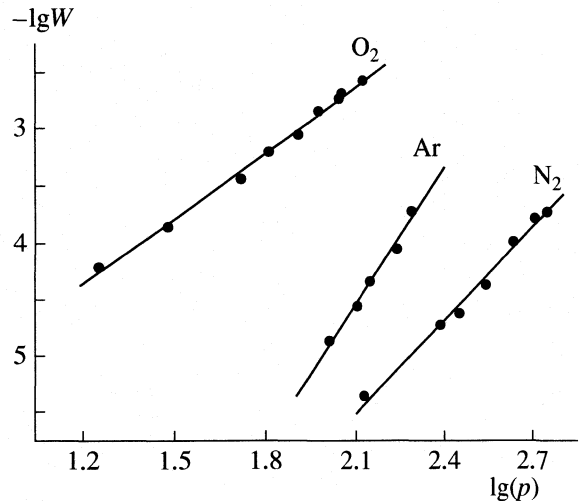


Рис. 6. Зависимости скорости поглощения газа W на линейных участках кинетических кривых от давления p .

стигается за время от 1 до ~60 мин в зависимости от исходного давления кислорода.

2. Количество поглощенного кислорода весьма велико. Оно составляет до 29% от массы полимера.

3. Кинетические кривые имеют нелинейный начальный участок. Особенно хорошо нелинейный участок проявляется при малых давлениях кислорода (рис. 3).

4. Значительная часть процесса поглощения кислорода протекает с постоянной скоростью, на кинетических кривых наблюдается продолжительный линейный участок.

На рис. 4 показаны результаты следующего эксперимента. Образец полимера был насыщен кислородом при 77 К и давлении кислорода 151 Торр. Затем давление газа в колбах было скачком снижено до 100 Торр, и зарегистрирована кинетическая кривая десорбции кислорода из полимера. Затем давление кислорода в колбах ступенчато понижали до 70, 48, 33 и 5 Торр, каждый раз регистрируя кинетическую кривую десорбции. На рисунке кинетические кривые нормированы на величину предельной десорбции при заданном давлении. Из рис. 4 следует, что кинетика процесса десорбции мало зависит от количества адсорбированного в полимере газа.

Результаты, аналогичные представленным выше, были получены для поглощения и десорбции газообразных азота и аргона пленками AF-2400. Отличия в поведении этих газов заключаются в том, что их поглощение с заметной скоростью наблюдается при существенно больших давлениях, а скорость поглощения существенно ниже. На рис. 5 в качестве примера приведены кинетические кривые поглощения аргона.

Как видно из рис. 1 и 5, скорость поглощения газа на линейном участке кинетических кривых зависит от давления газа. На рис. 6 эта зависимость представлена в логарифмических координатах. Представленные результаты показывают, что зависимость скорости поглощения газа W от его давления имеет вид $W \sim p^n$. Показатель степени n , который мы в дальнейшем будем называть кинетическим порядком процесса, легко определяется из наклонов представленных на рис. 6 зависимостей. Кинетические порядки процесса поглощения газов пленками AF-2400 приведены ниже:

Газ	кислород	азот	аргон
n	1.92 ± 0.05	2.72 ± 0.12	3.97 ± 0.27

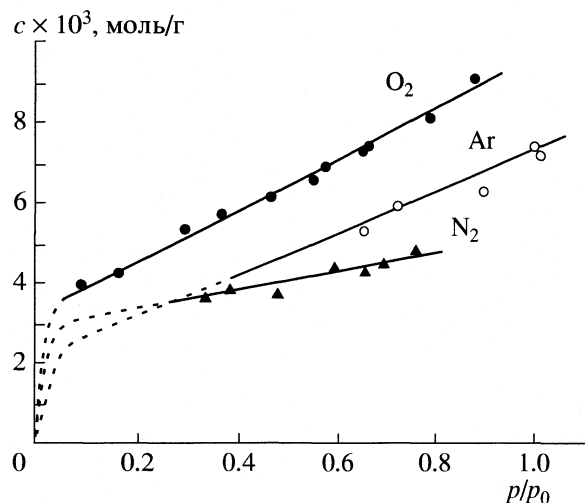


Рис. 7. Зависимости предельного содержания газов в полимере от давления газа.

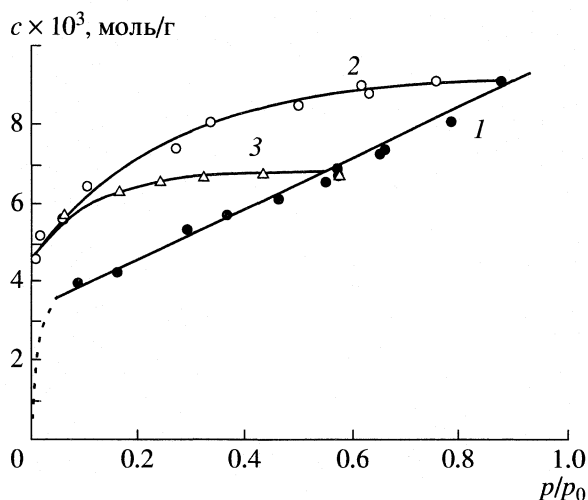


Рис. 8. Зависимости содержания кислорода в полимере AF-2400 от давления при напуске кислорода на откаченный полимер (1) и при ступенчатом понижении давления, начиная со 140 (2) и 92 Торр (3).

В качестве погрешностей представлены дисперсии углов наклона прямых на рис. 6. Приведенные величины оказались близки к целочисленным. Полученные значения n , по-видимому, свидетельствуют о том, что скоростью определяющей стадией процесса поглощения полимером кислорода является образование димеров молекул кислорода, в случае азота – образование тримеров, а в случае аргона – тетрамеров газа. Возможно, эти наблюдения указывают на размер структурных единиц газа, которые стабилизируются в полимерной матрице при низких температурах. Другими словами, возможно, что кислород в полимере стабилизируется в виде димеров или ассоциатов димеров, азот – в виде тримеров, а аргон – в виде тетрамеров.

Величина поглощения газов аморфным тефлоном AF-2400. Кинетические кривые поглощения газов аморфным тефлоном быстро достигают предела. Дальнейшие изменения давления газа протекают весьма медленно и по величине сравнимы с точностью нашего эксперимента. В связи с этим в настоящей работе они не исследовались. Количество поглощенного полимером газа зависит от давления газа. На рис. 7 показана величина предельного поглощения газов полимером в зависимости от давления. Видно, что поглощение газов в изученном диапазоне давлений линейно зависит от давления. Отсекаемый отрезок, который оказался близким для изученных газов, показывает, что давление газов в наших экспериментах значительно превосходит область давлений, соответствующую закону Генри. Учитывая высокие кинетические порядки процессов поглощения, очевидно, что изучение области Генри, т.е. поглощение газов при низких давлениях, требует весьма длительных по времени экспериментов.

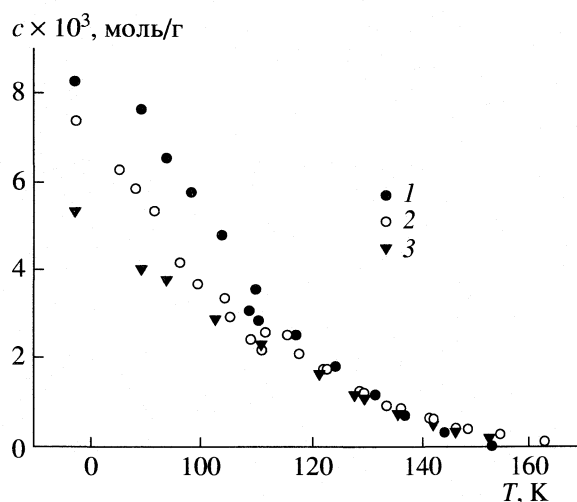


Рис. 9. Зависимости содержания кислорода в AF-2400 от температуры при давлении газа 134 (1), 113 (2) и 52 Торр (3).

Приведенные на рис. 7 результаты получены при напуске газа на предварительно откаченный полимер, т.е. представляют собой изотерму адсорбции (растворения) газа. Следует отметить, что полученные изотермы не удается интерпретировать в рамках модели БЭТ. Интересным представлялось сравнение изотермы адсорбции с полученной в тех же условиях изотермой десорбции. Для получения последней были проделаны следующие эксперименты. На образец напускали газ при значительном давлении. После достижения предельного поглощения давление ступенчатым образом понижали, при каждом давлении регистрировали десорбцию газа и вычисляли остаточное содержание газа в полимере.

Результаты таких экспериментов в случае кислорода представлены на рис. 8. Кривые 2 и 3 показывают количество кислорода, содержащегося в пленке при ступенчатом понижении давления после напуска на пленку (140 и 92 Торр соответственно). Результаты этого эксперимента демонстрируют значительный гистерезис в поглощении газа полимером. При понижении давления десорбция кислорода происходит достаточно быстро (см. рис. 4). Однако остаточное содержание газа в полимере значительно превосходит его содержание в полимере при напуске газа на откаченный образец до такого же давления. Аналогичные гистерезисные кривые были получены также для поглощения полимером аргона и азота.

Количество поглощенного полимером газа зависит также от температуры. Экспериментальные температурные зависимости для кислорода представлены на рис. 9. Следует отметить, что температурная зависимость также демонстрирует гистерезис. При повышении температуры содер-

жание кислорода в полимере выше, чем при понижении температуры в тех же условиях. На рисунке показаны результаты измерений при понижении температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты эксперимента, приведенные выше, имеют достаточно неожиданный и необычный характер. В первую очередь обращает на себя внимание количество поглощаемого полимером газа, а также весьма значительная для температуры жидкого азота скорость процесса. Полученные нами результаты трудно сравнивать с имеющимися в литературе данными, поскольку известная растворимость газов в полимерах составляет на несколько порядков меньшие величины. Обычно она изучается при значительно более высоких температурах и часто при больших давлениях (см., например, [6]). Очевидно, что наблюдаемые нами особенности связаны со структурой исследованного полимера.

Известно, что пористый тефлон AF-2400 является полимером с аномально низкой плотностью и имеет в своей структуре поры молекулярных размеров. Методом аннигиляции позитронов в этом полимере были обнаружены пустоты двух сортов – с радиусом ~ 1.5 и $3\text{--}6 \text{ \AA}$ [4]. Общую концентрацию таких пустот авторы оценивают как $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а занимаемый пустотами объем как 5% от объема полимера. Эти характеристики полимера подтверждаются результатами молекулярного моделирования [5]. В этой работе даются полученные в ходе моделирования оценки свободного объема, доступного для частиц различных размеров. В случае AF-2400 доступным для молекул кислорода оказалось $\sim 6\%$, а для позитрония – 10% объема полимера.

Некоторую неопределенность в эти результаты вносит, однако, то обстоятельство, что в ходе обработки результатов по аннигиляции позитронов авторы предполагают сферическую форму пустот. Указанная неопределенность в некоторой степени разрешена в работе [7], где величины, полученные методом аннигиляции позитрона, сравниваются с результатами исследования методом ЯМР на ядрах ^{129}Xe . Авторы приходят к выводу, что наиболее реалистично распределение свободного объема в виде удлиненных пор переменного радиуса, который меняется в диапазоне от 2.3 до 6.3 \AA .

В соответствии с этими структурными данными поглощение газов пористым тефлоном AF-2400 при низких температурах следует рассматривать скорее как адсорбцию на микропористом адсорбенте, чем как растворение в полимере. Данные рис. 7 и 8 в этом случае следует рассматривать как изотермы адсорбции. Их форма, однако, резко отличается от наблюдаемых для неорганических

пористых материалов [8, 9]. Обращают на себя внимание, во-первых, линейный характер кривых адсорбции и, во-вторых, необычно большой гистерезис, захватывающий практически весь исследованный диапазон давлений.

Эти особенности могут быть связаны с кинетическими ограничениями, которые не позволяют за разумное время достигнуть равновесных значений адсорбции газов. Другой возможной причиной необычных изотерм может быть также набухание полимера. Процесс набухания жесткого стеклообразного полимера ($T_g \sim 410 \text{ K}$) при 77 K представляется маловероятным. С другой стороны, доля свободного объема в полимере AF-2400 составляет 37.4% [3]. Максимальное поглощение кислорода, зарегистрированное в нашем эксперименте, составило $\sim 29\%$ от массы полимера. Если эту величину пересчитать на объемные проценты, используя плотность жидкого кислорода (1.14 г/см^3) и плотность полимера (1.7 г/см^3), можно получить величину 43 об.% для поглощения жидкого кислорода. Эта оценка, по-видимому, показывает, что растворение газов в полимере и его набухание имеют место при 77 K.

Из температурной зависимости (рис. 9) в рамках предположения о простом равновесии между молекулами газа, растворенного в полимере, и молекулами газа, стабилизированными в пустотах полимера, можно оценить тепловой эффект растворения (адсорбции) газа. Такая оценка для кислорода ($\sim 6\text{--}9 \text{ кДж/моль}$) сравнима по величине как с энтальпией растворения кислорода в AF-2400 при комнатной температуре (8.7 кДж/моль [10]), так и с теплотой испарения кислорода (6.83 кДж/моль). Однако, поскольку равновесность кривых на рис. 9 не доказана, полученная оценка не может считаться надежной.

Приведенные на рис. 2–5 кинетические кривые позволяют сделать некоторые заключения о процессе поглощения газов пленками AF-2400. Характерное время нестационарных начальных участков кинетических кривых составляет для кислорода 1–5 мин в зависимости от давления газа (см. рис. 3). Как видно из рис. 4, характерное время процесса десорбции кислорода составляет ~ 2 мин. Таким образом, можно сделать вывод, что диффузионное проникновение кислорода в пленку AF-2400 и выход кислорода из пленки происходят в течение нескольких минут. Если использовать эту величину в качестве оценки характерного времени диффузии, то оценка коэффициента диффузии для кислорода в AF-2400 при 77 K составит величину порядка $\sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Аналогичные оценки для азота и аргона в 2–3 раза ниже, поскольку соответствующие характерные времена для этих газов больше.

Отметим, что коэффициенты диффузии газов в AF-2400, измеренные при комнатной температуре,

составляют величины того же порядка [3, 11]. В частности, для кислорода при 308 К величина $D = 8 \times 10^{-6}$ см²/с при энергии активации 15 кДж/моль. Очевидно, что процессы поглощения газа с такими параметрами было бы невозможно наблюдать при температуре жидкого азота. Таким образом, следует полагать, что наблюдаемое в нашем эксперименте поглощение газов и их растворение при комнатной температуре протекают по различным механизмам.

Для пористых материалов, каким является тефлон AF-2400, при низких температурах характерна многослойная адсорбция или конденсация газов в порах адсорбента. Очевидно, что такая конденсация быстрее всего происходит на поверхности материала и в лежащих вблизи поверхности открытых порах. Кинетические порядки процесса поглощения, зарегистрированные в настоящей работе, показывают, что скоростью-определяющей стадией этого процесса является образование малых кластеров молекул газов. Возможно, размер кластеров определяется диаметром пустот или пор в полимере. Продвижение образующихся кластеров или адсорбированных молекул газа внутрь полимера, по-видимому, происходит в ходе коллективного процесса одновременно с конденсацией в приповерхностном слое новых порций газа.

Такой механизм может объяснить эффективный процесс заполнения полимера газами при низких температурах и линейный характер большей части кинетической кривой. В этом случае линейные участки кинетических кривых соответствуют продвижению фронта конденсированного газа внутрь полимера, скорость которого определяется конденсацией газа на поверхности образца. Резкая остановка процесса, которая наблюдается на кинетических кривых, соответствует полному заполнению полимера газом. Количество

растворенного газа, однако, зависит от его давления. Это означает, что адсорбирующийся газ не только заполняет имеющиеся в структуре полимера поры, но и вызывает образование новых элементов свободного объема.

Таким образом, аморфный тефлон AF-2400 при температуре жидкого азота поглощает значительные количества газов и демонстрирует свойства микропористого адсорбента. По-видимому, аналогичные свойства следует ожидать для других полимеров с аномально низкой плотностью и высоким свободным объемом, таких как тефлон AF-1600 и политриметилсилилпропин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьев А.Х., Чернова Д.А., Гурман В.С. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 63.
2. DuPont Specialty Polymers, Product Information H44587-3.
3. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P. et al. // J. Membrane Sci. 1997. V. 126. P.123.
4. Shantarovich V.P., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 7453.
5. Hofmann D., Entrialgo-Castano M., Lerbret A. et al. // Ibid. 2003. V. 36. P. 8528.
6. Волков В.В., Бокарев А.К., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 3. С. 641.
7. Golemme G., Nagy J.B., Fonseca A. et al. // Polymer. 2003. V. 44. P. 5039.
8. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 783 с.
9. Дубинин М.М. // Современная теория капиллярности / Под ред. А.И. Русанова, Ф.Ч. Гудрич, Л.: Химия, 1980. С. 101.
10. Merkel T.C., Bondar V., Nagai K. et al. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 8427.
11. Yampolskii Yu.P., Shishatskii S., Alentiev A.Yu., Loza K. // J. Membrane Sci. 1998. V. 148. P. 59.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

РАСЧЕТ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛ НА ОДНОРОДНОЙ ТВЕРДОЙ
ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ
МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СЛОЕМ МЕЗОГЕНА

© 2005 г. С. Ю. Кудряшов, С. В. Лапшин

Самарский государственный университет

E-mail: kstasu@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2004 г.

Рассмотрено дисперсионное взаимодействие многоатомной квазитвердой молекулы адсорбата с полубесконечной кристаллической решеткой графита при наличии на наружной грани обладающего двумерной периодичностью мономолекулярного слоя анизотричных молекул мезогена. В приближении аддитивности парных потенциалов взаимодействия силовых центров, выбранных в форме Леннард-Джонса (n, m), получено выражение для потенциальной энергии Φ_M взаимодействия адсорбат – модифицированный адсорбент. Показано, что на основании полученного выражения для Φ_M возможен расчет констант Генри адсорбции на графитированной саже, модифицированной монослоями мезогенов.

Молекулярно-статистическая теория адсорбции, развитая применительно к адсорбентам с однородной плоской поверхностью, таким как графитированная термическая сажа (ГТС), позволяет решать ряд практических задач, связанных с прогнозирующим расчетом констант Генри и термодинамических характеристик адсорбции, определением структурных параметров молекул адсорбатов, идентификацией (в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием) компонентов смесей, разделяемых методом газо-адсорбционной хроматографии. Основные положения теории подробно изложены в [1–3].

ГТС – неспецифический адсорбент, поэтому для регулирования химии поверхности и адсорбционных свойств используют ее модифицирование мономолекулярными слоями малолетучих жидкостей [1, 2], в том числе термотропных жидких кристаллов (ЖК) [4–9]. Адсорбционное модифицирование ГТС позволяет значительно расширить область ее практического применения. Вместе с тем в настоящее время отсутствует теория, позволяющая прогнозировать сорбционные и селективные свойства ГТС, модифицированной различными ЖК, а также целенаправленно выбирать ЖК-модификатор, необходимый для решения конкретной аналитической задачи.

Цель данной работы – получение на основании простейших модельных представлений выражения для энергии неспецифического (дисперсионного) взаимодействия молекулы адсорбата с ГТС, модифицированной монослоем анизотричных

молекул ЖК, и использование этого выражения для расчета термодинамических характеристик адсорбции органических соединений на модифицированной ГТС.

При проведении молекулярно-статистических расчетов в случае немодифицированной (“чистой”) ГТС полагают, что термодинамические характеристики адсорбции при предельно малом (нулевом) заполнении поверхности зависят только от потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия адсорбат – адсорбент, для представления которой используют так называемое атом-атомное приближение. Суммирование выбранных определенным образом модельных атом-атомных потенциалов по атомам углерода кристаллической решетки ГТС проводят обычно в приближении Крауэлла, принимая, что ГТС имеет слоистую структуру, распределение вещества в параллельных равноотстоящих плоскостях непрерывное, а наружная плоскость представляет собой базисную грань графита. Молекулу адсорбата считают квазитвердой (с фиксированными длинами связей, валентными и двугранными углами), а поверхность ГТС – математически однородной.

Если ввести две системы координат – неподвижную XYZ , связанную с адсорбентом, и подвижную $X^\circ Y^\circ Z^\circ$, связанную с молекулой адсорбата (рис. 1), то потенциальную энергию Φ молекулы адсорбата в силовом поле адсорбента можно представить как функцию расстояния z° от центра масс молекулы до поверхности и эйлеровых

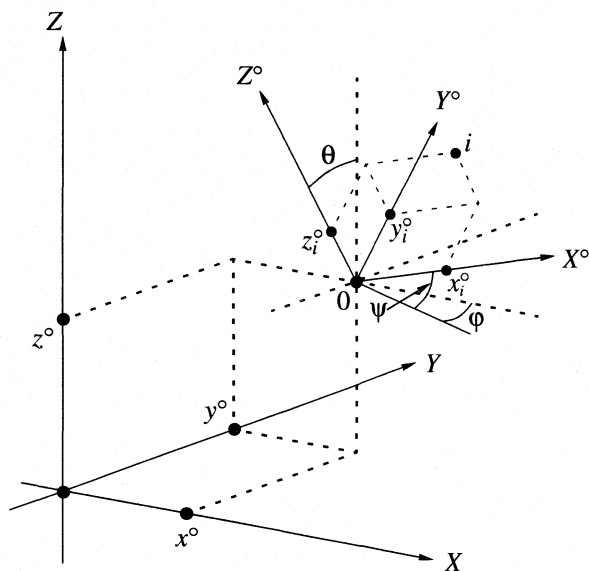


Рис. 1. Ориентация системы координат, связанной с молекулой адсорбата ($X^\circ Y^\circ Z^\circ$), относительно системы координат, связанной с адсорбентом (XYZ), плоскость $X^\circ Y^\circ$ совпадает с поверхностью ГТС, O – центр масс, i – i -й силовой центр (атом) молекулы адсорбата.

углов θ и ψ . Расчет константы Генри проводят по формуле:

$$K_{1,c} = \frac{1}{4\pi} \iiint \left[\exp\left(-\frac{\Phi(z^\circ, \theta, \psi)}{kT}\right) - 1 \right] \times \sin \theta dz^\circ d\theta d\psi. \quad (1)$$

Специфическая особенность ЖК – наличие в мезофазе дальнего ориентационного порядка при нарушении трансляционной периодичности хотя бы по одному из направлений. Особенно велика роль ориентационного упорядочения при формировании монослоев анизотричных молекул на твердой подложке [10–13]. Таким образом, при разработке молекулярно-статистической теории адсорбции на ГТС, модифицированной монослоем мезогена, необходим учет его анизотропии.

Рассмотрим модифицирование ГТС монослоем мезогена с вытянутой (каламитной) формой молекул. Представим молекулу модификатора в виде силовых центров “нанизанных” на жесткий стержень длиной L ; для каждого j -го силового центра зададим параметр λ_j , определяющий его положение относительно начала стержня. Будем считать, что реализуется планарная ориентация молекул мезогена в монослое, причем плоскость, в которой лежат их длинные оси, находится на расстоянии δ от поверхности ГТС. Использование модели молекулы мезогена в виде совокупности сферически симметричных силовых центров, лежащих на общей оси (длинной оси молекулы)

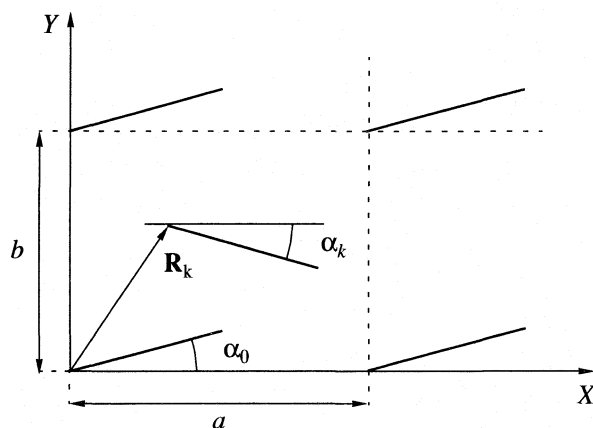


Рис. 2. Модель строения мономолекулярного слоя ЖК-модификатора; a и b – параметры прямоугольной элементарной ячейки, $\mathbf{R}_k = x_k \mathbf{i} + y_k \mathbf{j}$ – радиус-вектор сдвига, α_k – угол ориентации k -й молекулы относительно направления директора, совпадающего с осью X .

достаточно условно и лишь в первом приближении отвечает реальным структурам молекул каламитиков. В качестве силовых центров при более глубокой детализации молекулярной структуры следует выбирать не многоатомные фрагменты, а отдельные атомы, причем положение атомов должно быть задано.

Теперь необходимо найти потенциальную энергию молекулы адсорбата в силовом поле модифицированной ГТС. По аналогии с “чистой” ГТС в рамках подхода, основанного на аддитивности парных функций межмолекулярного взаимодействия “силовой центр молекулы адсорбата – силовой центр адсорбента”, запишем

$$\Phi_M = \sum_i \sum_j \sum_k \varphi_{ijk} + \Phi(z^\circ, \theta, \psi), \quad (2)$$

где φ_{ijk} – потенциальная энергия взаимодействия i -го силового центра молекулы адсорбата и j -го силового центра k -й молекулы модификатора (суммирование проводится по бесконечному двумерному слою модификатора), $\Phi(z^\circ, \theta, \psi)$ – потенциальная энергия взаимодействия адсорбат – немодифицированная ГТС.

Суммирование по молекулам модификатора в монослое можно свести к известной задаче о нахождении так называемых решеточных сумм, если считать, что монослой обладает трансляционной периодичностью (рис. 2). Расчет можно выполнить в два этапа: сначала вычислить сумму по прямоугольной решетке, образованной молекулами k -го сорта, а затем просуммировать результат по всем решеткам.

В простейшем случае парный потенциал Φ_{ijk} является функцией только расстояния r_{ijk} между i -м силовым центром молекулы адсорбата и j -м силовым центром молекулы модификатора сорта k . Из геометрических соображений (рис. 3) нетрудно получить, что

$$r_{ijk} = [X_{ijk}^2 + Y_{ijk}^2 + Z_i^2]^{1/2}, \quad (3)$$

где

$$\left. \begin{aligned} x_i &= x^\circ + x_i^\circ (\cos \varphi \cos \theta \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi) + y_i^\circ (-\cos \varphi \cos \theta \sin \psi - \sin \varphi \cos \psi) + z_i^\circ \cos \varphi \sin \theta, \\ y_i &= y^\circ + x_i^\circ (\sin \varphi \cos \theta \cos \psi + \cos \varphi \sin \psi) + y_i^\circ (-\sin \varphi \cos \theta \sin \psi + \cos \varphi \cos \psi) + z_i^\circ \sin \varphi \sin \theta, \\ z_i &= z^\circ - x_i^\circ \sin \theta \cos \psi + y_i^\circ \sin \theta \sin \psi + z_i^\circ \cos \theta. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Наиболее просто провести суммирование, если записать Φ_{ijk} в форме обобщенного потенциала Леннарда-Джонса (n, m):

$$\Phi_{ijk} = \varepsilon_{ij} \left[\frac{n_{ij}}{m_{ij} - n_{ij}} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ijk}} \right)^{m_{ij}} - \frac{m_{ij}}{m_{ij} - n_{ij}} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ijk}} \right)^{n_{ij}} \right], \quad (6)$$

где σ_{ij} – расстояние между силовыми центрами, при котором $\Phi_{ijk} = -\varepsilon_{ij}$, ε_{ij} – потенциальная энергия в минимуме. Теперь выражение (2) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \Phi_M &= \Phi(z^\circ, \theta, \psi) + \\ &+ \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \sum_k \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{n_{ij}}{m_{ij} - n_{ij}} \left[\left(\frac{X_{ijk}}{\sigma_{ij}} + \frac{ma}{\sigma_{ij}} \right)^2 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(\frac{Y_{ijk}}{\sigma_{ij}} + \frac{nb}{\sigma_{ij}} \right)^2 + \left(\frac{Z_i}{\sigma_{ij}} \right)^2 \right]^{-m_{ij}/2} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{m_{ij}}{m_{ij} - n_{ij}} \left[\left(\frac{X_{ijk}}{\sigma_{ij}} + \frac{ma}{\sigma_{ij}} \right)^2 + \left(\frac{Y_{ijk}}{\sigma_{ij}} + \frac{mb}{\sigma_{ij}} \right)^2 + \left(\frac{Z_i}{\sigma_{ij}} \right)^2 \right]^{-n_{ij}/2} \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Выделим в выражении (7) так называемые решеточные суммы вида

$$S_p = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} r^{-p} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [(x + ma)^2 + (y + nb)^2 + z^2]^{-p/2}, \quad (8)$$

методика расчета которых изложена в [14] на примере полубесконечной решетки с элементарной ячейкой – прямоугольным параллелепипедом (в случае двумерной решетки суммы оказываются двойными, что существенно упрощает их расчет).

Применяя к решеточной сумме (8) последовательно преобразование Лапласа [15] и разложе-

$$\left. \begin{aligned} X_{ijk} &= x_i - (x_k + \lambda_j L \cos \alpha_k) \\ Y_{ijk} &= y_i - (y_k + \lambda_j L \sin \alpha_k) \\ Z_i &= z_i - \delta \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

а x_i, y_i и z_i – координаты i -го силового центра молекулы адсорбата в системе координат, связанной с адсорбентом.

При выборе эйлеровых углов, показанном на рис. 1, можно записать, что

ние периодических подынтегральных функций в ряды Фурье [16], получим

$$\begin{aligned} S_p &= \frac{\pi}{ab} \left[\frac{\Gamma(p/2 - 1)}{\Gamma(p/2)} z^{-p+2} + 2 \sum_{v=1}^{\infty} \cos\left(\frac{2\pi vx}{a}\right) \times \right. \\ &\quad \times \int_0^{\infty} \frac{t^{p/2-2}}{\Gamma(p/2)} \exp\left(-tz^2 - \frac{\pi^2 v^2}{a^2 t}\right) dt + \\ &\quad + 2 \sum_{\mu=1}^{\infty} \cos\left(\frac{2\pi \mu y}{b}\right) \int_0^{\infty} \frac{t^{p/2-2}}{\Gamma(p/2)} \exp\left(-tz^2 - \frac{\pi^2 \mu^2}{b^2 t}\right) dt + \\ &\quad + 4 \sum_{v=1}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{\infty} \cos\left(\frac{2\pi vx}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi \mu y}{b}\right) \int_0^{\infty} \frac{t^{p/2-2}}{\Gamma(p/2)} \times \\ &\quad \times \exp\left(-tz^2 - \frac{\pi^2}{t} \left(\frac{v^2}{a^2} + \frac{\mu^2}{b^2} \right)\right) dt \left. \right], \end{aligned} \quad (9)$$

где $\Gamma(x)$ – Γ -функция Эйлера.

Используя найденное выражение для S_p , запишем потенциальную энергию молекулы адсорбата в виде:

$$\begin{aligned} \Phi_M &= \Phi(z^\circ, \theta, \psi) + \\ &+ \frac{\pi}{ab} \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^2 \sum_k \left[\frac{n_{ij}}{m_{ij} - n_{ij}} \frac{\Gamma(m_{ij}/2 - 1)}{\Gamma(m_{ij}/2)} \left(\frac{Z_j}{\sigma_{ij}} \right)^{-m_{ij}+2} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{m_{ij}}{m_{ij} - n_{ij}} \frac{\Gamma(n_{ij}/2 - 1)}{\Gamma(n_{ij}/2)} \left(\frac{Z_i}{\sigma_{ij}} \right)^{-n_{ij}+2} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum_{v=1}^{\infty} A_v \left(\frac{Z_i}{\sigma_{ij}}, m_{ij}, n_{ij} \right) \cos\left(\frac{2\pi v X_{ijk}}{a}\right) + \right. \end{aligned} \quad (10)$$

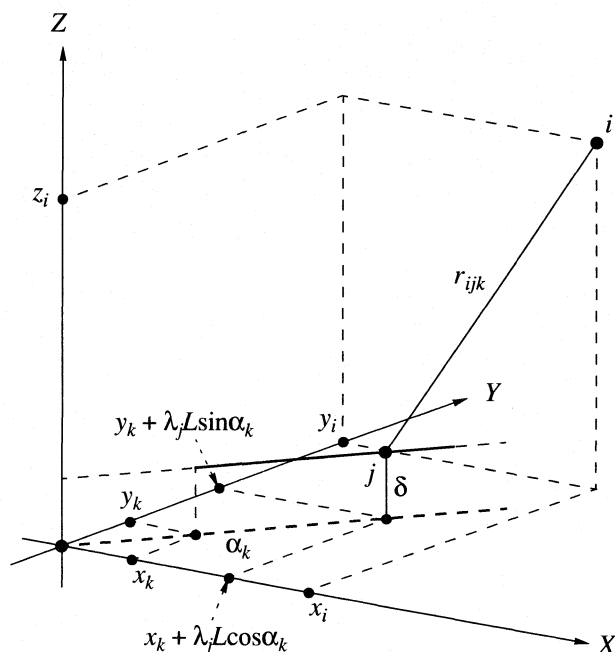


Рис. 3. Схема взаимодействия силовых центров молекулы адсорбата и молекулы мезогена.

$$+ 2 \sum_{\mu=1}^{\infty} B_{\mu} \left(\frac{Z_i}{\sigma_{ij}}, m_{ij}, n_{ij} \right) \cos \left(\frac{2\pi\mu Y_{ijk}}{b} \right) +$$

$$+ 4 \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{\infty} C_{\nu\mu} \left(\frac{Z_i}{\sigma_{ij}}, m_{ij}, n_{ij} \right) \times$$

$$\times \cos \left(\frac{2\pi\nu X_{ijk}}{a} \right) \cos \left(\frac{2\pi\mu Y_{ijk}}{b} \right) \Big],$$

где

$$A_{\nu} \left(\frac{Z_i}{\sigma_{ij}}, m_{ij}, n_{ij} \right) =$$

$$= \int_0^{\infty} \left[\frac{n_{ij}}{m_{ij} - n_{ij}} \frac{t^{m_{ij}/2-2}}{\Gamma(m_{ij}/2)} - \frac{m_{ij}}{m_{ij} - n_{ij}} \frac{t^{n_{ij}/2-2}}{\Gamma(n_{ij}/2)} \right] \times$$

$$\times \exp \left(-t \left(\frac{Z_i}{\sigma_{ij}} \right)^2 - \frac{\pi^2 \nu^2 \sigma_{ij}^2}{a^2 t} \right) dt,$$

$$B_{\mu} \left(\frac{Z_i}{\sigma_{ij}}, m_{ij}, n_{ij} \right) =$$

$$= \int_0^{\infty} \left[\frac{n_{ij}}{m_{ij} - n_{ij}} \frac{t^{m_{ij}/2-2}}{\Gamma(m_{ij}/2)} - \frac{m_{ij}}{m_{ij} - n_{ij}} \frac{t^{n_{ij}/2-2}}{\Gamma(n_{ij}/2)} \right] \times$$

$$\times \exp \left(-t \left(\frac{Z_i}{\sigma_{ij}} \right)^2 - \frac{\pi^2 \mu^2 \sigma_{ij}^2}{b^2 t} \right) dt,$$

$$C_{\nu\mu} \left(\frac{Z_i}{\sigma_{ij}}, m_{ij}, n_{ij} \right) =$$

$$= \int_0^{\infty} \left[\frac{n_{ij}}{m_{ij} - n_{ij}} \frac{t^{m_{ij}/2-2}}{\Gamma(m_{ij}/2)} - \frac{m_{ij}}{m_{ij} - n_{ij}} \frac{t^{n_{ij}/2-2}}{\Gamma(n_{ij}/2)} \right] \times$$

$$\times \exp \left(-t \left(\frac{Z_i}{\sigma_{ij}} \right)^2 - \frac{\pi^2 \sigma_{ij}^2}{t} \left(\frac{\nu^2}{a^2} + \frac{\mu^2}{b^2} \right) \right) dt.$$

Полученное выражение для потенциальной энергии молекулы в силовом поле модифицированной ГТС позволяет значительно (в несколько раз) сократить без потери точности затраты времени на проведение расчетов по сравнению с прямым суммированием по уравнению (7). Тригонометрические ряды в уравнении (10) быстро сходятся, а их коэффициенты заметно отличаются от нуля лишь при достаточно малых z . Выражение (10) наглядно демонстрирует периодичность функции Φ_M при фиксированном z° , что может быть полезным при обсуждении термодинамических характеристик адсорбции (в первую очередь, изменения энтропии) сложных многоатомных молекул на ГТС, модифицированной различными мезогенами.

Если потенциальную энергию взаимодействия i -го силового центра молекулы адсорбата и атома углерода ГТС записать в форме (6) с параметрами ϵ_{ic} , σ_{ic} , m_{ic} и n_{ic} , то в приближении Крауэлла [17] выражение для потенциальной энергии взаимодействия молекулы адсорбата с полубесконечной кристаллической решеткой графита (с учетом наличия на поверхности монослоя модификатора) будет иметь вид:

$$\Phi(z^{\circ}, \theta, \psi) = \frac{8\pi}{a_c b_c} \sum_i \epsilon_{ic} \sigma_{ic}^2 \left[\frac{n_{ij}}{m_{ic} - n_{ij}} \times \right.$$

$$\times \frac{1}{m_{ic} - 2} \left(\frac{\sigma_{ic}}{d} \right)^{m_{ic}-2} \zeta \left(\frac{Z_i}{d} + \frac{\delta}{d}, m_{ic} - 2 \right) - \quad (11)$$

$$\left. - \frac{m_{ij}}{m_{ic} - n_{ij} n_{ic} - 2} \left(\frac{\sigma_{ic}}{d} \right)^{n_{ic}-2} \zeta \left(\frac{Z_i}{d} + \frac{\delta}{d}, n_{ic} - 2 \right) \right],$$

где $a_c = 0.4254$ нм и $b_c = 0.2456$ нм – периоды прямоугольной решетки атомов углерода в плоскостях, параллельных базисной грани графита, $d = 0.3354$ нм – расстояние между плоскостями (рис. 4), $\zeta(x, p) = \sum_{k=0}^{\infty} (x+k)^{-p}$ – обобщенная ζ -функция Римана.

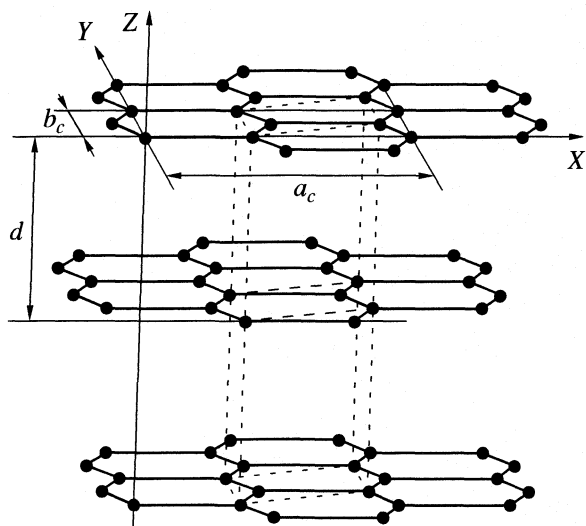


Рис. 4. Параметры полубесконечной кристаллической решетки графита.

В отличие от “чистой” ГТС, для которой достаточно хорошо выполняется приближение математически однородной поверхности, в случае модифицированной ГТС при тех допущениях, которые были сделаны относительно модели строения мономолекулярного слоя мезогена, нельзя пренебречь периодическими составляющими в выражении для функции Φ_M . Это означает, что поверхность модифицированного адсорбента только физически однородна (согласно [1], физическая однородность предполагает периодическое изменение потенциальной энергии молекулы адсорбата при ее движении вдоль поверхности твердого тела).

Поскольку потенциальная энергия трехмерной квазижесткой молекулы адсорбата Φ_M является функцией шести переменных – трех декартовых координат центра масс (x°, y° и z°) и трех эйлеровых углов (φ, θ и ψ), то для расчета константы Генри необходимо использовать следующее выражение:

$$K_{1,c,M} = \frac{1}{8\pi^2 ab} \int \dots \int [\exp(-\Phi_M/kT) - 1] \times \sin\theta dx^\circ dy^\circ dz^\circ d\varphi d\theta d\psi, \quad (12)$$

которое можно упростить в случае одноатомных (сферически симметричных) молекул адсорбата, учитывая зависимость Φ_M только от переменных x°, y° и z° :

$$K_{1,c,M} = \frac{1}{ab} \int \dots \int [\exp(-\Phi_M/kT) - 1] \times dx^\circ dy^\circ dz^\circ, \quad (13)$$

Интересно проследить поведение так называемой локальной константы Генри адсорбции, зави-

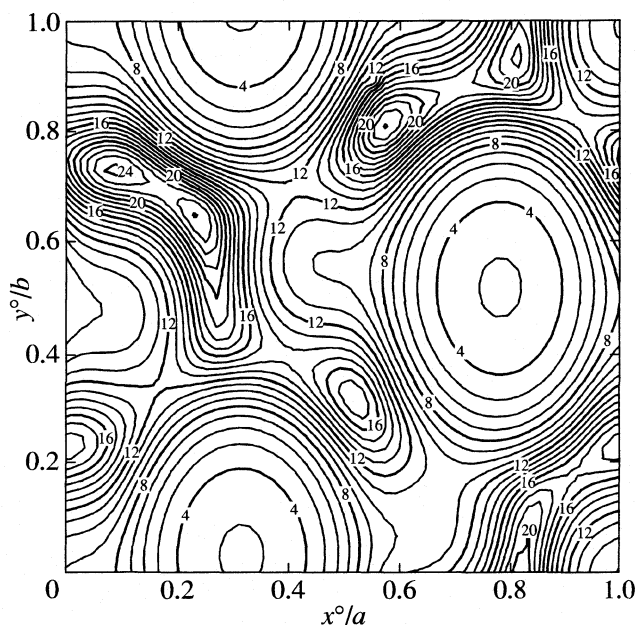


Рис. 5. Зависимость локальной константы Генри от положения молекулы адсорбата относительно поверхности модифицированной ГТС; параметры модели указаны в таблице, $\epsilon_c/kT = 0.125, K_{1,c} / \langle K_{1,c,M}^{loc} \rangle = 22.74$.

сящей от положения центра масс молекулы относительно поверхности (x° и y°), выражение для которой имеет вид:

$$K_{1,c,M}^{loc} = \frac{1}{ab} \int [\exp(-\Phi_M/kT) - 1] dz^\circ. \quad (14)$$

Константу Генри $K_{1,c,M}$ можно получить усреднением величины $K_{1,c,M}^{loc}$ в пределах двумерной элементарной ячейки монослоя модификатора $K_{1,c,M} = \langle K_{1,c}^{loc} \rangle$.

На рис. 5 приведен пример зависимости локальной константы Генри сферически симметричной молекулы адсорбата от относительных координат x°/a и y°/b ее центра масс. Расчет был выполнен при параметрах модели, приведенных в таблице. Двумерная периодичность в расположении молекул модификатора обуславливает периодическое изменение локальной константы Генри.

Минимумы $K_{1,c,M}^{loc}$ соответствуют положениям центра масс молекулы адсорбата над центральными силовыми центрами, а максимумы – их положениям над промежутками между молекулами модификатора, причем минимальные и максимальные значения $K_{1,c,M}^{loc}$ существенно различаются.

Константы Генри для “чистой” и модифицированной ГТС в рассматриваемом случае (при $\epsilon_c/kT = 0.125$) различаются в 22.74 раза. Анализ приве-

Параметры адсорбционной модели, использованные для расчета локальных констант Генри $K_{l,c,M}^{\text{loc}}$

Ван-дер-ваальсовы радиусы	
Атом углерода ГТС	$r_c = d/2$
Молекула адсорбата	$r_0 = 2.75r_c$
Концевые силовые центры молекулы модификатора	$r_1 = r_3 = 1.25r_c$
Центральный силовой центр молекулы модификатора	$r_2 = 1.75r_c$
Параметры монослоя модификатора	
Расстояние от наружной плоскости ГТС до плоскости монослоя	$\delta = r_c + r_2$
Длина молекулы модификатора	$L = r_1 + 2r_2 + r_3 = 2(r_1 + r_2)$
Размеры двумерной элементарной ячейки	$a = 1.095(L + 2r_1)$ $b = 0.7491a$
Параметры сдвига молекул модификатора в элементарной ячейке	$x_0 = y_0 = 0$ $x_1 = 0.45a, y_1 = 0.55b$
Углы ориентации молекул модификатора относительно директора	$a = \pm\pi/30$
Параметры потенциалов взаимодействия	
$m_c = m_{ij} = 12, n_c = n_{ij} = 6,$	
$\sigma_c = r_c + r_0, \sigma_1 = \sigma_3 = r_1 + r_0, \sigma_2 = r_2 + r_0,$	
$\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 4\varepsilon_c, \varepsilon_2 = 6\varepsilon_c.$	

денных на рис. 6 температурных зависимостей показывает, что переход от “чистой” ГТС к модифицированной монослоем анизометричных молекул приводит не только к уменьшению констант Генри, но и к закономерному уменьшению наклона линии, т.е. к уменьшению дифференциальной теплоты адсорбции в согласии с полученными к настоящему времени экспериментальными данными [4–9]. Снижение констант Генри и теплот адсорбции при модифицировании происходит вследствие резкого уменьшения поверхно-

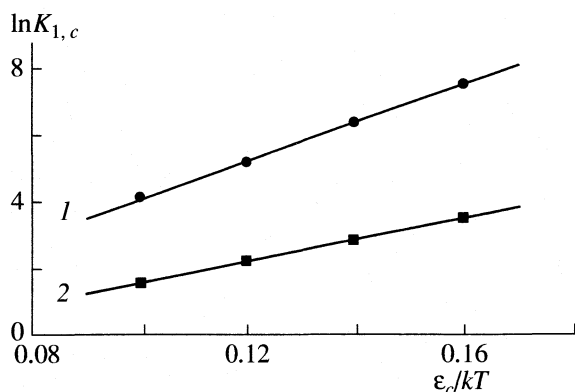


Рис. 6. Температурные зависимости константы Генри адсорбции сферически симметричной молекулы на “чистой” (1) и модифицированной (2) ГТС; параметры модели указаны в таблице.

стной концентрации силовых центров. Кроме того, поскольку минимум функции Φ лежит при меньших значениях z^0 , чем минимумы потенциалов Φ_M , взаимодействие адсорбат – ГТС при наличии на ее поверхности молекул модификатора ослаблено.

Таким образом, модифицирование значительно снижает вклад адсорбента-носителя в термодинамические характеристики адсорбции при условии, что его поверхность полностью заполнена мономолекулярным слоем модификатора. Расчеты, проведенные при варьировании углов α в диапазоне, исключающем перекрытие молекул модификатора, показали, что при этом константы Генри $K_{1,c,M}$ изменяются незначительно (влияние поверхностного параметра порядка должно, по-видимому, наблюдаться при адсорбции несферических молекул). В случае сферически симметричных молекул адсорбата варьирование поверхностной плотности модификатора при прочих равных условиях оказывает существенно большее воздействие на величину $K_{1,c,M}$.

Следует отметить, что разработанный подход справедлив только для монослоев, плотность которых близка к максимально возможной, поскольку при внедрении молекулы адсорбата в структуру монослоя (даже если не учитывать его возможного искажения при таком внедрении) использованная процедура суммирования потенциалов по отдельным силовым центрам дает $\Phi_M = -\infty$, что, разумеется, не имеет физического смысла. Указанная особенность, возникающая при суммировании степенных потенциалов, не имеет места в случае “чистой” ГТС, поскольку здесь ситуация “встраивания” молекулы адсорбата в структуру наружной плоскости адсорбента исключена в принципе. Заложенное в модели представление о полной блокировке поверхности ГТС молекулами мезогена – не более чем допущение, которое может и не иметь места. Допущениями являются также планарность ориентации молекул модификатора относительно подложки и их равномерное периодическое расположение на поверхности идеального полубесконечного кристалла графита. Поскольку ГТС – не идеальный полубесконечный кристалл вследствие неизбежного наличия поверхностных дефектов (трещин, сколов, ступеней), ребер кристаллитов, небольшой доли аморфного углерода и т.п., равномерное мономолекулярное распределение модификатора на ее поверхности на практике может и не достигаться. Тем не менее предложенный подход и проведенные на его основе расчеты позволяют на качественном уровне объяснить основные закономерности адсорбции на ГТС, модифицированной монослоями мезогенных соединений. К сожалению, непосредственное сопоставление экспериментальных и расчетных величин в настоящее время затрудне-

но вследствие необходимости параметризации предложенной полуэмпирической модели.

Авторы выражают благодарность Л.А. Онучак и Е.П. Соколовой за ценные замечания при постановке задачи и обсуждении результатов работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32587) и Федерального агентства по образованию (код проекта № 75368).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
3. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
4. *Nazarova V.I., Shcherbakova K.D.* // *J. Chromatogr.* 1992. V. 600. P. 59.
5. *Назарова В.И., Щербакова К.Д., Щербакова О.А.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 10. С. 2041.
6. *Назарова В.И., Щербакова К.Д.* // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 2063.
7. *Онучак Л.А., Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю. и др.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2003. Т. 46. № 4. С. 62.
8. *Онучак Л.А., Лапшин С.В.* // *Вестн. СамГУ. Естественнонаучная серия.* 2002. Спец. выпуск. С. 137.
9. *Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., Ступникова Ю.Г.* // *Вестник СамГУ; Естественнонаучная серия.* 2003. Второй спец. выпуск. С. 129.
10. *Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А.* Поверхностные явления в жидких кристаллах. М.: Изд-во МГУ, 1991. 272 с.
11. *Блинов Л.М., Кац Е.И., Сонин А.А.* // *УФН.* 1987. Т. 152. № 3. С. 449.
12. *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
13. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
14. *Степанец Г.Ф., Лопаткин А.А.* // *Журн. физ. химии.* 1967. Т. 41. № 11. С. 2746.
15. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1977. 832 с.
16. *Будак Б.М., Фомин С.В.* Кратные интегралы и ряды. М.: Физматлит, 2002. 512 с.
17. *Crowell A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1954. V. 22. P. 1397.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВИБРАЦИОННАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

© 2005 г. В. Г. Березкин*, С. В. Курбатова**, Г. А. Нехорошев**

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

E-mail: berezkin@ips.ac.ru

**Самарский государственный университет

E-mail: kurbatsv@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 11.01.2005 г.

Показано, что вибрация пластинки в тонкослойной хроматографии во время хроматографического процесса улучшает его характеристики. Использование вибрации в тонкослойной хроматографии (ТСХ) позволило заметно ускорить (на 40–180%) движение фронта подвижной фазы вдоль адсорбционного слоя пластинки ТСХ, т.е. увеличило экспрессность хроматографического процесса. Установлено, что применение вибрации позволяет также улучшить эффективность хроматографического разделения.

Скорость движения фронта подвижной фазы вдоль адсорбционного слоя тонкослойной пластинки определяется кинетикой “пропитки” этого слоя подвижной фазой (см., например, [1]). Как известно [2, 3], вибрационные воздействия положительно влияют на интенсификацию переноса веществ в пористых объектах. Поэтому следовало ожидать, что применение вибрационных воздействий положительно повлияет на скорость пропитки адсорбционного слоя пластинки ТСХ подвижной фазой и, следовательно, на скорость движения фронта жидкой подвижной фазы вдоль пластинки ТСХ, т.е. на улучшение характеристик экспрессности в тонкослойной хроматографии, и, возможно, на эффективность разделения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемая нами установка для изучения влияния вибрации на хроматографический процесс в ТСХ схематично представлена на рисунке. Она состоит из вибрационного блока, который включает электромагнит, к якорю которого присоединена прямоугольная пластина ТСХ (ширина пластинки – 2 см). Частота и амплитуда вибрации пластины ТСХ задавались с помощью генератора частоты типа ГЗ-4А.

Эксперимент проводили на пластинках “Сорбфил” (“Sorbfil”) (подложка: алюминий и полиэтилентерефталат), производства ЗАО “Сорбфил” (Краснодар). Сорбент: силикагель (зернение 8–12 мкм). В качестве хроматографируемых соединений использовали красители: родаминВ (RB), родаминЖ (RG), бриллиантовый зеленый (BG). Эксперименты в случае необходимости по-

вторяли до получения трех сходящихся значений. Диапазон разброса изменяемых значений удерживания соединений и фронта подвижной фазы составляли в среднем ~5% в традиционном варианте ТСХ и 7% – при использовании вибрации. В качестве основных подвижных фаз использовали этанол и диметилсульфоксид.

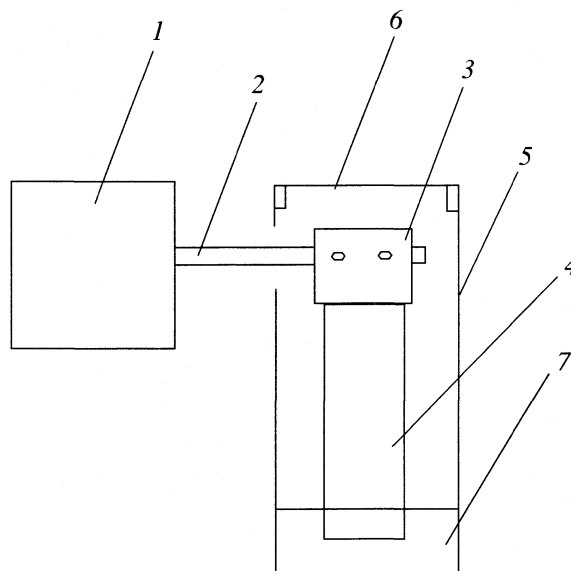


Схема хроматографического эксперимента для изучения влияния вибрации на хроматографический процесс в ТСХ: 1 – вибрационный блок, 2 – прямоугольная пластина для передачи вибрации на пластинку ТСХ, 3 – крепление пластинки ТСХ, 4 – пластинка ТСХ, 5 – пластиковая цилиндрическая емкость, 6 – крышка цилиндрической емкости, 7 – подвижная фаза.

Таблица 1. Изменение времен и скоростей движения фронта подвижной фазы по пластинкам ТСХ с полимерной подложкой на различные расстояния при различных частотах вибрации (0–200 Гц)

Z_f	0 Гц		25 Гц			50 Гц			100 Гц			150 Гц			200 Гц		
	t	U	t	U	θ	t	U	θ	t	U	θ	t	U	θ	t	U	θ
1	35	0.029	34	0.029	3.8	37	0.027	-4.7	29	0.034	17	19	0.053	45.3	28	0.036	20.8
1.5	143	0.010	92	0.016	36	88	0.017	38.4	89	0.017	37.9	81	0.019	43.3	97	0.015	32.3
2	242	0.008	213	0.009	12	186	0.011	23.1	196	0.010	18.9	182	0.011	24.9	200	0.010	17.5
2.5	421	0.006	373	0.007	11.4	320	0.008	23.9	357	0.007	15.1	330	0.008	21.6	419	0.006	0.4
3	1139	0.003	762	0.004	33.1	536	0.006	52.9	579	0.005	49.1	508	0.006	55.4	611	0.005	46.3

Обозначения: Z_f – расстояние между уровнем подвижной фазы в емкости для подвижной фазы и фронтом подвижной фазы (см), t – время (с) достижения фронтом подвижной фазы определенного расстояния при соответствующей частоте вибрации, θ – относительное изменение времени поднятия фронта подвижной фазы (по отношению к времени поднятия фронта подвижной фазы без вибрации) при данной частоте вибрации пластины (%), U – средняя скорость движения фронта подвижной фазы на расстояние Z_f (см/с).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение влияния частоты вибрации на скорость движения фронта подвижной фазы

Времена и скорости движения фронта подвижной фазы по пластинке на определенные расстояния представлены в табл. 1. Как следует из полученных данных, вибрация увеличивает скорость движения подвижной фазы и уменьшает продолжительность эксперимента по сравнению с классическим хроматографическим экспериментом без вибрации. Так, например, при прохождении фронтом подвижной фазы расстояния в 3 см продолжительность процесса (т.е. время поднятия фронта на эту высоту) при частоте 25 Гц составляет $t = 762$ с ($Q_t = 33\%$), при 50–536 (53), при 100–579 (49), при 150–508 (55), при частоте 200 Гц величина $t = 611$ с ($Q_t = 46\%$). Принимая во внимание относительно небольшое изменение эффекта ускорения процесса в области 50–200 Гц ($Q_t = 46.3–55.4\%$), представлялось целесообразным продолжить эксперименты на промышленной частоте 50 Гц ($Q_t = 53\%$).

Поскольку в планарной хроматографии скорость движения фронта подвижной фазы прямо пропорциональна скорости подвижной фазы, то движение фронта отражает скорость движения подвижной фазы и, следовательно, является характеристикой экспрессности в данном виде хроматографии.

Времена (т.е. продолжительность движения фронта подвижной фазы между двумя точками на пластинке ТСХ) и локальные средние скорости движения фронта подвижной фазы представлены в табл. 1. Как следует из представленных данных (табл. 1), вибрация увеличивает скорость движения подвижной фазы и уменьшает продолжительность хроматографического процесса (по сравнению с безвибрационным классическим хроматографическим экспериментом). Так, например,

при прохождении фронтом подвижной фазы расстояния в 2.0 см продолжительность этого процесса уменьшается (по сравнению с классическим вариантом ТСХ) на 12 (25), 23 (50), 19 (100), 25 (150), 18% (частота 200 Гц).

Принимая во внимание относительно небольшие изменения в продолжительности хроматографического процесса в области 50–200 Гц, представлялось целесообразным продолжить дальнейшие исследования, используя промышленную частоту 50 Гц.

Необходимо отметить, что и в условиях вибрации выполняется функциональная зависимость, которая аналогична известной для классической ТСХ:

$$Z^2 = kt, \tag{1}$$

где k – постоянная, Z – путь, пройденный фронтом подвижной фазы, t – время.

Влияние длины пластины и материала подложки на скорость движения фронта подвижной фазы

Поскольку единственный источник вибрации расположен только на одном конце пластинки ТСХ, то нам представлялось естественным предположить, что длина используемой пластинки, а также материал подложки пластинки, который оказывает влияние на другие свойства пластинки и на ее вес, являются параметрами, которые могут оказывать влияние на скорость движения фронта подвижной фазы.

Результаты изучения времени движения и скорости движения фронта подвижной фазы в зависимости от длины используемых пластин и материала их подложки представлены в табл. 2 и 3.

Как следует из данных табл. 2, при использовании пластинки с полимерной подложкой длиной 6 см уменьшение продолжительности движения фронта подвижной фазы составляло для час-

Таблица 2. Влияние длины пластинки ТСХ с полимерной подложкой на времена движения фронта подвижной фазы и на скорость движения фронта

Z_f	0 Гц, $L = 6$ см		50 Гц, $L = 6$ см			50 Гц, $L = 4.5$ см		
	t	U	t	U	θ	t	U	θ
1	20	0.050	20	0.050	0	5	0.200	75
1.5	68	0.022	66	0.023	3	42	0.036	38
2	143	0.014	110	0.018	23	58	0.034	60
2.5	246	0.010	172	0.015	30	132	0.019	46
3	375	0.008	248	0.012	34	195	0.015	48
3.5	531	0.007	353	0.010	34	288	0.012	46
4	726	0.006	502	0.008	31	450	0.009	38
4.5	998	0.005	736	0.006	26	660	0.007	34
5	1365	0.004	1214	0.004	11	–	–	–
5.5	1947	0.003	1740	0.003	11	–	–	–
6	2618	0.002	2537	0.002	3	–	–	–

Обозначения: Z_f – расстояние между нижним краем пластины и фронтом подвижной фазы (см), L – длина пластины (см); остальные обозначения см. табл. 1.

Таблица 3. Влияние длины пластинки ТСХ с алюминиевой подложкой на времена движения фронта подвижной фазы и на скорость движения фронта

Z_f	0 Гц, $L = 6$ см		50 Гц, $L = 6$ см			50 Гц, $L = 4.5$ см			50 Гц, $L = 3$ см		
	t	U	t	U	θ	t	U	θ	t	U	θ
1	50	0.020	9	0.111	83	5	0.200	90	5	0.200	90
1.5	105	0.014	37	0.041	65	30	0.050	72	27	0.056	74
2	182	0.011	85	0.024	53	68	0.029	63	54	0.037	70
2.5	311	0.008	163	0.015	48	121	0.021	61	95	0.026	69
3	467	0.006	245	0.012	47	198	0.015	58	165	0.018	65
3.5	707	0.005	350	0.010	51	313	0.011	56	–	–	–
4	1029	0.004	523	0.008	49	459	0.009	55	–	–	–
4.5	1621	0.003	782	0.006	52	600	0.008	63	–	–	–
5	2460	0.002	1099	0.005	55	–	–	–	–	–	–
5.5	4082	0.001	1441	0.004	65	–	–	–	–	–	–
6	5400	0.001	2203	0.003	59	–	–	–	–	–	–

Обозначения см. табл. 2.

ти этой пластинки длиной 45 мм (и менее) 26–34% (по сравнению с экспериментом в классической ТСХ). Однако, при использовании пластинок ТСХ меньшей длины (4.5 см) обсуждаемый выше эффект для пластинок составлял 34–60%.

Необходимо отметить, что наблюдаемые эффекты осложнены тем, что для пластинок с полимерной гибкой подложкой при вибрации в условиях ТСХ на пластинке возникают стоячие волны, что можно видеть при прямом визуальном

наблюдении, а в узлах возникающих стоячих волн вибрация минимальна. Однако это явление не наблюдалось нами на пластинках с алюминиевой подложкой. Важно подчеркнуть, что на пластинках с алюминиевой подложкой наблюдаемое явление (ускоренное движение подвижной фазы) было существенно больше по своей величине. Так, например, для пластинки с алюминиевой основой уменьшение продолжительности эксперимента составляло в зависимости от длины пласт-

Таблица 4. Влияние направления вибрации (по отношению к адсорбционному слою пластинок ТСХ) на скорость движения фронта подвижной фазы для пластинок с полимерной подложкой

Z_f	0 Гц		50 Гц (А)			50 Гц (В)		
	t	U	t	U	θ	t	U	θ
1	20	0.050	10	0.100	50	5	0.200	75
1.5	68	0.022	51	0.029	25	42	0.036	38
2	143	0.014	123	0.016	14	58	0.034	60
2.5	246	0.010	207	0.012	16	132	0.019	46
3	375	0.008	333	0.009	11	195	0.015	48
3.5	531	0.007	490	0.007	8	288	0.012	46
4	726	0.006	680	0.006	6	450	0.009	38
4.5	998	0.005	915	0.005	8	660	0.007	34

Обозначения: А – параллельное колебание, В – перпендикулярное колебание. Остальные обозначения см. табл. 2.

Таблица 5. Влияние направления вибрации (по отношению к адсорбционному слою пластинок ТСХ) на скорость движения фронта подвижной фазы для пластинок с алюминиевой подложкой

Z_f	0 Гц		50 Гц (А)			50 Гц (В)		
	t	U	t	U	θ	t	U	θ
1	50	0.020	9	0.111	82	5	0.200	90
1.5	105	0.014	50	0.030	53	30	0.050	72
2	182	0.011	112	0.018	39	68	0.029	63
2.5	311	0.008	212	0.012	32	121	0.021	61
3	467	0.006	387	0.008	17	198	0.015	58
3.5	707	0.005	561	0.006	21	313	0.011	56
4	1029	0.004	844	0.005	18	459	0.009	55
4.5	1621	0.003	1028	0.004	37	600	0.008	63

Обозначения см. табл. 4 и 2.

тинки от 47 до 65%. Этот эффект увеличивался при сокращении длины пластинки до 4.5 см, на которой обсуждаемый эффект составлял от 55 до 72%, а при длине пластинки 3 см он составлял от 65 до 74%.

Влияние направления вибрации (параллельные и перпендикулярные колебания по отношению к адсорбционному слою пластинки ТСХ) на времена и скорость движения фронта подвижной фазы на пластинке ТСХ

Изучая вибрационную ТСХ, представляло интерес исследовать влияние направлений вибрации, которые могут быть направлены, в основном, параллельно или перпендикулярно по отношению к плоскости адсорбционного слоя и, соответственно, направлению движения подвижной фазы. Полученные при изучении направления вибрации

экспериментальные данные представлены в табл. 4 и 5. Как следует из анализа данных табл. 4, 5, при перпендикулярном (по отношению к адсорбционному слою) направлении вибрации эффект увеличения скорости потока подвижной фазы существенно больше, чем при параллельном направлении вибрации. Полученный четкий результат можно, по-видимому, объяснить тем, что при параллельном движении пластинки половина ее движений во время вибрации направлена против движения потока подвижной фазы, что должно, по-видимому, проявляться в замедлении движения подвижной фазы.

Необходимо также обратить внимание на то, что наблюдаемый положительный эффект существенно больше при использовании пластинок с алюминиевой подложкой, механические свойства которой существенно отличаются от полимерной.

Таким образом, при использовании вибрации для ускорения хроматографического процесса целесообразно с целью достижения максимального эффекта применять пластинки на алюминиевой основе при перпендикулярном (по отношению к адсорбционному слою) направлению вибрации.

Влияние вибрации на размывание хроматографических зон в ТСХ

Размывание хроматографических зон является одной из важнейших характеристик хроматографического процесса для любого хроматографического метода. Поэтому представлялось необходимым оценить влияние вибрации на размывание хроматографических зон особенно в связи с тем, что априори можно было ожидать, что вибрация возможно будет способствовать дополнительному размыванию хроматографических зон. При разделении на пластинке с полимерной подложкой при вибрации эффективность для родаминаЖ увеличивается в 3.1 раза, а для бриллиантового зеленого – в 1.9 раза. Для родаминаВ эффективность уменьшается, однако для пластинок с алюми-

ной подложкой эффективность для родаминаВ практически не изменяется.

Таким образом, вибрация пластинок ТСХ в перпендикулярном направлении приводит, в основном, к повышению эффективности разделения.

Таким образом, для существенного повышения скорости движения подвижной фазы и для повышения эффективности предложено использовать в ТСХ вибрацию пластинки в перпендикулярном направлении по отношению к адсорбционному слою. Эффект вибрации увеличивается при использовании пластинок с алюминиевой подложкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. Т. 1. М.; Изд. Научного совета РАН по хроматографии, 1999. С. 405.
2. Аксельрод Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое тело – жидкость). Л.: Химия, 1974. 254 с.
3. Северденко В.П., Клубович В.В. Применение ультразвука в промышленности. Минск; Изд-во Научка и техника, 1967.

УДК 541.183.12

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ФАЗЕ АНИОНООБМЕННИКА АВ-17-2П ПРИ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ ТИРОЗИНА И ТРИПТОФАНА

© 2005 г. О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов

Воронежский государственный университет

E-mail vladkh@box.vsi.ru

Поступила в редакцию 11.03.2004 г.

Приведен расчет и сравнительный анализ величин коэффициентов активности фиксированного и сорбированных электролитов в фазе ионообменника при необменной сорбции солянокислого раствора смеси тирозина и триптофана и индивидуальных растворов этих аминокислот анионом АВ-17-2П в Cl-форме. Установлено взаимное влияние компонентов системы, приведена его количественная оценка.

К настоящему времени ионный обмен с участием аминокислот изучен достаточно подробно, при этом часто затрагивался вопрос о сверхэквивалентной сорбции цвиттерлитов ионитами [1]. Однако это лишь частный случай необменного поглощения. Общим закономерностям необменной сорбции внимания уделено неоправданно мало, хотя даже при незначительных изменениях условий сорбции, например, смене рН, ионный обмен переходит в необменное поглощение и наоборот. Это надо учитывать при моделировании технологических процессов, и особенно важно для изучения сорбции в биологических системах, где ионный обмен неотделим от необменного поглощения.

Для термодинамического описания необменного поглощения веществ ионитами необходимо знание коэффициентов активности всех компонентов фазы сорбента. В данной работе предложен расчет и анализ величин коэффициентов активности связанного и свободных электролитов в анионообменнике АВ-17-2П в Cl-форме при необменной сорбции солянокислого раствора смеси аминокислот тирозина и триптофана (Тур и Тгр).

В рассматриваемой системе существует лишь один противоион (Cl^-), так как при $\text{pH} \ll \text{pI}$ аминокислоты существуют в виде катиона [1] и выступают в роли коионов, поэтому, ионный обмен отсутствует и протекает лишь необменное поглощение трех электролитов сильного – HCl и слабых – TyrCl , TgrCl . С одной стороны присутствие соляной кислоты обуславливает наличие в растворе катионов аминокислот и исключает ионный обмен, с другой стороны, осложняет необменное поглощение, так как ее концентрация на порядок выше концентрации аминокислот. Кроме того, в фазе ионообменника существует фиксированный электролит “функциональная группа

анионита–противоион”, который препятствует необменной сорбции веществ [2, 3]. Следовательно, для полного термодинамического описания равновесия при многокомпонентном необменном поглощении необходимо рассчитать коэффициенты активности в сорбенте фиксированного электролита $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ и сорбированных электролитов H^+Cl^- , Tyr^+Cl^- , Tgr^+Cl^- . Для этого можно использовать подход, предложенный в [4] для описания необменной сорбции электролитов ионообменными смолами.

Согласно [4] ионит в определенной ионной форме А с поглощенным растворителем W (H_2O) при одновременной сорбции $i = (1, 2 \dots k)$ электролитов удобнее представить как систему с $(k + 2)$ -компонентами: $R_{z_A}A$ – элемент матрицы с прикрепленной функциональной группой и противоионом, растворитель – W и k электролитов вида $A_{z_X}X_{z_A}$, где R – функциональная группа ионита с зарядом +1, А – противоион с зарядом z_A , X – коион с зарядом z_X (далее в тексте в формулах для краткости написания используется запись RA и AX, а подразумеваются соединения вида $R_{z_A}A$ и $A_{z_X}X_{z_A}$). Такое представление фазы ионита позволит описать возможные изменения в составе фазы смолы.

В простейшем случае моноионная форма ионита, содержащая только один тип функциональных групп RA, находится в равновесии с раствором чистого электролита AX. Распределение электролита между двумя фазами описывается коэффициентом распределения, который в работе [3] для разбавленных растворов и одинаковых стандартных состояний электролита в контактирующих фазах (состояние гипотетического рас-

творя со средней ионной концентрацией, равной 1, который ведет себя как бесконечно разбавленный) представлен как:

$$\lambda_{AX} = \frac{\bar{m}_{AX}}{m_{AX}} = \left(\frac{m_{AX}}{z_A \bar{m}_{RA}} \right)^{z_X/z_A} \times (z_A z_X)^{z_X/z_A} \left(\frac{\gamma_{\pm AX}}{\bar{\gamma}_{\pm AX}} \right)^{(z_X + z_A)/z_A}, \quad (1)$$

где m_{AX} , \bar{m}_{AX} – моляльность электролита AX в растворе и сорбенте, \bar{m}_{RA} – моляльность фиксированного электролита в сорбенте; z_A и z_X – заряд противоиона и коиона соответственно; $\gamma_{\pm AX}$, $\bar{\gamma}_{\pm AX}$ – среднеионные коэффициенты активности электролита AX в растворе и сорбенте соответственно. С одной стороны, уравнение (1) показывает реальное распределение электролита между фазами: в соотношении \bar{m}_{AX}/m_{AX} в неявном виде учтено сродство ионита к AX и перераспределение растворителя (учет воды в моляльностях). С другой стороны, в явном виде представлена зависимость распределения от концентрации вещества в растворе, зарядности электролита, количества функциональных групп в сорбенте [3].

При одновременной сорбции $i = (1, 2 \dots k)$ электролитов вида $A_{z_X} X_{z_A}$ для каждого из них можно записать выражения вида (1), что в общем виде можно представить как

$$\lambda_{AX_i} = \frac{\bar{m}_{AX_i}}{m_{AX_i}} = \left(\frac{m_{AX_i}}{z_A \bar{m}_{RA}} \right)^{z_{X_i}/z_A} \times (z_A z_{X_i})^{z_{X_i}/z_A} \left(\frac{\gamma_{\pm AX_i}}{\bar{\gamma}_{\pm AX_i}} \right)^{z_{X_i} + z_A/z_A}, \quad (1')$$

где все электролиты имеют одинаковый ион А, такой же как противоион в ионите (для исключения ионного обмена), а ион X_i различен и выступает в роли коиона. Из (1') в явном виде выражают коэффициент активности электролита в фазе ионита:

$$\bar{\gamma}_{\pm AX_i}^{(z_{X_i} + z_A)/z_A} = \left(\frac{m_{AX_i}}{\bar{m}_{RA}} \right)^{z_{X_i}/z_A} \frac{\gamma_{\pm AX_i}^{(z_A + z_{X_i})/z_A}}{\lambda_{AX_i} z_{X_i}^{z_{X_i}/z_A}}. \quad (2)$$

При сорбции нескольких электролитов $i = (1, 2 \dots k)$ уравнение Гиббса–Дюгема для фазы ионита будет выглядеть как

$$\sum_{i=1}^k \bar{n}_{AX_i} d \ln \bar{a}_{AX_i} + \bar{n}_{RA} d \ln \bar{a}_{RA} + \bar{n}_W d \ln \bar{a}_W = 0. \quad (3)$$

Используя моляльности компонентов и коэффициенты активности, сопряженные с моляльностью, учитывая для сорбируемых веществ, что

$a_{AX} = m_{AX}^{(z_A + z_X)} z_A^{z_A} z_X^{z_X} \gamma_{\pm AX}^{(z_A + z_X)}$ [3], можно записать выражение (3) как

$$\sum_{i=1}^k \bar{n}_{AX_i} d \ln \bar{m}_{AX_i}^{z_A + z_{X_i}} + \sum_{i=1}^k \bar{n}_{AX_i} d \ln \bar{\gamma}_{\pm AX_i}^{z_A + z_{X_i}} + \bar{n}_{AR} d \ln \bar{m}_{AR} + \bar{n}_{AR} d \ln \bar{\gamma}_{AR} + \bar{n}_W d \ln \bar{a}_W = 0, \quad (3')$$

где \bar{n}_{AX_i} , \bar{m}_{AX_i} , $\bar{\gamma}_{\pm AX_i}$ – число моль, моляльность и среднеионный коэффициент активности i -го электролита AX соответственно, \bar{n}_{RA} , \bar{m}_{RA} , $\bar{\gamma}_{RA}$ – число моль, моляльность и коэффициент активности фиксированного электролита соответственно, \bar{n}_W , \bar{a}_W – число моль и активность воды в фазе сорбента. Уравнение (2) логарифмируют, дифференцируют и решают совместно с (3'). Введя новую переменную $q_i = \bar{n}_{AX_i}/\bar{n}_{RA}$, определяющую отношение числа моль сорбируемого электролита к числу моль фиксированного электролита, ведут интегрирование в пределах от состояния сравнения Q_i^0 ионообменной системы до интересующего состояния Q_i . Конечное уравнение имеет вид:

$$\begin{aligned} \ln \bar{\gamma}_{RA} = & - \sum_{i=1}^k z_{X_i} \int_{Q_i^0}^{Q_i} q_i d \ln m_{AX_i} - \sum_{i=1}^k (z_A + z_{X_i}) \times \\ & \times \int_{Q_i^0}^{Q_i} q_i d \ln \gamma_{\pm AX_i} - \sum_{i=1}^k (z_A + z_{X_i}) \int_{Q_i^0}^{Q_i} q_i d \ln \bar{m}_{AX_i} + \\ & + \sum_{i=1}^k z_A \int_{Q_i^0}^{Q_i} q_i d \ln \lambda_{AX_i} - \\ & - \int_{Q_i^0}^{Q_i} \left(1 - \sum_{i=1}^k z_{X_i} q_i \right) d \ln \bar{m}_{RA} - \int_{Q_i^0}^{Q_i} q_W d \ln \bar{a}_W. \end{aligned} \quad (4)$$

В рассматриваемом случае при необменной сорбции солянокислого раствора тирозина и триптофана анионитом АВ-17-2П в Cl-форме значительного изменения количества воды внутри ионита не происходит (вытесняется не более 2%), поэтому в данном случае H_2O можно не рассматривать как отдельный компонент системы и последнее слагаемое в уравнениях (3') и (4) опустить. Таким образом, интересно изменение коэффициентов активности в фазе сорбента четырех компонентов: фиксированного электролита – $N^+(CH_3)_3Cl$ и $k = 3$ сорбированных электролитов – H^+Cl , Trp^+Cl . В качестве состояния сравнения Q_i^0 ионообменной системы удобно принять равновесие

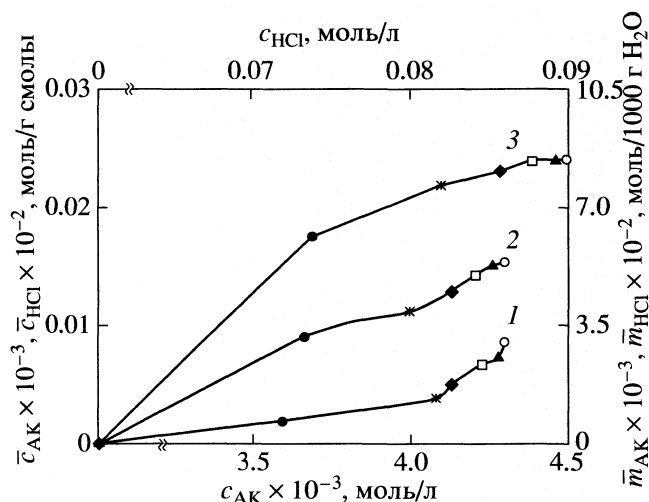


Рис. 1. Изотермы сорбции тирозина (1), триптофана (2) и соляной кислоты (3) анионитом АВ-17-2П (Cl) при совместном присутствии. (Равновесный состав фаз системы соответствует точкам, обозначенным одним маркером *).

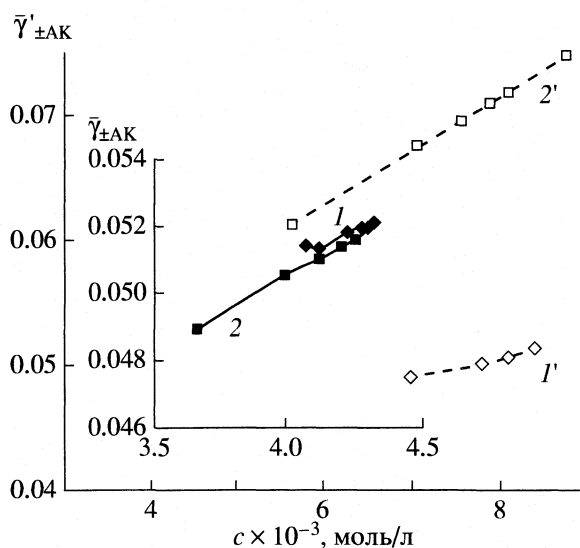


Рис. 2. Коэффициенты активности тирозина (1, 1') и триптофана (2, 2') в фазе анионита АВ-17-2П (Cl): 1 и 2 – при совместной сорбции, 1' и 2' – при сорбции из индивидуальных растворов [6].

анионообменника в Cl-форме с бесконечно разбавленным раствором сорбирующегося электролита и для этого состояния принять $\bar{\gamma}_{RA} = 1$. Для сорбирующихся электролитов в данном состоянии в обеих фазах также $\bar{\gamma}_{\pm AX_i} = 1$ и $\gamma_{\pm AX_i} = 1$ [3].

Для расчета коэффициентов активности по уравнениям (2) и (4) необходим ряд экспериментальных данных. Изотермы сорбции солянокислого раствора тирозина и триптофана ($c_{Tyr} : c_{Trp} = 1 : 1$) представлены на рис.1. Они получены в динамических условиях путем пропускания растворов с различной концентрацией через серию навесок (1 ± 0.0002 г) анионита в Cl-форме до выравнивания концентраций всех компонентов на входе и выходе из колонки. Как требует выбранный подход для расчетов, концентрации веществ представлены в моляльностях, которые рассчитаны исходя из содержания сорбированных электролитов и количества воды в смоле после сорбции; моляльность фиксированного электролита в сорбенте получена аналогично из величины обменной емкости анионита (содержание воды в набухшем анионите АВ-17-2П(Cl) до сорбции 2.87 г H₂O/г смолы).

Среднеионные коэффициенты активности электролитов в равновесном растворе рассчитывали по расширенному уравнению Дебая–Хюккеля, принимая во внимание, 1) что молярности и моляльности в разбавленных растворах приблизительно одинаковы и сопряженные с ними коэффициенты активности тоже, 2) что в этих условиях γ_{\pm} зависят от общей концентрации присутствующих электролитов (ионной силы раствора) и их валентностей, но не от химической

природы. Значения констант в уравнении Дебая–Хюккеля были взяты из литературы для водных растворов и нормальных условий [5].

Для интегрирования в уравнении (4) получены полиномиальные зависимости экспериментальных данных ($\bar{m}_{AX_i}, \bar{m}_{RA}, m_{AX_i}, \lambda_{AX_i}, \gamma_{\pm AX_i}$) от состава фазы сорбента (q_i). Все слагаемые уравнения включают составляющие, которые отражают влияние каждого из $k = 3$ сорбированных электролитов.

Необменное поглощение слабых электролитов происходит тем больше, чем менее ионизировано вещество [6]. Поскольку степень ионизации уменьшается с ростом рК, то в случае тирозина и триптофана первый должен сорбироваться хуже ($pK_{Tyr} = 9.11, pK_{Trp} = 9.42$), что подтверждается экспериментально (рис.1) и согласуется с полученным ранее рядом селективности [7]. Вид зависимостей аналогичен тому, который наблюдается при сорбции индивидуальных аминокислот в тех же условиях [8]. Это свидетельствует о том, что механизм поглощения аминокислот из смеси и из индивидуальных растворов одинаков.

Зависимости среднеионных коэффициентов активности сорбированных аминокислот и соляной кислоты ($\bar{\gamma}'_{\pm AK}$ и $\bar{\gamma}'_{\pm HCl}$ соответственно) от концентрации внешнего раствора представлены на рис. 2 и 3. Поскольку в используемом подходе применены моляльности, обычно употребляемые в теории электролитов, то даже в том случае, когда ионит является идеальным раствором, величина $\bar{\gamma}'_{\pm AX_i}$ должна быть значительно меньше единицы, вследствие присутствия в фазе ионита больших

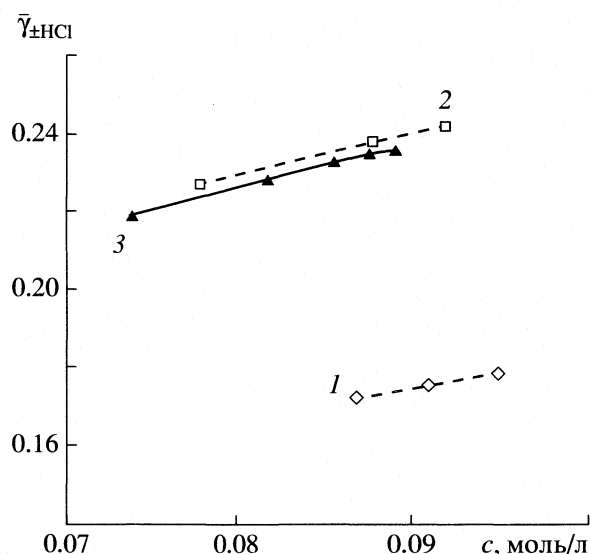


Рис. 3. Коэффициенты активности соляной кислоты в фазе анионита АВ-17-2П (Cl): 1 и 2 – при сорбции индивидуальных растворов тирозина и триптофана соответственно [6], 3 – при сорбции смеси.

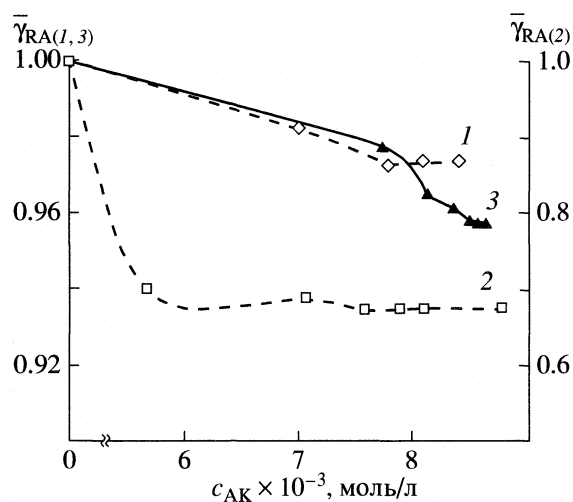


Рис. 4. Коэффициенты активности фиксированного электролита в фазе анионита АВ-17-2П (Cl): 1 и 2 при сорбции индивидуальных растворов тирозина и триптофана соответственно [7], 3 – при сорбции смеси.

количество фиксированного электролита RA [3]. Полученные величины коэффициентов активности меньше единицы: наибольшие для HCl и на порядок меньше для аминокислот. Последнее свидетельствует о значительном вкладе концентрационного фактора в величину $\bar{\gamma}_{\pm AX_i}$, так как количество поглощенной соляной кислоты (как и во внешнем растворе) превышает количество тирозина и триптофана. Значения коэффициентов активности сорбированных электролитов в смеси незначительно отличаются от полученных ранее при сорбции индивидуальных растворов аминокислот [7], но сближаются между собой для тирозина и триптофана. Близкие значения этих величин (рис. 2) свидетельствуют о том, что поглощение аминокислот может протекать как сорбция единого целого, т.е. в виде димера [9], где, вероятно, свойства тирозина доминируют, а свойства триптофана подавляются. В пользу этого свидетельствует тот факт, что влияние смеси аминокислот на состояние других компонентов фазы сорбента аналогично влиянию чистого тирозина. Например, коэффициенты активности соляной кислоты имеют значения, промежуточные между значениями $\bar{\gamma}_{\pm HCl}$, полученными при сорбции индивидуальных растворов тирозина и триптофана [7], но величины $\bar{\gamma}_{\pm HCl}$ при сорбции смеси Туг и Тгр и индивидуального раствора Туг гораздо ближе (рис. 3). Кроме того, суммарное количество поглощенных аминокислот превосходит количества цвиттерлитов, сорбированных из индивидуальных растворов, однако количество HCl меньше, чем в тех же случаях, т.е. совместная сорбция

аминокислот подавляет сорбцию соляной кислоты. Все вышеизложенное свидетельствует, с одной стороны, о сохранении индивидуальных особенностей сорбции, а с другой стороны, о значительном взаимном влиянии электролитов в сорбционных процессах.

Зависимость $\bar{\gamma}_{RA}$ от суммарной концентрации аминокислот внешнего раствора представлена на рис. 4. Как видно из рис. 4, состояние функциональных групп в процессе сорбции отличается от исходного ($\bar{\gamma}_{RA} < 1$), что свидетельствует о влиянии сорбированных веществ на состояние фиксированного электролита. Величины коэффициента активности функциональной группы имеют значения, промежуточные между значениями $\bar{\gamma}_{RA}$, полученными при сорбции индивидуальных растворов тирозина и триптофана [7], причем их величины значительно ближе к $\bar{\gamma}_{RA}$, полученным при сорбции солянокислого раствора тирозина. Это подтверждает доминирование свойств Туг в паре Туг–Тгр.

Как указывалось ранее [4], в величину коэффициентов активности $\bar{\gamma}_{RA}$ входят несколько термов, отражающих влияние различных факторов: I – концентрация и взаимовлияние электролитов во внешнем растворе, II – концентрирование электролитов в ионите, III – особенности ионита (количество функциональных групп и сродство к электролиту), IV – перераспределение растворителя. Расчеты показали (таблица), что наибольший вклад в значение коэффициентов активности

Вклад различных термов в величину коэффициента активности фиксированного электролита анионита АВ-17-2П (Cl) при сорбции смеси тирозина и триптофана

I	II	III	$-\ln \bar{\gamma}_{RA}$	$\bar{\gamma}_{RA}$
-0.0098	-0.0452	0.0104	0.0446	0.9564
-0.0152	-0.0712	0.0164	0.0700	0.9324
-0.0170	-0.0798	0.0186	0.0782	0.9248
-0.0184	-0.0870	0.0204	0.0850	0.9185
-0.0184	-0.0882	0.0210	0.0856	0.9180
-0.0184	-0.0886	0.0212	0.0858	0.9178

Примечание. Вклад термов рассчитывался по уравнениям:

$$-\sum_{i=1}^k z_{X_i} \int_{Q_i^0}^{Q_i} q_i d \ln m_{AX_i} - \sum_{i=1}^k (z_A + z_{X_i}) \int_{Q_i^0}^{Q_i} q_i d \ln \gamma_{\pm(AX_i)} \quad (I),$$

$$-\sum_{i=1}^k (z_A + z_{X_i}) \int_{Q_i^0}^{Q_i} q_i d \ln \bar{m}_{AX_i} \quad (II),$$

$$+\sum_{i=1}^k z_A \int_{Q_i^0}^{Q_i} q_i d \ln \lambda_{AX_i} - \int_{Q_i^0}^{Q_i} \left(1 - \sum_{i=1}^k z_{X_i} q_i \right) d \ln \bar{m}_{RA} \quad (III).$$

фиксированного электролита вносит терм II, особенно слагаемое, отражающее присутствие HCl.

Таким образом, при необменной сорбции солянокислого раствора смеси аминокислот высокоосновным анионитом наблюдается значительное взаимное влияние всех компонентов системы:

фиксированный электролит в сорбенте препятствует поглощению веществ из раствора, в то время как его состояние меняется при накоплении соляной и аминокислот в ионите; взаимовлияние (конкуренция и совместная сорбция) HCl, Trp и Trp, приводит к тому, что индивидуальные особенности цвиттерлитов нивелируются, а совместная сорбция аминокислот ослабляет сорбцию соляной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2001. 300 с.
2. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
3. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Наука, 1977. 336 с.
4. Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Селеменов В.Ф. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2272.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1969. 510 с.
6. Риман В., Уолтон Г. Ионнообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 375 с.
7. Хохлова О.Н. // Тр. молодых ученых. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1999. Вып. 1. С. 128.
8. Хохлова О.Н., Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю. // Журн. физ. химии. 1999. Т.73. № 6. С. 1089.
9. Хохлова О.Н., Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю., Казначеев А.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2220.

УДК 577.150.3

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ФОСФОРИЛЬНОЙ СВЯЗИ В АКТИВНОМ ЦЕНТРЕ ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗЫ

© 2005 г. О. М. Полтораки, Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атыкшева

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

Поступила в редакцию 22.03.2005 г.

Рассмотрен кислотно-основной механизм гидролиза фосфорильной связи щелочной фосфатазой, включающий образование двух промежуточных фермент-субстратных комплексов ES1 и ES2 соответственно с двумя цепями перераспределения связей. Проведен кинетический анализ в рамках трехстадийной кинетической схемы, учитывающей образование фосфорилированного фермента (E-P). На основании кинетического анализа рассчитаны элементарные кинетические константы k_2 , k_3 и K_S для реакции с модельным субстратом – *n*-нитрофенилфосфатом. Рассмотрены структура конформационного замка в различных фосфатазах и его роль в стабилизации фермента.

Щелочные фосфатазы (EC3.1.3.1) (alkaline phosphatases – AP) представляют собой димерные ферменты, присутствующие практически во всех живых организмах [1]. Они катализируют гидролиз фосфомоноэфиров с образованием неорганического фосфата и спирта [2, 3]. В организме человека присутствует тканенеспецифическая щелочная фосфатаза (TNAP) и три изофермента тканеспецифической щелочной фосфатазы: кишечная (intestinal – IAP), плацентарная (placental – PLAP), и AP клеток зародыша (germ cell – GCAP). Тканенеспецифический изофермент на 50% идентичен трем другим, он содержится в костях, печени и почках [4]. В организме других млекопитающих также обнаружено четыре типа щелочных фосфатаз, аналогичных ферментам человека [5]. В отличие от бактериальных щелочных фосфатаз ферменты млекопитающих прочно связаны с плазмемной мембраной гликозидной частью молекулы – гликозилфосфатинозитолом [6].

Щелочные фосфатазы играют важную роль в жизнедеятельности организма. Так, функция TNAP в костной ткани состоит в гидролизе неорганического пирофосфата для поддержания соответствующей концентрации и обеспечения нормальной костной минерализации [7, 8]. Недостаток TNAP в организме человека – гипофосфатазия связана с мутацией в гене TNAP и приводит к редкой форме рахита и костным заболеваниям [9, 10]. Кишечная щелочная фосфатаза (IAP) играет решающую роль в регуляции транспорта липидов через мембрану в кровь [11]. Недостаток IAP приводит к неконтролируемому образованию липосом в крови и ожирению. Щелочная фосфатаза плаценты (PLAP) играет ключевую роль в росте и выживании эмбриона. PLAP стимулирует синтез ДНК и деление клеток эмбриона в синергизме с инсулином, цинком и кальцием [11]. Определение уровня

содержания щелочных фосфатаз в крови может быть использовано в медицине для ранней диагностики онкологических заболеваний, поскольку при наличии опухоли содержание AP в сыворотке крови значительно увеличивается [12]. Повышение в плазме крови уровня TNAP может указывать на остеосаркому или метастазы в костях [13]. Повышение уровня фермента PLAP сопутствует развитию таких болезней как рак легкого, желудочно-кишечного тракта [14]. Показано, что в культурах раковых клеток могут возникать гетеродимеры, например PLAP/GCAP [15].

Целью настоящей работы было проанализировать кислотно-основной механизм гидролиза фосфорильной связи щелочной фосфатазой, включающий образование двух промежуточных фермент-субстратных комплексов ES1 и ES2 и выделить соответственно цепи перераспределения связей (ЦПС); провести кинетический анализ в рамках трехстадийной кинетической схемы, учитывающей образование фосфорилированного фермента (E-P); рассчитать элементарные кинетические константы k_2 , k_3 и K_S для реакции с модельным субстратом – *n*-нитрофенилфосфатом; проанализировать особенности структуры конформационного замка в различных фосфатазах и его роль в стабилизации фермента.

ТРЕХМЕРНАЯ СТРУКТУРА ЩЕЛОЧНЫХ ФОСФАТАЗ

До недавнего времени трехмерная структура была известна только для щелочной фосфатазы из *Escherichia coli* (ECAP) [16]. Этот фермент на 30% тождественен в аминокислотной последовательности с щелочными фосфатазами человека. Сравнение последовательности ECAP и AP человека позволило постулировать структурное сход-

ство основного и “активного” участков молекулы в этих ферментах. Тем не менее, другие области молекулы явно различались. Определение трехмерной структуры щелочной фосфатазы из плаценты человека позволило получить более полные представления о щелочных фосфатазах высших организмов [17]. Согласно [17], плацентарная щелочная фосфатаза человека (PLAP) представляет собой димер с большим межбелковым контактом между двумя идентичными мономерами. Сегменты N-конца каждой субъединицы охватывают другой мономер. Каждый активный центр содержит три иона металла, два из которых – цинк и один – магний. Структурно PLAP принадлежит к α/β -классу белков: ядро молекулы состоит из β -листов, окруженных α -спиралями. Эти особенности характерны и для бактериального фермента.

Однако существует ряд характеристик, отличающих PLAP от его бактериального аналога. Это – дополнительный центр, связывающий ион металла в каждой субъединице; верхний домен в виде короны и уникальная позиция аминоконцевого рычага – “рука”. Четвертый центр связывания иона металла, наиболее вероятно, содержит кальций и может быть важным для структурной стабилизации [10]. Судя по сходству последовательностей различных щелочных фосфатаз человека, этот центр связывания кальция также присутствует в TNAP, где он может играть существенную роль в процессе минерализации костей. Область “короны” расположена сверху структуры, состоящей из последовательностей, принадлежащих обоим субъединицам. В молекуле ЕСАР вместо “короны” в соответствующем месте присутствует меньший домен.

Согласно более ранним данным [18], аналог области короны PLAP в молекуле фермента TNAP проявляет свойства связывания коллагена. Аминоконцевой рычаг – “рука” одной субъединицы PLAP – охватывает противоположную субъединицу, способствуя стабилизации димера, и фактически достигает активного центра второй субъединицы, оставаясь на расстоянии 6.8 Å от него. Наконец, специфической характеристикой структуры PLAP является остаток Tyr367, который перекидывается “рукой” от одной субъединицы в область активного центра другой.

Кроме трехмерных структур PLAP и ЕСАР недавно была исследована трехмерная структура щелочной фосфатазы креветки [19]. Этот термолabile фермент широко используется *in vitro* как дефосфорилирующий агент, поскольку легко инактивируется при нагревании. Структура щелочной фосфатазы креветки очень похожа на трехмерную структуру плацентарного фермента, однако в активном центре отсутствует ион магния, который заменен еще одним ионом цинка. Для этого фермента характерен также очень вы-

сокий отрицательный заряд белковой поверхности. Указанное свойство может быть важным для эффективного катализа и для холодной адаптации.

МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА

Механизм реакции с участием щелочных фосфатаз рассмотрен главным образом для бактериального фермента ЕСАР при анализе кристаллической структуры ЕСАР с фосфатом в активном центре, и видоизмененного фермента, фосфорилированного в активном центре по остатку серина (Ser102) [20, 21]. Кроме того, в работе [22] изучена кристаллическая структура комплекса AP с ванадатом в качестве промежуточного соединения. Согласно постулированному механизму, на первом этапе ферментативной реакции происходит адсорбция субстратов реакции (различных монофосфатов) с Zn1, Zn2 и Arg166. Zn2 затем активирует Ser102 для атаки на фосфат с образованием ковалентно связанного продукта – фосфосерина. Возникает первый промежуточный продукт ферментативной реакции – фермент, фосфорилированный по Ser102. Эта стадия реакции протекает сравнительно быстро и не является скоростьлимитирующей.

На следующей стадии реакции Zn1 координирует молекулу воды или спирта и активизирует их атом кислорода для атаки на фосфосериловый ковалентный интермедиат. В результате реакции гидролиза в качестве продукта возникает фосфат, нековалентно связанный с ферментом или фосфорилированный спирт (в случае реакции трансфосфорилирования). Продукт освобождается, и фермент переходит в исходное состояние. Кинетические исследования показывают, что скорость-лимитирующей стадией при щелочных значениях pH является либо десорбция фосфата (при гидролитическом пути реакции), либо дефосфорилирование промежуточного, фосфорилированного по серину, фермента (при реакции трансфосфорилирования).

Механизм действия ЕСАР широко изучен другими методами, включая сайт-направленный мутагенез аминокислотных остатков активного центра, кинетический анализ действия фермента и ЯМР [23]. Особое внимание обращено на аминокислотные остатки, координирующие атомы цинка и магния в активном центре. Во всех изученных случаях в координационных сферах двух ионов цинка остатки гистидина и аспарагиновой кислот являются консервативными. В различных изоферментах или мутантах, а также при других условиях третий металл в активном центре может быть магнием, цинком или кобальтом [24, 25]. Например, как в ЕСАР, так и в PLAP этот центр занят магнием. Роль третьего центра металла в катализе не совсем ясна. Согласно гипотезе, выдвинутой на основе структурных данных [26], ионы магния координируют молекулу воды, ответ-

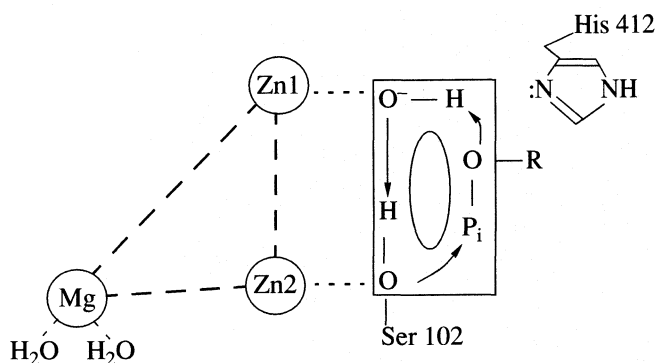


Рис. 2. Начальная стадия циклической ЦПС1 в активном центре щелочной фосфатазы из *E. coli* после адсорбции субстрата.

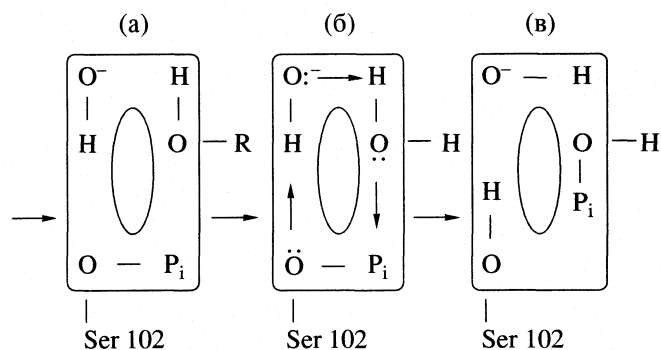
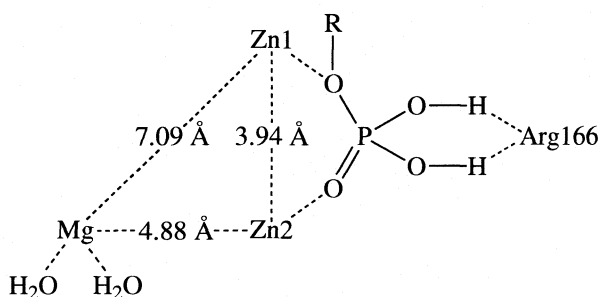


Рис. 3. Изменения чередования связей на конечной стадии ЦПС1 (а) и на начальной (б) и конечной (в) стадиях ЦПС2.

нием лимитирующей стадии. Лимитирующей стадией становится дефосфорилирование фосфосерина, поскольку избыточные концентрации магния облегчают десорбцию продукта реакции фосфата из активного центра, удерживаемого путем адсорбции на Zn1 и Zn2, как показано ниже [16, 20]:



Рентгеноструктурный анализ щелочной фосфатазы в виде комплекса с неорганическим фосфатом ($E \cdot P$) и фермента, фосфорилированного по серину ($E-P$) позволил авторам работы [20] предложить возможный механизм реакции. Главные аминокислотные остатки – участники каталитического процесса – Ser102 и Arg166, причем Ser102 является каталитической группой и образует фосфосерин в интермедиате, а Arg166 – это группа адсорбционного центра субстрата. Она взаимодействует с двумя фосфатными группами посредством водородных связей с кислородами. В каталитическом центре присутствуют два атома цинка – Zn1 и Zn2, расположенные на расстоянии 3.94 Å друг от друга, они взаимодействуют с двумя другими кислородами фосфата в субстрате и продукте реакции: Zn2 взаимодействует с кислородом фосфосерина, а Zn1 – с кислородом воды или спирта (ROH) на различных стадиях реакции.

ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ И ЦПС (ЦЕПИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВЯЗЕЙ)

На рис. 2, 3 представлен механизм реакции гидролиза фосфорильной связи субстрата в активном

центре AP с учетом возникновения ЦПС [27, 28] на стадии фосфорилирования и дефосфорилирования фермента. ЦПС [30, 31] – это цепочка связей атомов в ES1 или ES2, участвующих в элементарном акте химического превращения. Здесь в трехстадийной ферментативной реакции с двумя интермедиатами: ES1 – первый фермент-субстратный комплекс, а ES2 – второй. Выделим в элементарном акте химического превращения те связи, которые изменяют свою кратность. Если отсутствию связи сопоставить кратность “0” [28], то можно заметить, что химические преобразования системы связаны с попеременным увеличением и уменьшением кратностей связей, образующих некоторую линейную последовательность. Подобная совокупность связей названа цепью перераспределения связей (ЦПС). Начальное состояние ЦПС1 для ES1 в реакции фосфорилирования фермента субстратом представлено на рис. 2.

Циклом выделены атомы и их связи, изменяемые в элементарном каталитическом акте, которые участвуют в ЦПС1: $O^- - H$ – группа, координированная с Zn1; $O - P_i$ – гидролизуемая фосфорильная связь; $O - H$ – участвующая в ЦПС1 группа Ser102. Начальная стадия ЦПС1 возникает после адсорбции субстрата $RO-P_i$ в активном центре фермента. В результате протекания реакции гидролиза фосфорильной связи субстрата возникает фосфорильная связь с Ser102 в активном центре фермента и образуется молекула первого продукта реакции ROH. Конечная стадия ЦПС1, показанная на рис. 3а, фиксирует это циклическое последовательное изменение кратности связей. Начальная и конечная стадии имеют вид цикла. ЦПС в этом случае называют циклической. Начиная, например, с атома O^- , можно записать $101010 \rightarrow 010101$; $\Delta = \pm 1$ означает, что переход от “исходного” к “конечному” состоянию в шестиэлементной ЦПС1 связан с попеременным увеличением и уменьшением кратностей связей на единицу.

Физический смысл правила $\Delta = \pm 1$ весьма прост. Как результаты квантово-химических расчетов, так и экспериментальные данные о механизме реакций свидетельствуют о том, что разрыв некоторой связи сопряжен с меньшей затратой энергии, если он сопровождается возникновением рядом с ней новой связи. Любая неизменная связь в ЦПС блокирует неактивированный перенос электрона вдоль ЦПС, но такой перенос возможен в системе изменяющихся связей. Правило $\Delta = \pm 1$ означает, что при перестройке химических связей в ЦПС не возникают свободные валентности. Все изложенное поясняет, почему в ЦПС включены только те двухэлектронные связи (ковалентные, ионные или промежуточные), которые изменяются в данном элементарном акте, а координационным связям сопоставлена кратность "0".

Таким образом, координационным связям Zn1 и Zn2 с His412, Ser102, Arg166, субстратами и продуктами реакции, приведенных в схемах, сопоставляется кратность "0". Они являются вспомогательными при активации каталитических групп и атакуемых связей, а также при фиксации субстратов, промежуточных и конечных продуктов реакции и не участвуют в образовании ЦПС.

На второй стадии реакции в активном центре AP происходит дефосфорилирование фосфосерина 102 с участием молекулы воды, которая в ЦПС2 занимает место уходящей молекулы спирта. Изменения на начальной и конечной стадиях ЦПС2 для ES2 в реакции дефосфорилирования фермента с участием молекулы воды представлены на рис. 3б и в. Молекула H_2O занимает место первого продукта реакции RON . Активированный цинком (Zn1) кислород OH^- атакует атом кислорода молекулы воды, который атакует атом фосфора фермента $E-OP_i$, ослабляя фосфорильную связь P_i-O . Атом кислорода этой связи атакует протон OH^- -группы, координированной с Zn1, а атом кислорода атакует протон молекулы воды. На конечной стадии ЦПС2 возникают второй продукт реакции (неорганический фосфат P_i) и свободный фермент в исходном состоянии. Последовательное изменение кратности связей в цикле на рис. 3, начиная с того же атома O⁻, координированного с ионом Zn1, можно записать: 010101 \rightarrow 101010. $\Delta = \pm 1$ означает, что переход от "исходного" к "конечному" состоянию в шестизвенной ЦПС2 связан с попеременным увеличением и уменьшением кратностей связей на единицу.

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И РАСЧЕТ КОНСТАНТ

Рассмотренному механизму с двумя промежуточными продуктами ES1 и ES2 соответствует трехстадийная кинетическая схема с участием двух промежуточных соединений $ES1 \rightleftharpoons X_1$ и $ES2 \rightleftharpoons X_2$ и образованием двух продуктов реакции на второй и

третьей стадиях: соответственно спирта $RON \rightleftharpoons P_1$ и неорганического фосфата $P_i \rightleftharpoons P_2$. В уравнении (1) E – фермент (в данном случае щелочная фосфатаза), а S – субстрат реакции (здесь – *n*-нитрофенилафосфат). Эта схема детально проанализирована в литературе, поскольку такая трехстадийная схема описывает механизм катализа многих ферментов, в том числе и α -химотрипсина [32].

Решая систему уравнений, описывающих кинетику процесса в предстационарном режиме, получаем уравнения для концентрации промежуточных соединений и свободного фермента. Функции $[P_1](t)$ и $[P_2](t)$ также являются одноэкспоненциальными уравнениями. Они представляют собой достаточно сложные выражения, причем показатель экспоненты одинаков для всех компонентов реакции. Показатель одноэкспоненциальной функции связан с элементарными константами скорости соотношением

$$\tau^{-1} = k_3 + \frac{k_2[S]_0}{K_S + [S]_0}. \quad (2)$$

При достаточно больших временах реакции (при $t \gg \tau$) процесс переходит в стационарный режим, при этом

$$\begin{aligned} (d[P_1]/dt)_{cn} &= (d[P_2]/dt)_{cm} = \\ &= \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} [E]_0 [S]_0 \left/ \left(K_S \frac{k_3}{k_2 + k_3} + [S]_0 \right) \right. \end{aligned} \quad (3)$$

Отсюда легко получить выражения, связывающие каталитическую константу и эффективную константу Михаэлиса с элементарными константами:

$$k_{кат} = k_2 k_3 / (k_2 + k_3), \quad (4)$$

$$K_M^{эф} = K_S k_3 / (k_2 + k_3). \quad (5)$$

Функция $[P_1](t)$ с точностью до постоянных может быть записана в виде

$$[P_1](t) = At + B(1 - e^{-t/\tau}) \quad (6)$$

или

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{t} \ln \left(1 - \frac{[P_1](t) - At}{B} \right)^{-1}.$$

Уравнение (6) использовано для нахождения величины τ . Параметры A и B определены из экспериментальных зависимостей $[P_1](t)$ (рис. 4). Показатель одноэкспоненциальных уравнений функций $[P_1](t)$ и $[P_2](t)$ связан с элементарными константами скорости соотношением (2). Значение k_3 , согласно уравнению (2), определяется из экстраполяции экспериментально наблюдаемой функции к нулевому значению концентрации субстрата (рис. 5). Значения k_2 и K_S определяются по зависимости

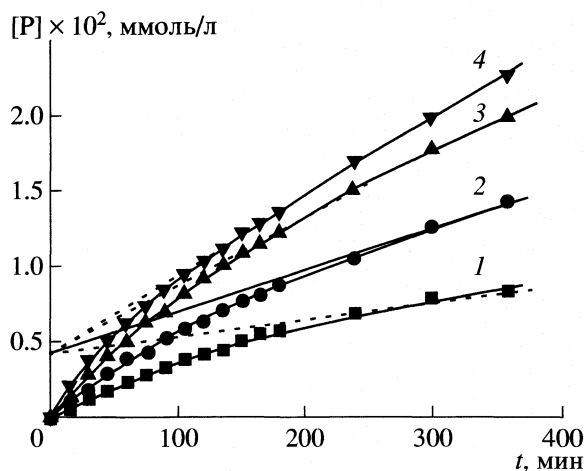


Рис. 4. Кинетические кривые накопления *p*-нитрофенола (P) в реакции гидролиза *p*-нитрофенилфосфата щелочной фосфатазой из *E. coli* в бикарбонатном буфере (pH 8.5) при различных начальных концентрациях субстрата (S): 1 – 3.8, 2 – 7.6, 3 – 9.5, 4 – 14.2 мкМ; $[E]_0 = 4$ мкМ.

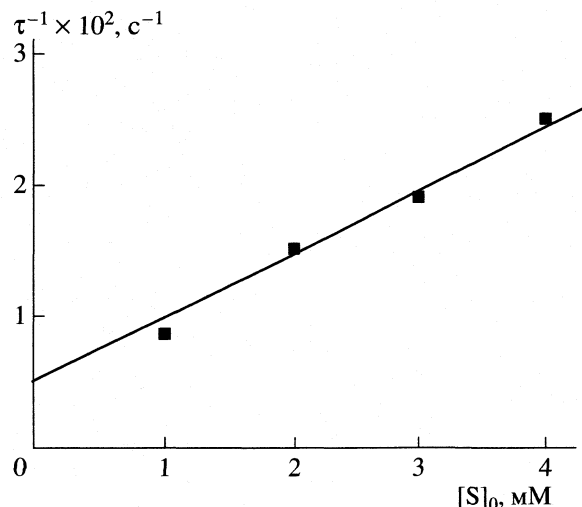


Рис. 5. Определение кинетической константы k_3 в координатах уравнения (2); $k_3 = 0.005$ с⁻¹.

параметра ($\tau^{-1} - k_3$) от концентрации субстрата в обратных координатах (рис. 6).

В зависимости от соотношения констант k_1 и k_2 кинетическое уравнение для $[P_1](t)$ трансформируется в ряд частных соотношений. Наибольший интерес представляет случай, когда $k_2 \gg k_1$ (при $[S]_0 \gg K_S$) и уравнение зависимости $[P_1](t)$ приобретает вид:

$$[P_1](t) = k_3[E]_0 t + [E]_0(1 - e^{-k_2 t}). \quad (7)$$

Этот случай особенно важен, поскольку на анализе кинетических особенностей протекания трехстадийной реакции в условиях $k_2 \gg k_1$, $[S]_0 \gg K_S$ основан метод определения концентрации активных центров ряда ферментов [32], описывающий кинетику накопления продукта реакции в предстационарном режиме. Точка пересечения продолжения линейных стационарных участков кинетических кривых на ординате позволяет определить начальную концентрацию белка согласно уравнению (7). На рис. 4 показано определение начальной концентрации щелочной фосфатазы $[E]_0$ методом предстационарной кинетики в координатах уравнения (7). Из приведенных данных видно, что прямые, представляющие продолжение линейного стационарного участка кинетической кривой, пересекаются в одной точке, определяющей начальную концентрацию фермента ($[E]_0 = 4$ мкМ). В эксперименте при постоянной концентрации белка (щелочная фосфатаза из *E. coli*) варьировали начальную концентрацию субстрата.

СТАБИЛЬНОСТЬ ЩЕЛОЧНЫХ ФОСФАТАЗ

Щелочные фосфатазы в большинстве случаев представляют собой димеры, стабилизированные конформационным замком. В табл. 1 приведен состав элементов структуры щелочной фосфатазы из *E. coli* (ЕСАР), вовлеченных в образование конформационного замка, а в табл. 2 – свойства этого контакта.

Конформационный замок формируется из трех контактных участков, причем контакты I–III и III–I идентичны и расположены по краям, а контакт II–II – внутренний и располагается вблизи активного центра.

В работе [33] дано структурное обоснование диссоциативного механизма термоинактивации [34]. Согласно этому механизму, активные димеры распадаются на неактивные мономеры с последующей их необратимой денатурацией. Распаду димера предшествует стадия плавления конформационного замка с последовательным возникновением интермедиатов с сохранением каталитической активности. Последним в этом ряду интермедиатов является лабильный димер, фиксированный контактом II–II. Кинетический аппарат расчета постоянных диссоциативного механизма термоинактивации приведен в работе [34], а пример этого расчета для ЕСАР – в работах [33, 35].

У плацентарной щелочной фосфатазы существует дополнительная структура, стабилизирующая фермент по механизму конформационного замка [18]. Это – так называемая “рука” (см. раздел “трехмерная структура”). Особую роль в стабилизации димера этого фермента играет Tyr367. Если в плацентарной щелочной фосфатазе заменить Tyr367 на Ala или Phe, то меняется термостабильность фермента [36]. На рис. 7 приведены об-

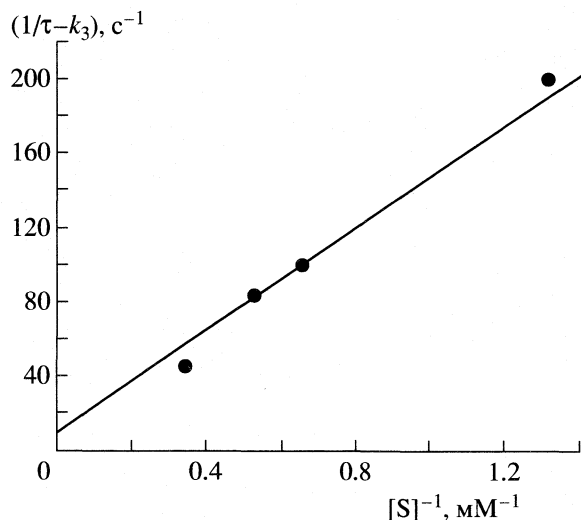


Рис. 6. Определение k_2 и K_S в обратных координатах уравнения (2); $k_2 = 0.1 \text{ с}^{-1}$, $K_S = 18.6 \text{ мМ}$.

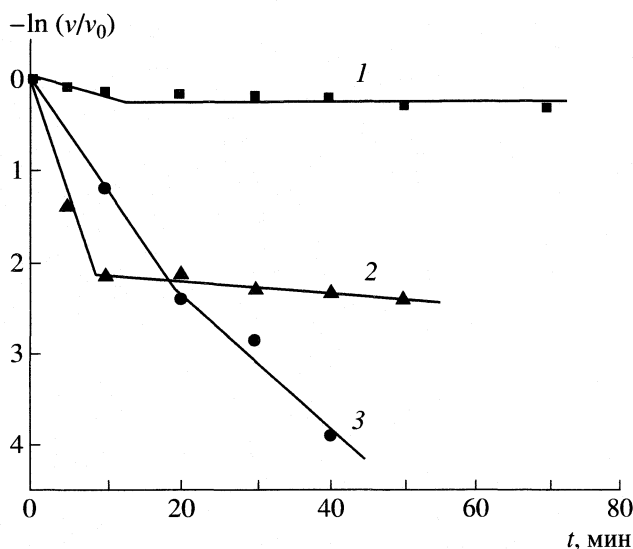


Рис. 7. Кинетические кривые термоинактивации плацентарной щелочной фосфатазы (PLAP) и ее мутантов Tyr-367 [36]. Температура 68°C , pH 9.8; 1 – нативный фермент; 2 – мутант с заменой Tyr-367 на Ala; 3 – мутант с заменой Tyr-367 на Phe.

работанные нами кинетические кривые термоинактивации (по данным [36]) в координатах уравнения диссоциативной термоинактивации. Из данных рис. 7 вычислены константы скорости диссоциации димера и константы скорости денатурации мономера этого фермента. Мутантные формы плацентарной щелочной фосфатазы в целом менее стабильны. Константа скорости диссоциации k_1 в ряду мутантов Tyr367, Ala367 и Phe367 увеличивается от 3.4×10^{-4} до 1.1×10^{-3} и $4.8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

соответственно, а константа скорости денатурации k_d возрастает соответственно от 2.8×10^{-4} до 6.5×10^{-4} и $3.0 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Приведенные данные показывают, что константа скорости денатурации мономеров при замене Tyr367 на Ala367 практически не изменяется, а при замене Tyr367 на Phe367 – возрастает в 2 раза. Константа скорости диссоциации возрастает в этих же условиях на порядок, что и приводит к дестабилизации активной формы фермента.

Таблица 1. Межбелковый контакт димера ЕСАР

Контактный участок	А	Б
I–III и III–I	L 1–29 H 29–34	L 85–101 LSH 422–447
II–II	L 402–417 LSL 367–386	L 402–417 LSL 367–386

Обозначения: H – α -спираль, S – стрэнд, L – петля или их комбинации; А – структуры субъединицы, вовлеченные в контакт; Б – структуры соседней субъединицы, вовлеченные в контакт.

Таблица 2. Некоторые свойства межбелкового контакта димера ЕСАР

Контактный участок	$s, \text{ \AA}^2$	N_H	N_n	N_w
II–II	400	15	25	3
I–III	420	12	40	8

Обозначения: s – площадь поверхности, N_H – число водородных связей, N_n – число гидрофобных взаимодействий между двумя атомами, N_w – количество молекул воды на контакт.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о многообразии форм конформационного замка и его существенной роли в стабилизации олигомерной структуры фермента.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32739), за что авторы выражают свою благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McComb R. B., Bowers G. N., Posen S. Alkaline phosphatases. N.Y.: Plenum Press, 1979.
2. Schwart J.H., Lipmann F. // Natl. Acad. Sci. USA. 1961. V. 47. P. 1996.
3. Coleman J. E. // Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct. 1992. V. 21. P. 441.
4. Harris H. // Clin. Chim. Acta. 1989. V. 186. P. 133.
5. Manes T., Glade K., Ziomek C.A., Millan J.L. // Genomics. 1990. V. 8. P. 541.
6. Udenfriend S., Kodukula K. // Ann. Rev. Biochem. 1995. V. 64. P. 563.

7. *Hessle L., Johnsson K. A., Anderson H. C. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2002. V. 99. P. 94452002.
8. *Narisawa S., Wennberg C., Millan J.L.* // J. Pathol. 2001. V. 193. P. 125.
9. *Whyte M. P.* // The Metabolic and Molecular Bases of Inherited Disease. Ed. by C. R. Scriver, A. I. Beaudet, W. S. Sly et al. N.Y.: McGraw-Hill, 2001. P. 5313.
10. *Mornet E.* // Hum. Mutat. 2000. V. 15. P. 309.
11. *Narisawa S., Huang L., Iwasaki A. et al.* // Mol. Cell. Biol. 2003. V. 23. P. 7525.
12. *Millan J.L., Fishman W.H.* // Crit. Rev. Clin. Lab. Med. 1995. V. 32. P. 1.
13. *Demers L.M., Costa L., Chinchilli V. M. et al.* // Clin. Chem. 1995. V. 41. P. 1489.
14. *Loose J.H., Damjanov I., Harris H.* // Am. J. Clin. Pathol. 1984. V. 82. P. 173.
15. *Hoylaerts M.F., Millan J.L.* // Eur. J. Biochem. 1991. V. 202. P. 605.
16. *Kim E. E., Wyckoff H. W.* // Clin. Chim. Acta 1990. V. 186. P. 175.
17. *Le Du M. H., Stigbrand T., Taussig M. J. et al.* // J. Biol. Chem. 2001. V. 276. P. 9158.
18. *Bossi M., Hoylaerts M. F., Millan J. L.* // Ibid. 1993. V. 268. P. 25409.
19. *De Backer M., McSweeney S., Rasmussen H. B. et al.* // J. Mol. Biol. 2002. V. 318. P. 1265.
20. *Kim E.E., Wyckoff H.W.* // Ibid. 1991. V. 218. P. 449.
21. *Murphy J. E., Tibbitts T. T., Kantrowitz E. R.* // Ibid. 1995. V. 253. P. 604.
22. *Holtz K. M., Kantrowitz E. R.* // FEBS Lett. 1999. V. 462. P. 7.
23. *Holtz K.M., Stec B., Kantrowitz E.R.* // J. Biol. Chem. 1999. V. 274. P. 8351.
24. *Wojciechowski C.L., Cardia J.P., Kantrowitz E.R.* // Protein. Sci. 2002. V. 11. P. 903.
25. *Wojciechowski C.L., Kantrowitz E.R.* // J. Biol. Chem. 2002. V. 277(52). P. 50476.
26. *Stec B., Holtz K.M., Kantrowitz E.R.* // Ibid. 2000. V. 299. P. 1303.
27. *Xu X., Kartovitz E.R.* // Biochemistry. 1993. V. 32. P. 10683.
28. *Xu X., Qin X-Q, Kartovitz E.R.* // Ibid. 1994. V. 33. P. 2279.
29. *Xu X., Kartovitz E.R.* // J. Biol. Chem. 1992. V. 267. P. 16244.
30. *Полторак О.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. С. 635.
31. *Полторак О.М.* // Журн. физ.химии. 1972. Т. 46. С. 1361.
32. *Березин И.В., Варфоломеев С.Д.* // Биокинетика. М.: Наука, 1979. С. 31.
33. *Poltorak O.M., Chukhray E.S., Torshin I.Y. et al.* // J. Mol. catalysis. B: Enzymatic. 1999. V. 7. P. 165.
34. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Итоги науки и техники. Биотехнология. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 5. С. 50.
35. *Poltorak O.M., Chukhray E.S., Kozlenkov A.A., et al.* // J. Mol. catalysis. B: Enzymatic. 1999. V. 7. P. 157.
36. *Kozlenkov A., Manes T., Hoylaerts M.F., Millán J.L.* // J. Biol. Chem. 2002. V. 277. P. 22992.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.8, 533.2:534.6

ОБ УСЛОВИЯХ ВЫХОДА ЗВУКОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
В КИНЕТИЧЕСКУЮ ОБЛАСТЬ

© 2005 г. М. А. Маргулис, И. М. Маргулис

ГНЦ РФ ФГУП “Акустический институт им акад. Н.Н. Андреева”, Москва

E-mail: margulis@akin.ru

Поступила в редакцию 20.09.2004 г.

Представлены результаты систематического изучения влияния условий проведения сонолиза на скорость звукохимических реакций синтеза оксидов азота и пероксида водорода в воде, в которой растворен воздух, с использованием прибора для измерения акустической мощности в режиме кавитации. Введено понятие о кинетической области для звукохимической реакции. Для реакции синтеза HNO_2 уже после 0.5–2 мин непрерывного сонолиза установлено резкое уменьшение скорости реакции (различие с непрерывным сонолизом может составлять несколько раз), что может быть обусловлено очень быстрой и эффективной дегазацией воды. Значительного различия в скоростях синтеза H_2O_2 при различных длительностях сонолиза (по крайней мере, до 20 мин) не обнаружено. Показано, что переход из диффузионной области в кинетическую при сонолизе воды, содержащей растворенный воздух, для процесса образования HNO_2 осуществляется лишь при сонолизе в течение 20–40 с и последующем насыщении воздухом при непрерывном перемешивании и барботаже в течение нескольких минут и повторении определенного числа циклов до “накопления” необходимого времени сонолиза. Выявлено, что скорости синтеза HNO_2 и H_2O_2 пропорциональны интенсивности УЗ в большом диапазоне экспериментальных условий (по крайней мере, до $I = 47 \text{ Вт/см}^2$), т.е. резкое падение скорости при повышенных интенсивностях УЗ (выше 8.6 Вт/см^2), на что указывали многие авторы, обусловлено аппаратным эффектом.

При исследовании кинетики и энергетики звукохимических реакций [1, 2] обычно изучается скорость накопления продуктов реакции. При этом недостаточное внимание уделяется ряду факторов, которые, как оказалось, могут существенно влиять на экспериментальные результаты. В последние годы разработана методика с использованием прибора АРМ-1 для точного и воспроизводимого измерения излученной и поглощенной акустической мощности [3, 4] в режиме кавитации. Это позволило нам получить количественные данные, на основании которых можно учесть многие факторы, первоначально представлявшиеся несущественными при изучении энергетики и кинетики звукохимических реакций.

Мы изучали звукохимические реакции синтеза пероксида водорода и фиксации азота в воде, в которой растворен воздух. При сонолизе воды, в которой растворен воздух, как известно, образуются H_2O_2 и оксиды азота, которые при реакции с водой образуют HNO_2 и HNO_3 . Азотистую кислоту можно анализировать с высокой точностью, и модельная система вода – воздух является “простейшей”, которая в отличие, например, от синтеза H_2O_2 , мало чувствительна к примесям в жидкости. В этой системе конечный продукт устойчив и не разлагается, в качестве первичных продуктов образуются атомы N, а молекулы N_2 не реагируют с продуктами УЗ-расщепления воды (H, OH),

и практически отсутствуют вторичные реакции образующихся активных частиц с HNO_2 и HNO_3 , а также медленные реакции с H_2O_2 . Без воздействия УЗ-волн оксиды азота в воде, как известно, не образуются. Единственное, о чем необходимо заботиться, – не допустить значительного уменьшения концентрации растворенного воздуха. Это, в принципе, возможно предотвратить медленным непрерывным барботированием воздуха, перемешиванием, небольшим временем сонолиза с насыщением воды воздухом и т.д. С учетом указанных соображений, систему вода – воздух, в которую нет необходимости ничего добавлять, можно рекомендовать в качестве тест-объекта при исследовании энергетики и механизма звукохимических реакций, однако необходимо учитывать ряд важных особенностей этой системы, которые обнаружены в данной работе.

В настоящей работе на примере двух “простейших” звукохимических реакций (синтеза HNO_2 и H_2O_2 в воде с растворенным воздухом) описаны экспериментальные условия, позволяющие выйти в кинетическую область, а также представлены результаты изучения скорости этих реакций при различных условиях сонолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментов использовали дважды перегнанную дистиллированную воду. Пероксид водорода анализировали по его реакции с титанилсульфатом [5]. Концентрацию ионов нитрита определяли колориметрическим методом с помощью усовершенствованного нами реактива Грисса: для проведения анализа брали в равных объемах 0.1%-ной раствор α -нафтиламина + 1%-ный раствор сульфаниловой кислоты, разбавленные в 30%-ный уксусной кислоте + 10% KBr (добавка KBr ускоряет образование красителя и способствует получению более стабильных результатов анализа, особенно при фотоколориметрическом определении малых концентраций ионов нитрита). Для определения оптической плотности использовался фотоколориметр ФЭК-56 М.

В качестве источника звука использовали пьезоэлектрический излучатель (резонансная частота 21 кГц, диаметр 54 мм). Сонолиз воды проводили в сосуде сферической формы объемом 600 мл, а также в цилиндрическом сосуде с диаметром основания 84 мм и объемом 800 мл. УЗ вводили в систему снизу через стенку сосуда, причем мощность, излучаемая стенками сосуда, полностью поглощалась пузырьковой жидкостью. Измерение поглощенной акустической мощности проводили непосредственно после каждого сонолиза.

Сравнительный калориметрический метод [3,4] измерения мощности W , излученной УЗ-источником при кавитации, и мощности $W_{\text{п}}$, поглощенной пузырьковой жидкостью, основан на следующем принципе. Вначале в течение ~1 мин регистрируется кривая изменения температуры T жидкости во времени t под действием источника УЗ, причем время его работы τ выбирается достаточно малым (5–12 с), чтобы паразитное тепло от преобразователя не успевало попасть в жидкость. Далее автоматически в реальном масштабе времени подбирается такая мощность калибровочного нагревателя, чтобы при задании его времени работы равным τ , кривая $T(t)$ от нагревателя практически совпадала с кривой $T(t)$ от УЗ-источника. При этом мощность нагревателя считается эквивалентом поглощенной акустической мощности $W_{\text{п}}$. Для режима развитой кавитации были определены условия [3], при которых вся излученная акустическая мощность W поглощается кавитирующей жидкостью:

– характерные размеры сосуда должны значительно превосходить размеры кавитационного облака;

– необходимо обеспечить хорошее отражение звука от стенок сосуда, поэтому акустический импеданс стенок сосуда должен отличаться не менее чем на порядок от импеданса жидкости; при этом обратным прохождением звука через границу ис-

$[\text{NO}_2^-], [\text{H}_2\text{O}_2] \times 10^{-1}, \text{ мкМ}$

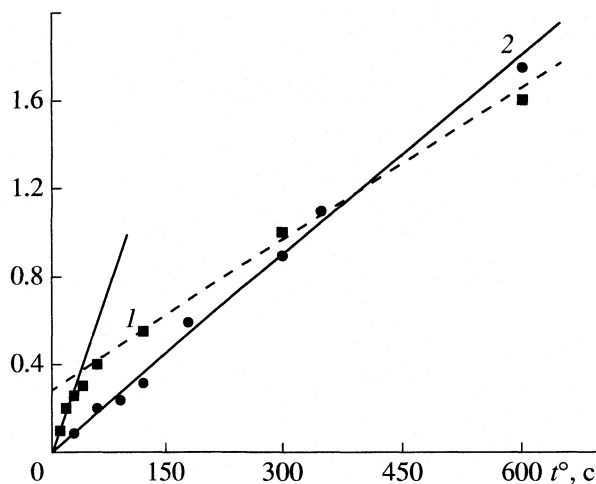


Рис. 1. Зависимости концентрации NO_2^- (1) и H_2O_2 (2) от времени t непрерывного сонолиза воды, в которой растворен воздух (УЗ-интенсивность 2.05 Вт/см², частота 21 кГц).

следуемой системы и через границу жидкости с газом можно пренебречь.

В этих условиях, измеряя поглощенную акустическую мощность, можно определить и излучаемую мощность. При использовании описанного метода нет необходимости знать импеданс жидкости с пузырьками, КПД преобразования и т.д.; абсолютные измерения проводятся независимо от типа излучателя и частоты УЗ. В работе мы использовали прибор АРМ-1, принцип работы которого основан на этом методе; точность измерений мощности составляла не менее 3%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ВЫХОДА В КИНЕТИЧЕСКУЮ ОБЛАСТЬ

Влияние длительности сонолиза проявляется при разнообразных условиях его проведения: при различных способах введения УЗ, мощности, температуре и т.д. Обычно сонолиз проводят непрерывно в течение времени, достаточного для анализа продуктов звукохимической реакции, а затем продолжают сонолиз для получения кинетической кривой накопления продуктов реакции в течение десятков минут или даже часов. В качестве примера на рис. 1 представлены результаты непрерывного сонолиза воды, содержащей воздух, при непрерывном перемешивании и барботировании воздуха.

Проведенные эксперименты показали, что для реакции синтеза HNO_2 уже через 0.3–0.5 мин непрерывного сонолиза скорость звукохимической реакции резко уменьшается – различие с начальной скоростью при непрерывном сонолизе может

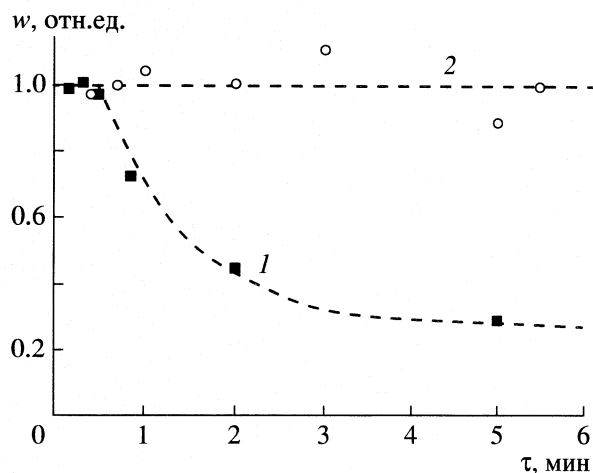


Рис. 2. Зависимости средней за суммарное время сонолиза t_0 скорости накопления NO_2^- (1) и H_2O_2 (2) от времени τ однократного воздействия УЗ. Для всех экспериментов $t_0 = 5$ мин, $\tau_n = 10$ мин. Условия эксперимента такие же, как на рис. 1. Скорости накопления NO_2^- и H_2O_2 нормированы на скорость этих реакций при $\tau \rightarrow 0$.

составлять несколько раз, в зависимости от общего времени сонолиза t_0 и интенсивности УЗ-волн I (рис. 1). Так как концентрация образовавшегося продукта – ионов нитрита – за это время достаточно мала ($\sim 10^{-7}$ – 10^{-6} М), а концентрация растворенного воздуха $\sim 10^{-3}$ М, то можно считать, что резкое уменьшение скорости звукохимической реакции обусловлено не химическим израсходованием растворенного в воде кислорода (или, тем более, азота), а очень быстрой и эффективной дегазацией воды.

Насколько нам известно, вопрос о достижении кинетической области звукохимической реакции обычно не ставился. В дальнейшем мы будем считать, что *кинетическая область звукохимической реакции* достигается, когда кинетика реакции не осложняется дегазацией раствора, перемешиванием, массопереносом и т.д., и при дальнейшей интенсификации массообменных процессов скорость звукохимической реакции не изменяется. Применительно к рассматриваемой реакции синтеза оксидов азота будем считать, что в кинетической области достигается постоянная максимальная (при заданных условиях) скорость образования HNO_2 . Естественно, при проведении сонолиза в диффузионной области получают искаженные, заниженные результаты, так как скорость процесса определяется не динамикой кавитации или скоростью образования радикалов в УЗ-поле, а многими трудными воспроизводимыми процессами, обусловленными массопередачей, теплообменом, перемешиванием и т.д. Эти зависимости, характерные для диффузионной области звуко-

химической реакции, естественно, малоинформативны при исследовании кинетики и энергетики химического действия УЗ-волн.

Проведенные эксперименты показали, что дегазация раствора осуществляется с высокой скоростью даже при низких интенсивностях УЗ. Поэтому уже при малых интенсивностях УЗ (~ 0.5 Вт/см²) нельзя проводить непрерывный сонолиз воды, в которой растворен воздух, даже при непрерывном барботаже воздуха и перемешивании, так как при этом в частично обезгаженной воде получают искаженные, заниженные концентрации HNO_2 . Переход из диффузионной области в кинетическую при сонолизе воды, содержащей растворенный воздух, осуществляется лишь при воздействии УЗ в течение $\tau \approx 20$ – 40 с и последующем насыщении воздухом в течение $\tau_n \approx 5$ – 10 мин. Сонолиз и дальнейшая пауза осуществляются при непрерывном перемешивании и барботаже в течение нескольких минут, этот цикл ($\tau + \tau_n$) повторяется определенное число n раз до “накопления” необходимого времени сонолиза $t_0 = n\tau$ и соответственно необходимой концентрации HNO_2 (рис. 2).

Зная, что скорость звукохимического синтеза HNO_2 пропорциональна интенсивности УЗ (см. ниже), для контроля выхода в кинетическую область можно использовать зависимость тангенса наклона кривой накопления NO_2^- (I) от произведения (τI). Кинетические кривые зависимости $w_{\text{NO}_2^-}$ от интенсивности УЗ при различных произведениях (τI) представлены на рис. 3. Кривые 4, соответствующие $\tau I = 0.15$ и 0.3 мин Вт/см² в пределах ошибки эксперимента совпадают. Поэтому уменьшение τ при $\tau < 30$ с не изменяет скорость накопления HNO_2 . Зависимости $w_{\text{NO}_2^-}$ от произведения τI при $\tau I > 0.3$ мин Вт/см² (прямые 1–3) соответствуют диффузионной области (рис. 3).

Известно, что при УЗ-дегазации воды концентрация растворенного воздуха уменьшается до определенной стационарной величины, которая зависит от интенсивности УЗ и времени сонолиза [6]. Поэтому проведение непрерывного сонолиза при эффективном перемешивании и барботаже воздуха приводит к линейной зависимости скорости синтеза HNO_2 от мощности поглощенного УЗ, которая соответствует образовавшейся пониженной стационарной концентрации воздуха (рис. 1, 2). Можно отметить, что удаление растворенного газа влияет не только непосредственно на скорость звукохимической реакции (в данном случае – на синтез оксидов азота в кавитационном пузырьке), но и на динамику газового кавитационного пузырька в жидкости. Таким образом, при изучении кинетики и энергетики звукохимической реакции необходимо, во-первых, измерять акустическую мощность в режиме кавитации и, во-вторых, проводить эксперименты, доказывающие переход в

кинетическую область. Для звукохимического синтеза HNO_2 переход в кинетическую область (рис. 2) проще всего контролировать проведением сонолиза в течение достаточно короткого времени (с перерывами), а затем показать, что при уменьшении времени однократного сонолиза скорость синтеза HNO_2 остается неизменной.

Для процесса получения H_2O_2 , в отличие от синтеза HNO_2 , выход в кинетическую область осуществлялся достаточно просто: скорость образования H_2O_2 практически не зависела от времени проведения сонолиза (по крайней мере, до 20 мин). Поэтому можно проводить непрерывный сонолиз, и синтез H_2O_2 , несомненно, будет осуществляться в кинетической области (рис. 2).

Механическая мешалка необходима для интенсификации процесса растворения воздуха в воде и перехода из диффузионной области звукохимической реакции в кинетическую. Поэтому эффективное перемешивание в принципе также может оказаться существенным фактором. В работе [7] показано, что часть энергии быстрого сжатия кавитационных пузырьков может переходить в энергию их поступательного движения, приводя, в свою очередь, к уменьшению радиальной скорости сжатия пузырьков в жидкости и соответственно к понижению максимальных параметров внутри кавитационного пузырька. Однако эти эффекты становятся заметными при окружной скорости лопасти мешалки более 15 м/с [7]. Для используемой нами мешалки окружная скорость не превышала 1 м/с. Поэтому использование даже быстроходной мешалки практически не влияет на динамику кавитационных пузырьков, но существенно интенсифицирует массообмен и облегчает переход из диффузионной области в кинетическую. Эксперименты показали, что для синтеза H_2O_2 кинетическая область достигается и без применения мешалки.

Влияние барботаж воздуха на скорость реакции синтеза оксидов азота в поле УЗ-волн было предметом детального изучения в связи со значительным вкладом эффекта дегазации при звукохимическом синтезе HNO_2 . Проведенные эксперименты (рис. 3) показали, что даже при интенсивном барботаж воздуха и перемешивании с помощью двухлопастной высокоскоростной стеклянной мешалки не удается выйти в кинетическую область звукохимической реакции, если сонолиз проводится непрерывно. Даже барботаж и одновременное перемешивание пропеллерной мешалкой в УЗ-поле оказались недостаточно эффективными для насыщения воды воздухом, так как УЗ-дегазация является значительно более быстрой, чем растворение воздуха. Поэтому для перехода в кинетическую область приходилось проводить кратковременный сонолиз в течение $\tau = 20\text{--}30$ с (в зависимости от интенсивности УЗ) и последую-

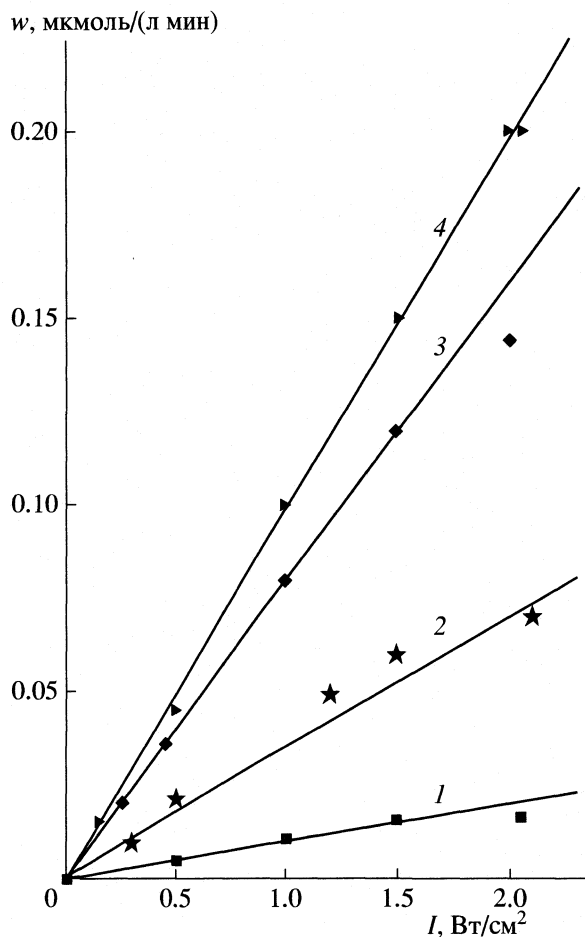


Рис. 3. Зависимости скорости накопления NO_2^- от интенсивности и времени воздействия УЗ при сонолизе воды, в которой растворен воздух, с непрерывным перемешиванием и насыщением воды воздухом (в том числе, и во время сонолиза); длительность паузы $\tau_n = 10$ мин. Сонолиз проводили при малых интенсивностях УЗ непрерывно (1) и циклами с однократным сонолизом в течение времени τ (для каждой кривой произведение $\tau I = \text{const}$): 1 и 2 – 10, 3 – 1, 4 – 0.15 и 0.3 мин Вт/см^2 . 1 – без, 2–4 – с барботажем. Кривая 4 соответствует выходу в кинетическую область.

щей паузой $\tau_n = 3\text{--}10$ мин с непрерывным интенсивным перемешиванием и барботажем воздуха.

На рис. 2 представлена зависимость средней за суммарное время сонолиза t_0 скорости накопления HNO_2 (1) и H_2O_2 (2) от времени τ однократного воздействия УЗ, причем для всех экспериментов $t_0 = 5$ мин, $\tau_n = 10$ мин. Скорости накопления NO_2^- и H_2O_2 нормированы на скорость этих реакций при $\tau \rightarrow 0$. Из рис. 2 видно, что постоянная скорость реакции синтеза HNO_2 и выход в кинетическую область соответствуют значениям $\tau \leq 0.5$ мин, а для синтеза H_2O_2 скорость реакции соответствует кинетической области даже при $\tau = t_0$.

Для доказательства того, что барботированные пузырьки звукохимически неактивны, был проведен следующий эксперимент. Сравнивались скорости образования ионов нитрита в условиях развитой кавитации ($I = 2.5 \text{ Вт/см}^2$) в случаях, если во время сонолиза барботирование либо проводилось, либо отсутствовало. В промежутках между озвучиваниями (длительность промежутков $\tau_{\text{п}} \approx 5 \text{ мин}$) барботирование проводилось в обоих случаях. Время однократного озвучивания было выбрано достаточно малым (10 с), чтобы дегазацией за этот промежуток времени можно было пренебречь. Проведенные эксперименты показали, что барботажа во время сонолиза не изменяет скорость реакции.

Таким образом, переход в кинетическую область звукохимической реакции синтеза HNO_2 осложняется двумя основными факторами: дегазацией воздуха, растворенного в воде, и перемешиванием. Отметим, что для процесса получения H_2O_2 кинетическая область достигается и без применения барботажа воздуха.

Резкое изменение скорости синтеза HNO_2 при увеличении времени τ однократного воздействия УЗ нельзя объяснить изменением времени τ_{∞} , необходимого для установления стационарного числа пузырьков в кавитационном облаке. Действительно, время τ_{∞} составляет $\sim 10\text{--}50$ периодов акустических колебаний [1] и при 20 кГц измеряется миллисекундами, т.е. намного меньше τ . Поэтому применительно к рассматриваемой задаче можно считать, что стационарное число пузырьков в кавитационном поле устанавливается практически мгновенно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗУЧЕНИЯ ЗВУКОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Влияние объема жидкости, характерных размеров сосуда и его формы на скорость звукохимических реакций. При проведении реакций в диффузионной области ее скорость зависит от многих трудно воспроизводимых параметров системы, таких, например, как форма сосуда, объем жидкости, конфигурация звукового поля и т.д., поскольку они влияют на тепло- и массообмен. Для нас представляло интерес выяснить, будет ли зависеть скорость звукохимических реакций от этих параметров, если они протекают в кинетической области. Такой анализ проводился на примере реакции образования ионов нитрита, поскольку для нее выход в кинетическую область наиболее сложен. Чтобы выйти в кинетическую область, мы использовали мешалки и барботер и, кроме того, УЗ вводили в систему интервалами по $\tau = 10\text{--}30 \text{ с}$ (в зависимости от УЗ-мощности) и перерывом $\tau_{\text{п}} \approx 5 \text{ мин}$.

Для определения зависимости скорости $w_{\text{NO}_2^-}$ звукохимического синтеза NO_2^- от объема жидкости мы использовали сосуд сферической формы объемом 600 мл, причем объем жидкости изменяли от 150 до 600 мл так, чтобы поглощенная УЗ-мощность оставалась постоянной. Зависимость от объема жидкости измеряли при двух фиксированных значениях акустической мощности (6.3 ± 0.2 и $25.2 \pm 0.7 \text{ Вт}$). Аналогичные измерения проводили в цилиндрическом сосуде с диаметром основания 84 мм и варьировали объем жидкости от 200 до 850 мл при фиксированных значениях УЗ-мощности: 9.2 ± 0.3 и $22.6 \pm 0.7 \text{ Вт}$. Оказалось, что для каждого из сосудов при заданном значении мощности УЗ скорость реакции практически не зависит от объема жидкости.

Для определения влияния формы сосуда на скорость реакции образования ионов нитрита мы использовали те же сферический и цилиндрический сосуды. Основная сложность заключалась в том, чтобы подобрать одинаковую акустическую мощность. Чтобы решить эту проблему, мы определили зависимость скорости реакции от интенсивности УЗ для первого сосуда и сравнили с аналогичной зависимостью, полученной для второго сосуда. Согласно полученным результатам, обе зависимости совпадают с высокой точностью. Следовательно, если звукохимическая реакция протекает в кинетической области, изменение объема жидкости, а также характерных размеров сосуда и его формы, практически не влияют на ее скорость (при неизменной поглощенной акустической мощности).

Зависимость скорости звукохимических реакций от интенсивности УЗ в условиях, когда интенсивность намного превышает порог развитой кавитации, подробно исследовалось в наших работах [3, 4]. Согласно полученным экспериментальным результатам, в широком диапазоне интенсивностей УЗ зависимость $w_{\text{NO}_2^-}(I)$ линейна, по крайней мере, до 75 Вт (это была максимальная акустическая мощность, при которой мы проводили опыты, что соответствовало $I = 47 \text{ Вт/см}^2$). Эта величина в 5.5 (!) раз больше критической $I_{\text{кр}} = 8.6 \text{ Вт/см}^2$, выше которой авторами [8, 9] отмечалось резкое уменьшение скорости химических и физико-химических процессов, вызываемых кавитацией. В настоящей работе для режима развитой кавитации мы так же, как в нашей работе [3], получили линейную зависимость скорости реакции синтеза H_2O_2 от УЗ-мощности (см. рис. 1–3). Обе реакции проводились в кинетической области.

Полученные экспериментальные результаты (рис. 4) для зависимости скорости образования HNO_2 и H_2O_2 позволяют придти к выводу о том, что резкое уменьшение скорости при $I > I_{\text{кр}}$ и

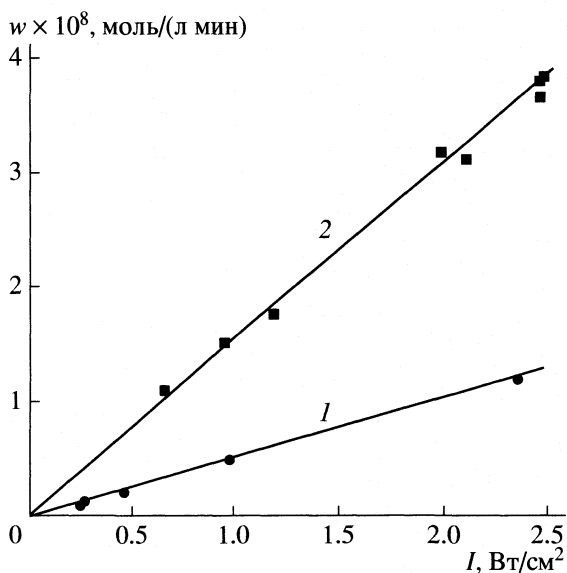


Рис. 4. Зависимости скорости накопления NO_2^- (1) и H_2O_2 (2) от интенсивности УЗ при сонолизе воды, в которой растворен воздух. Обе реакции протекают в кинетической области.

максимум для зависимости $w(I)$ отсутствуют. Описанная в ряде экспериментальных работ [8, 9] зависимость скорости кавитационных процессов от I с максимумом при $I = I_{\text{кр}}$ и последующим значительным уменьшением их скорости при $I > I_{\text{кр}}$ обусловлена, по-видимому, тем, что измерялась не акустическая мощность, а квадрат напряжения на преобразователе U^2 , связанный с электрической мощностью, подводимой к преобразователю, КПД которого при кавитации уменьшался. Иными словами, экстремум в зависимости $w(I)$ является аппаратным эффектом.

Пока остается неясным вопрос, почему для звукохимических реакций синтеза HNO_2 и H_2O_2 реализуются различные закономерности для выхода в кинетическую область. Можно полагать, что в кавитационном пузырьке в момент электрического пробоя парциальное давление паров воды намного больше, чем давление азота и кислорода воздуха. Поэтому скорость образования HNO_2 значительно больше зависит от эффекта дегазации воды, чем скорость образования H_2O_2 . То, что скорость синтеза H_2O_2 в УЗ-поле мало зависит от

эффекта ультразвуковой дегазации воды, указывает на незначительное изменение в условиях небольшой дегазации динамики кавитационных пузырьков в УЗ-поле.

Отметим, что, если реакция протекает в кинетической области, то для широкого диапазона экспериментальных условий можно использовать линейную аппроксимацию зависимости скорости звукохимической реакции от интенсивности УЗ и от поглощенной мощности УЗ-волн. При исследовании и других высокоэнергетических процессов, обусловленных УЗ-кавитацией (сонолюминесценции, эрозии поверхности и т.д.) необходимо учитывать закономерности, обнаруженные в данной работе.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (коды проектов № 02-02-16397А, № 03-02-16232, № 02-02-17143), а также грант НШ-1176-2003-2 за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Margulis M.A. Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach Sci. Publ., 1996. P. 543.
2. Mason T.J., Lorimer J.P. Sonochemistry: Theory, Application and Uses of Ultrasound in Chemistry, N.Y.: John Wiley & Sons, 1988.
3. Маргулис М.А., Маргулис И.М. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1318.
4. Margulis M.A., Margulis I.M. // Ultrasonics Sonochemistry. 2001. V. 10. P. 343.
5. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода / Пер с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
6. Капустина О.А. // Физические основы ультразвуковой технологии / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1970. С. 253.
7. Маргулис И.М., Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1871.
8. Сиротюк М.Г. // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. С. 167.
9. Mason T.J., Lorimer J.P., Cuthbert T. // Conf. "Ultrasonics International-89". Spain, Madrid, 3-7 July, 1989. P. 1279.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 66.012–52.063

ОКЕАНИЧЕСКАЯ СИСТЕМА СТАНДАРТНЫХ ЭКСЕРГИЙ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2005 г. Г. Ф. Пинаев

Белорусский государственный технологический университет, Минск

E-mail: pinaev2004@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2004 г.

Рассчитаны эксергии химических элементов в стандартном состоянии, т. е. при 298.15 К и 101.325 кПа, относительно стандартной океанической воды как среды отсчета для 78 элементов Периодической системы.

Эксергетический метод термодинамического анализа эффективности работы энергетических и химико-технологических устройств и промышленных систем, а также анализа экологических нагрузок промышленных, сельско-хозяйственных и жизнеобеспечивающих предприятий за последние годы приобретает все большее значение. На Интернет-сайте в настоящее время накоплено более 14000 статей, использующих слово Exergy. Между тем, как нами было показано ранее [1–4], разработанные к настоящему времени системы стандартных эксергий химических элементов, лежащие в основе эксергетического метода, недостаточно совершенны и точны. Следовательно, совершенствование системы стандартных эксергий химических элементов с целью дальнейшего повышения достоверности и точности эксергетического метода – актуальная проблема, требующая для своего решения достоверной экологической информации и содержательного использования методологии физической химии, а точнее – химической термодинамики.

В [5] на основе данных [6] предложена система стандартных эксергий для 92 химических элементов, являющаяся продолжением системы [7], содержащей эксергии 79 элементов. Эту систему можно определить как литосферно-гетерофазную, так как в ней для всех элементов, кроме элементов атмосферы, в качестве веществ отсчета приняты твердые фазы постоянного состава – природные минералы или искусственные (химические) твердые фазы. Эта система пришла на смену существовавшей ранее системы [8], которую можно считать литосферно-гомофазной, и в которой в качестве веществ отсчета принимались природные минералы в состоянии идеального твердого раствора в литосфере. Очевидно, обе упомянутые системы эксергий недостаточны, поскольку рассмотрение техногенных и глобальных экологических процессов с участием Мирового Океана, занимающего более 70% поверхности

Земли и заключающего в себе 96% запасов воды, являющегося также терминальным экологическим депо для всех техногенных химических элементов планеты, требует признания океана в качестве реперной среды, т. е. самостоятельной среды отсчета для эксергий и, вследствие этого, разработки особой океанической системы стандартных эксергий химических элементов.

Следует указать, что многие элементы меняют концентрации с глубиной, поэтому в океанологии используется понятие “стандартная средняя океаническая вода” (SMOW) [9], образцы которой представлены реальными пробами, отобранными на глубине около 2000 м в открытой части океана. Ключевыми химическими параметрами SMOW являются соленость (S) и рН. В настоящее время общепринятой является величина $S = 35\text{‰}$, что зафиксировано в [10]. В наших предыдущих публикациях [2–4] принято для упрощения рН 7. Что касается реальной величины рН SMOW, то проблема осложняется ее географической и батиметрической изменчивостью, а также наличием трех существенно различных шкал рН [11]. В данной работе, используя [9], принимаем рН 7.905 (получено усреднением рН по различным океанам).

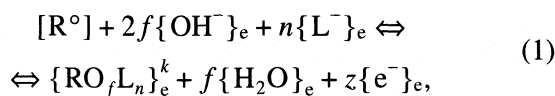
Первая из известных нам попыток расчета эксергий элементов относительно морской воды была представлена в [12], из числа авторов которой Я. Шаргут является также создателем литосферно-гомофазной системы [8], что свидетельствует об изначальной актуальности проблемы создания океанической системы эксергий. В [12] рассчитаны эксергии 24 элементов из числа известных стабильных или долгоживущих 80, что не позволяет считать создание океанической системы стандартных эксергий в работе [12] завершенным.

В предлагаемой здесь системе эксергий приняты, как и во всех других системах эксергий, в качестве единых параметров окружающей среды температура 298.15 К, давление 1.01325×10^5 Па.

Активность H_2O принимаем, следуя [9], равной 0.9813, активность O_2 во влажной равновесной атмосфере – 0.20286. В данной работе используем произведение активностей ионов воды при $25^\circ C$ $K_W = 0.988 \times 10^{-14}$ [9], активность H^+ -иона при pH 7.905 принимаем равной $a_{H^+} = 1.2445146 \times 10^{-8}$ М, активность OH^- -иона $a_{OH^-} = K_W a_{H_2O} / a_{H^+} = 7.6447 \times 10^{-7}$ М,

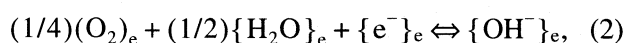
плотность – 1.023375×10^3 кг/м³. В нашей системе, согласно [3], эксергия принята равной работе гальванической ячейки, состоящей из воздушного (O_2) и элементного (R) электродов, погруженных в SMOW. Воздушный O_2 -электрод имеет преимущества перед H_2 -электродом в силу присутствия O_2 в атмосфере и, как следствие, его первичности как вещества отсчета, что и принято нами в [2–4] при разработке методики расчета стандартных эксергий элементов относительно океанической среды отсчета. В этой связи отметим, что выбор H_2 в качестве репера при расчетах эксергий элементов [12] включает в себе систематическую погрешность, распространенную на все элементы и равную погрешности стандартной эксергии водорода, рассчитанной в [8] относительно чистой воды в качестве репера.

Первоначально стандартную эксергию $W_1^\circ(R)$ химического элемента R рассчитываем как взятое с обратным знаком изменение энергии Гиббса процесса девальвации элемента, находящегося первоначально в стандартном состоянии R° , в представительную экологическую (эко-) специю R_e или в более развернутом виде – в некий комплекс $R_e = \{RO_f L_n\}_e^k$, образующийся согласно стехиометрическому уравнению полуреакции на R-элементном обратимом аноде, погруженном в SMOW:



где z – степень окисления элемента R в его эко-специи R_e или $\{RO_f L_n\}_e^k$; e – метка, характеризующая эко-состояние вещества, k – формальный заряд эко-комплекса R_e или $\{RO_f L_n\}_e^k$ элемента R (может быть положительным, отрицательным или равным нулю); f – число оксогрупп в R_e ; n – число анионов лигандов L в R_e .

Данная полуреакция дополняется полуреакцией на едином для всех элементов кислородном воздушном катоде, погруженном в SMOW:



благодаря которой вычисляется химический потенциал $G_e(e^-)$ гидратированного электрона в эко-состоянии согласно выражению

$$\begin{aligned} G_e(e^-) &= G_e(OH^-) - (1/2)G_e(H_2O) - \\ &- (1/4)G_e(O_2) = -\Phi, \end{aligned} \quad (3)$$

где $G_e(OH^-)$, $G_e(H_2O)$ и $G_e(O_2)$ – химические потенциалы специй OH^- , H_2O и O_2 в эко-состоянии; Φ – абсолютное значение величины $G_e(e^-)$; $G_e(OH^-)$, $G_e(H_2O)$ и $G_e(O_2)$ вычисляются согласно выражениям

$$\begin{aligned} G_e(A_j) &= \Delta_f G_{298}^\circ(A_j) + RT \ln a_e(A_j) = \\ &= \Delta_f G_{298}^\circ(A_j) + RT \ln c_e(A_j), \end{aligned} \quad (4)$$

где A_j – формула j -й эко-специи из некоторого набора; $a_e(A_j)$ и $c_e(A_j)$ – активность (для H_2O и O_2) и концентрация (для OH^-) специи A_j в эко-среде; R – универсальная газовая постоянная. Величина Φ зависит от солёности и pH SMOW. Для параметров SMOW, принятых в данной работе, имеем термодинамические характеристики O_2 , H_2O и OH^- , приведенные в табл. 1, где величины $\Delta_f G_{298}^\circ$ взяты из [13].

С учетом (1)–(4) предварительную мольную стандартную эксергию $W_1^\circ(R)$ элемента R можем разбить на два слагаемых – химическую эксергию $W_{ch}^\circ(R)$ и работу разбавления $W_{dis}^\circ(R)$:

$$W_1^\circ(R) = W_{ch}^\circ(R) + W_{dis}^\circ(R), \quad (5)$$

где первое слагаемое не зависит от эко-концентрации $c_e(R)$ и определяется представительной (преобладающей, доминирующей) эко-специей R_e элемента R, а более точно величиной $\Delta_f G_{298}^\circ(R_e)$ или $\Delta_f G^\circ\{RO_f L_n\}_e^k$, аq, 298.15 K] – стандартной энергией Гиббса образования представительной эко-специи элемента R, и может быть рассчитано согласно [3]:

$$\begin{aligned} W_{ch}^\circ(R) &= -\Delta_f G_{298.15}^\circ(R_e) + \\ &+ \Phi(z - 2f) + G_e(L^-)n - 1.97726f, \end{aligned} \quad (6)$$

где $G_e(L^-)$ – химический потенциал аниона-лиганда $\{L^-\}$, включая $\{OH^-\}$, $\{F^-\}$, $\{SO_4^{2-}\}$ и др. в эко-состоянии; f – число оксогрупп в формуле эко-специи $\{RO_f L_n\}_e^k$. Используя данные табл. 1, получаем согласно (3) и (7) $\Phi = 72.60539$.

Таблица 1. Термодинамические и эко-характеристики лигандов в составе возможных эко-специй элементов в воздухе (O₂) и в океане

Реактант полууреакций	$-\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	c_e , кмоль/м ³	W_{dis}° , кДж/моль	$-G_e$, кДж/моль
O ₂ (г)	0	0.2028563 (а)*	3.9545164	3.9545164
H ₂ O (aq)	237.17840	0.9813 (а)*	0.0467947	237.2251947
OH ⁻ (aq)	157.293296	7.6447×10^{-7}	34.91332	192.2066163
F ⁻ (aq)	279.99330	3.2835×10^{-5}	25.592403	305.585703
Cl ⁻ (aq)	131.26044	0.420878	2.1452898	133.4057298
Br ⁻ (aq)	104.22344	7.0227×10^{-4}	17.9999098	122.22335
HCO ₃ ⁻ (aq)	586.84784	1.3874×10^{-3}	16.3121016	603.15994
CO ₃ ²⁻ (aq)	527.89528	5.236×10^{-6}	30.143538	558.03882
SO ₄ ²⁻ (aq)	743.83152	1.43646×10^{-3}	16.2259599	760.05748

* Активность a_e , мол. доли.

Второе слагаемое в (5) равно работе разбавления эко-специи от стандартной концентрации (активности) до экологической:

$$W_{dis}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -RT \ln a_e(\text{H}_2\text{O}), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} W_{dis}^\circ(\text{R}) &= -RT \ln c_e(\text{R}) = \\ &= -2.47892 \ln c_e(\text{R}). \end{aligned} \quad (8)$$

При расчете величин $G_e(\text{L}^-)$ использованы данные [6, 13], а концентрации (активности) HCO₃⁻ и CO₃²⁻ взяты согласно [9] и [10]. Значения $G_e(\text{L}^-)$ представлены в табл. 1.

Океаническая система эксергий согласуется с атмосферной системой стандартных эксергий, в которую входят стандартные эксергии девяти элементов, присутствующих в атмосфере в виде газов [2–5, 7]. Заметим, что водород считаем гидросферным элементом, поскольку он входит в состав океанической (жидкой) воды, и его стандартную эксергию рассчитываем согласно (6), (7) при значениях $z = 1, f = 0, n = 1, \text{L}^- = \text{OH}^-$.

ОЦЕНКИ ФУНКЦИИ $\Delta_f G_{298}^\circ$ НЕКОТОРЫХ ВЕРОЯТНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЬНЫХ ЭКО-СПЕЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ “ДЕФЕКТНОГО” СПИСКА

“Дефектными” называем элементы с неизвестными функциями $\Delta_f G_{298}^\circ$ эко-специй, без которых расчеты стандартной эксергии по формулам (6)–(8) невозможны. К ним относятся специи, образованные элементами в степенях окисления Rh(3+), Sn(4+), Sb(5+) и Ir(4+). Прогнозирование термодинамических характеристик специй возможно либо на ос-

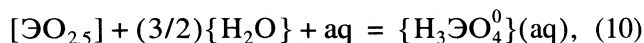
нове концепции “однотипных” соединений согласно М.Х. Карапетянцу [14] и В.А. Кирееву [15], либо на основе закономерностей кислотно-основного взаимодействия оксидов элементов [16].

Первый из упомянутых методов иллюстрируем расчетом $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_3\text{SbO}_4^0)$, принимая H_3SbO_4^0 в качестве представительной эко-специи для Sb(5+). Соединение H_3SbO_4^0 принадлежит однотипному ряду $\text{H}_3\text{PO}_4^0 - \text{H}_3\text{AsO}_4^0 - \text{H}_3\text{SbO}_4^0$, в котором значениями $\Delta_f H_{298}^\circ(x_i)$ охарактеризованы все члены ряда, а значениями $\Delta_f G_{298}^\circ(y_i)$ охарактеризованы согласно [13] только два первых члена. Согласно одному из методов [15], искомое значение $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_3\text{SbO}_4^0)$ получаем по правилам линейной экстраполяции как координату y_3 , если известны x_1, y_1, x_2, y_2 и x_3 , т. е. по уравнению прямой, заданной тремя точками. В результате, используя [6], получаем

$$\begin{aligned} y_3 &= [y_1(x_2 - x_3) - y_2(x_1 - x_3)] / (x_2 - x_1) = \\ &= [-1142.65(-906.67 + 907.09) - \\ &\quad - (-770.02)(-1288.34 + \\ &\quad + 907.09)] / (-906.67 + 1288.34) = \\ &= -770.43 \text{ кДж/моль}, \end{aligned} \quad (9)$$

где численные значения переменных в приведенном выражении представляют соответствующие термодинамические характеристики в ряду $\text{H}_3\text{PO}_4^0 - \text{H}_3\text{AsO}_4^0 - \text{H}_3\text{SbO}_4^0$.

Более корректную оценку для $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_3\text{SbO}_4^0, \text{aq})$ можем получить на основе линейной экстраполяции функций $\Delta_{\text{ок}} G_{298}^\circ$ и $\Delta_{\text{ок}} H_{298}^\circ$, которые называем “ок-энергией Гиббса” и “ок-энтальпией” соответственно, в указанном ряду специй $\text{H}_3\text{ЭO}_4^0$ ($\text{Э} = \text{P, As, Sb}$), характеризующих эффект гидратации соответствующих полупентаоксидов $\text{ЭO}_{2.5}$ (или $1/2$ моля $\text{Э}_2\text{O}_5$), согласно следующей стехиометрии:



в соответствии с которой получаем выражения для их расчета:

$$\Delta_{\text{ок}} G_{298}^\circ(\text{H}_3\text{ЭO}_4^0) = \Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_3\text{ЭO}_4^0, \text{aq}) - \Delta_f G_{298}^\circ(\text{ЭO}_{2.5}, \text{кр.}) - (3/2)\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}); \quad (11)$$

$$\Delta_{\text{ок}} H_{298}^\circ(\text{H}_3\text{ЭO}_4^0) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_3\text{ЭO}_4^0, \text{aq}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{ЭO}_{2.5}, \text{кр.}) - (3/2)\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}). \quad (12)$$

Как указывал В.А. Киреев [17], ок-характеристики непосредственно выражают эффект аprotонного кислотно-основного взаимодействия оксидов при образовании кристаллических солей кислородсодержащих кислот. Они положены в основу инкрементного метода прогнозирования термодинамических характеристик солей кислородсодержащих кислот [16].

Используя ок-энтальпии специй $\text{H}_3\text{ЭO}_4^0$ в качестве переменных x_i и ок-энергии Гиббса специй $\text{H}_3\text{ЭO}_4^0$ ($\text{Э} = \text{P, As, Sb}$) в качестве переменных y_i ($i = 1, 2, 3$) в уравнении (9), осуществим линейную экстраполяцию ок-энергий Гиббса в ряду кислот $\text{H}_3\text{ЭO}_4^0$ ($\text{Э} = \text{P, As, Sb}$) на основе линейной корреляции их с ок-энтальпиями в указанном ряду. По данным [13] имеем (кДж/моль):

$$x_1 = \Delta_{\text{ок}} H_{298}^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4^0) = -113.6,$$

$$y_1 = \Delta_{\text{ок}} G_{298}^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4^0) = -112.48,$$

$$x_2 = \Delta_{\text{ок}} H_{298}^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4^0) = -14.715,$$

$$y_2 = \Delta_{\text{ок}} G_{298}^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4^0) = -22.35,$$

$$x_3 = \Delta_{\text{ок}} H_{298}^\circ(\text{H}_3\text{SbO}_4^0) = 125.41,$$

$$y_3 = (\text{экстраполировано согласно (9)}) = 14.21.$$

Тогда из (11) получаем $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_3\text{SbO}_4^0) = 14.21 - 432.37 - 1.5 \times 237.1784 = -773.92$.

Два независимых метода прогнозирования дали близкие результаты, что свидетельствует о достоверности прогноза. В качестве оценки для ис-

комой величины принимаем среднее значение двух прогнозов: $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_3\text{SbO}_4^0) = -772$ кДж/моль.

Метод закономерностей кислотно-основного взаимодействия [18] можно распространять на полные или тотальные ряды солей, обладающих либо одним общим для всех солей анионом, либо одним общим катионом, что дает более представительные статистические выборки и обеспечивают большую достоверность получаемых статистических оценок, чем согласно [15].

Применим этот метод для оценки функций $\Delta_f G_{298}^\circ$ растворенных гидроксокомплексов $\{\text{R}(\text{OH})_d^0\}$ элементов Ir, Rh и Sn, т.е. для прогнозирования величин $\Delta_f G_{298}^\circ\{\text{Ir}(\text{OH})_4^0, \text{aq}\}$, $\Delta_f G_{298}^\circ\{\text{Rh}(\text{OH})_3^0, \text{aq}\}$ и $\Delta_f G_{298}^\circ\{\text{Sn}(\text{OH})_4^0, \text{aq}\}$. Наше предположение о природе вероятных экоспеций данных элементов основано на наличии таких специй у элементов, обладающих амфотерными, слабокислыми или слабоосновными гидроксидами, как в случаях Al, Si, Zn и др. Полная выборка величин $\Delta_f G_{298}^\circ\{\text{R}(\text{OH})_d^0, \text{aq}\}$ и $\Delta_f G_{298}^\circ\{\text{RO}_{d/2}, \text{кр.}\}$, которую можно составить по данным [6, 13], содержит 27 пар значений указанной функции, позволяющих получить величины $\Delta_{\text{ок}} G_{298}^\circ\{\text{R}(\text{OH})_d^0, \text{aq}\}$ как характеристику кислотно-основного взаимодействия согласно стехиометрическому уравнению, аналогичному (10), и определяющему выражению, аналогичному (11):

$$d\Delta_{\text{ок}} G_{298}^\circ\{\text{R}(\text{OH})_d^0, \text{aq}\} = \Delta_f G_{298}^\circ\{\text{R}(\text{OH})_d^0, \text{aq}\} - \Delta_f G_{298}^\circ\{\text{RO}_{d/2}, \text{кр.}\} - (d/2)\Delta_f G_{298}^\circ\{\text{H}_2\text{O}, \text{ж}\}. \quad (13)$$

Оказалось, что для $\Delta_{\text{ок}} G_{298}^\circ$ из рассмотренной выборки справедлива следующая статистическая закономерность с гауссовским распределением индивидуальных отклонений:

$$\Delta_{\text{ок}} G_{298}^\circ\{\text{R}(\text{OH})_d^0, \text{aq}\} = 13.33 \pm 5.5 \text{ кДж/моль-экв. (OH)}. \quad (14)$$

С учетом этого принимаем следующие оценки для прогнозируемых эко-форм, кДж/моль-экв.:

$$\Delta_f G_{298}^\circ\{\text{Ir}(\text{OH})_4^0, \text{aq}\} = 13.33 \times 4 - 188.4264 - 2 \times 237.1784 = -609.5,$$

$$\Delta_f G_{298}^\circ\{\text{Rh}(\text{OH})_3^0, \text{aq}\} = 13.33 \times 3 - (1/2) \times 276.8427 - (3/2) \times 237.1784 = -454.2,$$

$$\Delta_f G_{298}^\circ\{\text{Sn}(\text{OH})_4^0, \text{aq}\} = 13.33 \times 4 - 519.9 - 2 \times 237.1784 = -941.$$

Таблица 2. Начальные брутто-концентрации исходных специй доминантных элементов SMOW (c_0 , кмоль/м³)

Специя	c_0	Специя	c_0
$\text{B}(\text{OH})_3^0$	4.26011×10^{-4}	$\text{Si}(\text{OH})_4^0$	1.02024×10^{-4}
Li^+	2.652×10^{-5}	Cl^-	0.558551
H_2CO_3^0	2.3×10^{-3}	K^+	0.0104437
F^-	7.0026×10^{-5}	Ca^{2+}	0.0105197
Na^+	0.479865	Br^-	8.581×10^{-4}
Mg^{2+}	0.0538951	Sr^{2+}	9.11016×10^{-5}
SO_4^{2-}	0.0286647		

ТОТАЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ ДОМИНАНТНЫХ СПЕЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В SMOW

Элементы, концентрация которых в SMOW превышает 10^{-5} М, называем доминантными, а их эко-специи – доминантными специями. Тотальным называем совместное равновесие всех доминантных специй между собой. Это означает, что их уравнения равновесия или закон действующих масс ЗДМ-Р образуют единую систему нелинейных алгебраических уравнений (удовлетворяющих условиям разрешимости–замкнутости и взаимной независимости), характеризуемую значениями констант равновесия $K_{298, i}^0$ в указанных уравнениях и начальных брутто-концентраций исходных специй элементов, представленных в табл. 2 и 3. В табл. 3 представлены также 28 стехиометрических уравнений тотального равновесия доминантных специй 11 элементов, кроме бора и кремния, поскольку в [6, 13] отсутствуют значения энергии Гиббса образования боратных и силикатных комплексов с участием других элементов кроме кислорода и водорода.

Полученная в данной работе система уравнений имеет суммарный порядок 56. Такая система достаточно сложна для решения. Успех был достигнут с использованием программного комплекса Matlab-6. В табл. 3 представлены результаты расчетов тотального равновесия в SMOW – долевые выходы специй по катиону (катионное распределение) и аниону (анионное распределение) в равновесном состоянии SMOW, %.

Приведем также остаточные долевые выходы в равновесной SMOW исходных брутто-специй доминантных элементов: 100% H_3BO_3^0 , 100% H_4SiO_4^0 , 71.14% Na^+ , 75.35% Cl^- , 61.84% Mg^{2+} , 74.16% K^+ , 60.77% Ca^{2+} , 5.01% SO_4^{2-} , 67.44% HCO_3^- , 2.68% CO_3^{2-} , 2.08% H_2CO_3^0 , 81.84% Br^- , 47.48% Sr^{2+} , 46.89% F^- , 74.64% Li^+ . Заметим, что эти результаты, равно как и приведенные табл. 3, в целом, за

отдельными исключениями, согласуются с данными, хорошо известными океанологам [9, 10]. Различия появляются в случае привлечения новых данных, например, распределения Вг. Полученные данные служат основой для расчета поправок к стандартным эксергиям элементов, связанных с учетом равновесий эко-специй и доминантных, и минорных элементов.

УЧЕТ СЛОЖНЫХ РАВНОВЕСИЙ МЕЖДУ ЭКО-СПЕЦИЯМИ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ РАСЧЕТЕ СТАНДАРТНЫХ ЭКСЕРГИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В соответствии с изложенным выше разделяем процесс девальвации элемента R в его конечные эко-специи на две стадии – вначале элемент R переводим на 100% в представительную брутто-специю A'_R в концентрации $c_{\text{RO}}^{(e)}$. Затем брутто-специя A'_R в качестве реагента превращается в конечную специю A''_R элемента R, а остаточная равновесная концентрация брутто-специи оказывается равной $c_R^{(e)}$.

Расчеты эксергии в изотермических, а следовательно, и в стандартных условиях базируются на выражении или вычислении максимальной работы, численно равной разности суммарных энергий Гиббса в начальном и конечном состояниях процесса:

$$\Delta W_e = G_1 - G_2, \quad (15)$$

где ΔW_e – поправка к эксергии за счет равновесия всех эко-специй в окружающей среде.

Рассмотрим вывод основной формулы, позволяющей рассчитать работу обратимого изотермического процесса на второй стадии девальвации элемента R, согласно следующему стехиометрическому уравнению [18] простой реакции:

$$\sum_{j=1}^s \nu_j A_j = 0, \quad (16)$$

где ν_j – алгебраический стехиометрический коэффициент j -го реагента в реакции (14); s – общее число реагентов в системе. Стехиометрическое условие равновесия процесса [18]:

$$\sum_{j=1}^s \nu_j G_j^{\text{eq}} = 0, \quad (17)$$

где G_j^{eq} – химический потенциал реагента A_j , участника реакции (16), в состоянии равновесия.

Для использования формулы (15) выразим суммарные энергии Гиббса в начале химического процесса и в состоянии равновесия:

Таблица 3. Характеристики тотального равновесия доминантных специй элементов в SMOW (c_1 и c_2 – выходы результирующей специи по катиону и аниону соответственно, %)

i	Процесс	$K_{298,i}^{\circ}$	c_1	c_2
1	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NaCl}^0$	0.928426	27.80	23.88
2	$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NaSO}_4^-$	10.064	1.03	17.22
3	$\text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{MgCl}^+$	0.123214	3.21	0.31
4	$\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4^0$	379.8	33.74	63.43
5	$\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MgHCO}_3^+$	10.27	0.88	20.65
6	$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{MgCO}_3^0$	841.3	0.27	6.38
7	$\text{K}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{KCl}^0$	0.78015	24.35	0.455
8	$\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{KSO}_4^-$	13.76	1.47	0.53
9	$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4^0$	425.83	37.17	13.64
10	$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaHCO}_3^+$	17.272	1.46	6.66
11	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3^0$	1278	0.41	1.86
12	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2^0$	1646.2	0.19	1.76
13	$\text{H}_2\text{CO}_3^0 - \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	28.959	–	60.32
14	$\text{H}_2\text{CO}_3^0 - 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^{2-}$	0.10929	–	0.23
15	$\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SrSO}_4^0$	749.436	51.12	0.16
16	$\text{Sr}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{SrHCO}_3^+$	16.28	1.07	0.042
17	$\text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCO}_3^0$	1288.7	0.32	0.013
18	$\text{Na}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{NaF}^0$	0.19551	5×10^{-4}	3.13
19	$\text{K}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{KF}^0$	0.0622566	1.5×10^{-4}	0.02
20	$\text{Li}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{LiF}^0$	0.3952285	0.001	4×10^{-4}
21	$\text{Mg}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{MgF}^+$	30.802	0.0625	48.14
22	$\text{Ca}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{CaF}^+$	6.0633	0.012	1.82
23	$\text{Sr}^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{SrF}^+$	1.941056	0.003	0.004
24	$\text{Li}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{LiCl}^0$	0.80152	25.18	0.0012
25	$\text{Li}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{LiSO}_4^-$	1.699049	0.18	1.6×10^{-6}
26	$2\text{Li}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CO}_3^0$	0.8886	6.9×10^{-9}	8×10^{-13}
27	$\text{K}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{KBr}^0$	0.44	0.023	0.28
28	$\text{Na}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{NaBr}^0$	0.64	0.032	17.88

$$G_1 = \sum_{j=1}^s n_{j0} G_{j0}, \quad G_2 = \sum_{j=1}^s n_j^{\text{eq}} G_j^{\text{eq}}, \quad (18)$$

где n_{j0} – начальное число молей реагента A_j ; n_j^{eq} – число молей A_j в состоянии равновесия; G_{j0} и G_j^{eq} – химические потенциалы A_j в исходном и равновесном состояниях соответственно.

Условие материального баланса реагентов процесса [18] может быть представлено следующей системой уравнений:

$$n_j^{\text{eq}} = n_{j0} + v_j y^{\text{eq}}, \quad j = 1, 2, \dots, s, \quad (19)$$

где y^{eq} – экстенсивная мера полноты протекания реакции в состоянии равновесия.

Подставим (19) в (18) и (15) и применим (17):

$$\begin{aligned} \Delta W_e &= \sum_{j=1}^s n_{j0} G_{j0} - \sum_{j=1}^s (n_{j0} + v_j y^{\text{eq}}) G_j^{\text{eq}} = \\ &= \sum_{j=1}^s n_{j0} (G_{j0} - G_j^{\text{eq}}) - y^{\text{eq}} \left[\sum_{j=1}^s v_j G_j^{\text{eq}} \right]. \end{aligned}$$

Так как выражение в квадратных скобках согласно (17) равно нулю, получим

$$\Delta W_e = \sum_{j=1}^s n_{j0} (G_{j0} - G_j^{eq}). \quad (20)$$

Далее учитываем связь химических потенциалов с активностями в начале и конце второй стадии девальвации элемента R согласно (4):

$$G_{j0} = G_j^\circ + RT \ln a_{j0}, \quad G_j^{eq} = G_j^\circ + RT \ln a_j^{eq} \quad (21)$$

и получаем из (20) и (21) с учетом (17) при допущении неизменности коэффициентов активности j -й эко-специи $\gamma_{j0} \approx \gamma_j^{eq}$ величину суммарной поправки к эксергии за счет участия нескольких исходных брутто-специй:

$$\begin{aligned} \Delta W_e &= \sum_{j=1}^s n_{j0} RT \ln(a_{j0}/a_j^{eq}) = \\ &= \sum_{j=1}^s n_{j0} RT \ln(c_{j0} \gamma_{j0} / c_j^{eq} \gamma_j^{eq}) \approx \\ &\approx \sum_{j=1}^s n_{j0} RT \ln(c_{j0} / c_j^{eq}) = \\ &= - \sum_{j=1}^s n_{j0} RT \ln(c_j^{eq} / c_{j0}) \end{aligned} \quad (22)$$

или

$$\Delta W_e = -RT \sum_{j=1}^s n_{j0} \ln(c_j^{eq} / c_{j0}). \quad (23)$$

Отношение c_j^{eq} / c_{j0} выражает собой равновесный выход ϵ_j брутто-специи элемента R в окружающую среду. Используя эту величину в (23), получаем выражение для поправки к эксергии, определяемой согласно (5) на первой стадии девальвации элемента R, за счет учета равновесия всех брутто-специй элемента R в окружающей среде

$$\Delta W_e = -RT \sum_{j=1}^s n_{j0} \ln \epsilon_j.$$

Полученная работа выражает суммарный эффект комплексообразования всех химических элементов в составе SMOW, а при расчете вклада одного элемента R имеем частный случай $j = 1$ и $s = 1$ и получаем формулу для расчета поправки к эксергии элемента R за счет равновесия $A_R' \rightarrow A_R''$ одной представительной брутто-специи элемента R с остальными эко-специями элемента R:

$$\Delta W_e(R) = -RT \ln \epsilon_R, \quad (24)$$

где $\epsilon_R = c_R^{(e)} / c_{R0}^{(e)}$; $c_R^{(e)}$ и $c_{R0}^{(e)}$ – равновесная и начальная эко-концентрации брутто-специи A_R' на второй стадии реакции девальвации элемента R соответственно. При протекании на второй стадии девальвации сложной реакции комплексообразования $A_R' \rightarrow \{A_R'', A_R''', \text{ и т.д.}\}$ формулы (20)–(24) сохраняют силу.

Полученная согласно (24) величина $\Delta W_e(R)$ является дополнительным слагаемым к эксергии, определенной согласно (5)–(8), что приводит к следующей формуле для расчета стандартных эксергий элементов с учетом равновесий между эко-специями:

$$W^\circ(R) = W_{ch}^\circ(R) + W_{dis}^\circ(R) + \Delta W_e(R). \quad (25)$$

Для иллюстрации метода на примере доминантного элемента рассмотрим расчет стандартной эксергии для элемента Na. Исходные данные [13]:

$$\Delta_f G_{298}^\circ \{Na^+, aq\} = -262.22 \text{ кДж/моль},$$

$\Delta_f G_{298}^\circ \{NaCl^0, aq\} = -393.3 \text{ кДж/моль}$, $c_e(Na) = 0.479865 \text{ M}$, $c_e(Na^+) = 0.341379 \text{ M}$ (71.14% по Na), $c_e(NaCl^0) = 0.133395 \text{ M}$ (27.8% по Na), $G_e(Cl^-) = -133.406 \text{ кДж/моль}$. Представительная специя – $\{Na^+\}$.

Расчет предварительного значения эксергии по формулам (5)–(8), кДж/г-ат:

$$\begin{aligned} W_1^\circ(Na) &= 262.22 + 72.6 \times 1 - \\ &- 2.47892 \ln 0.479865 = 336.645. \end{aligned}$$

Расчет поправки к эксергии с учетом равновесия эко-специи согласно (24):

$$\Delta W_e^\circ(Na) = -2.47892 \ln 0.711406 = 0.844.$$

Расчет скорректированного значения эксергии натрия согласно (25):

$$\begin{aligned} W^\circ(Na) &= W_1^\circ(Na) + \Delta W_e^\circ(Na) = \\ &= 337.489 \approx 337.5. \end{aligned}$$

Учет тотального равновесия эко-специй в SMOW позволяет в первую очередь скорректировать в рассматриваемой системе с помощью формул (24) и (25) стандартные эксергии доминантных элементов аналогично тому, как это было продемонстрировано в случае с натрием. Результаты этой работы представлены в табл. 4.

ЧАСТНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЭКО-СПЕЦИЙ МИНОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В SMOW

Согласно [3], в SMOW в настоящее время определены концентрации всех стабильных, нерадиоактивных и долгоживущих радиоактивных естественных элементов периодической системы.

Таблица 4. Физико-химические составляющие стандартных эксергий химических элементов относительно океанической среды с соленостью 35‰ и рН 7.905 (кДж/моль)

R	$c_e(R)$, нг/кг [10]	R_e	$-\Delta_f G^\circ(R_e)$	$W_{ch}^\circ(R)$	$W_{dis}^\circ(R)$	$W_e^\circ(R)$	$W^\circ(R)$
Ac	4×10^{-8} [2]	$AcSO_4^+$	-1405.82	863.6	95.6	1.3	960.5
Ag	2	$AgCl_2^-$	214.81	20.6	61.2	1.5	83.3
Al	30	$Al(OH)_3^0$	1114.62	755.9	51.0	1.2	808.6
As	1205	$HAso_4^{2-}$	717.68	444.2	44.4	0.3	488.9
Au	0.02	$AuCl_2^-$	151.17	-43.0	74.1	0.01	31.1
B	4.5×10^6	$B(OH)_3^0$	968.64	609.7	19.2	0	628.9
Ba	1.5×10^4	Ba^{2+}	546.83	692	39.7	0.9	732.6
Be	0.21	$Be(OH)_2^0$	777.81	538.6	60.6	0.5	599.7
Bi	0.03	BiO^+	146.02	216.7	73.2	0	289.9
Br	6.7×10^7	Br^-	104.22	31.6	17.5	0.5	49.6
C	2.7×10^7	CO_2	394.37	390.4	20.0 (возд.)	0	410.4
Ca	4.12×10^8	Ca^{2+}	552.76	698	11.3	1.2	710.5
Cd	70	$CdCl_2^0$	354.97	233.4	52.5	1.3	287.2
Ce	0.7	$CeSO_4^+$	1440.97	898.8	64.4	1.2	964.4
Cl	1.935×10^{10}	Cl^-	131.26	58.66	1.44	0.7	60.8
Co	1.2	Co^{2+}	53.64	198.9	61.0	1.2	261
Cr	212	CrO_4^{2-}	729.43	576.3	47.8	0.1	624.2
Cs	306	Cs^+	291.56	364.2	49.2	0.75	414.2
Cu	150	$Cu(OH)_2$	328.49	80.3	49.2	0.35	138.8
Dy	1.1	$DySO_4^+$	1426.74	884.5	63.7	1.35	949.6
Eu	0.17	$EuSO_4^+$	1343.9	828.6	68.2	1.2	871
Er	1.2	$ErSO_4^+$	1436.79	894.5	63.6	1.2	959.3
F	1.3×10^6	F^-	279.99	207.4	23.7	1.9	233
Fe	30	$Fe(OH)_3^0$	-677.39	318.5	52.9	0	371.4
Ga	1.2	$Ga(OH)_4^-$	1012.95	461.9	61.4	0.2	523.5
Gd	0.9	$GdSO_4^+$	1425.32	883.1	64.1	1.2	948.4
Ge	5.5	$Ge(OH)_4^0$	967.13	488.7	57.7	0.3	546.8
H	1.1×10^{11}	H_2O	237.18	117.577	0.047	0	117.624
Hf	0.07	$Hf(OH)_4^0$	1495.78	1017.3	70.8	0	1088.1
Ho	0.36	$HoSO_4^+$	1451.64	909.4	66.5	1.2	977.1
Hg	0.14	$HgCl_3^-$	314.26	59.3	69.3	0.55	129.1
I	5.8×10^4	IO_3^-	125.94	47.4	36.1	0	83.5
In	0.01	$In(OH)_3^0$	737.22	378.4	74.5	0	452.9
Ir	1.3×10^{-4}	$Ir(OH)_4^0$	(609.5)	131.1	86.5	0	217.6
K	3.99×10^8	K^+	282.52	355.1	11.3	0.7	367.2
La	5.6	$LaCO_3^+$	1258.13	917.9	59.3	0.05	977.2
Li	1.80×10^5	Li^+	292.29	364.9	26.1	0.7	391.7
Lu	0.23	$LuSO_4^+$	-1397.46	855.2	67.8	0.7	923.7
Mg	1.28×10^9	Mg^{2+}	457.31	602.6	7.24	1.2	611
Mn	20	$MnCl_4^+$	369.87	381.7	53.8	1.1	436.6
Mo	10^4	MoO_4^{2-}	838.89	685.8	39.8	0	725.6
Na	1.078×10^{10}	Na^+	262.12	334.8	1.82	0.8	337.5

Таблица 4. Окончание

R	$c_e(R)$, нг/кг [10]	R_e	$-\Delta_r G^\circ(R_e)$	$W_{ch}^\circ(R)$	$W_{dis}^\circ(R)$	$W_e^\circ(R)$	$W^\circ(R)$
Nb	0.37	NbO_3^-	950.19	871.7	65.0	0.4	937
Nd	3.3	$NdSO_4^+$	1436.16	893.9	60.7	1.1	955.7
Ni	480	$NiCl_2^0$	312.5	190.9	46.1	3.0	240
Os	0.009	$H_3OsO_6^-$	732.62	295.3	76.0	0.9	372.2
P	6.2×10^4	$H_2PO_4^-$	1089.26	818.5	32.5	0.5	851.4
Pa	5×10^{-5} [9]	Pa^{3+}	426.52	644.3	89.4	0	733.7
Pb	2.7	$PbOH^+$	226.44	179.4	62.1	1.7	243.2
Pd	0.06	$Pd(OH)_2^0$	287.02	47.8	69.9	1.1	118.8
Pr	0.7	$PrSO_4^+$	1444.32	901.9	64.5	1.1	967.6
Pt	0.05	$Pt(OH)_2^0$	268.98	29.8	71.8	0	101.6
Ra	1.3×10^{-4}	Ra^{2+}	556.63	701.9	86.9	0	788.8
Rb	1.20×10^5	Rb^+	283.55	356.2	33.3	0.9	390.4
Re	7.8	ReO_4^-	711.47	630.9	59.2	0	690.1
Rh	0.08	$Rh(OH)_3^0$	(454.2)	95.4	69.1	0	164.5
Ru	0.002	RuO_4^-	242.67	162.1	78.2	0	240.3
S	8.98×10^8	SO_4^{2-}	743.83	590.7	8.8	7.4	606.9
Sb	200	$H_3SbO_4^0$	(772)	411.2	50.1	0	461.3
Sc	0.7	$Sc(OH)_2^{2+}$	-794.12	819.8	61.6	1.7	883
Se	155	SeO_4^{2-}	-441.412	288.3	49.6	0.6	338.5
Si	2.8×10^6	$Si(OH)_4^0$	-1309.88	831.5	22.8	0.03	854.3
Sm	0.57	$SmSO_4^+$	1428.0	885.8	65.1	1.5	952
Sn	0.5	$Sn(OH)_4^0$	(941)	462.6	64.9	0	527.5
Sr	7.8×10^6	Sr^{2+}	563.95	709.1	23.1	1.85	734.1
Ta	0.03	$HTaO_3^0$	1127.6	1004.3	72.6	0.6	1077.5
Tb	0.17	$TbSO_4^+$	1430.13	887.9	68.3	1.2	957.3
Te	0.07	$HTeO_3^-$	452.29	256.2	69.9	0	326.1
Th	0.02	$Th(OH)_2^{2+}$	1163.99	1070	74.5	0	1144.5
Ti	6.5	$Ti(OH)_4^0$	1318.38	839.9	56.3	0	896.2
Tl	13	$TlCl^0$	167.38	106.4	58.1	1.5	166
Tm	0.2	$TmSO_4^+$	1435.95	893.7	68.0	1.2	962.9
U	3.2×10^3	$UO_2(CO_3)_2^{2-}$	2102.17	1127.3	44.9	0.6	1172.8
V	2×10^3	$H_2VO_4^-$	1020.9	852.3	42.2	0.3	894.8
W	10	WO_4^{2-}	931.36	778.3	58.5	0	836.8
Y	17	YSO_4^+	1453.94	911.7	55.4	2.2	969.3
Yb	1.2	$YbSO_4^+$	1410.0	867.8	63.6	1.1	932.5
Zn	350	$ZnCl_2^0$	413.3	291.5	47.2	2.55	341.2
Zr	15	$Zr(OH)_4^0$	1466.91	988.5	55.8	0	1044.3

Число минорных элементов в SMOW составляет более 80% общего числа химических элементов, и учет равновесий комплексообразования их эко-специй, в которые вовлечены также эко-специи доминантных элементов, представляет собой сложную задачу. Фактически должна быть решена система уравнений равновесия, стехиометрическая матрица которых имеет порядок 250–300. Нам неизвестны специальные программы или программные пакеты, которые можно было бы непосредственно применить для решения системы 250–300 нелинейных уравнений, имеющих суммарный порядок 500–600. Однако на практике имеются возможности упростить задачу. Для этого вместо тотального равновесия минорных элементов можно ограничиться частными, учитывающими лишь стехиометрические уравнения и отвечающие им уравнения равновесия с участием специй лишь одного выбранного в порядке очереди минорного элемента. Поскольку нередко концентрации минорных элементов меньше концентрации доминантных специй-лигандов на 5–6 и более порядков, последние в процессе комплексообразования относительно мало меняются и могут быть приняты постоянными, то концентрации доминантных лигандов вместе с константой равновесия объединены в новую условную константу равновесия, что дает в итоге линейное уравнение равновесия. Как видим, имеется возможность снизить порядок каждого уравнения равновесия до первого. Более того, полученную систему линейных уравнений равновесия можно решить вручную методом подстановок. Поясним изложенное конкретным примером выбранного произвольно минорного элемента Ag, характеризующего образованием в SMOW разнообразных комплексных специй, брутто-концентрация которого, согласно табл. 4, равна 2 нг/кг, или 1.9×10^{-11} М.

Предварительные расчеты показали, что комплексообразующими лигандами для серебра в SMOW могут быть приняты $\{Cl^-\}$ и $\{Br^-\}$. Этому ряду принадлежит и ион $\{I^-\}$, однако в насыщенной кислородом океанической воде йод присутствует в виде аниона $\{IO_3^-\}$, не образующего устойчивых комплексов с серебром. Используя [6], получаем константы равновесия образования галогенидных комплексов $\{Ag^+\}$ и лигандов $\{Cl^-\}$ и $\{Br^-\}$. Концентрации последних, обозначаемые b_1 и b_2 соответственно, принимаем равными рассчитанным нами на ЭВМ равновесным концентрациям свободных ионов в тотальном равновесии специй доминантных элементов, рассмотренном выше и приведенном в табл. 3, согласно которым, имеем $b_1 = 0.42$ М, $b_2 = 7 \times 10^{-4}$ М. Как видим, они на 10 и 6 порядков превышают концентрацию серебра в SMOW ($a = 1.9 \times 10^{-11}$ М), и, следовательно, система уравнений равновесия эко-специй серебра в SMOW мо-

жет быть, как указывалось выше, линейаризована. Используя стандартные значения энергий Гиббса образования специй согласно [6], находим следующие значения констант равновесия образования альтернативных эко-специй серебра:

$$K_1 = K(AgCl^\circ) = 1086.809,$$

$$K_2 = K(AgCl_2^-) = 1.42269 \times 10^5,$$

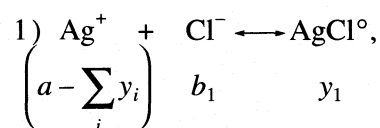
$$K_3 = K(AgCl_3^{2-}) = 1.28132 \times 10^5,$$

$$K_4 = K(AgCl_4^{3-}) = 2.0485 \times 10^5,$$

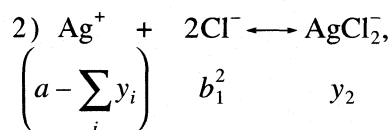
$$K_5 = K(AgClBr_3^{3-}) = 2.5472 \times 10^9,$$

$$K_6 = K(AgCl_3Br^{3-}) = 9.807 \times 10^7.$$

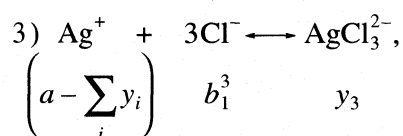
Выпишем уравнения для сложного процесса комплексообразования иона $\{Ag^+\}$ с лигандами $\{Cl^-\}$ и $\{Br^-\}$ [18]:



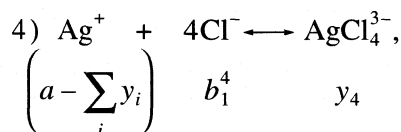
$$K_1 b_1 = y_1 \left/ \left(a - \sum_i y_i \right) \right.; \quad (26)$$



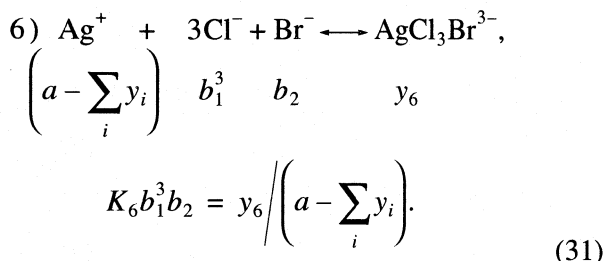
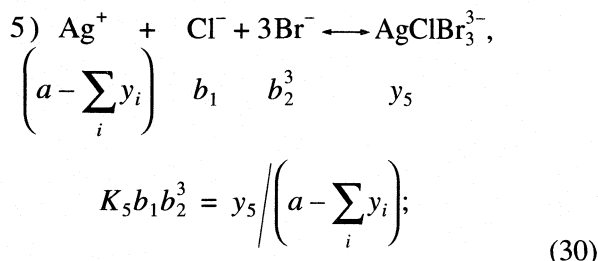
$$K_2 b_1^2 = y_2 \left/ \left(a - \sum_i y_i \right) \right.; \quad (27)$$



$$K_3 b_1^3 = y_3 \left/ \left(a - \sum_i y_i \right) \right.; \quad (28)$$



$$K_4 b_1^4 = y_4 \left/ \left(a - \sum_i y_i \right) \right.; \quad (29)$$



Развернем уравнения (26)–(31) и получим систему уравнений:

$$[1 + (K_1 b_1)^{-1}]y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 = a,$$

$$y_1 + [1 + (K_2 b_1^2)^{-1}]y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 = a,$$

$$y_1 + y_2 + [1 + (K_3 b_1^3)^{-1}]y_3 + y_4 + y_5 + y_6 = a,$$

$$y_1 + y_2 + y_3 + [1 + (K_4 b_1^4)^{-1}]y_4 + y_5 + y_6 = a,$$

$$y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + [1 + (K_5 b_1 b_2^3)^{-1}]y_5 + y_6 = a,$$

$$y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + [1 + (K_6 b_1^3 b_2)^{-1}]y_6 = a.$$

Решение системы:

$$A = 1 + K_1 b_1 + K_2 b_1^2 + K_3 b_1^3 + K_4 b_1^4 + K_5 b_1 b_2^3 +$$

$$+ K_6 b_1^3 b_2 = 1 + 467.4136 + 25201.2516 + 9552.6826 +$$

$$+ 6427.7597 + 0.3713 + 5134.6168 = 46775.0956.$$

Долевые выходы специй (распределение серебра):

$$\{\text{Ag}^+\} = 1/A = 0.002\%,$$

$$\{\text{AgCl}^\circ\} = K_1 b_1 / A = 0.9779\%,$$

$$\{\text{AgCl}_2^-\} = K_2 b_1^2 / A = 53.8775\%,$$

$$\{\text{AgCl}_3^{2-}\} = K_3 b_1^3 / A = 20.4226\%,$$

$$\{\text{AgCl}_4^{2-}\} = K_4 b_1^4 / A = 13.7418\%,$$

$$\{\text{AgClBr}_3^{3-}\} = K_5 b_1 b_2^3 / A = 8 \times 10^{-4}\%,$$

$$\{\text{AgCl}_3\text{Br}^{3-}\} = K_6 b_1^3 b_2 / A = 10.9772\%.$$

Расчет поправок $\Delta W_e^\circ(\text{Ag})$ к стандартным эксергиям $W^\circ(\text{Ag})$ в рассматриваемой версии, принимая в качестве представительной специи $\{\text{AgCl}_2^-\}$, осуществляем по формулам (24), (25).

Представительная специя – $\{\text{AgCl}_2^-\}$ (расчеты – по (5)–(8) и (24)).

$$W_1^\circ(\text{Ag}) = 214.8066 + 72.60539 - 2 \times 133.40573 +$$

$$+ 61.19939 = 81.8 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta W_e^\circ(\text{Ag}) = -2.47892 \ln 0.538775 = 1.53 \text{ кДж/моль}.$$

Уточненное значение:

$$W^\circ(\text{Ag}) = W_1^\circ(\text{Ag}) + \Delta W_e^\circ(\text{Ag}) = 83.33 \text{ кДж/моль}.$$

Аналогичные рассмотренному примеру расчеты были выполнены нами для всех элементов, для которых в нашем распоряжении имелись необходимые термодинамические данные об альтернативных специях элементов. В тех же случаях, где фигурировало единственное соединение, поправка на равновесия ΔW_e° принималась равной нулю. Рассчитанные уточненные значения стандартных эксергий элементов с учетом возможных равновесий с участием альтернативных специй представлены в табл. 4.

В заключение автор горячо благодарит доктора Ф. Томаса (Университет Таунсвилль, Австралия) и доктора Г. Равизза (Университет Гонолулу, Океанографический институт) за стимулирующую поддержку при работе над данной статьей, Д.С. Карповича за помощь в компьютерных расчетах и М.С. Сафонова за ценные замечания по рукописи.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Национальной академии наук Беларуси (грант ХОЗ-303).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пинаев Г.Ф. // Теорет. основы хим. технологий. 1989. Т. 23. № 6. С. 847.
2. Пинаев Г.Ф. // Инж.-физ. журн. 1998. Т. 71. № 3. С. 516.
3. Пинаев Г.Ф. // Там же. 1998. Т. 71. № 6. С. 1030.
4. Пинаев Г.Ф. // Свиридовские чтения, 2004. Мн.: БГУ, 2004. Вып. 1. С. 9.
5. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 14.
6. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, ВИНТИ, 1962–1982.
7. Kameyama H., Yoshida K., Yamauchi S., Fueki K. // Appl. Energy. 1982. V. 11. P. 69.

8. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М.: Наука, 1968.
9. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. М.: Наука, 1979. С. 84.
10. Encyclopedia of Ocean Sciences. N.Y. etc.: Acad. Press, 2001. V. 1–6. 3500 p.
11. Химия морской воды и аутигенное минералообразование / Под ред. В.И. Ильичева. М.: Наука, 1989.
12. Szargut J., Dziedziniewicz C. // Entropie. 1971. № 40. Juillet-Août. P. 14.
13. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971.
14. Каранетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965.
15. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970.
16. Пинаев Г.Ф. // Математические методы химической термодинамики / Отв. ред. Г. А. Коковин. Новосибирск: Наука, 1982. С. 184–192.
17. Киреев В.А. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 8. С. 1881.
18. Пинаев Г.Ф., Печковский В.В. Основы теории химико-технологических процессов. Мн.: Вышэйшая школа, 1973. С. 125–130.

УДК 541.8.11

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ГИСТИДИНА

© 2005 г. А. В. Бекенева*, А. В. Кустов**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: kustov@isuct.ru

Поступила в редакцию 01.12.2004 г.

На калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой измерены тепловые эффекты растворения L-гистидина в воде при 25 и 40°C в интервале концентраций аминокислоты $m = 0.003\text{--}0.15$ моль/кг. Обнаружено, что при $m < 0.1$ моль/кг величины энтальпий растворения не зависят от содержания растворенного вещества. Рассчитаны значения стандартных энтальпий и изменение теплоемкости в процессе растворения L-гистидина в воде.

Исследование термодинамических свойств водных растворов биологически активных веществ представляет значительный научный и практический интерес. Ранее нами были измерены тепловые эффекты растворения L-фенилаланина в воде при 25 и 40°C в интервале концентраций растворенного вещества $m = 0.003\text{--}0.015$ моль/кг [1]. Данная работа посвящена измерению энтальпии растворения L-гистидина в воде в широком интервале концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энтальпии растворения измеряли на герметичном ампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Объем ячейки в опытах варьировали от 30 до 75 см³ [1–3]. Работу калориметра проверяли путем измерения тепловых эффектов растворения хлорида калия, бромиды тетрабутиламмония и 1-пропанола в воде. Полученные результаты находятся в прекрасном согласии с литературными данными [1].

L-Гистидин (C₃H₃N₂CH₂CH(NH₂)COOH, $M = 155.16$ г/моль, производства MP Biomedicals Inc. (Germany), содержание основного вещества более 99%), использовали без дополнительной очистки и высушивали в течение нескольких дней в вакууме при 65°C до постоянной массы. Методика проведения опыта была аналогичной используемой нами ранее при измерении тепловых эффектов растворения фенилаланина [1], с тем исключением, что вследствие значительно более высокой растворимости гистидина (~0.25 моль/л) и меньшего времени протекания главного периода опыта (2–3 мин) для определения скорректированного на теплообмен изменения температуры использовали метод Дикинсона [4].

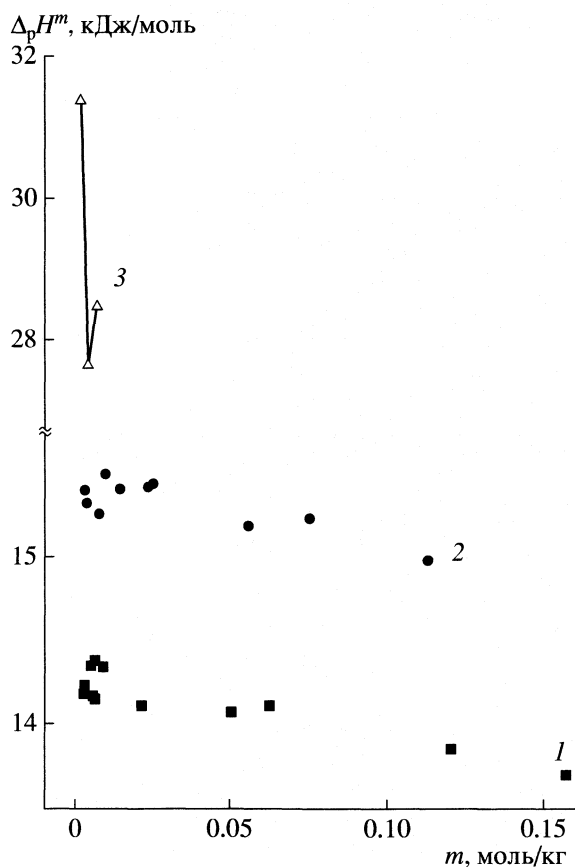
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины тепловых эффектов приведены в таблице. Зависимости интегральных энтальпий растворения от концентрации аминокислоты представлены на рисунке. Как видно, при обеих иссле-

Интегральные энтальпии растворения ($\Delta_p H^m$, кДж/моль) L-гистидина в воде при 25 и 40°C

m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^m$
25°C				40°C					
0.003009	14.22	0.006348	14.37	0.05075	14.07	0.003485	15.39	0.0243	15.41
0.003140	14.18	0.006626	14.15	0.06280	14.11	0.004031	15.31	0.02578	15.42
0.003208	14.19	0.008478	14.35	0.1204	13.85	0.008140	15.25	0.05636	15.18
0.005484	14.34	0.009434	14.34	0.1572	13.70	0.01037	15.49	0.07625	15.22
0.005935	14.16	0.02189	14.11			0.01495	15.40	0.1130	14.98

Примечание. Средние значения $\Delta_p H^\circ = 14.22 \pm 0.6$ и 15.34 ± 0.07 для 25 и 40°C соответственно. Погрешности выражены в виде удвоенного стандартного отклонения среднего результата. Для расчета стандартных значений использовались значения интегральных энтальпий при $m < 0.1$ моль/кг. При 25°C экспериментальное значение $\Delta_p H^\circ = 13.96 \pm 0.16$ [5], расчет по уравнению изобары [5] дает 14.37 кДж/моль.



Зависимости энтальпий растворения L-гистидина в воде от концентрации аминокислоты при 25 (1) и 40°C (2); 3 – данные [6].

двух температурах растворение является эндотермичным процессом, и величина теплового эффекта сравнительно мало изменяется с ростом температуры. Полученные результаты показывают, что в пределах погрешности измерения при $m < 0.1$ моль/кг величины интегральных энтальпий растворения не зависят от содержания растворенного вещества. Таким образом, за стандартную величину энтальпии растворения L-гистидина в воде мы принимали среднее значение в ряду интегральных энтальпий растворения. Как видно из таблицы, полученное значение при 25°C хорошо согласуется с данными [5]. Важно отме-

тить, что обе работы показывают, что в области малых концентраций энтальпия растворения не зависит от содержания аминокислоты в растворе. При $m > 0.1$ моль/кг растворение становится несколько менее эндотермичным (см. рисунок), что указывает на отрицательный тепловой эффект разведения растворов гистидина. На рисунке сравниваются результаты данной работы с энтальпиями растворения, приведенными в таблице экспериментальных данных [6]. Видно, что, как и в случае фенилаланина [1], полученные нами и приведенные в работе [6] значения интегральных энтальпий растворения различаются в несколько раз. Приведенные на рисунке значения энтальпий растворения (отметим, что в [6] число экспериментальных точек на рисунке не соответствует количеству точек, приведенному в таблице данных), располагаются заметно выше наших результатов даже при 40°C, что заставляет усомниться в их достоверности.

Результаты настоящей работы позволяют оценить изменение теплоемкости при растворении L-гистидина в воде: $\Delta C_p^\circ = \Delta \Delta_p H^\circ / \Delta T = 75 \pm 7$ Дж/(моль К). Как видно, изменение теплоемкости при растворении гистидина в воде положительно, однако, в ~ 3 раза меньше, чем для фенилаланина [1], что и неудивительно вследствие заметной большей гидрофильности молекулы гистидина.

Работа поддержана грантом Министерства науки и образования РФ (А 03-2.11-184).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекенева А.В., Кустов А.В., Королев В.П. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 1697.
2. Kustov A.V., Alifanova E.N., Lapina O.Yu., Korolev V.P. // Thermochim. Acta. 2003. V. 406. № 1–2. P. 185.
3. Kustov A.V., Bekeneva A.V., Antonova O.A., Korolev V.P. // Ibid. 2003. V. 398. P. 9.
4. Wadsö I. // Science Tools. The LKB Instrument J. 1966. V. 13. P. 33.
5. Abu-Hamdlyyah M., Shehabuddin A. // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. P. 74.
6. Котова Д.Л., Бейлина Д.С., Крысанова Т.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 458.

УДК 539.232:546.221

ФОТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ CdS В ОБЛАСТИ ЭНЕРГИЙ МЕНЬШЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

© 2005 г. Н. А. Радычев, Г. Ф. Новиков, И. А. Чернов, Ю. В. Метелева

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка

E-mail: ngf@icp.ac.ru, rad@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.12.2004 г.

В микронных пленках CdS, полученных пиролизом комплексов тиомочевинных координационных соединений, изучены зависимости спектров времен электрической дипольной релаксации $G(\tau)$ от условий их стационарного освещения (диапазон частот электрического поля $1-10^5$ Гц, диапазон длин волн света $\lambda = 380-1050$ нм). Установлено, что при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ в спектре $G(\tau)$ наблюдаются два максимума, положение которых зависит от λ и интенсивности света. Сделан вывод, что релаксационный характер наблюдаемого фотодиэлектрического эффекта обусловлен пространственным перераспределением зарядов в образцах, вызванным действием света.

Фотодиэлектрический эффект (ФДЭ) в полупроводниках – изменение действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ под действием света – известное явление, первые сведения о котором появились еще в середине прошлого века [1, 2]. Проявление ФДЭ в настоящее время найдено для целого ряда полупроводниковых соединений, используемых в твердотельной электронике – CdS, CdTe, ZnO и др. Однако до настоящего времени интерпретация этого явления все еще вызывает определенные затруднения. В данном сообщении представлены результаты исследования ФДЭ в тонких пленках CdS. Данные получены методом широкополосной диэлектрической спектроскопии [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы CdS (тонкие пленки толщиной 5–10 мкм) получали методом распыления водного раствора хлоридного тиомочевинного координационного соединения кадмия (ТКС) на нагретую до 400°C подложку, как описано в [4]. При этом происходило разложение ТКС с образованием сульфидной пленки.

Измерения проводили в ячейке поверхностного типа с медными электродами (зазор между электродами составлял 0.5 мм) на спектрометре “Broadband Dielectric Spectrometer – concept eight” фирмы “NOVOCONTROL” в частотном диапазоне от $1-10^5$ Гц при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Измерительный комплекс включал в свой состав: цифровой синхронный детектор Stanford Research SR 810 и криостатную систему Quatro.

Образцы освещали монохроматическим светом ксеноновой лампы ДКСШ-1000, используя монохроматор ЗМР-3. Во время измерений щели

монохроматора изменяли так, чтобы интенсивность света на разных длинах волн не отличалась больше чем в два раза и составляла $\sim 10^{15}$ фотон $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$. После измерений результаты дополнительно нормировали на интенсивность света. Спектральное разрешение было не хуже 15 нм.

Экспериментальные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ от частоты электрического поля $\omega = 2\pi f$ (диэлектрический спектр) аппроксимировали¹ суммой двух функций Гаврильяка – Негами (Г-Н) с учетом сквозной проводимости, как описано в [5], что позволяло рассчитывать спектры времен диэлектрической релаксации $G(\tau)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Темновая электрическая проводимость образцов изменялась в диапазоне от 2×10^{-12} до $4 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1}$, емкость – в диапазоне от 2×10^{-12} до 2×10^{-10} Ф. На зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon''(f)$ от частоты электрического поля f наблюдался единственный максимум на частоте $f_1^0 = 2$ Гц, что соответствовало времени релаксации $\tau_1^0 = 6.27 \times 10^{-2}$ с.

Под действием света в диапазоне длин волн 380–1050 нм возрастала электрическая емкость образцов, а на зависимости $\epsilon''(f)$ наблюдались два максимума. Для примера такая зависимость показана на рис. 1 для $\lambda = 500$ нм. Аппроксимация кривой I (рис. 1) суммой двух функций Г-Н с учетом сквозной проводимости позволяет разделить вклады сквозной проводимости \mathcal{I} и дипольной релакса-

¹ Для анализа экспериментальных данных использовали пакет программ WinFIT 2.90 (1996).

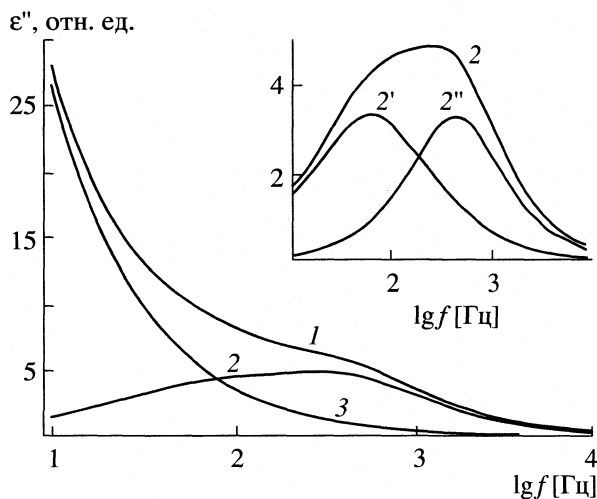


Рис. 1. Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ'') от частоты электрического поля (f) для $\lambda = 500$ нм: 1 – экспериментальная кривая; 2, 2', 2'' – дипольная релаксация и 3 – сквозная проводимость.

ции 2, и выделить два максимума на кривой дипольной релаксации 2' и 2'' (см. вставку на рис. 1).

Спектры времен релаксации $G(\tau)$ для нескольких длин волн приведены на рис. 2. Можно видеть, что при действии света в диапазоне длин волн 380–1050 нм на зависимостях $G(\tau)$ отчетливо наблюдаются два времени релаксации τ_1 и τ_2 , смещающихся в сторону коротких τ при увеличении

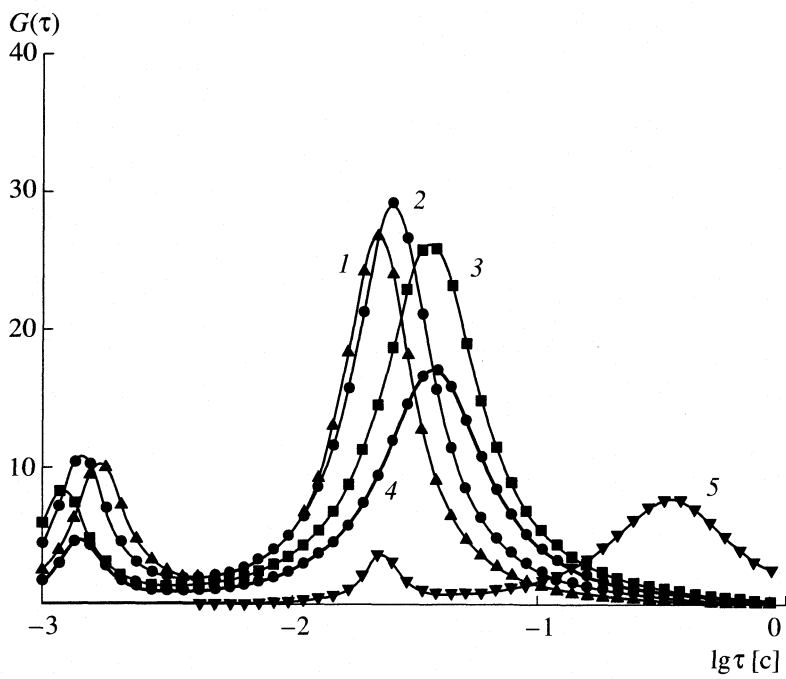


Рис. 2. Распределение времен релаксации для различных длин волн возбуждающего света: 1 – 380, 2 – 400, 3 – 440, 4 – 520, 5 – 1500 нм.

энергии $h\nu$. При этом обратная величина времен релаксации линейно зависела от интенсивности света, а величина $\tan \delta$ не зависела от интенсивности света.

Для интерпретации полученных результатов, прежде всего, заметим, что изменения диэлектрических параметров происходят под действием света с энергией кванта света $h\nu \gg k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана). Поэтому естественно считать, что это изменение связано с рождением носителей тока, и можно предложить два пути объяснения эффекта действия света: 1) как и в случае экспериментов на частотах 10^{10} – 10^{11} Гц [6], связать наблюдаемый фотодиэлектрический эффект с изменением концентрации электронов в зоне проводимости; 2) отнести эффект к захваченному электрону в мелких ловушках, которые частично заполняются при освещении, но быстро термически освобождаются при выключении света.

Заметим, что предположение о том, что эффект обусловлен рождением носителей тока, согласуется с наблюдаемыми линейными зависимостями τ_1^{-1} и τ_2^{-1} от интенсивности света. При таком предположении, учитывая, что энергия кванта $h\nu \leq E_g$ (E_g для CdS составляет 2.4 эВ), для времени релаксации можно записать $\tau^{-1} = \sigma L$, где $\sigma = \beta s$ – сечение ионизации поглощающего свет центра, β – квантовый выход ионизации, s – сечение поглощения света, L – интенсивность света.

На рис. 3 представлена зависимость E/τ_1 от $E - E_{tr}$ в логарифмических координатах для $h\nu \leq E_g$. Па-

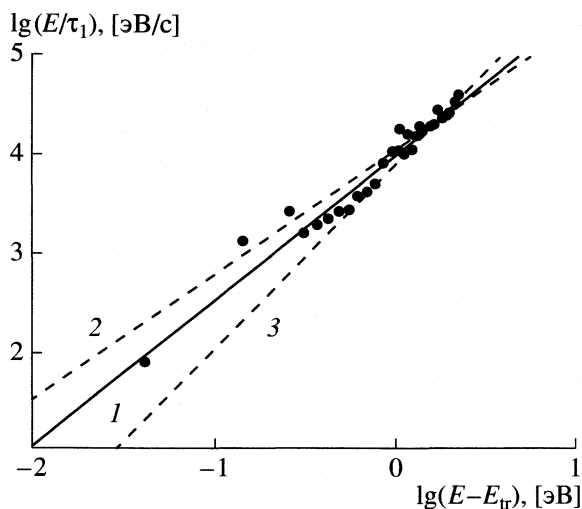


Рис. 3. Зависимости $E\tau_1^{-1}$ от энергии кванта света: $E_{tr} = 1.03$ (1), 1.07 (2), 0.9 эВ (3).

раметр E_{tr} подбирался так, чтобы все экспериментальные точки наилучшим образом укладывались на прямой линии. Для оценки точности подгонки на рис. 3 приведены три прямые (1–3) с разными E_{tr} . Можно видеть, что в использованных координатах эксперименту лучше удовлетворяет прямая линия с $E_{tr} = 1.03$ эВ и наклоном 3/2. Аналогичный наклон получен и для другого максимума $G(\tau)$, но с $E_{tr} = 1.55$ эВ.

Если связать, согласно [7], наклон 3/2 с прямыми запрещенными оптическими переходами, то величину E_{tr} следует отнести к разности энергий между потолком валентной зоны и уровнями в запрещенной зоне. По-видимому, переходы электронов между этими состояниями и их смещение в электрическом поле и определяют релаксационную природу наблюдаемого ФДЭ. Детальное изложение результатов работы будет дано в следующей развернутой публикации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03-03-32202 и 03-03-96404-р2003цпр).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел / Под ред. Т.М. Лифшица. М.: Ид-во иностр. лит., 1962. С. 497.
2. Kallmann H., Kramer B., Mark P. // Phys. Rev. 1955. V. 99. P 1328.
3. Kremer F. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 305. P. 1.
4. Метелева Ю.В., Наумов А.В., Сермакашева Н.Л. и др. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 9. С. 39.
5. Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Дебердеев Т.Р. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1138.
6. Метелева Ю.В., Новиков Г.Ф., Сермакашева Н.Л., Семенов В.Н. // Химическая физика. 2001. Т. 20. № 7. С. 30.
7. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников / Под ред. В.М. Тучкевича. М.: Наука, 1977. 168 с.

УДК 536:(539.196.6:547.466)

КОНСТАНТЫ СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ ТРИМЕТИЛЕНДИАМИН-N,N,N',N'-ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2005 г. С. Н. Гридчин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: sergei-gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2004 г.

Потенциометрическим методом определены константы ступенчатой диссоциации триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты при 298.15К и значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0. В качестве “фоновых” электролитов использованы нитрат и хлорид калия. Полученные данные экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром, и рассчитаны величины термодинамических констант диссоциации. Результаты сопоставлены с соответствующими данными по родственным соединениям.

Вследствие удачного сочетания в молекуле триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (ТМДТА, H_4L) донорных центров и их взаимного расположения это соединение является одним из наиболее перспективных универсальных комплексонов. Константы диссоциации ТМДТА определялись рядом авторов [1–6]. Результаты этих работ приведены в табл. 1. Однако влияние ионной силы на процессы диссоциации ТМДТА не исследовалось. Кроме того, приведенные в литературе величины pK существенно различаются между собой. Отсутствие информации о концентрационной зависимости констант диссоциации, противоречивость опубликованных данных и практическая важность этого комплекса обуславливают необходимость определения величин pK при нескольких значениях ионной силы (с использованием различных “фоновых” электролитов) и расчета термодинамических констант ступенчатой диссоциации ТМДТА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота, синтезированная в ИРЕА (г.Москва). Чистота препарата контроли-

ровалась методом потенциометрического титрования и составила 99.4%. Растворы KOH, HCl и HNO₃ готовили из реактивов марки “х.ч.”. Концентрацию рабочих растворов устанавливали обычными титриметрическими методами. Реактивы KCl и KNO₃ квалификации “ч.д.а.”, используемые для поддержания ионной силы, предварительно были дважды перекристаллизованы из бидистиллята.

Протолитические равновесия в растворах ТМДТА исследованы методом потенциометрического титрования при 298.15К и значениях ионной силы 0.1, 0.5 и 1.0 моль/л. Точный объем раствора комплекса с заданным значением ионной силы помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальная концентрация комплекса варьировалась в интервале 3×10^{-3} – 8×10^{-3} моль/л. Титрование проводили стандартными растворами гидроксида калия, азотной и хлороводородной кислот, содержащими соответствующий “фоновый” электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления.

Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщен-

Таблица 1. Литературные данные по константам диссоциации ТМДТА

pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	I	T, K	Ссылка
1.88	2.47	8.02	10.46	0.1 (KNO ₃)	293.15	[1]
2.00	2.67	7.91	10.27	0.1 (KCl)	293.15	[2]
2.55	2.72	7.94	10.16	0.5 (NaClO ₄)	298.15	[3]
1.90	2.50	7.82	9.80	1.0 (NaBr)	293.15	[4]
2.30	2.55	7.80	10.23	1.0 ((CH ₃) ₄ NCl)	293.15	[5]
2.39	3.09	6.20	11.01	0.5 ((CH ₃) ₄ NCl)	298.15	[6]

ного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента был использован рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла ± 0.1 мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью ± 0.05 К. Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам HNO_3 , HCl и KOH , содержащими соответствующий “фоновый” электролит для создания необходимой ионной силы.

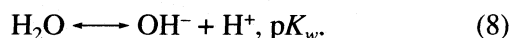
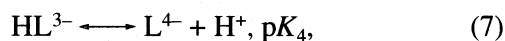
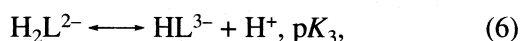
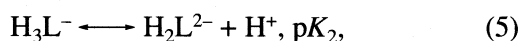
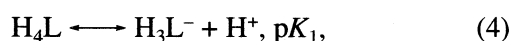
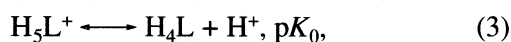
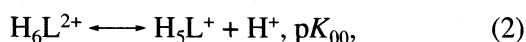
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет констант ступенчатой ионизации ТМДТА выполнен по программе РНМЕТР [7], в основу работы которой положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений pK :

$$F = \sum (\lg [H^+]_{j, \text{эксп}} - \lg [H^+]_{j, \text{рас}})^2 \longrightarrow \min, \quad (1)$$

где $\lg [H^+]_{j, \text{эксп}}$, $\lg [H^+]_{j, \text{рас}}$ – логарифмы равновесных концентраций, измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях pK . Для минимизации критериальной функции использован модифицированный алгоритм Хука–Дживса [8, 9]. Расчет равновесных концентраций осуществлялся по методу Бринкли [10].

При обработке экспериментальных данных учитывалась возможность реализации следующих процессов:



Введение в стехиометрическую матрицу реакции с участием катион-кислоты H_6L^{2+} приводит к неадекватному описанию системы ввиду нечувствительности критериальной функции (1) к соответствующему параметру. По-видимому, образование частицы H_6L^{2+} происходит в более кислой области, недоступной для потенциометрического исследования (для ближайшего аналога ТМДТА – этилендиамин- N,N,N',N' -тетрауксусной кислоты – существование частицы H_6L^{2+} возможно лишь при значениях $\text{pH} < 1.5$ [11]). В настоящей работе для расчета величин pK принята модель, включающая равновесия (3)–(8). Константы ступенчатой

диссоциации ТМДТА были определены по результатам отдельных титрований при фиксированных значениях ионной силы 0.1; 0.5 и 1.0 (KNO_3 и KCl). Полученные значения pK приведены в табл. 2 в виде средних величин из 9–14 независимо полученных кривых титрования для каждого “фоновый” электролита при соответствующих значениях ионной силы.

Причина относительно высокой погрешности определения величины pK диссоциации H_5L^+ , по-видимому, заключается в необходимости проведения измерений в сильно кислой области, где ион H^+ является преобладающим компонентом и его равновесная концентрация оказывается мало чувствительной к реакциям в системе. Единственным способом понижения погрешности определения величины pK могло бы быть изменение соотношения общих концентраций компонентов. Однако, увеличение концентрации ТМДТА невозможно ввиду низкой растворимости комплексона.

Величины термодинамических констант ступенчатой ионизации ТМДТА, также представленные в табл. 2, были рассчитаны экстраполяцией данных, полученных при фиксированных значениях ионной силы, на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [11]

$$pK + A\Delta z^2 I^{1/2} / (1 + 1.6I^{1/2}) = pK^\circ - bI, \quad (9)$$

где pK и pK° – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации при конечной и нулевой ионных силах соответственно; A – постоянная теории Дебая–Хюккеля; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц, I – ионная сила раствора, b – эмпирический коэффициент, характеризующий изменение диэлектрической постоянной среды вблизи ионов и ряд других эффектов [11].

Сравнение полученных данных с результатами [2] показывает, что величины констант ступенчатой диссоциации хорошо согласуются для всех равновесий. К полученным результатам близки также pK_1 [4], pK_2 [4, 5] и pK_3 [4, 5]. В качестве наиболее вероятных значений констант ступенчатой диссоциации ТМДТА следует принять величины, полученные в настоящей работе, поскольку измерения выполнены при нескольких значениях ионной силы и охватывают интервал I от 0.1 до 1.0 моль/л; определение констант диссоциации выполнено с использованием двух “фоновых” электролитов, и результаты хорошо согласуются между собой. Это позволило получить надежные величины термодинамических констант диссоциации комплексона с помощью экстраполяции концентрационных констант диссоциации на нулевую ионную силу. Найденные значения pK позволяют выполнять строгие термодинамические расчеты равновесий с участием триметилендиамин- N,N,N',N' -тетрауксусной кислоты как в солевых растворах, так и при стандартных условиях ($I = 0$). Полученные кон-

Таблица 2. Величины pK ступенчатой диссоциации ТМДТА, ЭДТА и ОПДТА при 298.15 К и I от 0.0 до 1.0

Процесс	0.0	0.1	0.5	1.0
ТМДТА, KNO_3				
(3)	1.33 ± 0.13	1.33 ± 0.11	1.34 ± 0.13	1.31 ± 0.12
(4)	2.23 ± 0.05	2.04 ± 0.05	1.91 ± 0.04	1.94 ± 0.05
(5)	3.10 ± 0.06	2.70 ± 0.06	2.51 ± 0.05	2.52 ± 0.05
(6)	8.49 ± 0.05	7.85 ± 0.04	7.84 ± 0.04	7.81 ± 0.05
(7)	11.06 ± 0.04	10.25 ± 0.03	9.94 ± 0.04	9.97 ± 0.04
ТМДТА, KCl				
(3)	1.26 ± 0.12	1.30 ± 0.12	1.28 ± 0.11	1.41 ± 0.12
(4)	2.27 ± 0.06	2.07 ± 0.06	1.97 ± 0.05	1.95 ± 0.04
(5)	3.10 ± 0.05	2.70 ± 0.05	2.55 ± 0.05	2.57 ± 0.04
(6)	8.45 ± 0.04	7.84 ± 0.04	7.80 ± 0.04	7.87 ± 0.04
(7)	11.07 ± 0.04	10.23 ± 0.04	9.96 ± 0.04	9.92 ± 0.04
ЭДТА, KNO_3 [12]				
(3)	1.29 ± 0.11	1.31 ± 0.10	1.29 ± 0.09	1.35 ± 0.11
(4)	2.23 ± 0.05	2.02 ± 0.05	1.92 ± 0.04	1.90 ± 0.05
(5)	3.19 ± 0.05	2.77 ± 0.04	2.52 ± 0.04	2.45 ± 0.05
(6)	6.82 ± 0.05	6.20 ± 0.04	6.17 ± 0.05	6.22 ± 0.04
(7)	11.04 ± 0.04	10.21 ± 0.04	9.93 ± 0.04	9.89 ± 0.04
ОПДТА, KNO_3 [13]				
(3)	1.27 ± 0.12	–	1.24 ± 0.12	1.21 ± 0.11
(4)	2.10 ± 0.07	1.90 ± 0.05	1.77 ± 0.07	1.76 ± 0.06
(5)	3.17 ± 0.06	2.72 ± 0.05	2.54 ± 0.06	2.38 ± 0.04
(6)	7.78 ± 0.05	7.18 ± 0.04	7.14 ± 0.03	7.24 ± 0.05
(7)	10.47 ± 0.05	9.64 ± 0.04	9.50 ± 0.05	9.52 ± 0.04
ОПДТА, KCl [14]				
(4)	2.06 ± 0.06	1.86 ± 0.06	1.75 ± 0.06	1.73 ± 0.04
(5)	3.23 ± 0.08	2.79 ± 0.06	2.59 ± 0.08	2.47 ± 0.03
(6)	7.80 ± 0.06	7.25 ± 0.03	7.11 ± 0.03	7.36 ± 0.06
(7)	10.53 ± 0.04	9.72 ± 0.03	9.46 ± 0.04	9.49 ± 0.04

Примечания. В случае $I = 0.0$ в качестве наиболее достоверных величин термодинамических констант диссоциации ТМДТА можно принять соответствующие средние взвешенные значения: $pK_0^0 = 1.29 \pm 0.08$, $pK_1^0 = 2.25 \pm 0.04$, $pK_2^0 = 3.10 \pm 0.04$, $pK_3^0 = 8.47 \pm 0.03$ и $pK_4^0 = 11.07 \pm 0.03$.

Для ТМДТА значения pK диссоциации комплексона приведены в виде средних величин из 9–14 независимо полученных кривых титрования для каждого “фонового” электролита при соответствующем значении ионной силы. Погрешность определения pK рассчитана по методу Стьюдента при доверительной вероятности 0.95.

станты ионизации, в частности, могут быть использованы для надежной интерпретации результатов калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования с участием исследуемого комплексона.

Потенциометрическое исследование протолитических равновесий в водном растворе ТМДТА и их сравнение (табл. 2) с данными [12–14] для этилендиамин- N,N,N',N' -тетрауксусной (ЭДТА) и 2-оксипропилен-1,3-диамин- N,N,N',N' -тетрауксусной (ОПДТА) кислот показывает, что эти комплек-

соны характеризуются сходными кислотно-основными свойствами. Величины pK_0 , pK_1 и pK_2 , соответствующие диссоциации карбоксильных групп, в ряду ЭДТА–ТМДТА–ОПДТА практически не изменяются. Однако отрыв “бетаинового” протона частицы H_2L^{2-} у ЭДТА происходит значительно легче, чем у ТМДТА и ОПДТА. Это может быть объяснено возможностью образования “свернутой” конформации ЭДТА в результате сближения двух иминодиацетатных фрагментов комплексона и замыкания перекрестных связей

N–H...O глицинатного типа [15], приводящих к ослаблению связи N–H. В то же время ТМДТА и ОПДТА образуют устойчивые конформации только с “развернутым” типом строения, поскольку увеличение длины алифатической цепочки между атомами азота препятствует образованию подобных перекрестных связей. Уменьшение величин rK_3 и rK_4 при переходе от ТМДТА к ОПДТА, по видимому, связано с понижением основности атомов азота ОПДТА в результате индуктивного эффекта находящейся рядом гидроксильной группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderegg G.* // *Helv. Chim. Acta.* 1964. V. 47. № 7. P. 1801.
2. *Schwarzenbach G., Ackermann H.* // *Ibid.* 1948. V. 31. P. 1029.
3. *Choppin G., Rizkalla E., Sullivan J.* // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 2318.
4. *Anderegg G., Malik S.* // *Helv. Chim. Acta.* 1976. V. 59. P. 1498.
5. *Anderegg G.* // *Ibid.* 1967. V. 50. № 8. P. 2333.
6. *Carr J., Swartzfager D.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 315.
7. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // *Журн. неорганической химии.* 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
8. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 417 с.
9. *Hook R., Jeeves T.A.* // *J. Assn. Comp. Mach.* 1961. V. 8. № 2. P. 212.
10. *Бугаевский А.А., Дунай Б.А.* // *Журн. аналит. химии.* 1971. Т. 26. № 2. С. 205.
11. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
12. *Гридчин С.Н., Кочергина Л.А.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2004. Т. 47. № 7. С. 36.
13. *Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Васильев В.П., Пырзу Д.Ф.* // *Журн. неорганической химии.* 2002. Т. 47. № 7. С. 1125.
14. *Васильев В.П., Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Черников В.В.* // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 5. С. 866.
15. *Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М.* // *Журн. структур. химии.* 1986. Т. 27. № 2. С. 138.

УДК 543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НИТРАТЕ ТАЛЛИЯ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2005 г. А. З. Гаджиев

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики, Махачкала

Поступила в редакцию 21.01.2005 г.

Исследованы спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света солевых систем нитрата таллия в широком интервале температур и в различных фазовых состояниях.

Симметрия свободного нитрат-иона D_{3h} предполагает наличие в спектре четырех колебаний: симметричного валентного ν_1 , неплоского деформационного ν_2 , несимметричного валентного ν_3 и плоского деформационного ν_4 , причем два последних колебания являются дважды вырожденными. При нарушении треугольной плоской структуры NO_3^- в результате взаимодействия с соседями в расплаве можно ожидать понижения симметрии по схеме (рис. 1).

Формы C_{2v} и C_{3v} могут появляться из-за плоских и неплоских возмущений, соответственно понижение симметрии может происходить и далее до C_3 и C_s . Нарушение D_{3h} -симметрии иона NO_3^- является характерной особенностью, присущей всем расплавленным нитратам. На рис. 2 приведены спектры ИК-поглощения нитрата таллия в различных фазовых состояниях и расплаве.

Энергия превращения II–I близка к 2.2 эВ и связана с ориентационным упорядочением нитрат-ионов в высокотемпературной фазе. В фазе II ионы имеют единственную ориентацию, а в высокотемпературной фазе I появляются три энергетически эквивалентные ориентации для каждого аниона, в результате чего энтропия при фазовом переходе возрастает на $R \ln 3$. Переход III–II в нитрате таллия, согласно величине энтропийного изменения (0.7 э.с.), трактуется как превращение, при котором не происходит ориентационного разупорядочения, а изменяется распределение колебательных решеточных частот. В фазе III (25–87°C) в области внутренних колебаний аниона наблюдается семь линий, температурная зависимость для которых крайне незначительна (последнее имеет место и в фазах II и I). Две из этих линий соответствуют вырожденным колебаниям ν_1 и ν_2 , а пять – вырожденным ν_3 и ν_4 (табл. 1).

Поскольку для нитрат-иона максимальная кратность вырождения для ν_3 и ν_4 равна двум, можно полагать, что расщепление ν_3 на три компоненты связано со спецификой кристалла.

При фазовом переходе III и II спектр несколько упрощается. Компоненты ν_3 максимальной интенсивности становятся неразличимыми, а также происходит сдвиг и уширение линии $\nu_{\text{реш}}$, интенсивность которой по мере повышения температуры близится к нулю. В связи с тем, что изменения частот и ширины линий при переходе фаза III – фаза II незначительны, можно полагать, что существенного изменения межионных взаимодействий в кристалле не происходит. С ростом температуры кристалла частоты колебаний ИК-полос поглощения и комбинационного рассеяния света (КРС) нитрат-иона уменьшаются по линейному закону (рис. 3). В точках ФП частоты колебаний изменяются скачком. Температурная зависимость частот внутренних колебаний молекул и ионов является прежде всего косвенным следствием изменения потенциальной энергии взаимодействия атомов в молекуле, вызванным нарушением термодинамического равновесия [1].

Поскольку потенциал взаимодействия атомов зависит от таких параметров молекулы, как равновесная длина химической связи (r_e), ее квазиупругая постоянная (K_e) и т.д., то очевидно, что любые изменения потенциальной энергии есть результат совокупного влияния указанных факторов.

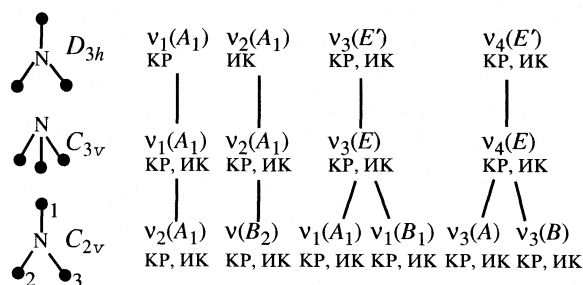


Рис. 1. Схема понижения симметрии в расплаве за счет межчастичных взаимодействий.

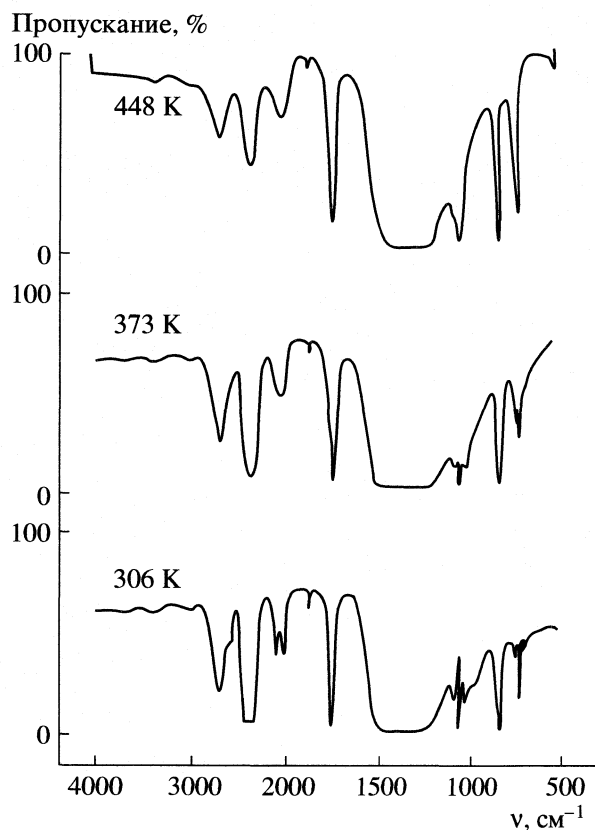


Рис. 2. ИК-спектр в различных фазовых состояниях.

Если допустить, что температура оказывает влияние на равновесные геометрические параметры NO_3^- , то это позволяет путем несложных расчетов обосновать наблюдаемую в эксперименте температурную зависимость частот колебаний.

Действительно, изменение потенциальной энергии с повышением температуры определяется как

$$\frac{dU_e}{dT} = \frac{dU_e dr_e}{dr_e dT}, \quad (1)$$

где $-dr_e/dT = \alpha_e r_e$, α_e – коэффициент линейного расширения.

Таблица 1. Частоты колебаний в различных фазовых состояниях

Фазовые состояния	ν_4	ν_2	ν_1	ν_3	$\nu_1 + \nu_4$	$\nu_1 + \nu_2$	$\nu_3 + \nu_4$	$\nu_1 + \nu_3$	$\nu_{\text{реш}}$
III	712.5	823	1042	1293	1740.5	1860	1996	2330	112
					1751		2080	2405	99
I	709.5	820	1037	1381	1737.5	1859	1993	2335	99
							2073		95
Расплав	708	814	1035	–	1736	1850	2000	2345	–

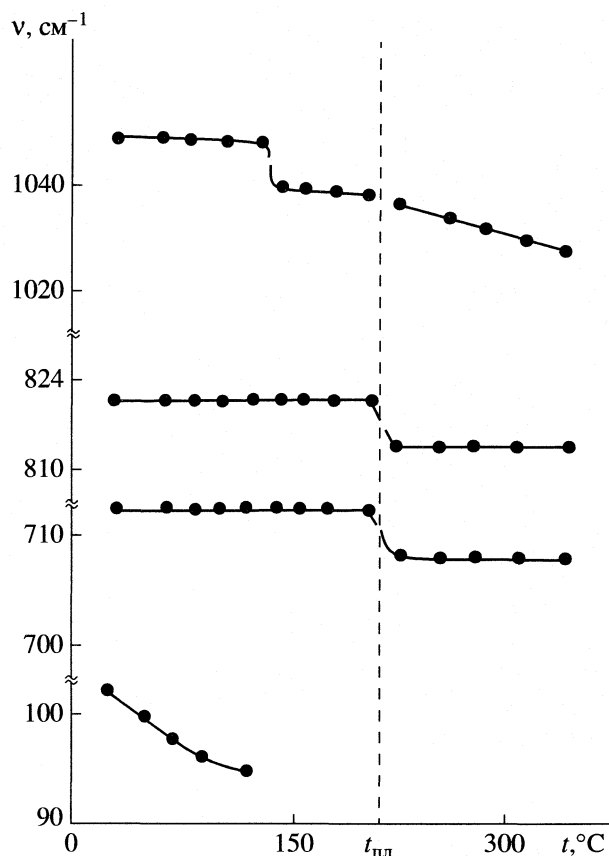


Рис. 3. Температурная зависимость частот колебаний в спектре КР.

В этом случае потенциальная энергия А–В-связи при изменении температуры образца может быть записана в следующем виде: ($\Delta T = T_0 - T_1$)

$$U_e = U_e^{(0)} + \alpha_e r_e \frac{dU_e}{dr_e} \Delta T, \quad (2)$$

где $U_e^{(0)}$ – потенциальная энергия при T_0 .

Квазиупругая постоянная связи при изменении температуры на ΔT будет равна

$$K_e = \frac{d^2 U_e}{dr_e^2} = K_e^{(0)} + \alpha_e r_e \frac{d^3 U_e}{dr_e^3} \Delta T, \quad (3)$$

где $g_e = \frac{1}{2} \frac{d^3 U_e}{dr_e^3}$ – коэффициент ангармоничности

A–B-колебания.

Частота колебания изменяется с температурой

$$\nu_T = \nu_{T_0} \left(1 + \frac{2g_e}{K_e^{(0)}} \alpha_e r_e \Delta T \right)^{1/2} = \nu_{T_0} (1 + m \Delta T)^{1/2}. \quad (4)$$

В случае, когда $\Delta \nu \ll \nu_{T_0}$,

$$\Delta \nu / \nu_{T_0} \cong \frac{m}{2} \Delta T. \quad (5)$$

Таким образом, температурно-фазовая зависимость частот колебаний нитрат-иона в кристаллах и расплавах нитрата таллия, как следствие изменения потенциальной энергии, непосредственно связана с ангармонизмом внутренних колебаний

NO_3^- . С этой точки зрения для объяснения наблюдаемых при фазовых переходах скачкообразных изменений частот колебаний, в особенности в ИК-области [1], важно знание постоянных ангармоничности (ПА) колебаний NO_3^- . Кроме того, знание ПА поможет при объяснении новых типов спектрального проявления разупорядочения в нитратах. Дело в том, что авторы [2] высказали предположение об обусловленности новых полос в спектрах нитратов (ранее приписываемых разупорядоченным ионам в кристалле) переходами с ненулевого уровня (“горячими переходами”). Для локализации последних тоже необходимо знание ПА внутренних колебаний нитрат-иона. В табл. 2 приведены ПА колебаний NO_3^- в TlNO_3 , полученные по методике [3]. Вероятно, ангармонизм колебаний является одним из существенных факторов, определяющих температурно-фазовую зависимость частот колебаний в ИК- и КРС-спектрах. Кроме того, заметна некоторая тенденция к изменению знака χ_{ij} на положительный при плавлении TlNO_3 , что отражает усиление межионных взаимодействий в расплавах.

Результаты наших измерений спектров кристаллического TlNO_3 показали, что в области колебания ν_1 наблюдаются диффузные ν_L полосы, соответствующие составным переходам (рис. 4 и табл. 3), которые авторы [4] приписали либрационным колебаниям. Действительно, с повышением температуры наблюдается рост интенсивности боковых компонент и ослабление центральной компоненты в спектре TlNO_3 (рис. 4). Такие изменения характерны для либрационных саттелитов [5], поэтому есть основания полагать, что отнесение составных полос, сделанное в [4], верно.

Если это соответствует истине, то используя частоты либрационных колебаний ν_L , можно рассчитать барьеры переориентации нитрат-иона в

Таблица 2. Постоянные ангармоничности (χ_{ij})

Фазовые состояния	$-\chi_{14}$	χ_{12}	χ_{34}	χ_{31}	χ_{33}
III	3.5	-5	-9.5	-5	53
I	9	2	-	-	-
Расплав	7	1	-	-	-

Таблица 3. Параметры фазовых состояний I–III

Параметр	III (308 K)	II (378 K)	I (438 K)
$\nu_1, \text{см}^{-1}$	1042	1041	1037
$\nu_1 + \nu_L, \text{см}^{-1}$	1071	1070	1065
$\nu_1 - \nu_L, \text{см}^{-1}$	1008	1007	1010
$\nu_L, \text{см}^{-1}$	31.5	31.5	27.5
$U_L, \text{ккал/моль}$	5.58	5.58	4.25

кристалле TlNO_3 . Для этого воспользуемся соотношением между ν_L и U_L , которое получено авторами [5] из решения уравнения движения жестко-

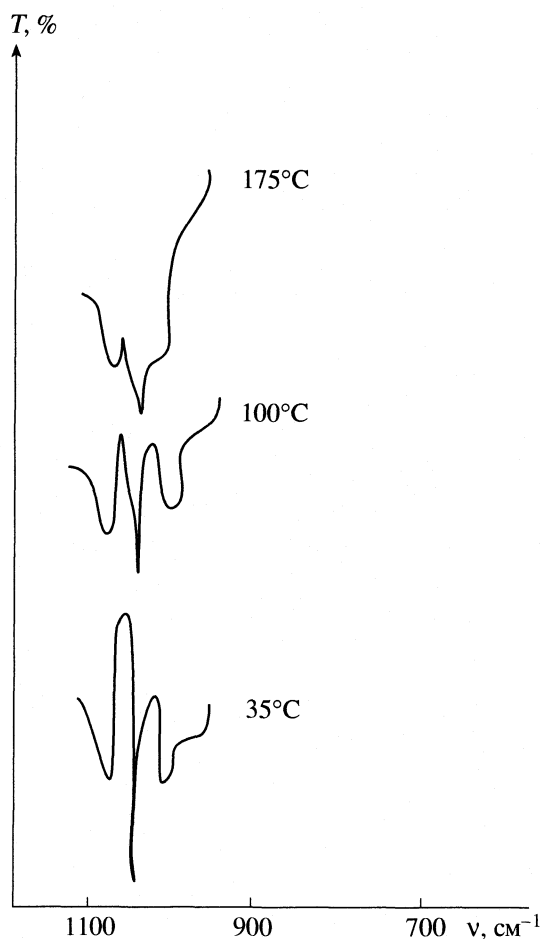


Рис. 4. ИК-спектр TlNO_3 в области ν_1 .

го ротатора в косинусоидальном поле n -кратной периодичности

$$v_L = \frac{n}{2\pi c} \left(\frac{U_\tau}{I} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где n – число равновесных положений молекулы на один полный оборот, I – момент инерции молекулы.

В табл. 3 приведены рассчитанные из уравнения (6) значения барьеров переориентации NO_3^- в TlNO_3 при $n = 3$. Полученные таким образом значения U_τ не сильно отличаются от значений барьеров, рассчитанных другими методами [6, 7]. Здесь нельзя не отметить, что в кристалле TlNO_3 возможно смешивание либрационных колебаний с трансляционными, поэтому расчет по формуле (3) носит лишь оценочный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаджиев А.З., Гафуров М.М. Электрические и оптические свойства полупроводников. Махачкала, 1980. С. 104.
2. Jamic D.W., Carris M.T., Shurvell H.F. // Austr. J. Chem. 1975. V. 28. P. 1129.
3. Гафуров М.М., Гаджиев А.З., Кириллов С.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 36. № 6. С. 968.
4. Schroeder R.A., Weir C.E., Lippincott E.R. Lattice frequencies and rotational barriers for inorganic carbonates and nitrates from low temperature infrared spectroscopy. Y.REC Nat. Standarts. 1962. A. 66. № 5. P. 407.
5. Буланин М.О., Орлова Н.Д. // Спектроскопия взаимодействующих молекул. Л.: 1970. С. 85.
6. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1980. С. 327.
7. Алиев А.Р., Акаева А.И., Гаджиев А.З. // Раплавы. 2002. № 4. С. 59.

УДК 54-145.2:544-971

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ТЕТРАМЕТИЛ-БИС-МОЧЕВИНЫ (МЕБИКАР) В ОБЫЧНОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ И ИЗОТОПОМЕРАХ МЕТАНОЛА ПРИ 298.15 К

© 2005 г. В. К. Абросимов, В. И. Смирнов, Е. В. Иванов, Ю. А. Лебедев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vxa@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 27.01.2005 г.

На герметичном микрокалориметре с изотермической оболочкой с погрешностью не более 0.2% при 298.15 К измерены тепловые эффекты растворения тетраметил-бис-мочевина (медицинский препарат “мебикар”) в H_2O , D_2O и изотопомерах метанола CH_3OH , CH_3OD и CD_3OD . Определены предельные молярные энтальпии растворения $\Delta_{sol}H_n^\infty$ исследуемого соединения и энтальпии переноса (изотопные эффекты) $\delta\Delta_{sol}H_n^\infty (L_H \rightarrow L_D)$ растворенного вещества из протонированного (L_H) в полностью или частично дейтерированный (L_D) растворитель.

В последние годы мочевина и ее циклические производные (бис-мочевина) привлекают все большее внимание исследователей. Это, в первую очередь, объясняется тем, что бис-мочевина как полифункциональные физиологически активные соединения служат основой для синтеза перспективных лекарственных препаратов. Вместе с тем, физико-химические исследования бис-мочевина, позволяющие прогнозировать их биологическую и физиологическую активность и на основании этого осуществлять целенаправленный синтез соединений данного класса, на сегодняшний день практически отсутствуют.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные по калориметрическому определению предельных молярных энтальпий растворения $\Delta_{sol}H_n^\infty$ (298.15) тетраметил-бис-мочевина (лекарственный препарат “мебикар” [1]) в обычной и тяжелой воде, а также метаноле и его дейтероаналогах, различающихся по месту H/D-замещения в молекуле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали тетраметил-бис-мочевину [2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетразобикакло(3,3,0)октандион-3,7] (далее ТМБМ), синтезированную в “Автоматизированные технологии” (г. Вологда)¹. Брутто-формула $C_8H_{14}N_4O_2$, молярная масса 198.22236 г/моль. Согласно представленному изготовителем сертификату качества

ва, препарат, очищенный отмывкой в диэтиловом эфире с последующей двукратной рекристаллизацией из хлороформа, соответствует квалификации “фармакопейно чистый”. Содержание основного вещества 99.5 ± 0.1 мас. %. Нерастворимые в воде и спирте примеси отсутствуют.

Чистоту мебикара дополнительно анализировали на ИК-спектрометре высокого разрешения “AVATAR 360 FT-IR”. По интенсивности основных полос поглощения установили, что в использованном образце содержание ТМБМ составляет 99.5 мас.%. Количество основной примеси (1,3-диметилмочевина), энтальпия растворения которой при 298 К близка к $\Delta_{sol}H_n^\infty$ (ТМБМ), настолько мало, что ее присутствие не вносит заметной систематической погрешности в калориметрические данные.

Перед проведением измерений препарат высушивали в вакуумном шкафу при $p \approx 10^{-2}$ мм Hg и $t = 60^\circ C$ в течение двух суток и хранили в эксикаторе над P_2O_5 . Воду природного изотопного состава деионизировали в ионообменных колонках, заполненных сульфофенольной смолой “фофатит”, и перегоняли в бидистилляторе из стекла “Пирекс”. Удельная электропроводность бидистиллята составляла $\sim 1.3 \times 10^{-5}$ См/м. Тяжелую воду ($k = 1.0 \times 10^{-5}$ См/м) подвергали денсиметрическому контролю на содержание дейтерия, которое соответствовало 99.84 ± 0.01 ат. %. Метиловый спирт (“х.ч.”) и его D-изотопомеры с содержанием дейтерия 99.0 ± 0.1 ат.% дополнительно очищали по методике [2, 3] перегонкой с метилатом магния в предварительно вакуумированной и заполненной неонем дистилляционной установке.

¹ Авторы благодарят Б.Д. Свиридова за проведение синтеза и очистку тетраметил-бис-мочевина.

Предельные молярные энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}}H_n^\infty$ и энтальпии переноса $\delta\Delta_{\text{sol}}H_n^\infty (L_i \rightarrow L_j)$ тетраметил-бис-мочевины при 298.15 К (кДж/моль)

Растворитель	$c_m \times 10^4$	$\Delta_{\text{sol}}H_n^\infty$	$\delta\Delta_{\text{sol}}H_n^\infty (L_i \rightarrow L_j) \pm 0.02$			
			(1) \rightarrow (2, 3)	(3) \rightarrow (4, 5)	(2) \rightarrow (4, 5)	(4) \rightarrow (5)
H ₂ O (1)	4.7–13.9	3.67 \pm 0.01	–	–	–	–
D ₂ O (2)	4.6–6.7	3.87 \pm 0.01	0.20	–	–	–
CH ₃ OH (3)	4.1–9.3	20.56 \pm 0.02	16.89	–	–	–
CH ₃ OD (4)	4.1–6.6	20.88 \pm 0.01	–	0.32	17.01	–
CD ₃ OD (5)	4.8–6.6	21.62 \pm 0.01	–	1.06	17.75	0.74

Это предотвращало H/D-обмен при обезвоживании CH₃OD и CD₃OD.

Энтальпии растворения измеряли при 298.15 \pm 0.005 К на герметичном изопериметрическом калориметре ампульного типа с реакционным сосудом ~60 мл. Погрешность измерения единичных тепловых эффектов не превышала 0.1–0.2%. Тестирование калориметра проводили путем определения энтальпии растворения KCl в воде при 298.15 К. Полученная по результатам 10 опытов средняя величина $\Delta_{\text{sol}}H_n^\infty (\text{KCl}, \text{H}_2\text{O}) = 17.227 \pm 0.070$ кДж/моль соответствует рекомендованным в [4, 5] значениям: 17.217 \pm 0.042 и 17.242 \pm 0.018 кДж/моль. Подробное описание калориметрического комплекса приведено в [6, 7].

Измерения энтальпий растворения показали, что величины $\Delta_{\text{sol}}H_n^c$ в области высоких разведений не зависят (в пределах погрешности) от молярности c_m . Поэтому среднеарифметические значения энтальпий растворения $|\Delta_{\text{sol}}H_n^c|_{\text{cp}}$, полученные по результатам пяти-шести измерений, можно считать практически равными предельным молярным энтальпиям растворения $\Delta_{\text{sol}}H_n^\infty$. В таблице приведены численные значения $\Delta_{\text{sol}}H_n^\infty$ (298.15). Полуширину доверительного интервала ξ_m определяли по формуле Питерса [8] для среднеквадратичной погрешности с поправкой на критерий Стьюдента $t_{0.95} = 2.78$ [9]:

$$\xi_n = t_{0.95} \frac{5}{4} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| / n(n-1)^{1/2},$$

где n – число измерений, $x_i = \Delta_{\text{sol}}H_n^c$ и $\bar{x}_i = |\Delta_{\text{sol}}H_n^c|_{\text{cp}}$.

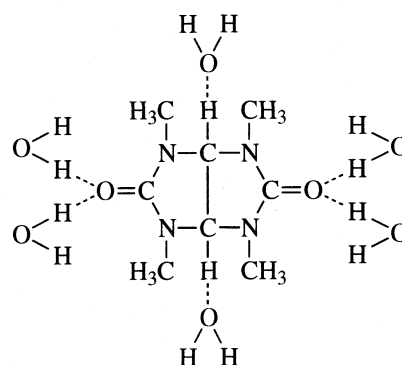
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице кроме $\Delta_{\text{sol}}H_n^\infty$ (298) приведены значения изменений энтальпии при переносе растворенного вещества из одного растворителя (L_i) в

другой (L_j): $\delta\Delta_{\text{sol}}H_n^\infty (L_i \rightarrow L_j)$. Эти функции изотермического переноса моля ТМБМ между изотопомерами называются энтальпийными характеристиками изотопных эффектов (ИЭ). Из приведенных в таблице данных видно, что растворение ТМБМ во всех использованных растворителях идет с поглощением теплоты. Следует отметить резкое (в ~6 раз!) увеличение эндотермичности процесса растворения при переходе от воды к метанолу. Изменение изотопного состава растворителей оказывает относительно слабое влияние на величину $\Delta_{\text{sol}}H_n^\infty$.

Заметим, что функция переноса $\delta\Delta_{\text{sol}}H_n^\infty (L_i \rightarrow L_j)$ по определению тождественна разности между энтальпиями сольватации растворенного вещества молекулами растворителей L_i и L_j . Можно считать, что при переносе ТМБМ из водной среды в метанольную происходит сильное ослабление ее сольватации.

Рассмотрев структуру ТМБМ в ближайшем водном окружении:



можно предположить, что два карбонильных атома кислорода образуют Н-связи (энтальпия связи ≈ -24 кДж/моль [10]) с четырьмя молекулами воды. Атомы водорода у третьего и седьмого атомов углерода могут образовывать водородные связи с двумя молекулами воды. Выделяющаяся при образовании этих связей энергия, по-видимому, почти полностью компенсирует затраты энергии на разрушение кристаллической структуры ТМБМ

при растворении и на образование полости в структурной матрице растворителя, сопровождаемое перестройкой (нарушением) сетки Н-связей в воде. В этом контексте становится понятным небольшое ослабление гидратации ТМБМ в D₂O.

При переходе к метанолу энергетические затраты на разрушение межмолекулярных связей в кристалле остаются прежними, но эндотермический эффект процесса образования полости должен возрасти, поскольку метанол имеет более компактную структуру [11], образованную цепочными ассоциатами. Можно предполагать, что вследствие стерических затруднений число молекул растворителя, образующих Н-связи с донорными центрами ТМБМ, в метанольной среде будет меньше, чем в воде. Отметим интересный и, на наш взгляд, не тривиальный факт более чем двукратного превышения изотопного эффекта при Н/D-замещении в радикале спирта над изотопным эффектом замены –ОН на –OD.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32957).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маишковский Б.Д.* Лекарственные средства. М.: Медицина, 1993. Т. 1. С. 99.
2. *Mann C.* // *Electroanalytical Chemistry*. N.Y.: Marcel Dekker, 1969. V. 3. P. 57.
3. *Иванов Е.В., Иванова Н.Г., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2001. № 2. С. 2252.
4. *Parker V.B.* / *NSRDS-NBS-2 Report*. Washington: US Gov., 1965. 103 p.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1. 632 с.
6. *Смирнов В.И.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1987. 145 с.
7. *Абросимов В.К., Королев В.В.* // *Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия* / И.С. Перелыгин, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижик и др. М.: Наука, 1995. С. 239.
8. *Сквайрс Дж.* Практическая физика. М.: Мир, 1971. 246 с.
9. *Гришин В.К.* Статистические методы анализа и планирование экспериментов. М.: Изд-во МГУ, 1975. 128 с.
10. *Spencer J.N., Novic J.W.* // *Can. J. Chem.* 1988. V. 66. № 3. P. 562.
11. *Бушуев Ю.Г., Дубинкина Т.А.* // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 9. С. 1628.

ОЛЕСЬ МИХАЙЛОВИЧ ПОЛТОРАК (К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

6 ноября 2005 г. исполнилось 80 лет Олеся Михайловичу Полтораку – заслуженному деятелю науки Российской Федерации, заслуженному профессору Московского университета, заслуженному Соросовскому профессору, лауреату Ломоносовской премии.

В 1941 г. еще до окончания средней школы Полторака О.М. становится студентом химического факультета Казахского государственного университета, а в 1946 г. – студентом химического факультета МГУ, который закончил с отличием в 1948 г. Вся дальнейшая жизнь Олеся Михайловича, его педагогическая и научная деятельность связана с химическим факультетом МГУ. В 1950 г. защитил кандидатскую диссертацию, в 1958 г. в возрасте 33 лет защитил докторскую диссертацию на тему “Термодинамика реальных кристаллов и активные центры гетерогенных катализаторов”. С 1960 г. и по настоящее время О.М. Полторака – профессор кафедры физической химии.

Под руководством О.М. Полторака выполнена серия работ по адсорбции и изучению каталитических свойств нанесенных высокодисперсных платиновых катализаторов. Предложен митозрический метод изучения свойств активных центров гетерогенных катализаторов. О.М. Полтораком успешно были выполнены исследования в области ферментативного гетерогенного катализа. Впервые в СССР и одновременно с исследователями США и Израиля были начаты работы по адсорбционной иммобилизации ферментов. На основании этих исследований были разработаны теоретические концепции: “Теория равновесных каталитических комплексов”, “Теория цепей перераспределения связей”, “Теория диссоциативной термоинактивации ферментов”.

Научная группа О.М. Полторака внесла значительный вклад в разработку и развитие концепции “конформационного замка” – структуры, стабилизирующей сложный белок. Особенно успешными эти работы стали с середины 90-х годов, когда появились данные рентгеноструктурного анализа для ферментов и удалось сопоставить результаты структурного и кинетического анализа. С конца 80-х годов под руководством О.М. Полторака проводятся исследования по химическим механизмам обонятельной рецепции запаховых молекул (одорантов). Показано, что фермент гидролиза моноэфиров ортофосфорной кислоты –



щелочная фосфатаза присутствует в обонятельной эпителии в растворимой и иммобилизованной формах и принимает участие в транспорте и рецепции одорантов.

Научная работа профессора О.М. Полторака и его группы неоднократно была поддержана международными и российскими грантами. Результаты научных исследований О.М. Полторака опубликованы более чем в 250 статьях, среди которых много обзоров. Под его руководством выполнено более 30 кандидатских диссертаций. Двое из его учеников защитили докторские диссертации.

Будучи в течение 45 лет профессором кафедры физической химии, Олесья Михайлович Полторака постоянно ведет педагогическую и методическую работу. Им прочитаны многие специальные и общие курсы, в течение многих лет он – ведущий лектор по физической химии. Высокий профессионализм, требовательность, в первую

очередь к себе, умение владеть аудиторией, артистизм позволили О.М. Полтораку снискать любовь и уважение нескольких поколений студентов и преподавателей химического факультета. В 1994 г. ему была присуждена Ломоносовская премия как лучшему лектору МГУ. Лекции О.М. Полторака слушали также студенты и исследователи в Индии и Бирме, Польше и Великобритании.

Полтораком О.М. написано шесть учебников по различным разделам физической химии (гетерогенному катализу, ферментативному катализу, термодинамике, основам физической химии в курсе неорганической химии). В настоящее время "Термодинамика в физической химии" – основной учебник по химической термодинамике для студентов химических факультетов университетов.

Научную и педагогическую деятельность Олесь Михайлович Полторака успешно совмещает с организационно-административной работой. Он был заместителем декана химического факультета МГУ по научной работе, заместителем председателя методической комиссии, членом трех ученых советов, работающих на химическом факультете МГУ, в том числе многие годы руководил рабо-

той ученого совета по физической и радиационной химии. В течение ряда лет О.М. Полторака – заместитель редактора химической серии Вестника Московского университета и член редакционной коллегии "Журнала физической химии".

Выдающийся ученый физикохимик, талантливый лектор и обаятельный человек, Олесь Михайлович Полторака еще и заядлый филателист. Его коллекция земских марок России известна среди филателистов у нас в стране и за рубежом. Научные статьи О.М. Полторака неоднократно публиковались на страницах журнала "Филателия", а в 2004 г. вышла монография "Каталог марок земских почт России".

Коллеги, ученики (в том числе из ближнего и дальнего зарубежья), друзья от души поздравляют Олесь Михайловича с юбилеем! Желаем крепкого здоровья, радостей в жизни, творческих успехов!

К поздравлениям и пожеланиям юбиляру присоединяются редколлегия и редакция "Журнала физической химии".

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия “Журнала физической химии” **принимает в печать:**

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – “Электрохимия”, “Кинетика и катализ”, “Журнал структурной химии”, “Высокомолекулярные соединения”, “Коллоидный журнал” и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

С 2005 г. издатель английской версии журнала – компания “Плеадес Пабблишинг, Инк.” – будет заключать договоры с авторами статей, принятых к публикации. Просим Вас одновременно с рукописью направлять в редакцию заполненный вами договор о передаче авторского права на использование материалов (2 экземпляра). См. сайт журнала www.maik.ru

Заполненный и подписанный авторский договор может быть представлен лично или направлен в редакцию журнала по почте. Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением **следующих правил.**

Статьи должны быть тщательно отредактированы. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 12 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи (на отдельных страницах). Рекомендуются количество рисунков – не более 5 (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка).

При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом.

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи. В конце статьи ставятся подписи авторов.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867–61), а также относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследования необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество, почтовый адрес с индексом, E-mail, домашний и служебный телефоны). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку. Для ознакомления с подготовленной к набору статьей авторам **по электронной** или обычной почте высылается **корректурa**. Корректурa должна быть просмотрена и срочно возвращена в редакцию. Все исправления в корректуре должны быть четкими и ясными. Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе. Исправления корректуры по e-mail также должны быть четкими.

После выхода журнала в свет редакция высылает автору бесплатно 5 отдельных **оттисков** статьи.

Порядок выплаты авторского гонорара по “Журналу физической химии”

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3–4 месяца после выхода номера журнала по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333–44–25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.

2. Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара (необходимо сообщить об этом в редакцию при возвращении корректуры)

3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.

Гонорар можно получать по доверенности.