

ISSN 0044-4537

Том 80, Номер 12

Декабрь 2006



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 80 № 12 2006 Декабрь

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, 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
Научно-производственное объединение
«Издательство «Наука»»

© Российская академия наук, 2006 г.
© Редакция «Журнала физической химии» (составитель), 2006 г.

Вниманию авторов и читателей

“Журнал физической химии” вводит новую рубрику “Физическая химия нанокластеров и наноматериалов”, в которой будут публиковаться статьи, посвященные физико-химическим аспектам бурно развивающегося направления современной химии – нанохимии.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 80, номер 12, 2006

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Взаимосвязь физико-химических свойств расплавов $MnCl_2-MCl$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$)
Б. П. Бурyleв, Е. Б. Крицкая, В. Е. Крицкий 2119
- Численное моделирование состава и агрегатного состояния конденсированной среды, образующейся при нагревании оксида Vi_2O_3 в аргоне
Г. К. Моисеев, А. Л. Ивановский 2123
- Термодинамические свойства и устойчивость *трет*-бутиловых пероксиэфиров *о*-, *м*-карборан-1-карбоновой кислоты
В. Н. Дибривный, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, С. И. Герасимчук 2127
- Термодинамические характеристики пероксида водорода в растворах $H_2SO_4-H_2O$
А. Н. Ермаков, И. К. Ларин, Ю. Н. Козлов, А. П. Пурмаль 2132
- Плотность и поверхностное натяжение высокотемпературных расслаивающихся смесей бромидов щелочных металлов с фторидом лития
И. В. Рукавишникова, В. Н. Локетт, А. С. Бурухин, В. П. Степанов 2139
- Термодинамическое моделирование поведения прекурсоров оксида и нитрида кремния в процессах получения диэлектрических слоев
В. А. Титов, В. И. Рахлин, А. А. Титов, Ф. А. Кузнецов, М. Г. Воронков 2144
- Калориметрическое исследование дибромидов германия
Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, Ю. Г. Стенин, Г. А. Березовский 2148
- Термодинамические свойства метабората уранила
Н. Г. Черноруков, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина, А. В. Ершова 2153
- Термодинамическая стабильность соединений включения координационных полимеров цинка(II) и никеля(II) с хлорбензолом в качестве гостя: определение давления пара гостя тензиметрическим методом
Э. А. Украинцева, Д. В. Солдатов, Л. Н. Зеленина, П. Е. Плюснин, А. Г. Огиенко 2158

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Восстановление нанесенных на уголь железосодержащих частиц в условиях катализируемой железом реакции гидрогенизации углерода
О. Н. Ставинская, В. К. Имиенник 2163

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Влияние ультразвука на транспортные свойства в неводных растворах гексафторарсената лития
В. Н. Афанасьев, М. Д. Чекунова, Е. Ю. Тюнина 2167
- Термодинамическое описание распределения воды в системах H_2O -трибутилфосфат и H_2O -трибутилфосфат-разбавитель
Д. Ю. Гладилев, С. Ю. Нехаевский, А. В. Очкин 2172

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Квантово-химический расчет ИК-спектров поглощения модифицированных форм политетрафторэтилена
Л. Н. Игнатьева, В. М. Бузник 2178
- О молярной поляризации и рефракции вещества
Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев 2188
- Строение и люминесценция изомерных ацетилнафталятов дифторида бора
Е. В. Федоренко, А. Г. Мирочник, В. Е. Карасев, Б. В. Буквецкий 2192
- Дальнедействующее взаимодействие и динамика неадиабатических переходов в молекуле $I_2(E)$ при столкновениях с атомами инертных газов
Т. В. Щербуль, Ю. В. Сулейманов, А. А. Бучаченко 2196
- Молекулярно-динамическое моделирование гомогенной кристаллизации жидкого рубидия
Д. К. Белащенко 2207
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

- Получение наночастиц золота в обратных мицеллах TRITON N-42 после предварительного концентрирования из кислых сульфатно-хлоридных растворов
А. И. Булавченко, А. Т. Арымбаева, О. А. Булавченко, В. В. Татарчук, Н. И. Петрова 2220
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Адсорбция бензола в дисперсных поликристаллических фуллеритах
В. И. Березкин, В. В. Самонин, И. В. Викторовский, В. Ю. Никонова, М. А. Яговкина, Л. В. Голубев 2226
- Влияние морфологии пленок эфиров полиэтиленгликоля на распределение карбоновых кислот C_1-C_4 в системе газовая фаза-сорбент
Я. И. Коренман, Н. Н. Попова, Т. А. Кучменко, С. М. Сулейманов 2234
- Влияние паров воды на химический транспорт оксида цинка пероксидом водорода
Г. Л. Григорян, Л. Г. Тадевосян, П. С. Гукасян 2241
- Адсорбционные свойства комплексов хитозана с хлоридами меди и цинка и сульфатом меди
О. А. Колядина, К. Ю. Муринов, А. Р. Кураמיшина, Н. Н. Кабальнова, Ю. И. Муринов 2245
- Критическая температура капиллярной конденсации в узких цилиндрических порах
Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов, Д. В. Еремич 2250
- Физико-химическое исследование сорбции свинца(II): корреляции в ряду хелатообразующих полимерных сорбентов
Н. Н. Басаргин, Э. Р. Оскотская, А. В. Чеброва 2260
- Сорбция аммиака и азота на ацетате целлюлозы
И. В. Воротынец, П. Н. Дроздов, Г. М. Мочалов, Н. Н. Смирнова, С. С. Суворов 2264
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Параметры разделения в реакциях летучих галогенидов с водородом
А. С. Юшин 2268
-

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Релаксация индуцированного электрическим полем жидкокристаллического порядка
Т. А. Ротинян, Е. И. Рюмцев, А. В. Лезов 2273
- Диэлектрическая проницаемость на "бесконечно большой частоте"
Ю. А. Любимов 2278
-

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Пленочные наноконпозиты поли- <i>n</i> -ксилилен + CdS: оптические спектры, фотолюминесценция и топография поверхности <i>И. В. Клименко, Е. П. Криничная, Т. С. Журавлева, С. А. Завьялов, Е. И. Григорьев, И. А. Мисуркин, С. В. Титов, Б. А. Логинов</i>	2287
---	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Теплоты сорбции ядерных спиновых изомеров воды на активированном угле <i>А. А. Великов, С. В. Григорьев, А. В. Чуйкин</i>	2293
Стандартная энтальпия образования $\text{LaCoO}_3(\kappa)$ <i>С. Н. Соловьев, А. Я. Дупал, К. И. Шаталов</i>	2295
Стандартные энтальпии образования соединений $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3(\kappa)$ <i>С. Н. Соловьев, К. К. Власенко, К. А. Минасян</i>	2298
Проявление динамического эффекта Опики–Прайса в спектрах ЯКР ^{59}Co соединений $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$ <i>Г. К. Семин, Е. В. Брюхова, А. М. Раевский</i>	2301

**The Russian Journal of Physical Chemistry opens a new heading called
“Physical Chemistry of Nanoclusters and Nanomaterials”
which will be devoted to physico-chemical aspects of the explosively
developing branch of modern chemistry, nanochemistry.**

Contents

Vol. 80, No. 12, 2006

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Interrelation between the Physicochemical Properties of $MnCl_2$ – MCl
($M = Li, Na, K, Rb,$ and Cs) Melts

B. P. Burylev, E. B. Kritskaya, and V. E. Kritskii 2119

The Numerical Modeling of the Composition and State of Aggregation
of the Condensed Medium Formed in Heating the Bi_2O_3 Oxide in Argon

G. K. Moiseev and A. L. Ivanovskii 2123

The Thermodynamic Properties and Stability of *tert*-Butyl Peroxyesters
of *o*- and *m*-Carborane-1-carboxylic Acids

V. N. Dibrivnyi, Yu. Ya. Van-Chin-Syan, and S. I. Gerasimchuk 2127

The Thermodynamic Characteristics of Hydrogen Peroxide in H_2SO_4 – H_2O Solutions

A. N. Ermakov, I. K. Larin, Yu. N. Kozlov, and A. P. Purmal' 2132

The Density and Surface Tension of High-Temperature Stratifying Mixtures
of Alkali Metal Bromides and Lithium Fluoride

I. V. Rukavishnikova, V. N. Lockett, A. S. Burukhin, and V. P. Stepanov 2139

Thermodynamic Modeling of the Behavior of Silicon Oxide
and Nitride Precursors in the Preparation of Dielectric Layers

V. A. Titov, V. I. Rakhlin, A. A. Titov, F. A. Kuznetsov, and M. G. Voronkov 2144

A Calorimetric Study of Germanium Dibromide

L. N. Zelenina, T. P. Chusova, Yu. G. Stenin, and G. A. Berezovskii 2148

The Thermodynamic Properties of Uranyl Metaborate

*N. G. Chernorukov, N. N. Smirnova, A. V. Knyazev,
M. N. Marochkina, and A. V. Ershova* 2153

The Thermodynamic Stability of Inclusion Compounds of Zinc(II) and Nickel (II)
Coordination Polymers with Chlorobenzene as a Guest: the Determination
of Guest Vapor Pressure by the Tensimetric Method

*E. A. Ukraintseva, D. V. Soldatov, L. N. Zelenina,
P. E. Plyusnin, and A. G. Ogienko* 2158

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Reduction of Iron-Containing Particles Deposited on Carbon
under the Conditions of Iron-Catalyzed Carbon Hydrogenation

O. N. Stavinskaya and V. K. Imshennik 2163

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Effect of Ultrasound on Transport Properties of Nonaqueous Solutions
of Lithium Hexafluoroarsenate

V. N. Afanas'ev, M. D. Chekunova, and E. Yu. Tyunina 2167

A Thermodynamic Description of the Distribution of Water in H ₂ O–Tributyl Phosphate and H ₂ O–Tributyl Phosphate–Solvent Systems <i>D. Yu. Gladilov, S. Yu. Nekhaevskii, A. V. Ochkin</i>	2172
---	------

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Quantum-Chemical Calculations of the IR Absorption Spectra of Modified Polytetrafluoroethylene Forms <i>L. N. Ignat'eva and V. M. Buznik</i>	2178
The Molar Polarization and Refraction of Substances <i>N. M. Putintsev and D. N. Putintsev</i>	2188
The Structure and Luminescence of Isomeric Boron Difluoride Acetylnaphtholates <i>E. V. Fedorenko, A. G. Mirochnik, V. E. Karasev, and B. V. Bukvetskii</i>	2192
Long-Range Interaction and the Dynamics of Nonadiabatic Transitions in Collisions of the I ₂ (E) Molecule with Inert Gas Atoms <i>T. V. Shcherbul', Yu. V. Suleimanov, and A. A. Buchachenko</i>	2196
Molecular Dynamics Simulation of the Homogeneous Crystallization of Liquid Rubidium <i>D. K. Belashchenko</i>	2207

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

The Preparation of Gold Nanoparticles in TRITON N-42 Reverse Micelles after Preliminary Concentration from Acid Sulfate–Chloride Solutions <i>A. I. Bulavchenko, A. T. Arymbaeva, O. A. Bulavchenko, V. V. Tatarchuk, and N. I. Petrova</i>	2220
--	------

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption of Benzene on Dispersed Polycrystalline Fullerenes <i>V. I. Berezkin, V. V. Samonin, I. V. Victorovskii, V. Yu. Nikonova, M. A. Yagovkina and L. V. Golubev</i>	2226
Effect of the Morphology of Polyethylene Glycol Esters on the Distribution of C ₁ –C ₄ Carboxylic Acids in the Gas Phase–Sorbent System <i>Ya. I. Korenman, N. N. Popova, T. A. Kuchmenko, and S. M. Suleimanov</i>	2234
Effect of Water Vapor on Chemical Transport of Zinc Oxide by Hydrogen Peroxide <i>G. L. Grigoryan, L. G. Tadevosyan, and P. S. Gukasyan</i>	2241
Adsorption Properties of Complexes of Chitosan with Copper and Zinc Chlorides and Copper Sulfate <i>O. A. Kolyadina, K. Yu. Murinov, A. R. Kuramshina, N. N. Kabal'nova, and Yu. I. Murinov</i>	2245
Critical Temperature of Capillary Condensation in Narrow Cylindrical Pores <i>Yu. K. Tovbin, A. G. Petukhov, and D. V. Eremich</i>	2250
A Physicochemical Study of the Sorption of Lead: Correlations in a Series of Chelating Polymer Sorbents <i>N. N. Basargin, E. R. Oskotskaya, and A. V. Chebrova</i>	2260
Sorption of Ammonia and Nitrogen on Cellulose Acetate <i>I. V. Vorotyntsev, P. N. Drozdov, G. M. Mochalov, N. N. Smirnova, and S. S. Suvorov</i>	2264

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

The Separation Parameters in the Reaction between Volatile Halides and Hydrogen <i>A. S. Yushin</i>	2268
--	------

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Relaxation of a Liquid-Crystalline Order Induced by an Electric Field <i>T. A. Rotinyan, E. I. Ryumtsev, and A. V. Lezov</i>	2273
---	------

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Polyparaxylylene–CdS Nanocomposite Films:

Optical Spectra, Photoluminescence, and Surface Topography

*I. V. Klimenko, E. P. Krinichnaya, T. S. Zhuravleva, S. A. Zav'yalov,**E. I. Grigor'ev, I. A. Misurkin, S. V. Titov, and B. A. Loginov*

2287

SHORT COMMUNICATIONS

Heats of Sorption of Nuclear-Spin Isomers of Water on Activated Carbon

A. A. Velikov, S. V. Grigor'ev, and A. V. Chuikin

2293

Standard Enthalpy of Formation of $\text{LaCoO}_3(\text{cr})$ *S. N. Solov'ev, A. Ya. Dupal, and K. I. Shatalov*

2295

Standard Enthalpies of Formation of $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3(\text{cr})$ Compounds*S. N. Solov'ev, K. K. Vlasenko, and K. A. Minasyan*

2298

Dynamic Opic–Pryce Effect in ^{59}Co NQR Spectra of Compounds $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$ *G. K. Semin, E. V. Bryukhova, A. M. Raevskii*

2301

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123:546.776

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ
MnCl₂-MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs)

© 2006 г. **Б. П. Бурылев**, **Е. Б. Крицкая**, **В. Е. Крицкий**

ООО "ИНТЕР-ОЙЛ", Краснодар

E-mail: vek@istnet.ru

Поступила в редакцию 27.04.2005 г.

На основании собственных экспериментальных исследований давления пара и поверхностного натяжения выполнен анализ разного типа изотерм изучаемых свойств. Из имеющихся данных с применением математической модели рассчитаны молярная поверхность и молярная избыточная энергия Гиббса, которые четко показывают подчинение поверхностных свойств общим закономерностям в изменении этих свойств растворов в соответствии с положением щелочных металлов в Периодической системе элементов. На основе данных для разных физико-химических свойств системы хлорид цезия – хлорид марганца подтверждено наличие особых экстремальных точек на изотермах концентрационных зависимостей.

Экспериментальные измерения давления насыщенного пара в работе [1] свидетельствуют о монотонном возрастании отрицательных отклонений от идеальности в системах MnCl₂-MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs) в соответствии с увеличением порядкового номера щелочного металла в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Изотермы энтальпии образования раствора систем хлоридов щелочных металлов с хлоридом марганца [2] также имеют отрицательные отклонения от идеального поведения, увеличивающиеся в ряду LiCl-CsCl....

На основании измерений температурных зависимостей поверхностного натяжения в системах MnCl₂-MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs) в работе [3] построены изотермы поверхностного натяжения при температуре 1073 К (рис. 1). Изотермы имеют S-образную форму с минимумом 0.4 мол. долей хлорида марганца и максимумом, смещающимся в сторону увеличения его концентрации в ряду от LiCl к CsCl. Проведено сопоставление

изотерм реальных растворов с изотермами идеальных систем. Отклонения от идеальности связаны с процессами адсорбции и десорбции компонентов, а также с изменениями в структуре растворов, вызванными межчастичным взаимодействием. На изотермы системы MnCl₂-CsCl нанесены экспериментальные данные работы [4], в которой S-образная форма объяснена с позиции комплексобразования в чистом хлориде марганца.

Термодинамические активности компонентов [5] также показывают отрицательные отклонения от идеальности, возрастающие в ряду LiCl-CsCl.

Отсутствие подобных четких закономерностей для поверхностного натяжения побудило в данной работе вычислить концентрационные зависимости термодинамических величин поверхностного слоя и сопоставить их с другими физико-химическими свойствами. Наличие термодинамических активностей [5] позволило рассчитать концентрацию компонентов в поверхностном слое, молярную поверхность и термодинамические функ-

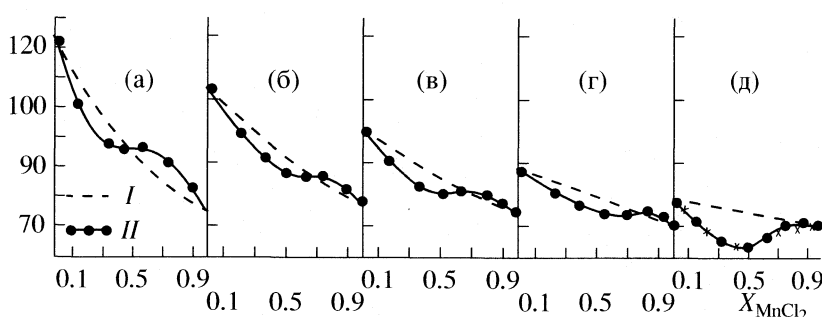


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения систем MnCl₂-MCl (M = Li (а), Na (б), K (в), Rb (г), Cs (д)) при 1073 К: I – идеальные изотермы, II – результаты работы [4].

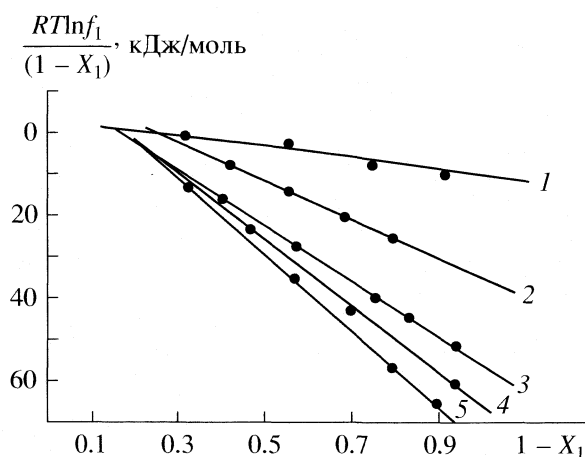


Рис. 2. Зависимости $RT\ln f_1/(1-x_{1\alpha})$ от $(1-x_1)$ для систем $MnCl_2-MCl$ ($M = Li$ (1), Na (2), K (3), Rb (4), Cs (5)) при 1073 К.

ции поверхности на основе работы [6]. В работе [7] показано, что если зависимость величины $RT\ln f_1/(1-x_1)$ от $(1-x_1)$ является прямолинейной, т.е. описывается уравнением:

$$RT\ln f_1 = A(1-x_1) + B(1-x_1)^2, \quad (1)$$

то с учетом выражения Гиббса–Дюгема, для второго компонента получим:

$$RT\ln f_2 = -Ax_1 - A\ln(1-x_1) + Bx_1^2. \quad (2)$$

Зависимости величины $RT\ln f_1/(x_{1\alpha}(1-x_{1\alpha}))$ представлены по данным опытов [5] на рис. 2. Коэффициенты A и B уравнений (1) и (2), обобщающих представления, развитые А.И. Русановым [6], рассчитаны методом наименьших квадратов (табл. 1).

Расчет по уравнениям А.И. Русанова [6] с учетом формул (1) и (2) проводился по специально составленной программе. Концентрация хлорида марганца в предположении моно-, би- и тримолекулярного поверхностного слоя приведена в табл. 2, из которой следует, что уже в тримолекулярном слое концентрация компонентов в поверхности практически совпадает с их концентрациями в глубине раствора.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (1) для систем $MnCl_2-MCl$

M	A	-B
Li	4.2	14.8
Na	5.2	39.3
K	8.4	68.0
Rb	12.1	85.0
Cs	19.3	102

Существование двух экстремумов на изотерме поверхностного натяжения обуславливает и существование двух составов раствора, при которых $x_{1\omega} = x_1$.

Это вытекает из уравнения работы [6], в котором при $d\sigma/dx_{1\alpha} = 0$, $x_{1\omega} = x_{1\alpha}$. Однако упрощенное уравнение полностью не отражает существующего соотношения между составами раствора и поверхностного слоя. Экстремум поверхностного натяжения должен наблюдаться совместно с экстремумом давления пара, так как согласно работе [8]

$$dp/dx_{1\alpha} = (x_{1\beta} - x_{1\alpha})g_{11}/V_{\alpha\beta}, \quad (3)$$

где g_{11} – энергия Гиббса образования поверхности, $V_{\alpha\beta}$ – молярный объем, и при $x_{1\beta} = x_{1\alpha}$ производная $dp/dx_{1\alpha}$ обращается в нуль.

Однако экстремум поверхностного натяжения может существовать и отдельно с экстремумом давления, если выполняется условие

$$V_{\alpha\omega}/V_{\alpha\beta} = (x_{1\omega} - x_{1\alpha})/(x_{1\beta} - x_{1\alpha}) \quad (4)$$

или

$$(V_{\omega} - V_{\alpha})/(V_{\beta} - V_{\alpha}) = (x_{1\omega} - x_{1\alpha})/(x_{1\beta} - x_{1\alpha}). \quad (5)$$

В [1] изучено общее давление насыщенного пара над исследуемыми системами. Изотермы для температуры 1250 К имеют существенные отрицательные отклонения от линии аддитивности с минимумами для систем $MnCl_2-RbCl$ и $MnCl_2-CsCl$ при 0.3–0.4 мол. долей хлорида марганца. Это соответствует общим закономерностям появления экстремумов для азеотропных систем, когда различие в давлении пара чистых компонентов невелико, а отклонения от идеальности значительны. Так как в подавляющем большинстве случаев при повышении температуры системы стремятся к идеальному поведению, то можно предположить, что при 1073 К эти минимумы не исчезнут, а наоборот, проявятся более отчетливо. Все это указывает на совпадение экстремумов (минимумов) давления пара и поверхностного натяжения и может быть объяснено равенством концентраций компонентов в глубине раствора, в поверхностном слое и его паре.

Появление максимума поверхностного натяжения (рис. 1), видимо, следует связать с равенством (5), из которого следует, что отношение объемных эффектов переноса вещества из раствора в поверхностный слой и из раствора в паровую фазу равно отношению изменений концентраций компонентов при этом переносе. Логично предположить, что $V_{\beta} - V_{\alpha} > V_{\omega} - V_{\alpha}$, поэтому и $x_{1\beta} - x_{1\alpha} > x_{1\omega} - x_{1\alpha}$, т.е. концентрация хлорида марганца в паре превосходит его концентрацию в растворе и в поверхностном слое.

Таблица 2. Концентрация хлорида в предположении моно- (I), би- (II) и тримолекулярного (III) поверхностного слоя в системах MnCl₂-MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs), x_{1α} – мол. доля MnCl₂

x _{1α}	MnCl ₂ -LiCl			MnCl ₂ -NaCl			MnCl ₂ -KCl			MnCl ₂ -RbCl			MnCl ₂ -CsCl		
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
0.1	0.16	0.13	0.12	0.14	0.12	0.11	0.13	0.12	0.11	0.12	0.11	0.11	0.12	0.11	0.11
0.2	0.24	0.22	0.22	0.24	0.22	0.21	0.23	0.12	0.20	0.22	0.21	0.20	0.20	0.22	0.20
0.3	0.32	0.31	0.31	0.34	0.33	0.31	0.33	0.31	0.30	0.31	0.31	0.30	0.32	0.31	0.30
0.4	0.39	0.39	0.40	0.45	0.44	0.42	0.41	0.41	0.40	0.41	0.40	0.41	0.41	0.41	0.40
0.5	0.47	0.48	0.49	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.49	0.49	0.50	0.50	0.50	0.50
0.6	0.64	0.62	0.61	0.55	0.58	0.59	0.59	0.60	0.60	0.57	0.58	0.59	0.59	0.60	0.60
0.7	0.78	0.74	0.73	0.73	0.71	0.71	0.71	0.70	0.70	0.69	0.69	0.70	0.69	0.70	0.70
0.8	0.92	0.86	0.84	0.87	0.83	0.82	0.82	0.81	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
0.9	1.00	1.00	0.97	0.99	0.95	0.93	0.93	0.91	0.91	0.91	0.90	0.90	0.92	0.91	0.90

Выражения для молярной поверхности и молярной избыточной энергии Гиббса образования поверхности (рис. 3) носят экстремальный характер

$$\Delta G_{\omega}^{изб} = \omega\sigma - \omega_{ид}\sigma_{ид} \quad (6)$$

Максимальное взаимодействие на поверхности наблюдается при составе раствора 0.6–0.7 мол. долей хлорида марганца, причем величина отклонения от идеального поведения составляет 15–20%. При этом составе, видимо, происходит перестройка структуры раствора и поверхностного слоя. Здесь прослеживается увеличение межчастичного взаимодействия в направлении от хлорида лития к хлориду цезия, что подтверждают и диаграммы плавкости систем [9].

На рис. 4 сведены результаты исследований [1, 2, 5, 10, 11] разных свойств системы MnCl₂-CsCl, обладающей наибольшими отклонениями от идеальности, что подтверждает закономерности взаимодействия в изученных системах.

Экстремумы на изотермах связаны с процессом комплексообразования, однако делать выводы о составах комплексов практически невозможно, так как смещение экстремумов происходит в основном из-за увеличения разности в свойствах чистых компонентов. Подтверждением сказанного является спектр изотерм шести физико-химических свойств системы хлорида марганца с хлоридом цезия (рис. 4а), экстремальные точки в которых смещаются от 0.25 для молярного объема до 0.65 мол. долей хлорида марганца для энтальпии образования. Аналогичные свойства наблюдаются и для остальных систем хлорида марганца с хлоридами щелочных металлов [1, 2, 3, 5, 10, 11] с уменьшающимися отклонениями от идеального поведения в ряду от цезия к литию.

Здесь явно прослеживается уменьшение межчастичного взаимодействия в этом же направлении, что подтверждают и диаграммы плавкости систем [9], где система хлорид марганца-хлорид цезия обладает самым большим количеством соединений в твердом состоянии. Образующиеся соединения вносят различные парциальные вклады в конкретную физико-химическую характеристику раствора, поэтому зависимость свойство-состав отражают только суммарный вклад каждого компонента и никак не характеризуют истинный состав раствора. На рис. 4б приведены избыточные свойства раствора хлорида марганца с хлоридом цезия, которые показывают, что максимум отклонения от идеального состояния ле-

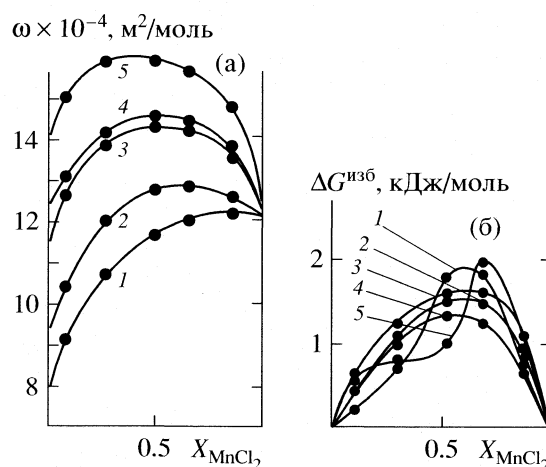


Рис. 3. Молярная поверхность (а) и избыточная энергия Гиббса образования поверхности (б) для систем MnCl₂-MCl (M = Li (1), Na (2), K(3), Rb (4), Cs(5)).

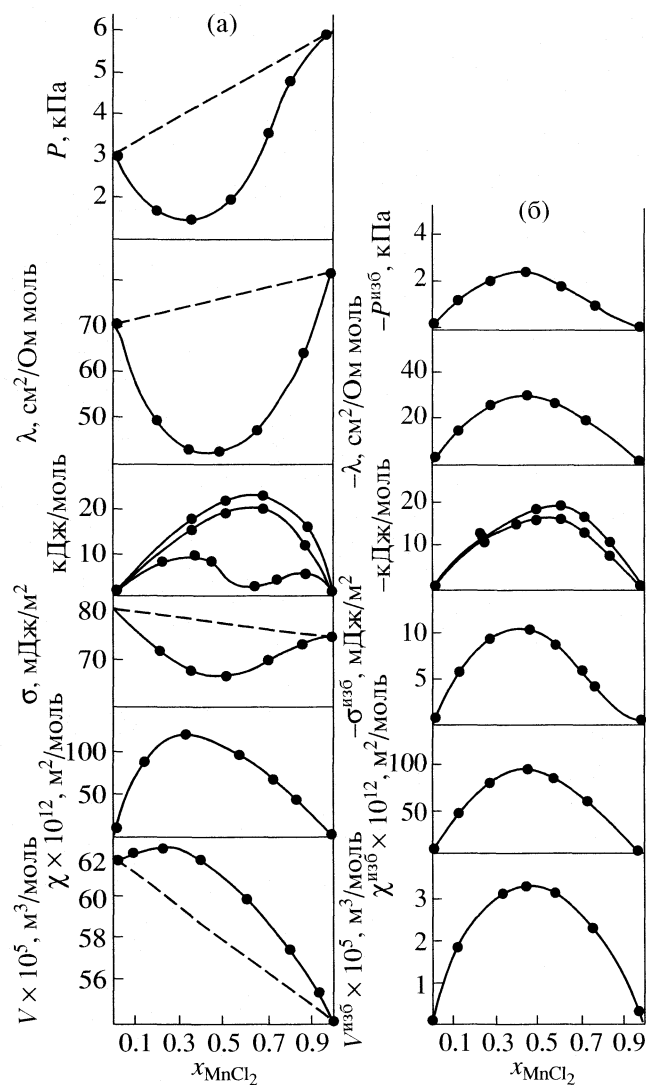


Рис. 4. Изотермы молярного объема (V), молярной электропроводности (λ), энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) смешения, магнитной восприимчивости (χ), поверхностного натяжения (σ) и давления пара (p) системы хлорид марганца–хлорид цезия при 1073 К (а), избыточные значения этих свойств (б) по данным работ [1–3, 5, 10, 11].

жит около эквимолярного состава, т.е. в области максимального межмолекулярного взаимодействия. Аналогичные зависимости могут быть получены на основании данных [1, 2, 5, 10, 11] и собственных измерений поверхностного натяжения для других систем $\text{MnCl}_2\text{--MeCl}$ (Li, Na, K, Rb, Cs).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурyleв Б.П., Миронов В.Л. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 42. № 8. С. 2142.
2. Papatheodorou G.N., Kleppa O.J. // J. Inorgan. Nucl. Chem. 1971. VI. 31. № 5. P. 1249.
3. Мильман В.М., Бурyleв Б.П. // Физико-химические исследования металлургических процессов. Вып. 15. Межвуз. сб. Свердловск: Изд. УПИ, 1987. С. 88.
4. Laila El Sayed, Oye H. // Acta Chem. Scand. 1975. V. A29. № 2. P. 267.
5. Kucharski A.S., Flengas S.N. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. № 9. P. 1170.
6. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 383 с.
7. Бурyleв Б.П., Гершунина В.Я. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2211.
8. Рид Л., Прауэниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей Л.: Химия, 1982. 592 с.
9. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости хлоридных систем / Справочник. Л.: Химия, 1972. 384 с.
10. Бахвалов С.Г. Магнитная восприимчивость бинарных расплавов хлорида марганца с хлоридами щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Красноярск. 1984. 22 с.
11. Kucharski A.S., Flengas S.N. // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. № 1. P. 1298.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА И АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ ОКСИДА Bi_2O_3 В АРГОНЕ

© 2006 г. Г. К. Моисеев*, А. Л. Ивановский**

Российская академия наук, Уральское отделение

**Институт металлургии, Екатеринбург*

E-mail: moiseev@imet.mplik.ru

***Институт химии твердого тела, Екатеринбург*

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 09.09.2005 г.

Представлены результаты термодинамического моделирования состава и агрегатного состояния конденсированной среды для системы Bi_2O_3 –Ar при 9.8066×10^{-2} МПа в диапазоне 300–1300 К и с учетом возможного присутствия оксидов Bi_2O_3 , BiO, Bi_2O_5 и BiO_2 в твердом и жидком состояниях. Обсуждено изменение с температурой составляющих твердого и жидкого растворов – оксидов висмута в разных агрегатных состояниях.

В системе висмут–кислород известны [1–4] фазы BiO, Bi_2O_3 , BiO_2 и Bi_2O_5 , среди которых наиболее стабильным является оксид Bi_2O_3 . Термодинамические свойства и функции оксидов BiO и Bi_2O_3 по данным ИВТАНТЕРМО известны и имеются в базе данных БД АСТРА.BAS [5]; для Bi_2O_5 и BiO_2 они рассчитаны [6] и введены в БД АСТРА.OWN [7]. С использованием этих данных было изучено термическое разложение индивидуальных оксидов в атмосфере кислорода и аргона [8, 9], а также проведено моделирование синтеза оксидов в системе Bi–O при различных составах компонентов, парциальном давлении кислорода и температуре [10]. Дополнительные термодинамические исследования систем с участием четырех оксидов висмута предприняты в [11].

К сегодняшнему дню наиболее подробно изучены термодинамические и ряд иных физико-химических свойств для устойчивой фазы Bi_2O_3 (см., например, [1–4, 12–15]). При этом большинство экспериментальных исследований процессов фазообразования и свойств Bi_2O_3 проведены либо на воздухе, либо в атмосфере с присутствием кислорода.

Мы предположили, что при нагревании оксида Bi_2O_3 в определенных интервалах температур может быть термодинамически разрешено образование (в результате химических превращений) других оксидов висмута как в твердом, так и в жидком агрегатных состояниях.

Цель настоящей работы – термодинамическое моделирование равновесного поведения исходного Bi_2O_3 в инертной среде (Ar) с учетом всех оксидов висмута в широком интервале температур

(300–1300 К), анализ возможностей образования твердых (жидких) растворов и определение их составов.

МОДЕЛИ И МЕТОД РАСЧЕТА

На первом этапе проведена качественная оценка возможности образования твердых растворов (ТР) оксидов висмута. Использован подход, предложенный в работе [16]. Согласно эмпирическому правилу Руайе (см. [17]), различие (ϕ) атомных радиусов (r) компонентов А и В при образовании их ТР: $\phi = \{[r(A) - r(B)]/r(A)\} \times 100 \leq 15\%$; где $r(A) > r(B)$. Для оценки возможности образования ТР фаз предложено ввести [16] понятие радиуса частиц (R) этих фаз, включающих соответствующее число атомов разных элементов. Например, радиус “молекулы” полуторного оксида Bi_2O_3 , используя данные об атомных радиусах висмута и кислорода [18], можно оценить как $R(\text{Bi}_2\text{O}_3) = x(\text{Bi})r(\text{Bi}) + x(\text{O})r(\text{O}) = 0.4 \times 0.182 + 0.6 \times 0.066 = 0.1124$ нм. Проведя подобные оценки величин R остальных оксидов висмута, по соотношению $\phi' = \{[R(A') - R(B')]/R(A')\} \times 100$ определили значения ϕ' всех возможных сочетаний частиц оксидов Bi_xO_y в предполагаемых твердых растворах. Среднее значение ϕ' составило $\sim 10 \pm 5\%$, что позволяет предположить возможность образования ТР из любых оксидов висмута. Образование жидких растворов (расплавов) из жидких родственных оксидов висмута представляется очевидным.

Как известно [5, 6], температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) оксидов висмута равны 423 (Bi_2O_5), 573 (BiO_2), 1098 (Bi_2O_3) и 1175 К (BiO). С учетом этого

Таблица 1. Мольные доли составляющих твердых растворов в системах I и II

T, K	$x(\text{Bi}_2\text{O}_3)$	$x(\text{BiO}) \times 10^3$
система I		
300	0.99893	0.536
350	0.9972	1.4085
400	0.9942	2.906
425	0.9922	3.915
система II		
425	0.9922	3.9
475	0.9871	6.46
525	0.9806	9.7
575	0.9729	13.5

Примечание. В системах I и II значение $x(\text{BiO}) = x(\text{BiO}_2)$, в системе I значение $x(\text{Bi}_2\text{O}_5) = 0$.

в рассматриваемом интервале температур (300–1300 K) выделены следующие системы:

система I (300–425 K), предполагается образование твердого раствора из четырех оксидов $\{\text{BiO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_5\}$;

система II (425–575 K), оксиды Bi_2O_3 , BiO и BiO_2 образуют твердый раствор, а Bi_2O_5 является жидкой фазой;

система III (575–1100 K), предполагается образование твердого раствора $\{\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiO}\}$ и жидкого раствора (расплава) из BiO_2 и Bi_2O_5 ;

система IV (1100–1175 K), твердой фазой является BiO , жидкий раствор состоит из Bi_2O_3 , BiO_2 и Bi_2O_5 ;

система V (1175–1300 K), существует раствор-расплавы всех четырех оксидов.

Исходное рабочее тело имело состав 86.53 мас. % $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 13.47$ мас. % Ag ; в газовой фазе, кроме Ag , учитывали присутствие O , O_2 , O^+ , O^- , O_2^+ , O_2^- , Ar^+ , Bi , Bi_2 , Bi_3 , Bi_4 , BiO , Bi_4O_6 ; в конденсированной фазе, кроме оксидов висмута, учитывали присутствие металлического висмута. Расчеты систем I–V выполняли с шагом 25 K при фиксированном давлении $p = 9.8066 \times 10^{-2}$ МПа.

Расчеты проводили по методологии термодинамического моделирования (ТМ), физические основы которой подробно изложены в [19–21]. Использовали пакет АСТРА.4 с БД АСТРА.BAS [5] и БД АСТРА.OWN [7]. Для описания растворов использовали модель идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) [22, 23]; применимость модели ИРПВ для прогноза свойств различных неорганических систем подробно обсуждается в [11, 19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов приведены в табл. 1, 2 и показаны на рисунке. Проанализируем полученные данные для указанных систем.

Система I (табл. 1). Конденсированная среда задана твердым раствором четырех оксидов висмута. Рост температуры сопровождается уменьшением мольной доли $x(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ и увеличением $x(\text{BiO})$ и $x(\text{BiO}_2)$. Пентаоксид висмута (Bi_2O_5) во всем температурном интервале в системе отсутствует, что, очевидно, связано с нестабильностью этой фазы при заданных условиях. Интегральный состав конденсированной среды во всем интервале 300–425 K соответствует соотношению $\text{Bi}/\text{O} = 2/3$.

Система II (табл. 2). Конденсированная среда задана ТР $\{\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiO} + \text{BiO}_2\}$ и расплавом Bi_2O_5 . Обнаружено, что присутствие оксида Bi_2O_5 в системе в виде расплава невыгодно. Следовательно, в заданных условиях компьютерного эксперимента фаза Bi_2O_5 в твердом и жидком состояниях при $\Delta T = 300\text{--}575$ K термодинамически нестабильна. С ростом температуры в ТР происходит уменьшение $x(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ и увеличение $x(\text{BiO})$ и $x(\text{BiO}_2)$. Подчеркнем, что хотя величина $\text{Bi}/\text{O} = 2/3$, мольная доля Bi_2O_3 изменяется от 0.992 (при 425 K) до 0.973 (при 575 K). При 575 K ТР на основе полуторного оксида висмута содержит ~2.7 мол. % $\{\text{BiO} + \text{BiO}_2\}$.

Система III (рисунок). Конденсированная среда задана ТР $\{\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiO}\}$ и раствором-расплавом $\{\text{BiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_5\}$. Обнаружено, что твердый раствор существует во всем интервале температур, расплав – только в интервале 575–650 K. Как и ранее, с ростом температуры в ТР значение

Таблица 2. Мольные доли составляющих расплава-раствора в системах IV и V

T, K	$x(\text{Bi}_2\text{O}_3)$	$x(\text{BiO})_2 \times 10^3$	T, K	$x(\text{Bi}_2\text{O}_3)$	$x(\text{BiO})$	$x(\text{Bi}_2\text{O}_5) \times 10^9$	$x(\text{BiO}_2)$
система IV			система V				
1100	0.9964	3.546	1175	0.8930	0.0620	4.5	0.0450
1125	0.9977	2.23	1200	0.8926	0.0654	3.865	0.0420
1150	0.9967	3.26	1250	0.8903	0.0741	2.57	0.0356
1175	0.9965	35	1300	0.8859	0.0845	1.56	0.0297

Примечание. Для системы IV значение $x(\text{Bi}_2\text{O}_5) = 0$.

$x(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ уменьшается от 0.9998 (при 575 К) до 0.9624 (при 1100 К); при тех же температурах $x(\text{BiO})$ увеличивается от $\sim 1.9 \times 10^{-4}$ до ~ 0.0375 . Интегральный состав ТР изменяется от соотношения $\text{Bi}/\text{O} = 2/3$ до $2/2.98$. Изменение содержания кислорода определяется изменением состава ТР за счет перехода части кислорода в газовую фазу, но не образованием кислородных дефектов в полутормном оксиде висмута.

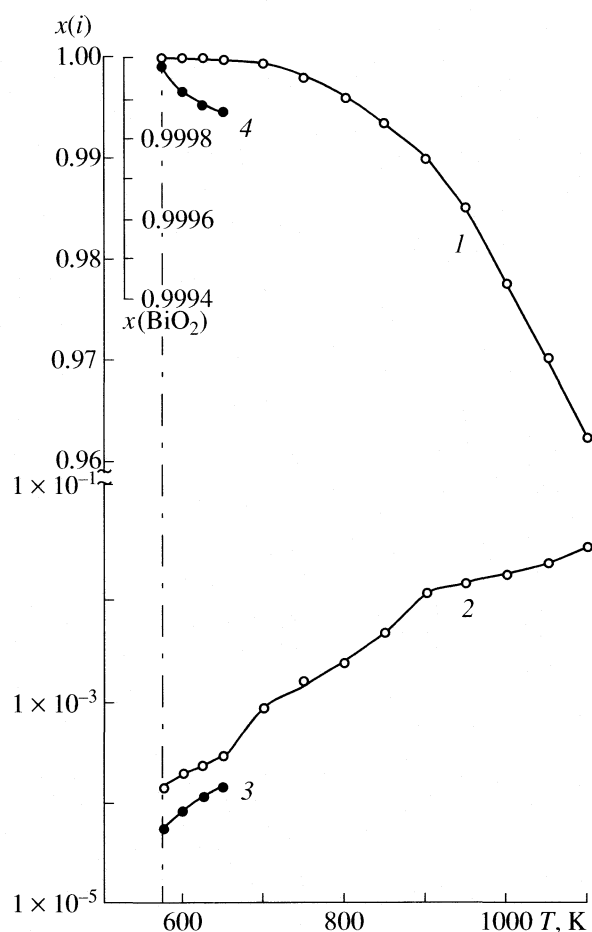
В области существования жидкого раствора (575–650 К) рост температуры сопровождается ростом $x(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ и уменьшением $x(\text{BiO}_2)$. Интересно, что в области 600–650 К интегральный состав жидкого раствора соответствует $\text{BiO}_2 + \delta$, твердого – $\text{Bi}_2\text{O}_{3-\delta}$. Содержание жидкого раствора в конденсированной среде системы невелико и составляет сотые доли мас. %. Однако одновременное сосуществование в исходной системе ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Ar}$) двух растворов в разном агрегатном состоянии и с разными составляющими обнаружено впервые.

Данная ситуация может иметь место и для оксидов других металлов, имеющих несколько степеней окисления, и несоответствующие термохимические характеристики, в частности, $T_{\text{пл}}$. В качестве таких оксидов можно указать, например, оксиды меди Cu_xO_y [24, 25].

Система IV (табл. 2). Конденсированная среда задана расплавом-раствором $\{\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_5\}$ и кристаллической фазой BiO . Обнаружено, что в жидком растворе Bi_2O_5 отсутствует, в расплаве доминирует Bi_2O_3 с незначительной примесью BiO_2 . Интегральный состав расплава-раствора описывается соотношением $\text{Bi}/\text{O} = 2/(3 + \delta)$. Содержание BiO в составе конденсированной среды с ростом температуры уменьшается от 0.15 мас. % (1100 К) до нуля (1175 К). Наблюдается ситуация, обратная описанной выше для системы III: в расплаве-растворе присутствуют частицы фазы BiO вплоть до температуры ее плавления. Этот вариант существования конденсированной среды при нагревании исходного Bi_2O_3 в интервале 1100–1175 К также обнаружен впервые.

Система V (табл. 2). Конденсированная среда в системе задана расплавом-раствором всех четырех оксидов. С ростом температуры мольные доли Bi_2O_3 , Bi_2O_5 и BiO_2 уменьшаются, тогда как доля BiO – увеличивается. Отношение Bi/O изменяется от $2/2.99$ (1175 К) до $2/2.971$ (1300 К).

Таким образом, методами термодинамического моделирования, при общем давлении 9.8066×10^{-2} МПа в интервале 300–1300 К в исходной инертной среде (Ar) впервые исследовано поведение стехиометрического полутормного оксида висмута с учетом возможности существования в системе твердых и жидких оксидов Bi_2O_5 , BiO_2 и BiO . Результаты позволили обнаружить изменяющуюся с температурой неоднородность твердых и жидких растворов, содержащих в качестве



Мольные доли ($x(i)$) составляющих твердого раствора (1, 2) и расплава-раствора (3, 4) в зависимости от температуры для системы III; 1 и 2 – $x(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ и $x(\text{BiO})$; 3 и 4 – $x(\text{Bi}_2\text{O}_5)$ и $x(\text{BiO}_2)$. Расплав обнаружен при $T = 575\text{--}650$ К.

составляющих оксиды висмута в разных агрегатных состояниях. Определены температурные области, где возможно сосуществование твердого и жидкого растворов (система III); отдельной фазы BiO и жидкого раствора (система IV).

Особенностью постановки компьютерного эксперимента являлось отсутствие в исходной газовой фазе кислорода. Это приводит к образованию составляющих конденсированной среды (различных оксидов висмута в разном агрегатном состоянии) только на основе превращений исходного Bi_2O_3 . Наблюдаемые отклонения состава от интегрального исходного соотношения $\text{Bi}/\text{O} = 2/3$ связаны с совместным влиянием температуры на комплекс взаимодействий оксидов висмута с разными степенями окисления Bi и различной термической стабильностью самих оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32443).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1961. Т. 1. 592 с.
2. *Торопов И.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П.* Диаграммы состояния силикатных систем. Л.: Наука, 1970. Т. 2. 372 с.
3. *Рипан Р., Четяпун.* Неорганическая химия. М.: Мир, 1972. Т. 1. 560 с.
4. Физико-химические свойства оксидов / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Metallurgia, 1978. 472 с.
5. *Ватолин Н. А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Metallurgia, 1994. 353 с.
6. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Белоусова Н.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2138.
7. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. 230 с.
8. *Moiseev G.K., Vatin N.A.* // IV Bilateral Russian-German Symp. "Physics and Chemistry of Novel Materials." Febr. 24 – March 1. 1999. Ekaterinburg; Publ. Ist. Solid State Chemistry, 1999. P. 222.
9. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Белоусова Н.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1180.
10. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Белоусова Н.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 9. С. 1570.
11. *Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др.* Висмутсодержащие материалы. Строение и физико-химические свойства. Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2000. 526 с.
12. *Каргин Ю.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1639.
13. *Марушкин К.Н., Алиханян А.С.* // Докл. РАН. 1993. Т. 329. № 4. С. 452.
14. *Романов А.Н., Шапкин Д.П., Хаула Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 4. С. 570.
15. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Наука, 1997. 480 с.
16. *Моисеев Г.К., Ивановский А.Л.* // Электронный журнал "Исследовано в России". 2005. С. 1544–1549. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/147.pdf>.
17. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. 202 с.
18. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.А. Дрица. М.: 1997. Т. 1. 450 с; Т.2. 498 с.
19. *Моисеев Г.К., Вяткин Г.П.* Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: Изд. ЮурГУ, 1999. 256 с.
20. *Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 263 с.
21. *Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Свердловск: Изд-во УрГУ, 1989. 111 с.
22. *Moiseev G.K., Vatin N.A.* // J. Thermal Analysis. 1997. V. 48. P. 1069.
23. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 399.
24. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1554.
25. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Там же. 1998. Т. 72. № 9. С. 1559.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ
трет-БУТИЛОВЫХ ПЕРОКСИЭФИРОВ
о-, *м*-КАРБОРАН-1-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

© 2006 г. В. Н. Дибривный, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, С. И. Герасимчук

Национальный университет "Львовская политехника"

E-mail: coffice@polynet.lviv.ua

Поступила в редакцию 21.10.2005 г.

Приведены результаты экспериментального определения энтальпии сгорания и образования, а также температурной зависимости теплоемкости *о*-, *м*- производных *трет*-бутиловых пероксиэфиров карборан-1-карбоновой кислоты. Рассчитаны энтропии и энергии Гиббса образования этих соединений. Определены энтальпии, энтропии и энергии Гиббса *о*-, *м*-переходов этих изомеров в конденсированном и газообразном состояниях.

Применение карборансодержащих пероксидов в качестве вулканизирующих агентов при получении каучуков существенно увеличивает работоспособность последних. Сами карборансодержащие пероксиды имеют высокую устойчивость при хранении в рабочих смесях. Кроме того, они значительно повышают устойчивость полимерных цепей к термоокислительной деструкции, УФ- и γ -облучению [1–3]. Широкий спектр возможностей предопределяет перспективность дальнейшего использования и изучения карборансодержащих пероксидов.

В представленной работе впервые приведены результаты экспериментального определения энтальпий сгорания и образования, а также температурной зависимости теплоемкости двух кристаллических *о*- (I) и *м*- (II) производных *трет*-бутиловых пероксиэфиров карборан-1-карбоновой кислоты: $\text{НСВ}_{10}\text{Н}_{10}\text{СС}(\text{О})\text{ООС}(\text{СН}_3)_3$. Полученные результаты позволили рассчитать энтропии и энергии Гиббса образования этих соединений.

Методика синтеза представленных веществ приведена в [4, 5]. Соединения очищали низкотемпературной кристаллизацией. Идентификация состава синтезированных образцов подтверждена данными элементного анализа, определением молекулярной массы криоскопическим методом,

определением активного кислорода (табл. 1) и ИК-спектрами; их индивидуальность подтверждена косвенными методами тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol UV-254.

Определение энтальпии сгорания соединений проводили на калориметре сжигания В-06-М. Энергетический эквивалент калориметрической системы был установлен по эталонной бензойной кислоте марки К-1 с энергией сгорания $\Delta U_{\text{В}} = -26434.4$ Дж/г при стандартных условиях сжигания и составлял: $W = 14835 \pm 13$ Дж/В. Сжигание образцов соединений проводили по оригинальной методике, разработанной для кристаллических карборанов, сгорающих со взрывом. Приготовление малых навесок вещества (≈ 0.1 г), при взрывном характере горения, использовали как важный благоприятный фактор для достижения высокой полноты сгорания. Кристаллы перед сжиганием измельчали растиранием в халцедоновой ступке до очень тонкого и легкоподвижного порошка. После этого порошок просеивали через платиновое сито.

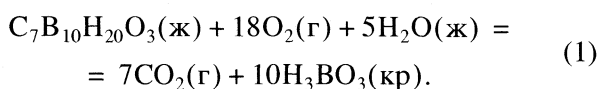
Растирание вещества давало возможность мелким частичкам полностью сгорать, не долетая до холодных стенок бомбы. Порошок исследованного вещества тонким, равномерным слоем (≈ 1.5 мм) осторожно переносили в контейнер в

Таблица 1. Результаты идентификации состава исследованных образцов, %

Соединение	[C]	[H]	[B]	[O]акт	[C]	[H]	[B]	[O]акт	M, г/моль	
	Опыт				Расчет				Опыт	Расчет
I	32.08	7.88	41.50	6.05	32.30	7.68	41.50	6.18	252.5	(260.3)
II	32.55	7.80	41.82	6.03					247.9	

Примечание. В скобках приведено вычисленное значение.

виде диска ($d = 12$ мм) из тонкой (0.02 мм) териленовой пленки. Териленовый диск, предотвращавший возгонку вещества, герметично запаивали потоком горячего воздуха. Приготовленный таким образом контейнер обворачивали марлевой полоской $\approx 12 \times 5$ мм, через которую продевали хлопчатобумажную нить и переносили в платиновую сетку, прикрепленную к экранированному платиной чашкодержателю. Поджигание нити осуществляли разрядом батареи конденсаторов через платиновую проволоку диаметром 0.1 мм. Марлевая полоска обеспечивала одновременное распространение пламени по поверхности образца. Electroды также были экранированы платиной для улучшения процесса догорания вещества. Давление кислорода в бомбе составляло 3.0×10^6 Па. При использовании описанных приемов была достигнута высокая степень сгорания: 93.10–100.00% по бору и 92.34–99.27% по углероду для обоих пероксидов. Реакция сгорания соединений имеет вид:



Борная кислота, которая образовывалась в результате опыта, оседала, главным образом, на сетке для сжигания, электродах и на стенках бомбы в виде тонкого слоя белого порошка. Перед опытом в бомбу вводили 1 мл воды, часть которой расходовалась на образование борной кислоты, а в оставшейся части растворялось определенное (до насыщения) количество борной кислоты. После сжигания, кроме продуктов, указанных в уравнении (1), в бомбе находилось ~ 1 мл насыщенного водного раствора H_3BO_3 и небольшие количества бора, углерода и карбида бора.

Расчет энергии сгорания исследованного вещества проводили по формуле:

$$\begin{aligned} -\Delta U_{(298.15 \text{ К})}^\circ = 1/m(q_{\text{общ}} - q_{\text{тер}} - q_{\text{мар}} - q_{\text{HNO}_3} + \\ + q_{\text{H}_3\text{BO}_3} + q_{\text{В}} + q_{\text{С}} - \Delta U_{\text{w}}), \end{aligned} \quad (2)$$

где m – масса исследованного образца, $q_{\text{общ}}$ – общее количество выделенной в опыте теплоты, $q_{\text{тер}}$, $q_{\text{мар}}$ – поправки на сгорание вспомогательных веществ (териленового диска и марли), q_{HNO_3} – поправка на образование разбавленного раствора HNO_3 , $q_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ – поправка на частичное растворение H_3BO_3 , $q_{\text{В}}$ и $q_{\text{С}}$ – поправки на неполноту сгорания по бору и углероду, ΔU_{w} – поправка на приведение начального и конечного состояния веществ, которые находятся в калориметрической бомбе, к стандартному состоянию (поправка Уошберна). В расчете использованы следующие данные по теплотам сгорания Дж/г в условиях бомбы: 22944.2 – терелен [6], –16704.2 – марля и нить [7], –61379 – бор до $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{кр})$ [8], –92763 – углерод

до $\text{CO}_2(\text{газ})$ [9], 59 – образование HNO_3 кДж/моль [9], –21836 кДж/моль – образование насыщенного раствора H_3BO_3 [10]. После сжигания проводили количественный анализ продуктов сгорания на содержание в них CO_2 , HNO_3 и H_3BO_3 . Содержание CO_2 в газообразных продуктах сгорания определяли весовым методом. Точность анализов по CO_2 составляла 3×10^{-4} г. Содержание HNO_3 и H_3BO_3 определяли титрованием их растворов щелочью: сначала оттитровывали HNO_3 , которая образуется побочно из примеси азота в кислороде, потом – H_3BO_3 в присутствии маннита. По результатам этих определений рассчитывали поправку на растворение H_3BO_3 и неполное сгорание исследованного вещества.

Анализ результатов исследований показал определенные зависимости между теплотой сгорания в отдельных опытах ΔU_i и полнотой сгорания по углероду. Существование самих зависимостей можно объяснить образованием карбида бора, количество которого определить практически невозможно. В случае, когда полнота сгорания карборансодержащих соединений превышает 99%, поправкой на теплоту образования карбида бора справедливо пренебрегают [8]. Пренебрежение этой поправкой в случае меньшей полноты сгорания приводит к завышению расчетных количеств свободного бора и углерода, которые образовались в результате сгорания и, соответственно, к завышению величин теплот сгорания. Аппроксимация зависимости энергии сгорания пероксида от неполноты его сгорания по углероду ($100 - [C]$) уравнением прямой линии

$$\Delta U = a + b(100 - [C])$$

привело к неплохому результату (коэффициенты корреляции r составляют 0.9905 и 0.9928) для соединений I и II соответственно. Величина a в уравнении представляет энергию при сгорании вещества на 100% по углероду ΔU_{100} . Коэффициенты уравнения прямой линии определяли по помощи метода наименьших квадратов. Результаты определения энергии сгорания соединений представлены в табл. 2. Полноту сгорания по бору обозначили – B .

Поправку Уошберна рассчитывали согласно [9, 11] и она составила 4.6 Дж/г для каждого вещества. Стандартную энтальпию сгорания $\Delta_c H_{298.15 \text{ К}}^\circ$, кДж/моль рассчитывали из значения стандартной теплоты сгорания ΔU_{100}° с учетом работы расширения ΔnRT по формуле:

$$\Delta_c H_{298.15 \text{ К}}^\circ = \Delta U_{100}^\circ + \Delta nRT, \quad (3)$$

где Δn – разность числа молей газа после и до сжигания. Стандартную энтальпию образования $\Delta_f H_{298.15 \text{ К}}^\circ$ пероксидов рассчитывали из найден-

Таблица 2. Результаты экспериментального определения энергии сгорания веществ

m, г	Анализ продуктов сгорания		q _{общ} , Дж	q _{HNO₃} , Дж	q _{тер} , Дж	q _{мар} , Дж	q _B , Дж	q _C , Дж	q _{H₃BO₃} , Дж	-ΔU _i ^o , Дж/г
	[B], %	[C], %								
I <i>трет</i> -бутиловый пероксиэфир <i>о</i> -карборан-1-карбоновой кислоты										
0.07674	0.9837	0.9900	4222.9	3.0	528.2	138.3	31.8	8.1	15.8	46970
0.12377	0.9901	0.9927	6366.8	3.1	478.8	120.6	31.2	9.6	15.6	46991
0.11445	1.0000	0.9953	6044.5	1.2	563.9	142.0	0.0	5.7	15.6	46785
0.09146	0.9768	0.9818	4867.9	2.0	478.8	149.6	54.1	17.6	15.7	47273
0.11402	0.9402	0.9589	5922.9	1.8	530.7	131.3	173.8	49.6	15.6	48180
0.09974	0.9698	0.9677	5329.5	1.0	555.5	122.0	76.8	34.1	15.7	47854
II <i>трет</i> -бутиловый пероксиэфир <i>м</i> -карборан-1-карбоновой кислоты										
0.11647	0.9771	0.9786	5879.7	2.2	436.9	87.5	68.0	26.4	16.3	46872
0.10776	0.9310	0.9234	5598.0	1.0	591.2	95.2	189.5	87.3	16.3	48247
0.11214	0.9598	0.9644	5858.7	2.2	602.0	118.4	114.9	42.2	16.3	47306
0.11502	0.9699	0.9705	5710.9	1.8	343.1	98.9	88.2	35.9	16.3	47074
0.09664	0.9600	0.9598	4952.5	1.2	450.7	100.4	98.5	41.1	16.4	47199
0.12789	0.9812	0.9801	6558.8	1.2	517.3	152.5	61.3	26.9	16.2	46816

Примечание. Для I – ΔU^o, Дж/г = (384 ± 23)(100 – [C]) + (46623 ± 53), –ΔU₁₀₀^o = 46623 ± 53 Дж/г; II – ΔU^o, Дж/г = (248 ± 17)(100 – [C]) + (46330 ± 72), –ΔU₁₀₀^o = 46330 ± 72 Дж/г.

Таблица 3. Результаты определения термодинамических свойств веществ

–Δ _f H _{298.15 K} ^o , кДж/моль	–Δ _f G _{298.15 K} ^o , кДж/моль	Δ _{sub} H _T , кДж/моль [15]	Δ _{sub} S _T ^o , Дж/(моль К)	Δ _{sub} S _{298.15 K} ^o , Дж/(моль К)	–Δ _f G _{298.15 K} ^o , кДж/моль
I					
109 ± 14	301 ± 14	106.7 ± 5.2	243 ± 16	581 ± 18	335 ± 15
II					
186 ± 19	183 ± 19	98.4 ± 2.7	214.5 ± 9.1	691 ± 12	217 ± 19

ной величины Δ_cH_{298.15 K}^o и стандартных энтальпий образования компонентов реакции сгорания кДж/моль: Н₃ВО₃ (кр) – 1094.99 ± 1.3 [10], СО₂(г) – 398.512 ± 0.046, Н₂О(ж) – 285.829 ± 0.040 [12]. Величины Δ_fH_{298.15 K}^o исследованных соединений приведены в табл. 3.

Температурные зависимости теплоемкости карборанов определяли на дифференциальном сканирующем калориметре PERKIN – ELMER DSC – 1В с электронным универсальным измерителем EMU и компьютером со специальным математическим обеспечением. Измерения проводили в интервале температур 180–320 К с исполь-

зованием жидкого азота. Скорость сканирования температуры составляла 4 К/мин. Средний подъем температуры ячейки, который создавался одним сигналом схемы – 10 К, время продолжительности сигнала равнялось 2–3 мин. Систему ячеек постоянно продували азотом. Масса образца составляла ≈ 10 мг. Точность взвешивания ± 1 × 10^{–6} г. Первичные данные температурной зависимости теплоемкости представлены в табл. 4. Теплоемкость ортосоединения определена до 295 К (при 303 К оно плавится с теплотой плавления 11.9 кДж/моль).

Для расчета стандартной энтропии веществ при 298.15 К необходимо интегрировать температурную зависимость теплоемкости С_p в интервале

Таблица 4. Температурная зависимость теплоемкости карборанов

T, К	C _p , Дж/(моль К)		T, К	C _p , Дж/(моль К)	
	I	II		I	II
185	242.3	323.2	255	314.7	470.6
195	259.3	349.5	265	319.2	489.1
205	273.7	373.8	275	324.2	507.8
215	285.5	397.4	285	328.7	526.8
225	295.1	416.8	295	331.8	544.9
235	303.7	434.7	305	–	561.2
245	309.7	452.5	315	–	575.8

температур 0–298.15 К. При помощи калориметра PERKIN-ELMER DSC-1B экспериментально установить температурные зависимости теплоемкостей исследованных соединений при температурах ниже 180 К невозможно. Зависимости $C_p = f(T)$ в интервале температур 0–298.15 были получены экстраполяцией экспериментально определенных зависимостей в интервале температур 180–320 К на абсолютный нуль температур, при котором приняли, что $C_p(T=0) = 0$. Правомерность такого подхода базируется на результатах работы [13] по определению теплоемкостей борсодержащих соединений $\{(C_2H_5)_4N\}_2B_{10}H_{10}$ и $\{(C_2H_5)_4N\}_2B_{12}H_{12}$ в области низких (0–150 К) температур. Установлено, что кривые теплоемкостей этих соединений в интервалах температур 0–150 К не имеют аномальных отклонений, вызванных изменением движения карборанового скелета (внешним или внутренним), а также изменением движения молекул в целом.

Определенные температурные зависимости теплоемкостей аппроксимированы в виде уравнения:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (4)$$

Таблица 5. Коэффициенты температурной зависимости (4) теплоемкости и энтропия исследованных веществ

S_n	$-a \times 10^2$	$b \times 10^1$	$c \times 10^3$	$-d \times 10^5$	$S_{298.15}^\circ$, Дж/(моль К)	$-\Delta_f S_{298.15}^\circ$, Дж/(моль К)
I						
2.655	9.939	9.933	6.510	1.228	338 ± 11	1374 ± 11
II						
2.043	4.171	5.560	8.078	2.110	476.3 ± 7.4	1236 ± 8

Уравнение для определения стандартной абсолютной энтропии конденсированных веществ при 298.15 К ($S_{298.15}^\circ$) имеет вид:

$$S_{298.15}^\circ = \int_0^{298.15} \frac{C_p}{T} dT. \quad (5)$$

Погрешность определения стандартной абсолютной энтропии вещества отвечает погрешности вычисления интеграла (5) с учетом точности измерения температурной зависимости теплоемкости и температуры, а также погрешности интерполяции зависимости $C_p = f(T)$ в области низких температур [14]. Коэффициенты a, b, c, d полученных зависимостей, среднеквадратичное отклонение полинома от экспериментальных точек – S_n и результаты вычисления энтропий приведены в табл. 5. При расчетах энтропии образования веществ $\Delta_f S_{298.15}^\circ$ (табл. 5) использованные такие значения $S_{298.15}^\circ$, Дж/(моль К): $C_{(\text{графит})} = 5.74$, $V(\text{кр.}) = 5.87$, $H_2(\text{г}) = 130.6$, $O_2(\text{г}) = 205.03$ [12].

Стандартную энергию Гиббса образования исследованных соединений в конденсированном состоянии при 298.15 К рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f G_{298.15}^\circ = \Delta_f H_{298.15 \text{ К}}^\circ - 298.15 \Delta_f S_{298.15}^\circ, \quad (6)$$

а энтропию сублимации веществ в стандартных условиях $\Delta_{\text{sub}} S_T^\circ$ – по уравнению:

$$\Delta_{\text{sub}} S_T^\circ = \Delta_{\text{sub}} H_T / T + R \ln p / p_{\text{HTK}}, \quad (7)$$

где $\Delta_{\text{sub}} H_T$ – энтальпии сублимации веществ в равновесных условиях, p и p_{HTK} – давления насыщенного пара конденсированной фазы при температуре T и при нормальной температуре кипения соответственно [15]. Абсолютную энтропию S_r° в газовой фазе рассчитали по уравнению:

$$S_r^\circ = S_{\text{кр}}^\circ + \Delta_{\text{sub}} S^\circ, \quad (8)$$

а стандартную энергию образования Гиббса в газовой фазе – по уравнению:

$$\Delta_f G_{298.15, \text{г}}^\circ = \Delta_f G_{298.15, \text{кр.}}^\circ - RT \ln p / p_{\text{HTK}}. \quad (9)$$

Результаты вычислений сведены в табл. 3. По полученным результатам определены энтальпии, энтропии, энергии Гиббса перехода *орто*-изомера в *мета*-изомер в конденсированном и газообразном состояниях: для I – $\Delta H_{298.15\text{ K}}^{\circ} = -77 \pm 24(\text{кр.})$, $-86 \pm 24(\text{г})$ кДж/моль; $\Delta S_{298.15\text{ K}}^{\circ} = 138 \pm 13(\text{кр.})$, $110 \pm 22(\text{г})$ Дж/(моль К); $\Delta G_{298.15\text{ K}}^{\circ} = -118 \pm 24(\text{кр.})$, $-118 \pm 24(\text{г})$ кДж/моль.

Для исследованных пероксидов энтальпия и энергия Гиббса изомеризации *о*- в *м*-форму является величиной отрицательной, а энтропия – положительной, что свидетельствует о большей термодинамической стабильности и разупорядоченности *м*-изомера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ольдекоп Ю.А., Наумова С.Ф., Чуркина Л.А. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1979. № 1. С. 45.
2. Чуркина Л.А., Наумова С.Ф., Зверева Т.Д. и др. // Весці Акад. Навук БССР. Сер. хім. навук. 1981. № 3. С. 125.
3. Чуркина Л.А., Наумова С.Ф., Зверева Т.Д. и др. // Там же. 1982. № 3. С. 108.
4. Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Жуковская И.А. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. В. 4. С. 855.
5. Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Чуркина Л.А. и др. // Там же. 1991. Т. 61. Вып. 8. С. 1804.
6. Пименова С.М. Термохимические исследования углеводородов с малыми циклами и некоторых их производных: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М: МГУ, 1981. 16 с.
7. Мельник Г.В. Термодинамічні властивості кремнійвмісних ацетиленових пероксидів: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів.: ЛНУ, 2000. 18 с.
8. Гальченко Г.Л. Химическая термодинамика / Под ред. Я.И. Герасимова, П.А. Акишина. М.: Изд-во МГУ, 1984. С. 320.
9. Ed. F.D. Rossini. Experimental Thermochemistry. N.Y., L.: Interscience Publishers, 1956. V. 2. 326 p.
10. Гальченко Г.Л., Варущенко Р.М. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 11 С.2513.
11. Ed. Sunner S., Mansson M. Experimental Chemical Thermodynamics. V. 1. Combustion calorimetry. Interscience Publishers. Pergamon Press, 1979. 459 p.
12. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977. // J. Chem. Thermodynamics. 1978. № 10. P. 903.
13. Diot M., Bonnetot B., Abouwassib A. // J. Chem. Thermodynamics. 1989. V. 21. P. 793.
14. Wasicki J., Radomska M., Radomski R. // J. Thermal Analysis. 1982. V. 25. P. 509.
15. Дибривный В.Н., Бутылина Н.А., Кочубей В.В. и др. // Укр. хим. журн. 2005. В печати.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРОКСИДА
ВОДОРОДА В РАСТВОРАХ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

© 2006 г. А. Н. Ермаков*, И. К. Ларин*, Ю. Н. Козлов**, А. П. Пурмаль**

Российская академия наук

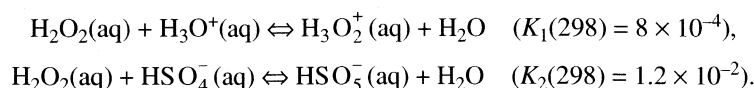
*Институт энергетических проблем химической физики, Москва

**Институт химической физики им. Н.Н.Семенова, Москва

E-mail: ayermafov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 24.11.2005 г.

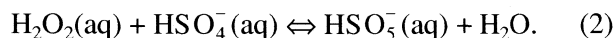
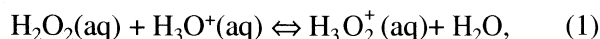
Приведены результаты экспериментов и анализ литературных данных о формах пероксида водорода в концентрированных растворах серной кислоты ($\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})$ и $\text{HSO}_5^-(\text{aq})$). Установлены величины термодинамических констант параллельных равновесий:



Рассчитаны величины коэффициентов активности H_2O_2 и констант Генри для сернокислотных растворов H_2O_2 .

Рост окислительной способности пероксида водорода в концентрированных сернокислотных растворах привлекает внимание исследователей [1–3]. В таких средах удается проводить ряд органических синтезов, не происходящих при контакте исходных веществ с пероксидом водорода (прямое получение эфиров из кетонов, бензойной кислоты из толуола, гликолей из олефинов и др. [4, 5]).

Контакт $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ с H_2SO_4 приводит к появлению в растворе двух новых веществ-окислителей – $\text{HSO}_5^-(\text{aq})$ и $\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})$ [5, 6]:



Здесь и далее символ “aq” означает растворитель. Принципиальное отличие двух этих окислителей – в природе реакций их образования и распада. Кислота Каро [7] – сильная кислота, присутствующая в самых концентрированных растворах H_2SO_4 преимущественно в ионной форме $\text{HSO}_5^-(\text{aq})$. Равновесное превращение (2) окислительно-восстановительной природы. Его установление связано со значительной ядерной перестройкой, и характерное время для него измеряется сотнями и тысячами секунд [3]. Равновесие же протонизации $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ (1) – кислотно-основное превращение с

характерным временем того же порядка, что и протонизация H_2O (ничтожные доли секунды). С этим их различием связано то, что для определения $[\text{HSO}_5^-(\text{aq})]$ пригодны и существуют химические методы анализа [8]. В случае же $\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})$ химические методы анализа неприменимы, а физических методов пока не предложено¹. И $\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})$, и $\text{HSO}_5^-(\text{aq})$ – потенциальные доноры атома кислорода, а $\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})$ – и эффективный акцептор электронов. О кислородно-донорных свойствах свидетельствуют многие данные по кислотному катализу окисления алканов пероксидом, приводящему к внедрению O-атомов по C–H-связи [9, 10]. В природных условиях композиция, включающая $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})$ и $\text{HSO}_5^-(\text{aq})$, образуется в стратосферном слое Юнге – в сернокислотных каплях, где концентрация H_2SO_4 достигает 80 мас. % [11]. Как показано в [12], в растворах с такими концентрациями серной кислоты протекает окисление даже такого устойчивого соединения, как COS.

¹ Некоторое различие в УФ-спектрах $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ при различных низких значениях pH позволяет надеяться на возможность применения спектрального метода контроля $\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})$.

Количественному описанию процессов окисления пероксидом водорода в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ препятствует неполнота термодинамических характеристик равновесий (1), (2). Отсутствуют и данные об индивидуальных коэффициентах активности $\gamma_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и $\gamma_{\text{HSO}_3^-}$. В нашей работе предпринята попытка установить величины $K_1(298)$, $K_2(298)$ и $\gamma_{\text{H}_3\text{O}_2^+}$ на основании результатов собственных экспериментов в концентрированных растворах H_2SO_4 , а также литературных данных.

Решение задачи оказалось возможным благодаря разработке в последние годы ряда полуэмпирических термодинамических моделей концентрированных растворов сильных электролитов [13]. Эти модели с удовлетворительной точностью воспроизводят данные прямых измерений ион-молекулярного состава сложных растворов и позволяют получить информацию о γ_i . Расчет указанных параметров осуществлялся согласно Atmospheric Inorganic Model (AIM) [14, 15]. Данный пакет программ базируется на минимизации энергии Гиббса системы $\text{H}^+\text{--NH}_4^+\text{--SO}_4^{2-}\text{--NO}_3^-\text{--H}_2\text{O}$. Использование AIM позволяет по заданным температуре и концентрации сульфатных анионов (моль/кг воды) рассчитывать ионный состав и значения γ_i для компонентов таких растворов. Экспериментальные данные об ионном составе сернокислотных растворов доступны для диапазона температур 190–330 К и концентраций ≤ 40 моль H_2SO_4 /кг воды [3, 16–18]. Однако AIM допускает возможность расчета свойств растворов $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и для больших концентраций электролита.

Величины $\Delta_r H_{298}^\circ(1)$ и $\Delta_r H_{298}^\circ(2)$ экспериментально установлены, а величины $\Delta_r S_{298}^\circ(1)$ и $\Delta_r S_{298}^\circ(2)$ определяются в большей или меньшей степени произволом авторов. Величина $\Delta_r H_{298}^\circ(1) = 4.3 \pm 1.2$ ккал/моль была установлена в экспериментах по определению теплот смешения $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ с H_2O при разбавлении растворов с низкими значениями pH [19]. В [20] приведена оценка величины $K_1(298) = 2 \times 10^{-5}$, рассчитанная на основе $\Delta_r H_{298}^\circ(1)$ и принятого авторами равенства $S_{298}^\circ(\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})) = S_{298}^\circ(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}))$. Ошибочность этого предположения выявляет термодинамический анализ равновесия (1). Различие энтропий² $\text{H}_3\text{O}^+(\text{r})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{r})$ (≈ 46 и 45 кал/(моль К)) отвечает различию масс этих частиц, соответственно для $\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{r})$ и $\text{H}_2\text{O}_2(\text{r})$

различие энтропий можно считать того же масштаба: $S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{r})) = 56$ и $S_{298}^\circ(\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{r})) \approx 57$ кал/(моль К). Очевидно, что в случае предполагаемого в [20] равенства энтропий $\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})$ и $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ переход H_3O_2^+ из газа в жидкость должен был бы иметь величину $\Delta_r S$, превышающую на ≈ 11 кал/(моль К) значение $\Delta_r S$ для $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ при таком же переходе. Тот факт, что для реакции (1) величина $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{r}) \approx \Delta_r H_{298}^\circ(\text{aq}) = 4.3$ ккал/моль, т.е. сумма теплот конденсации $\text{H}_3\text{O}^+(\text{r})$ и $\text{H}_2\text{O}_2(\text{r})$ равна (близка) сумме теплот конденсации $\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{r})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{r})$ означает:

$$\begin{aligned} S_{298}^\circ(\text{H}_3\text{O}^+(\text{r})) - S_{298}^\circ(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})) + S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{r})) - \\ - S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{aq})) = S_{298}^\circ(\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{r})) - \\ - S_{298}^\circ(\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})) + S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{r})) - S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})). \end{aligned}$$

Подставляя в это равенство известные значения $S_{298}^\circ(i)$, находим

$$S_{298}^\circ(\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})) - S_{298}^\circ(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})) \approx 8.6 \text{ кал/(моль К)}.$$

Возвращаясь к расчетам изменения энтропии в ходе жидкофазной реакции (1), найдем $\Delta_r S_{298}^\circ(1) \approx 0$. Отсюда для термодинамической константы равновесия этой реакции будем иметь $K_1(298) = \exp(-\Delta_r G_{298}^\circ(1)) = \exp(-\Delta_r H_{298}^\circ(1)) \approx 9 \times 10^{-4}$ ($\gg 2 \times 10^{-5}$ [20]). В работе [23] для $K_1(298)$ приводится достаточно близкая к нашей оценке величина (5×10^{-4}), но определенная косвенным способом – из данных о различии скоростей реакций $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$ с $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ в интервале pH от -0.2 до 6 в предположении, что $\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})$ с $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$ не реагирует (?!).

Из величин $\Delta_r H_{298}^\circ$ реагентов и продуктов реакции (2) [22], включая и $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{HSO}_5^-(\text{aq})) = -182$ ккал/моль [24], можно вычислить $\Delta_r H_{298}^\circ(2) = 6.9$ ккал/моль. Позднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{HSO}_5^-(\text{aq}))$ было заново переопределено (измерялась теплота реакции $\text{I}(\text{aq}) + \text{HSO}_5^-(\text{aq})$) и принято равным -190.7 ± 0.6 ккал/моль [25]. Это уточнение привело к изменению знака теплового эффекта равновесия реакции ($\Delta_r H_{298}^\circ(2) = -2.6$ ккал/моль), т.е. процесс этот слабо экзотермичен. При столь малой по модулю величине $\Delta_r H$ возрастает значимость энтропийного фактора в определении $\Delta_r G_{298}^\circ(2)$ и $K_2(298)$. Для величины $\Delta_r S_{298}^\circ$, оцененной тем или иным способом, характерна неопределенность

² Здесь и в последующем тексте информация о величинах $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{r})$ и $\Delta_r S_{298}^\circ(\text{r})$ взята из [21], для жидкой фазы – из [22] и др.

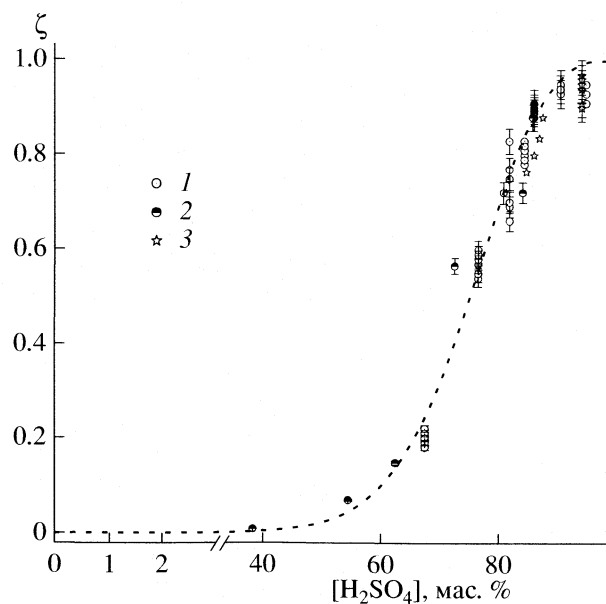


Рис. 1. Концентрационная зависимость степени превращения пероксида водорода в кислоту Каро при 291–298 К по результатам собственных экспериментов (1) и по данным: 2 – [27], 3 – [28].

± 4.8 кал/(моль К) [25]. Это означает, что расчетное значение $\Delta_r S_{298}^\circ$ (2) варьирует в диапазоне, сопоставимом с величиной $\Delta_r H_{298}^\circ$ (2). Приведем в заключение оценку величины $K_2(298) = 1.2 \times 10^{-2}$ [26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для того чтобы количественно судить о формах существования пероксида в концентрированных растворах серной кислоты, необходимо располагать данными о равновесных значениях $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]$ и $[\text{HSO}_5^-(\text{aq})]$. Это означает, что термодинамические характеристики реакций (1) и (2) можно получить, изучая лишь равновесие реакции (2). В литературе встречается несколько примеров экспериментального изучения этого равновесия. В [27] опыты проводились при 298 и 348 К, концентрации кислоты и пероксида водорода варьировались в пределах 5–15 моль/л и 1–10 моль/л соответственно. Контроль равновесия (2) был основан на том, что реакции образования $\text{HSO}_5^-(\text{aq})$ и его гидролиза в разбавленных по кислоте растворах крайне медленны [8], и включал предварительную стадию 25-кратного разбавления пробы водой. В полученном таким образом водном растворе определяли $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})] + [\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})]$ и $[\text{HSO}_5^-(\text{aq})]$. При этом пероксид оттитровывали раствором KMnO_4 , а концентрацию $\text{HSO}_5^-(\text{aq})$ определяли по выходу I_2 , образующегося при окислении иодида.

Подобным образом изучалось равновесие (2) и в [28].

В наших экспериментах равновесие (2) изучалось в более концентрированных по серной кислоте растворах (78–95 мас. %). При этом концентрации пероксида варьировались в диапазоне 10^{-3} –0.1 моль/л. Определение равновесных концентраций пероксида и кислоты Каро было основано на том, что H_2O_2 является и окислителем, и восстановителем, а $\text{HSO}_5^-(\text{aq})$ – только окислителем [8]. В соответствии с этим, добавляя пробы в аналитический раствор, содержащий ионы Fe(II), по выходу Fe(III) судили о сумме $([\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})] + [\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})] + [\text{HSO}_5^-(\text{aq})])$, а используя аналитический раствор, содержащий Ce(IV), по убыли его концентрации определяли $([\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})] + [\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})])$. Величина $([\text{Fe(III)}] - \Delta[\text{Ce(IV)}])/2$ соответствует концентрации кислоты Каро в растворе. Концентрации ионов Fe(III) и Ce(IV) определялись спектрофотометрически с использованием коэффициентов экстинкции из [8]. Предварительно было показано, что концентрация кислоты Каро, вводимой в аналитический раствор в виде оксона (KHSO_5 – KHSO_4 – K_2SO_4), не изменяется, по крайней мере, в течение 5 мин. Это позволяет утверждать, что регистрируемые в пробах концентрации пероксида и кислоты Каро соответствуют истинным значениям.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для характеристики равновесия (2) использовали степень превращения пероксида в кислоту Каро: $\zeta = [\text{HSO}_5^-(\text{aq})]/[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]_0$. Найденные таким образом степени конверсии пероксида представлены на рис. 1. Их величины для различных значений $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ рассчитывали из собственных данных и результатов [27, 28]. Видно, что сдвиг равновесия (2) вправо достигается лишь в концентрированных по кислоте растворах: ≥ 9 моль/л (≥ 60 мас. %). Косвенно о снижении концентрации пероксида в растворах с близкими значениями $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ свидетельствуют и данные [29] о кинетике взаимодействия $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$ с $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. В этой работе фиксировалось снижение константы скорости реакции в 2–3 раза по сравнению с предсказываемым в [30]. Резкое увеличение равновесной концентрации $\text{HSO}_5^-(\text{aq})$ и соответственно снижение $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]$ происходят при относительно небольшом изменении $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, которое соответствует, однако, значительному возрастанию кислотности раствора; значение функции кислотности Гаммета H_0 изменяется при этом на ≈ 1.5 единицы (от ≈ -4.3 до ≈ -5.8 [31]). Однако в большей степе-

ни привлекает внимание характер изменений ζ при относительно небольших и самых высоких концентрациях серной кислоты. Рассмотрим вначале данные, относящиеся к невысоким концентрациям. Их иллюстрирует приводимая в полулогарифмических координатах зависимость соотношения равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции (2):

$$K_{2c} = \frac{[\text{HSO}_5^-(\text{aq})][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HSO}_4^-(\text{aq})][\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]}$$

от концентрации серной кислоты (рис. 2а). При расчетах величины K_{2c} по этому уравнению учитывали малость величины K_1 по сравнению с K_2 , и поправки на присутствие пероксида в протонированной форме при рассматриваемых значениях $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ не вводились. Из рис. 2а следует, что для $[\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 10$ моль/л опытную зависимость K_{2c} с хорошей точностью удается представить в виде:

$$K_{2c} = 10^{(-1.92 + 0.187[\text{H}_2\text{SO}_4])} \quad (\text{см. пунктирную линию}).$$

При $[\text{H}_2\text{SO}_4] \rightarrow 0$ значение $K_{2c} \rightarrow 10^{-1.92} = 1.2 \times 10^{-2}$, что почти в точности совпадает с приведенной выше оценкой термодинамической константы равновесия K_2 [26] (см. точку 4). Совпадение этих величин позволяет считать, что приводимые в [24] значения $\Delta_r G_{298}^\circ(2) = 2.6$ ккал/моль и $S_{298}^\circ(\text{HSO}_5^-(\text{aq})) = 35.8$ кал/(моль К), по-видимому, достаточно реалистичны. Найденная экстраполяцией величина $K_2(298) = 1.2 \times 10^{-2}$ используется ниже в расчетах $K_1(298)$, а также индивидуальных коэффициентов активности пероксида в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

Рассмотрим опытные данные о равновесных превращениях при самых высоких концентрациях серной кислоты. При высоких значениях $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ просматривается тенденция выхода ζ на плато (рис. 1). Для того чтобы судить о характере концентрационной зависимости ζ в таких условиях более определенно, вместо $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ будем использовать отношение $\xi = [\text{HSO}_4^-]/[\text{H}_2\text{O}]$ (см. рис. 2б). Целесообразность замены вызвана тем, что при высоких концентрациях кислоты падение $[\text{H}_2\text{O}]$ происходит гораздо более быстрыми темпами, чем уменьшение $[\text{HSO}_4^-]$ [14, 15]. Соответственно шкала концентраций в области самых высоких $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ растягивается, что позволяет с большей достоверностью выявить характер зависимости $\zeta = f(\xi)$. Из данных рис. 2б следует, что при $\xi \geq 1.5$, вопреки росту $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, конверсия пероксида в кислоту Каро не изменяется, а сохраняется постоянной (0.94 ± 0.03). Данный факт можно интерпрети-

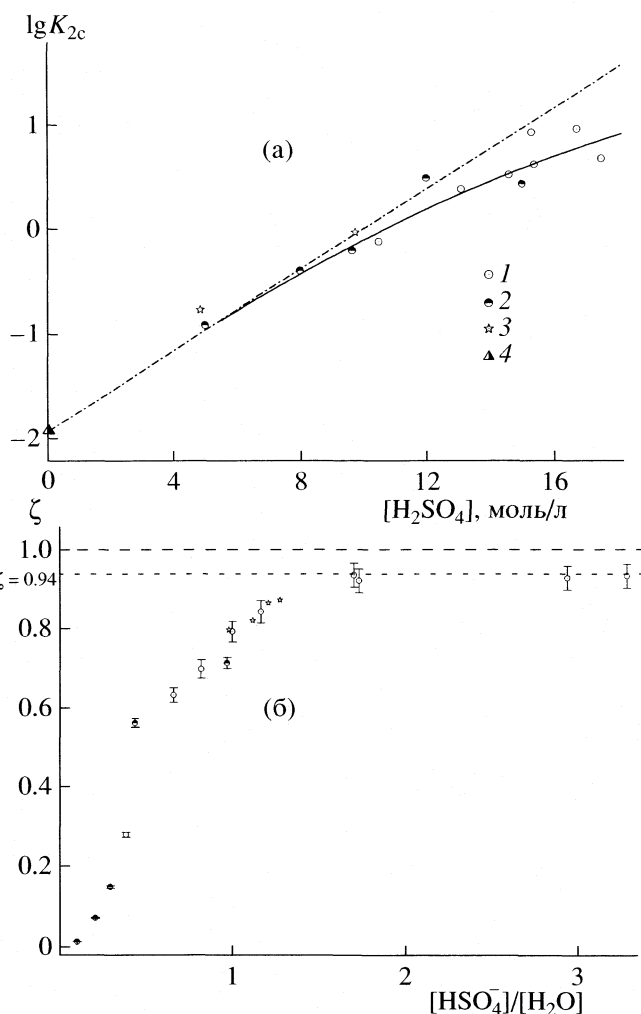
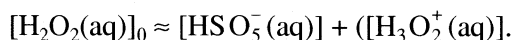


Рис. 2. Зависимости константы равновесия (K_{2c}) от концентрации серной кислоты (а) и степени конверсии пероксида водорода в кислоту Каро от отношения $[\text{HSO}_4^-]/[\text{H}_2\text{O}]$ (б); 291–298 К; 1–3 – см. рис. 1; 4 – термодинамическая константа равновесия (2) по данным [26].

ровать единственным образом: в самых концентрированных по кислоте растворах практически весь вводимый первоначально пероксид переходит в протонированную форму и кислоту Каро, т.е.



С учетом найденного из опыта предельного значения $\zeta = 0.94 \pm 0.03$ для соотношения концентраций протонированной и непротонированной форм пероксида в таких условиях будем иметь $([\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})]/[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]_0)_{\xi \geq 1.5} \approx 0.06 \pm 0.03$. Это отношение, зависящее от величин термодинамических констант равновесия реакций (1) и (2), позволяет рассчитать неизвестное значение $K_1(298)$.

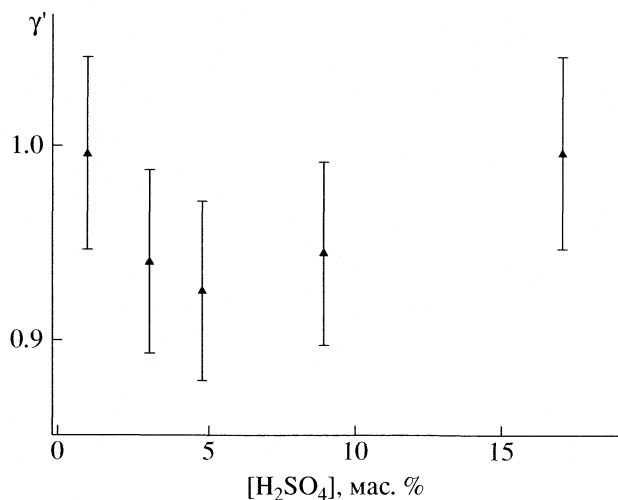


Рис. 3. Концентрационная зависимость соотношения индивидуальных коэффициентов активности ионов HSO_5^- (aq) и HSO_4^- (aq) в растворах серной кислоты по данным о растворимости пероксида водорода, 291–298 К [32].

Запишем выражение для константы равновесия (2) в виде:

$$K_2 = K_{2c} K_{2\gamma} = \frac{[\text{HSO}_5^-(\text{aq})][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HSO}_4^-(\text{aq})][\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]} \gamma' \gamma'' \quad (\text{I})$$

где $\gamma' = \gamma_{\text{HSO}_5^-} / \gamma_{\text{HSO}_4^-}$ и $\gamma'' = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} / \gamma_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Используя уравнение материального баланса

$$[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})] + [\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})] + [\text{HSO}_5^-(\text{aq})],$$

выражение (I) и дополнительно введя обозначение $\gamma''' = \gamma_{\text{H}_3\text{O}_2^+} / \gamma_{\text{H}_3\text{O}_2^+}$, получим

$$\zeta = \frac{K_2 \frac{[\text{HSO}_4^-(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{O}]} \frac{1}{\gamma' \gamma''}}{\left(1 + K_1 \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{O}]} \frac{1}{\gamma''} + K_2 \frac{[\text{HSO}_4^-(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{O}]} \frac{1}{\gamma' \gamma''}\right)} \quad (\text{II})$$

Поскольку отношение $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]/[\text{H}_2\text{O}(\text{aq})]$ в свою очередь пропорционально ξ (AIM), приведенное выражение оказывается в действительности функцией лишь одного аргумента (ξ). Далее, принимая во внимание, что $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]_{\xi \geq 1.5} \approx 0$, т.е. пренебрегая в знаменателе уравнения (II) единицей по сравнению с другими членами, получим

$$\zeta_{\xi \geq 1.5} = \frac{K_2}{\left(K_1 \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{HSO}_4^-(\text{aq})]} \frac{1}{\gamma''} + K_2\right)} \quad (\text{III})$$

Для того чтобы с использованием (III) и известных величин $\zeta_{\xi \geq 1.5} = 0.94 \pm 0.03$ и $K_2(298) = 1.2 \times 10^{-2}$ вы-

числить искомое значение $K_1(298)$, необходимо располагать данными о соотношениях коэффициентов активности ионов H_3O^+ и H_3O_2^+ (γ'''), а также ионов HSO_5^- и HSO_4^- (γ').

О близости γ' к единице в диапазоне концентраций серной кислоты 0–20 мас. % можно судить на основании опытных данных о растворимости пероксида водорода [32]. Согласно этим данным ($T = 291$ К), константа Генри ($K_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O}_2)$) в этом диапазоне концентраций уменьшается в ~ 2.3 раза. Это означает, что нам известно, как меняется в указанном концентрационном диапазоне индивидуальный коэффициент активности пероксида $\gamma_{\text{H}_2\text{O}_2} = K_{\text{H}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_2)/K_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O}_2)$, где $K_{\text{H}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_2)$ – константа Генри для пероксида в воде. Выразив γ' из уравнения (I) и заменив в нем $\gamma_{\text{H}_2\text{O}_2}$ на соотношение констант Генри, получим

$$\gamma' = \frac{K_2}{K_{2c} \gamma''} = \frac{K_2 K_{\text{H}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_2)}{K_{2c} K_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O}_2)} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{IV})$$

Это уравнение в сочетании с параметризацией $K_{2c} = 10^{(-1.92 + 0.187[\text{H}_2\text{SO}_4])}$ и расчетами³ $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ (AIM) позволяет проследить, как меняется при изменении $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ значение γ' (рис. 3).

В расчетах γ' по формуле (IV) принималось, что $K_2(298) \approx K_2(291)$, так как их различие не превышает $\approx 5\%$. Видно, что при $[\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 20$ мас. % величина γ' остается практически неизменной и близкой к единице. Такая близость коэффициентов активности отрицательно заряженных анионов согласуется с результатами независимых экспериментов [34] по определению аналогичного отношения $\gamma_{\text{HSO}_3^-} / \gamma_{\text{HSO}_4^-}$ в концентрированных растворах другого сильного электролита – хлорида натрия (≤ 6 моль/л, $T = 298$ К). Из [34] следует, что $\gamma_{\text{HSO}_3^-} / \gamma_{\text{HSO}_4^-} \approx 1$ при $[\text{NaCl}] = 6$ моль/л. Нам остается проследить за тем, как изменяется при вариациях концентрации серной кислоты отношение коэффициентов активности ионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ и H_3O_2^+ (γ'''). Подставив в уравнение (III) значение $K_1(298) \approx 9 \times 10^{-4}$, полученное из нашего термодинамического анализа, находим $\gamma' \gamma''' \approx 1$. С учетом близости к единице γ' можно, хоть и с осторожностью, принять,

³ Вычисленные в рамках AIM в расчете на мольную долю коэффициенты активности воды $f_{\text{H}_2\text{O}}$ пересчитывались к значениям при расчетах концентрации компонентов на моль/л. Этот пересчет производился с помощью формулы: $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = f_{\text{H}_2\text{O}} \times 55.5 / (c_{\text{H}_2\text{O}} + v(1000\rho - 18c_{\text{H}_2\text{O}})/98)$. Здесь v – число ионов, возникающих при распаде одной молекулы серной кислоты (AIM), а ρ – плотность раствора, г/мл [33].

что $\gamma''' \approx 1$. Отсюда из уравнения (III) окончательно находим $K_1(298) \approx 0.064K_2(298) \approx 8 \times 10^{-4}$.

Рассчитанные выше величины термодинамических констант равновесия (1) и (2) используются для вычислений индивидуальных коэффициентов активности пероксида при концентрациях серной кислоты, выходящих за пределы изученных в [32]. Эти расчеты выполнялись с помощью уравнения (II), преобразованного к виду:

$$(\gamma''')^{-1} = \zeta / [\xi K_2(298)(1 - \zeta) - K_1(298)\delta\zeta].$$

Найденные таким образом величины $\gamma_{H_2O_2}$ использовали затем для расчета констант Генри пероксида водорода и его растворимости в растворе $H_2SO_4-H_2O$.

Рассчитанные нами величины $K_H(H_2O_2)$ в концентрированных растворах серной кислоты приведены на рис. 4. Эти расчеты проводили, учитывая и стадию физического растворения пероксида ($\gamma_{H_2O_2}$), и его участие в химических реакциях (1), (2):

$$K_H(H_2O_2) = \frac{K_H^\circ(H_2O_2)}{\gamma_{H_2O_2}} \left[1 + \frac{\gamma_{H_2O_2}}{\gamma_{H_2O}} (K_1(298)\delta + K_2(298)\xi) \right].$$

Для сравнения на рис. 4 представлены значения $K_H(H_2O_2)$ из [32]. Сопоставление опытных и расчетных данных свидетельствует о наблюдавшейся экспериментально [32] тенденции снижения растворимости пероксида с ростом концентрации H_2SO_4 ; при концентрации ≤ 60 мас. % растворимость пероксида монотонно снижается. Дальнейший рост концентрации электролита приводит сначала к замедлению темпов снижения растворимости H_2O_2 , а затем – к ее быстрому росту. Такое поведение объясняется протеканием химических реакций (1) и (2) и их вкладом в растворимость пероксида водорода. Это начинает проявляться при концентрациях электролита ≈ 60 мас. %, т.е. именно при тех концентрациях серной кислоты, когда наблюдается смещение вправо равновесий реакций (1) и (2), (см. рис. 1).

Для самых высоких концентраций серной растворимость пероксида определяется всецело химическими реакциями (1) и (2). При этом при концентрациях кислоты ≥ 84 мас. % значение растворимости пероксида оказывается намного выше его растворимости в воде. Менее выраженный рост растворимости в сернокислотных растворах, связанный с протеканием химической реакции, отмечен в опытах с растворением $HOCl(g)$ [35] и $HONO(g)$ [36]. В обоих этих случаях, как полагают авторы, рост растворимости обеспечивают процессы протонизации $HOCl(aq)$ и $HONO(aq)$. При этом, поскольку константа равновесия процесса протонизации $HOCl(aq)$, например, на не-

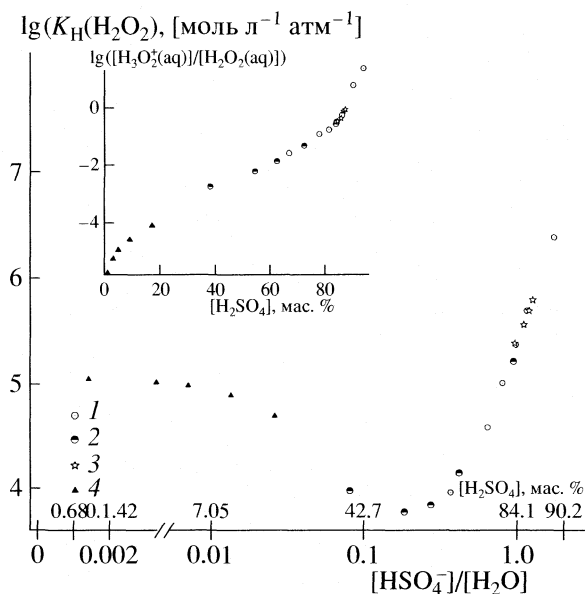
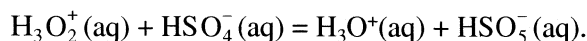


Рис. 4. Концентрационная зависимость константы Генри для пероксида водорода в растворах с различным содержанием серной кислоты. На вставке – соотношение концентраций протонированной и непротонированной форм пероксида водорода; 1 – наши данные, 2 – [27], 3 – [28], 4 – [32].

сколько порядков ниже константы равновесия реакции (2), влияние химических реакций на растворимость $HOCl(g)$ оказывается выраженным в гораздо меньшей степени, чем на растворимость пероксида.

На вставке рис. 4 приводятся рассчитанные нами значения отношения равновесных концентраций $[H_3O_2^+(aq)]/[H_2O_2(aq)]$. Видно, что это отношение быстро растет по мере увеличения концентрации H_2SO_4 ; при $[H_2SO_4] = 94$ мас. % и 298 К оно достигает ~ 25 . При этом уровень абсолютных концентраций протонированной формы определяется, конечно, концентрацией вводимого пероксида.

Учитывая, что при высокой концентрации H_2SO_4 равновесие протонизации H_2O_2 практически полностью смещено вправо, образование Ка-ро разумно представить в виде:



Термодинамическая константа этого равновесия, согласно полученным выше данным, равна $K_2(298)/K_1(298) = 15$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-05-64550а), Программы фундаментальных исследований № 1 ОХНМ РАН и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 13.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Staedel W.* // *Z. Angew. Chem.* 1902. B. 15. S. 642.
2. *Arnau J.L., Giguere P.A.* // *Canad. J. Chem.* 1970. V. 48. P. 3903.
3. International Project LAMOCS. Final report. 1998.
4. *Olah G.A., Yoneda N., Parker D.G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 483.
5. *Olah G.A., Keumi T., Lecoq J.C. et al.* // *J. Org. Chem.* 1991. V. 56. P. 6148.
6. *Derbyshire D.H., Waters W.A.* // *Nature.* 1950. № 4193. P. 401.
7. *d'Ans J., Friedrich W.* // *Ber.* 1910. B. 43. S. 1880.
8. *Mariano M.H.* // *Analyt. Chem.* 1968. V. 40. № 11. P. 1662.
9. *Olah G.A., Parker D.G., Yoneda N.* // *Angew. Chem.* 1978. B. 90. S. 962.
10. *Olah G.A., Parker D.G., Yoneda N.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1978. B. 17. S. 909.
11. *Solomon S.* // *Rev. Geophys.* 1999. V. 37. № 3. P. 275.
12. *Dalleska N.F., Colussi A.J., Hyldahk A.M., Hoffmann M.R.* // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. P. 10794.
13. *Carlaw K.S., Clegg S.* // *Rev. Geophys.* 1995. V. 35. P. 125.
14. *Clegg S.L., Brimblecombe P., Wexler A.S.* // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. P. 2127.
15. *Wexler A.S., Clegg S.L.* // *J. Geophys. Res.* 2002. V. 107. № D14. art. no. 4207.
16. *Martin S., Salcedo D., Molina L.T., Molina M.* // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101. P. 5307.
17. *Myhre C.E.L., Christensen D.H., Nicolaisen F.M., Nielsen C.J.* // *Ibid.* 2003. V. 107. P. 1979.
18. *Knopf D.A.* PhD thesis. (Diss. ETH № 15103) Swiss Federal Institute of Technology. Zurich. 2003.
19. *Evans M.G., Uri N.* // *Trans. Farad. Soc.* 1949. V. 45. P. 224.
20. *Curci R., Edwards J.O.* // *Organic Peroxides.* V. 1 / Ed. by D. Swern. N.Y.; L.; Toronto: Wiley-Intersci, 1977. P. 199.
21. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
22. *Каранетьянц М.Х., Каранетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
23. *Drexler C., Elias H., Fecher B., Wannowius K.J.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1992. B. 96. № 3. S. 481.
24. *O'Hara P., Basile A.G., Appelmann E.H.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1985. V. 17. P. 473.
25. *Steel W.V., Appelman E.H.* // *Ibid.* 1982. V. 14. P. 337.
26. *Balej J.* // *Electrochimica Acta.* 1984. V. 29. № 9. P. 1239.
27. *Monger J.M., Redlich O.* // *J. Phys. Chem.* 1956. V. 60. P. 797.
28. FMC Corporation, <http://fmcchemicals.com/division-hydrogenperoxide.asp>
29. *Rattigan O.V., Boniface J., Swartz E., et al.* // *J. Geophys. Res.* 2000. V. 105. NO.D23. P. 29065.
30. *Martin L.R., Damschen D.E., Judeikis H.S.* // *Atmos. Environ.* 1981. V. 15. P. 191.
31. *Johnson C.D., Katritzky A.R., Shapiro S.A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. V. 91. № 24. P. 6654.
32. *Lind J.A., Kok G.* // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91. № D7. P. 7889.
33. *Liler M.* Reaction Mechanisms in sulfuric acid. L.; N.Y.: Acad. Press, 1971.
34. *Millero F.J., Hershey J.P., Johnson G.* // *J. Atmos. Chem.* 1989. V. 8. P. 377.
35. *Donaldson D.J., Ravishankara A.R., Hanson D.R.* // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101. P. 4717.
36. *Longfellow C.A., Imamura T., Ravishankara A.R., Hanson D.R.* // *Ibid.* 1998. V. 102. P. 3323.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

**ПЛОТНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СМЕСЕЙ
БРОМИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФТОРИДОМ ЛИТИЯ**

© 2006 г. И. В. Рукавишникова, В. Н. Локетт, А. С. Бурухин, В. П. Степанов

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

E-mail: I.Rukavishnikova@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 24.10.2005 г.

Методами гидростатического взвешивания и массы мениска в широком температурном интервале измерены плотность и межфазное натяжение для расплавленных смесей фторида лития с бромидами калия, рубидия и цезия в области ограниченной взаимной растворимости компонентов. Найдены закономерности в изменении свойств в зависимости от соотношения размеров смешиваемых ионов. Оценены критические показатели параметров порядка для систем с преимущественно ионным характером взаимодействия частиц.

По литературным данным [1, 2], расплавленные смеси фторида лития с галогенидами щелочных металлов являются единственной известной группой расслаивающихся солевых систем с кулоновским взаимодействием между частицами. Эти простые однозарядные системы являются наиболее удобными объектами для изучения критических явлений расслаивания в ионных системах, что дало возможность теоретически описать несмешиваемость таких расплавов с размерными отличиями ионов с использованием дебай-хюккелевского и среднесферического приближений [3]. Относительная простота строения этих расплавов, их устойчивое поведение при нагревании, возможность сравнить результаты полученных данных с теоретическими расчетами, отсутствие экспериментальных данных о свойствах таких систем обусловили выбор в качестве объектов исследования расслаивающиеся смеси галогенидов щелочных металлов с фторидом лития.

В литературе имеются данные по фазовым диаграммам расслоения этих смесей [1, 2, 4], но нет сведений об изучении физических и химических свойств, таких как плотность, поверхностное натяжение, разность потенциалов расслоившихся фаз. Лишь в одной работе [5] сообщается об измерении межфазного натяжения на границе расплавленной солевой смеси хлорида серебра и боросиликата натрия методом лежащей капли. Между тем эти данные необходимы для понимания природы несмешиваемости ионных расплавов.

Плотность расплавленных ионных солей и их смесей в области полной смешиваемости компонентов, а также поверхностное натяжение их на границе с паровой фазой исследованы достаточно подробно [6]. На основании полученных дан-

ных установлены закономерности в изменении этих свойств от температуры и размерных отличий ионов. Экспериментальные данные по плотностям расслаивающихся ионных расплавов и свойствам границы раздела жидких фаз в литературе не представлены. Отсутствие этих сведений является значительным пробелом в наших знаниях о расслаивающихся ионных системах.

Цель данной работы – разработка методики измерения плотности и межфазного натяжения в двухфазных ионных расплавах при высоких температурах и в агрессивных средах; измерение плотности и межфазного натяжения расслаивающихся расплавов в системах Li,K-F,Br; Li,Rb-F,Br; Li,Cs-F,Br в температурном интервале 1120–1320 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения плотностей фаз был выбран метод Архимеда как наиболее точный и относительно просто реализуемый для высокотемпературных расплавов. Метод хорошо известен и успешно применялся для измерения плотностей большого числа ионных систем [6, 7]. Подробное обоснование применимости этого метода к высокотемпературным расслаивающимся расплавам с ограниченной растворимостью изложено в методической статье [8]. Метод гидростатического взвешивания основан на определении той кажущейся потери в весе исследуемого тела, которую оно испытывает при погружении в жидкость. Суть метода заключается в определении разности показаний весов при взвешивании свободно висящего твердого тела в газовой фазе (P_g) и этого же тела ($P_{фi}$), погруженного в i -ую фазу. Плотность жидкости равна разности этих показаний (ΔP), от-

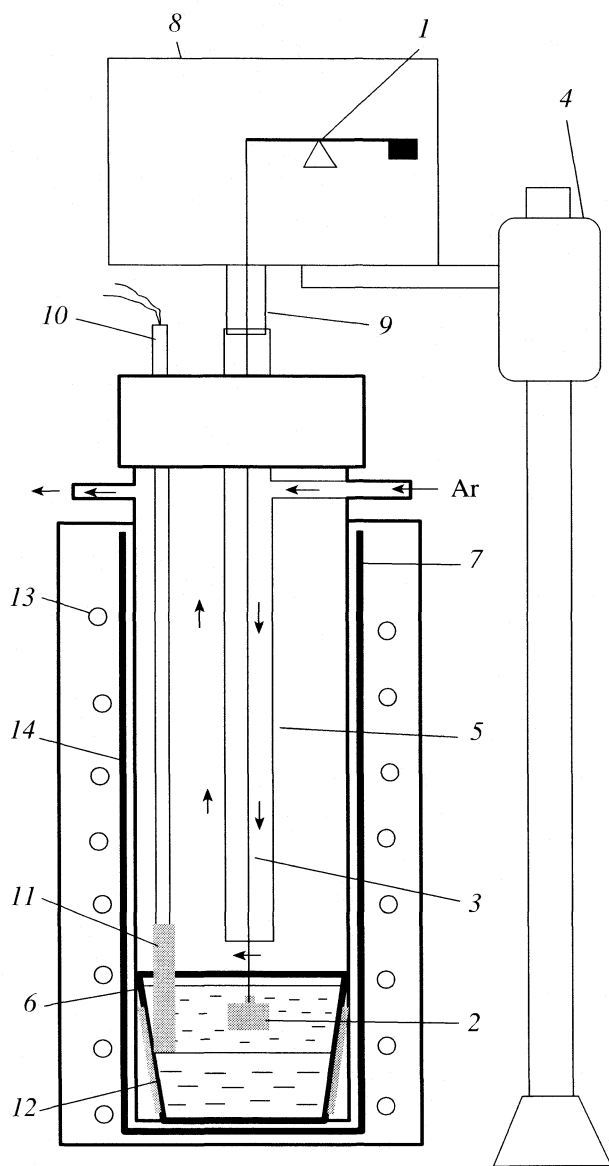


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. Пояснения в тексте.

ным также из-за простоты используемой формулы для расчета межфазного натяжения, которая не содержит допущений и поправочных коэффициентов. Суть метода заключается в определении силы втягивания, действующей на образец при его соприкосновении с межфазной границей. Она равна весу мениска, формирующегося вокруг цилиндра в момент касания торцом поверхности раздела фаз, деленному на периметр смачивания образца:

$$\gamma = (P_{\max} - P_{\phi 1})g / (L \cos \theta), \quad (2)$$

где $P_{\phi 1}$ – фиксируемое значение массы цилиндра в верхней фазе, мг; P_{\max} – фиксируемое значение массы в момент соприкосновения торца цилиндра со второй фазой, мг; γ – межфазное натяжение, мДж/м²; g – ускорение свободного падения, м/с²; L – периметр смачивания образца, м; θ – краевой угол смачивания образца нижней фазой.

По литературным данным [11, 12], угол смачивания платины галогенидами щелочных металлов равен 0, так что $\cos \theta = 1$.

Выбранные методы определения плотности и межфазного натяжения удалось реализовать в одной установке в рамках одного эксперимента, используя в качестве твердого тела отцентрированный цилиндр с основанием, параллельным границе раздела.

Схема установки приведена на рис. 1. С помощью микровесов "Sartorius" (1) с точностью 0.5 мг определяли массу платинового цилиндра (2), подвешенного на тонкой (0.1 мм) платиновой проволоке (3), помещенной в кварцевую трубку (5). Измерительный блок весов был помещен на катетометре (4), что обеспечивало плавное перемещение цилиндра по вертикали. При опускании цилиндра фиксировали показания весов в зависимости от глубины погружения. Измерения производились через каждые 0.1–0.5 мм. Для расчетов использовали значения показаний весов при следующих положениях цилиндра: висящего в воздухе (P_r), погруженного в верхнюю фазу ($P_{\phi 1}$), на границе раздела несмешивающихся фаз (P_{\max}) и погруженного во вторую фазу ($P_{\phi 2}$).

Измерительная ячейка была приспособлена к работе с агрессивным электролитом на основе LiF: контейнером для электролита служил тигель из стеклоуглерода (6), остальные части ячейки, соприкасающиеся с расплавом, были изготовлены из платины. Тигель с солью помещали в кварцевую пробирку (7), герметично соединенную с корпусом весов из нержавеющей стали (8) с помощью вакуум-плотного шлифа (9). Систему вакуумировали, затем заполняли аргоном, который подвергали дополнительной очистке с помощью циркониевой стружки, нагретой до 873 К. Фиксируемое с помощью электрохимического датчика

несенной к объему твердого тела при данной температуре:

$$\rho = \Delta P / V_T. \quad (1)$$

Проведенные нами многочисленные измерения плотностей в разных системах [8, 9] показали, что с помощью весового метода можно определить также межфазное натяжение на границе раздела двух фаз. Проанализировав существующие методы определения межфазного натяжения [10], мы пришли к выводу, что наиболее удобным способом для измерения межфазного натяжения является разновидность метода пластины Вильгельми, когда с границей раздела соприкасается отцентрированный цилиндр с основанием, параллельным границе раздела. Этот метод (метод взвешивания мениска) оказался привлекатель-

содержание кислорода в нем после очистки не превышало $10^{-19}\%$.

Соли перед экспериментом тщательно очищали. Бромиды щелочных металлов переплавляли под атмосферой аргона, а затем подвергали шестикратной зонной перекристаллизации в токе аргона. Фторид лития сушили под вакуумом при 673 К в течение шести часов, затем в атмосфере аргона медленно доводили до температуры на 50 К выше точки плавления $T_{пл}$ (1118 К), а затем медленно охлаждали и загружали в ячейку. В [13] показано, что данный способ очистки фторида гарантирует их высокое качество.

Важным требованием к экспериментам было точное определение температуры. Для достижения необходимой точности было сделано следующее: термопару (10) в платиновом чехле (11) погружали непосредственно в расплав; тигель из стеклоуглерода обертывали платиновой пластиной (12) для равномерного распределения температуры по высоте тигля; в печь (13) вмонтировали контейнер из нержавеющей стали (14), в который помещали измерительную ячейку. Температуру задавали с помощью терморегулятора "Протерм-100" с точностью 0.1°C . Измерение температуры проводили платина-платинородиевой термопарой, откалиброванной относительно стандартной термопары. Значения температуры определяли с помощью аналого-цифрового преобразователя Е-24 с точностью 0.5°C . Измерения начинали проводить не менее чем через 40 мин после установления каждой температуры для достижения равновесия в системе.

В процессе эксперимента сначала измеряли массу (P_r) свободно висящего платинового цилиндра, затем постепенно опускали его в расплав, фиксируя зависимость показаний весов (P) от глубины (h) погружения в электролит. Типичный вид этой зависимости на примере системы Li,Rb-F,Br при нескольких температурах приведен на рис. 2. Плато (I) на кривой $P-h$ в области низких значений h наблюдается, когда образец полностью погружен в верхнюю (легкую) фазу электролита. Постоянное значение ($P_{ф1}$) использовали для расчета плотности верхней фазы по формуле (1). Незменность веса в пределах погрешности метода при достаточно длительном опускании (длина участка I) свидетельствует о том, что погружение в расплав тонкой проволоочки, на которой подвешен цилиндр, не вносит значимый вклад в определяемую величину P . При некотором значении h (участок II) наблюдается резкое изменение показаний весов, что свидетельствует о контакте цилиндра с границей раздела фаз электролита. Этот скачок особенно заметен при более низких температурах (1161 К на рис. 2), сглажен при более высоких (1285 К) и полностью исчезает (например, при 1319 К на рис. 2) по достижении не-

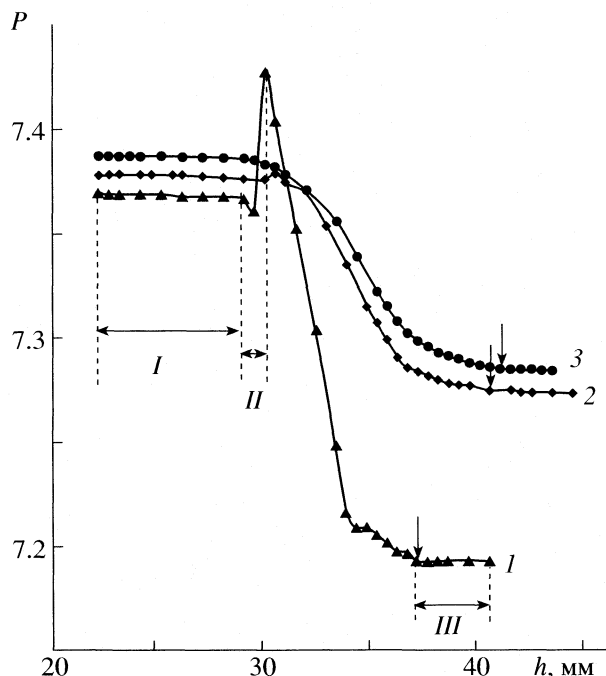


Рис. 2. Зависимости фиксируемого значения массы цилиндра от глубины погружения в расслоившийся расплав Rb,Li-F,Br при температурах 1161 (1), 1285 (2), 1319 К (3). Участки I–III описаны в тексте. Стрелками показано начало полного погружения образца во вторую фазу.

которого значения температуры. Изменение P при контакте с границей раздела фаз использовали для расчета межфазного натяжения на этой границе по формуле (2). Вторая площадка на графике зависимости $P-h$ (участок III) наблюдается, когда цилиндр полностью погружен в нижнюю (тяжелую) фазу системы. Постоянное значение P на этом участке использовали для расчета плотности тяжелой фазы.

Стрелками на кривых на рис. 2 отмечены начальные значения глубины погружения образца, при которых показания весов выходят на постоянное значение в тяжелой фазе. Видно, что при увеличении температуры они смещаются в сторону больших значений h . Это свидетельствует о размывании границы раздела при приближении к критической точке расслаивания. Факторы, которые могут вносить вклад в погрешность определения плотности методом Архимеда при измерениях в расплавленных солях, описаны в ряде работ [7, 14, 15]. К ним относятся натекание на проволочку, к которой крепится образец мениска расплава; налетание на эту проволочку паров расплавленной соли; температурное расширение образца.

Чтобы устранить эти факторы или учесть их при расчете плотности, были предприняты следующие шаги. Налипание испаряющейся соли на проволочку устранили, поместив ее внутрь кварцевой трубки (5) на рис. 1), через которую в тече-

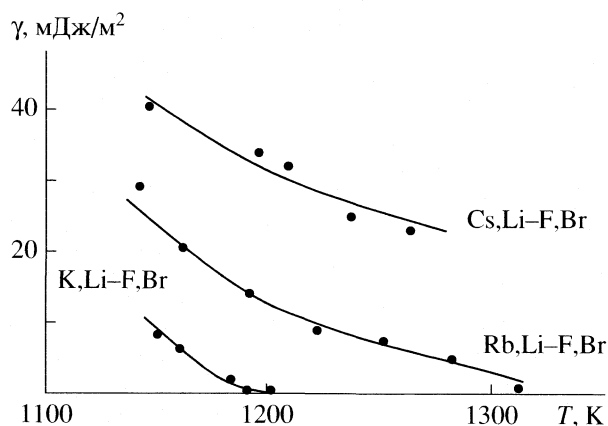


Рис. 3. Зависимости межфазного натяжения на границе жидких фаз в расслаивающихся высокотемпературных системах Cs, Li-F, Br; Rb, Li-F, Br; K, Li-F, Br от температуры.

ние эксперимента с небольшой скоростью продували аргон. Вклады в определяемую величину P веса мениска жидкости, натекшей на проволочку, а также температурного расширения цилиндра были учтены следующим образом. Объем поплавка был определен взвешиванием его в дистиллированной воде, а также в расплавах хлоридов натрия и цезия в широком температурном интервале. Используя известные значения плотностей электролитов ρ_i [6] и разности ΔP для цилиндра в жидкой и в газовой фазе, находили объем цилиндра $V_i = \Delta P / \rho_i$. Использование полученных значений V_i позволяет автоматически учесть температурное расширение образца и вклад веса мениска в определяемое значение P .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В рамках данной работы исследованы плотность и межфазное натяжение на границе расслаивающихся фаз в расплавленных смесях 70% LiF + 30% CsBr; 65% LiF + 35% CsBr; 80% LiF + 20% RbBr; 70% LiF + 30% KBr; 75% LiF + 25% KBr; 76% LiF + 24% KBr.

Температурные зависимости межфазного натяжения на границе расслаивающихся фаз в расплавленных смесях бромидов щелочных металлов с фторидом лития представлены на рис. 3. С увеличением температуры межфазное натяжение уменьшается для всех исследуемых солей. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются зависимостью $\gamma = T^{-3/2}$, что согласуется с классическими представлениями о температурной зависимости межфазного натяжения на границе раздела фаз расслаивающихся жидкостей [16]. В системах K, Li-Br, F и Rb, Li-Br, F величина γ приближается к нулю при температурах 1220 и 1320 К соответственно. Определенные нами температуры обращения в нуль межфазного натяже-

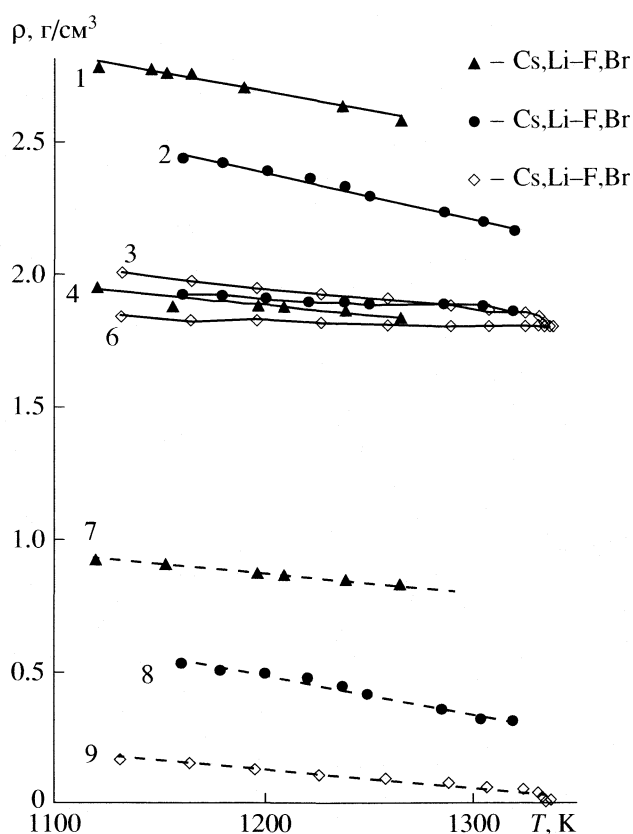


Рис. 4. Зависимости плотностей фаз расслаившихся систем Cs, Li-F, Br; Rb, Li-F, Br; K, Li-F, Br от температуры. Обозначения см. текст.

ния ($T_{\gamma=0}$) близки к температурам, принятым Синистри и сотрудниками [2] за критические ($T_{\text{крит}}$): $T_{\gamma=0} = 1201$ К; $T_{\text{крит}} = 1223$ К для системы Li, K-F, Br; $T_{\gamma=0} = 1312$ К; $T_{\text{крит}} = 1323$ К для системы Li, Rb-F, Br). Для системы Cs, Li - Br, F даже при максимально достигаемой на используемой установке температуре эксперимента значение γ все еще достаточно велико (26 мДж/м²). Это свидетельствует о том, что состояние системы еще далеко от критического.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что межфазное натяжение на границе раздела фаз в расплавленных расслаивающихся смесях LiF с бромидами щелочных металлов возрастает с увеличением радиуса катионов щелочных металлов ($K^+ < Rb^+ < Cs^+$), что, очевидно, связано с уменьшением растворимости фаз при увеличении размеров ионов [2, 3]. Действительно, купол несмешиваемости с ростом размера замещающего катиона смещается в сторону фторида лития, при этом растет значение критической температуры.

На рис. 4 приведены зависимости плотностей (ρ) фаз исследуемых систем от температуры. Плотности тяжелых фаз (прямые 1-3) для всех смесей уменьшаются с возрастанием температу-

Коэффициенты температурных зависимостей легкой (ρ) и тяжелой (ρ') плотностей фаз и разности плотностей расслоившихся фаз ($\rho = a + bT$) систем, содержащих бромиды щелочных металлов (MBr) и фторид лития

M	ρ		ρ'		$\Delta\rho$	
	a	$-b$	a	$-b$	a	$-b$
Cs	2.7062	0.0007	4.3661	0.0014	1.4593	0.0005
Rb	2.2939	0.0003	4.5386	0.0018	2.3469	0.0016
K	2.0647	0.0002	2.9567	0.0008	0.9558	0.0007

ры. В системе Cs, Li-F, Br плотность легкой фазы (4) также заметно уменьшается при увеличении температуры. Этот факт не типичен для ранее исследованных низкотемпературных расслаивающихся систем и свидетельствует о том, что ион Li^+ переходит в тяжелую фазу легче, чем ион Cs^+ в легкую фазу. В системах Rb, Li-F, Br и K, Li-F, Br уменьшение плотности легкой фазы (5, 6) с возрастанием температуры проявляется не столь очевидно, но тенденции к типичному для расслаивающихся систем возрастанию плотности с увеличением температуры также не наблюдается. По мере приближения к критической температуре разности плотностей верхней и нижней фаз ($\Delta\rho$) в исследуемых расслаивающихся системах уменьшаются (рис. 4, линии 7–9). Экспериментальные зависимости плотностей фаз и разности плотностей фаз от температуры приведены в виде линейного уравнения $\rho = a + bT$ в таблице.

В случае системы K, Li-F, Br (рис. 4, 9) технические возможности измерительной установки позволили достигнуть критической температуры 1333 K, при которой $\Delta\rho = 0$. Определенное нами значение $T_{\text{крит}}$ существенно выше приведенного в [2] (1223 K), что, вероятно, связано с увеличением толщины переходного слоя между сосуществующими фазами по мере роста температуры [17]. Это обстоятельство затрудняет определение точки фазового перехода визуальным методом.

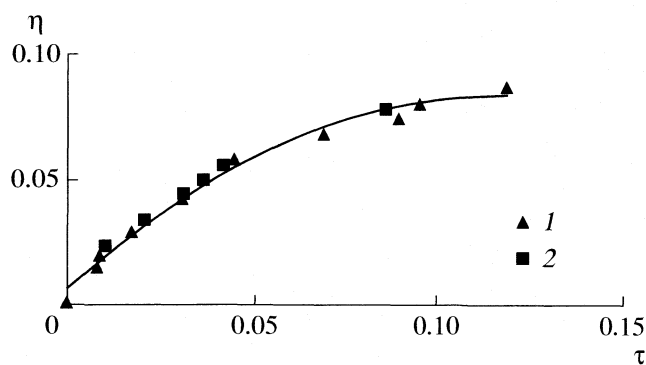


Рис. 5. Зависимость параметра порядка от приведенной температуры для системы K, Li-F, Br (25% KBr + 75% LiF (1); 30% KBr + 70% LiF (2)).

На рис. 5 приведены зависимости отношения разности плотностей фаз к критической плотности (параметра порядка системы β) от отношения $(T - T_c)/T_c(\tau)$, где T_c – критическая температура для двух параллелей экспериментов – для составов 30% KBr–70% LiF, 25% KBr–75% LiF. Как видно, плотности взаимно насыщенных фаз сближаются с ростом температуры, а их разность стремится к нулю при приближении температуры к критическому значению. Критический показатель параметра порядка, найденный из этой зависимости, равен 0.5.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-03-32439-а, №05-03-32354-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник. Кн. 5. Тройные взаимные системы. М.: Химия, 1977. 392 с.
2. Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C.Z. // Naturforsch. 1973. В. 28a. S. 1329.
3. Ткачев Н.К. // Расплавы. 1999. № 4. С. 90.
4. Шолохович М.Л., Лесных Д.С., Бухалова Г.А., Бергман А.Г. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103. № 2. С. 261.
5. Lembke U., Blau W. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 9. P. 1651.
6. Janz G.J. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 2. 309 p.
7. Антипин Л.Н., Важенин С.Ф. Электрохимия расплавленных солей. М.: Металлургиздат, 1964. 187 с.
8. Баталова В.Н., Рукавишников И.В., Степанов В.П. // Расплавы. 2005. № 2. С. 35.
9. Batalova V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P. // EuChem 2004 Molten Salts Conference Proceedings 20–25 June 2004, Piechowice, Poland: Wydawnictwo Uniwersytetu Wroclawskiego Sp.zo.o, P. 115.
10. Рукавишников И.В., Локетт В.Н., Степанов В.П. // Расплавы. 2005. № 6. С. 31.
11. Степанов В.П. Межфазные явления в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1993. 316 с.
12. Александров К.А., Степанов В.П., Смирнов М.В. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 1. С. 152.
13. Papatheodorou G.N. // Proc. 6th Int. Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology / Ed by Chen Nianyi, Gao Zhiyn. Shanghai: Shanghai univ. Press, 2001. P. 28.
14. Brookes H.C., Paul R.L. // Z. Naturforsch. 1975. V. 30a. P. 64.
15. Шейко И.Н. Исследование некоторых физико-химических свойств фторидно-хлоридных расплавленных систем натрия, калия и циркония.
16. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376 с.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика Т. 5. Ч. 1. М.: Наука, 2001. 616 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ
ПРЕКУРСОРОВ ОКСИДА И НИТРИДА КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССАХ
ПОЛУЧЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ**

© 2006 г. В. А. Титов*, В. И. Рахлин**, А. А. Титов*, Ф. А. Кузнецов*, М. Г. Воронков**

Российская академия наук, Сибирское отделение

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

**Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского, Иркутск

E-mail: tv@che.nsk.su

Поступила в редакцию 08.11.2005 г.

Сравнительными методами проведена оценка термодинамических свойств ряда кремнийсодержащих производных несимметричного диметилгидразина. Построены CVD-диаграммы процессов осаждения нитрида и диоксида кремния из газовых сред, содержащих эти реагенты.

Элементорганические соединения со связью кремний – азот весьма перспективны в плане практического применения и уже используются в качестве прекурсоров диэлектрических слоев оксида и нитрида кремния при производстве изделий микроэлектроники [1, 2]. Наиболее употребляемый в практике гексаметилдисилазан ($\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$) – далеко не оптимальный реагент: соотношение пленкообразующих элементов кремния и азота в нем равно 2 : 1, тогда как в целевом продукте – Si_3N_4 оно 3 : 4. Кроме того, в настоящее время в России в промышленных масштабах он не производится. В связи с этим нам кажется интересным обратить внимание на соответствующие кремнийорганические производные несимметричного диметилгидразина (гептила). На сегодня разработаны достаточно эффективные методы получения следующих летучих веществ данного класса: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHN}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{HSiNHN}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{NHN}(\text{CH}_3)_2]_2$, $(\text{CH}_3)\text{HSi}[\text{NHN}(\text{CH}_3)_2]_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NN}(\text{CH}_3)_2$ [3, 4]. Их синтез обеспечен крупнотоннажной сырьевой базой, достаточно прост и технологичен и позволяет получать целевые продукты с выходами до 90%. Использование их в качестве прекурсоров оксида кремния естественно предполагает дополнительный поток кислорода, нитрид кремния может быть получен в атмосфере водорода или аммиака.

Как правило, режимы осаждения тонкослойных структур из новых прекурсоров подбираются эмпирически и во многом определяются интуицией и опытом экспериментатора. Нами предлагается использовать для этих целей метод термодинамического моделирования, возможности которого будут продемонстрированы для указанных выше соединений в процессах получения слоев и покрытий из нитрида и диоксида кремния. Расчеты проводились в широких интервалах темпера-

тур (50–750°C), давлений (10^{-8} –1 атм), отношений входных потоков газов (O_2 , H_2 , NH_3) и реагентов (0–20). Моделирование процессов при низких давлениях предполагало использование в технологии плазмохимических методов.

Методика расчетов основывалась на минимизации отношения

$$\Phi(\mathbf{n}_k/n_{\text{H}}^*, \mathbf{p}_r) = G/n_{\text{H}}^* = \sum_{l=1}^k n_l G_l^\circ / n_{\text{H}}^* + \sum_{i=1}^r p_i G_i^\circ / \sum_{i=1}^r \alpha_{i\text{H}} p_i + RT \sum_{i=1}^r p_i \ln p_i / \sum_{i=1}^r \alpha_{i\text{H}} p_i$$

энергии Гиббса системы к количеству неосаждаемого элемента (например, водорода),

$$\text{при условиях: } P = \sum p_i,$$

$$n_j^*/n_{\text{H}}^* = \sum_{l=1}^k \alpha_{lj} n_l / n_{\text{H}}^* + \sum_{i=1}^r \alpha_{ij} p_i / \sum_{i=1}^r \alpha_{i\text{H}} p_i, \\ j = 1, \dots, m - 1$$

где \mathbf{n}_k – k -компонентный вектор количеств конденсированных фаз, \mathbf{p}_r – r -компонентный вектор парциальных давлений в газе, n_{H}^* – инвариант системы: количество неосаждаемого компонента, G – энергия Гиббса системы, n_j – компоненты вектора \mathbf{n}_k , p_i – парциальные давления, компоненты вектора \mathbf{p}_r , G_l° , G_i° – стандартные мольные изобарно-изотермические потенциалы конденсированных фаз и форм газа соответственно, k – количество конденсированных фаз, r – количество молекулярных форм газа, m – количество независимых компонентов системы, α_{ij} – стехиометрические

Сводка результатов по основным прекурсорам диэлектрических слоев ($\Delta_f H^\circ$, ккал/моль; S° , C_p° , кал/(моль К)) при 298 К

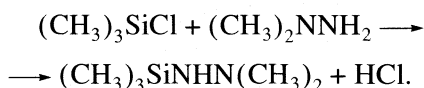
Вещество	M	$-\Delta_f H^\circ$	S°	C_p°
$\text{Me}_3\text{SiNHNMe}_2(\text{г})$	132	51.8 ± 2.5	113.2*, 116.7, 108.6	49.8
$\text{Me}_2\text{HSiNHNMe}_2(\text{г})$	118	28.3 ± 1.5	104.0	43.5
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHNMe}_2)_2(\text{г})$	176	8.5 ± 5	138.5	63.7
$\text{MeHSi}(\text{NHNMe}_2)_2(\text{г})$	162	1.3 ± 8	129.3	58.4
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNMe}_2(\text{г})$	204	109.6 ± 5	155.4	76.6
$\text{Me}_3\text{SiNHNMe}_2(\text{ж})$	132	60.15	89.5	70
$\text{Me}_2\text{HSiNHNMe}_2(\text{ж})$	118	36.25	80.0	65
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHNMe}_2)_2(\text{ж})$	176	19.0	114.8	93
$\text{MeHSi}(\text{NHNMe}_2)_2(\text{ж})$	162	-11.1	105.3	88
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNMe}_2(\text{ж})$	204	119.8	131.4	98.6
$\text{Me}_3\text{-Si-NH-SiMe}_3(\text{ж})$	161	126.1, 127 [1]	106.3	81.7
$\text{Me}_3\text{-Si-NH-SiMe}_3(\text{г})$	161	117.2, 118 [1]	133.0	60.7

Примечание. Звездочкой отмечено выбранное значение.

коэффициенты при j -том элементе, в i -том веществе.

Поставленная задача может быть успешно решена только при условии наличия термодинамических данных для всех основных веществ, участвующих в многочисленных реакциях. В литературе отсутствует необходимая информация для реагентов и ряда продуктов процессов, поэтому некоторые характеристики веществ пришлось оценить сравнительными методами, в рамках которых созданы специальные методики.

Неизвестная энтальпия образования вещества определялась следующим образом. Строилась такая реакция, термодинамические свойства всех реагентов, кроме того, чью оценку необходимо было получить, были известны. Поясним одним примером:



Это одна из независимых гипотетических реакций, входящая в систему условий равновесия системы в целом, поэтому она также равновесна. Для трех ее реагентов термодинамические свойства известны [5]. Согласно данным [6] подсчитывалась энергия, затраченная на разрывы связей, и энергия, выделяющаяся при образовании новых. В рассматриваемом примере разрываются связи Si-Cl и H-N, а образуются связи H-Cl и Si-N. Баланс энергий [6] составляет +10 ккал на пробег. Эта величина принимается равной изменению энтальпии реакции, а затем оценивается энтальпия образования интересующего реагента [в данном случае $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHN}(\text{CH}_3)_2$]. При выборе величин энергий связи по [6] особое внимание уделялось

структурному подобию веществ, для которых энергии разрыва связи известны, и рассматриваемых соединений. Методика испытана на ряде веществ системы (углерод-водород-азот-сера), где все термодинамические данные были известны [5]. Она дала удовлетворительные результаты.

Эта же методика применена для оценки энтальпии образования жидкого гексаметилдисилазана. Получено $\Delta_f H^\circ(\text{Me})_3\text{SiNHSi}(\text{Me})_3 = -126.1$ ккал/моль¹, величина, приведенная в [5], равна -127.0 ккал/моль. При проведении оценок использовалось несколько реакций, результаты, как правило, не противоречили друг другу (таблица).

Получены энтальпии образования при 298 К:

$\text{Me}_3\text{SiNHNMe}_2$ -47.8, -54.4 и -53, 2; приняли -51.8 ккал/моль;

$\text{Me}_2\text{HSiNHNMe}_2$ - 29.1, -27.8 и -28.1 приняли -28.3 ккал/моль;

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHNMe}_2)_2$ -8.8, -8.1 и -8.7 приняли -8.5 ккал/моль;

$\text{MeHSi}(\text{NHNMe}_2)_2$ -0.9, +8.1 и -7.6 приняли -1.3 ккал/моль;

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNMe}_2$ -108.8, -114.6 и -105.5 приняли -109.6 ккал/моль.

Энтальпии образования жидкостей вычислялись по температурам кипения с использованием правила Трутона $\Delta S_{\text{исп}}^\circ = 22.5$ кал/(моль К).

Для оценки энтропии использовалась другая методика: по большому (до 50) списку родственных соединений вычислялись инкременты увеличения энтропии при замене водорода на метил у атомов кремния или азота. Эти добавки составля-

¹ 1 кал = 4.184 Дж, использованы оригинальные единицы [5, 6].

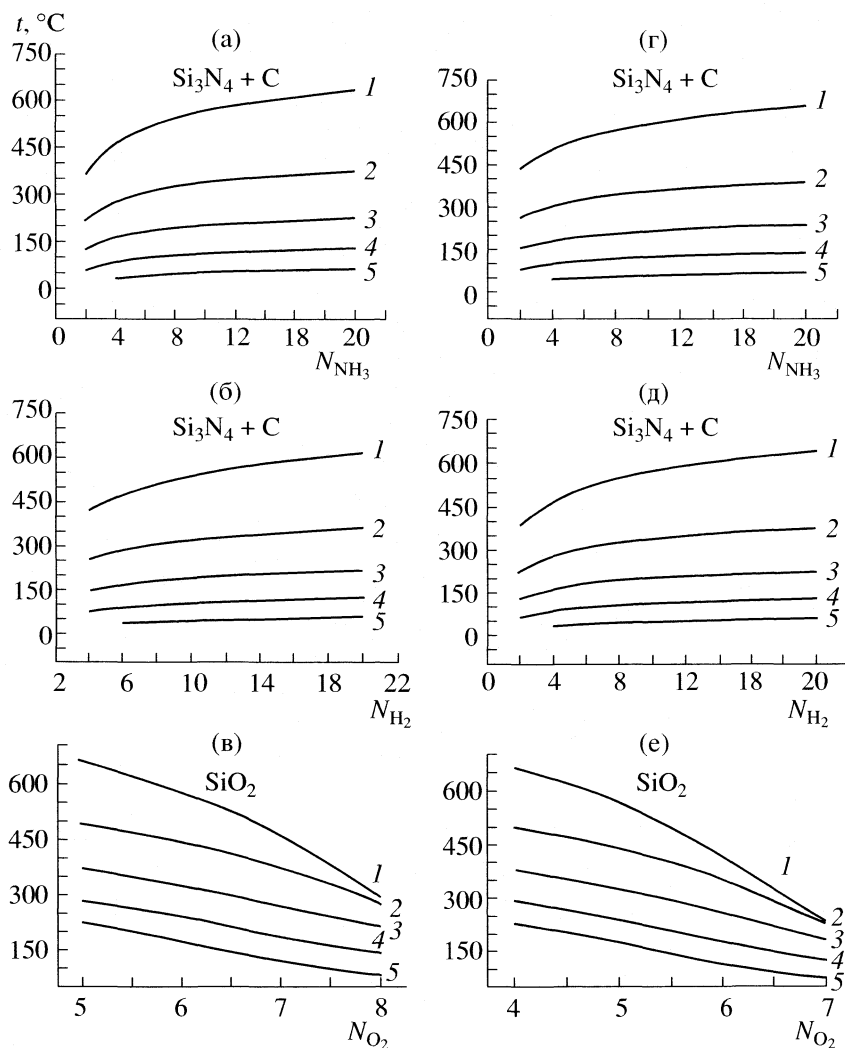


Рис. 1. Области осаждения фазовых комплексов: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHN}(\text{CH}_3)_2$ – а, б, в; $(\text{CH}_3)_2\text{HSiNHN}(\text{CH}_3)_2$ – г, д, е; $\lg p = 0$ (1), -2 (2), -4 (3), -6 (4), -8 (5); $N_{\text{NH}_3, \text{H}_2, \text{O}_2}$ – количество молей $\text{NH}_3, \text{H}_2, \text{O}_2$ на моль вещества соответственно.

ли для азота $+7.5 \pm 0.4$ кал/(моль К), максимальное уклонение (-1.3 кал/(моль К)); аналогичные добавки для кремния $+9.2 \pm 0.2$ (максимальное уклонение $+6$ кал/(моль К)). Опорными и здесь служили характеристики диметилгидразинов. Принято, что замена группы CH_3 на SiH_3 приводит к увеличению стандартной энтропии на 6.8 кал/(моль К), при этом максимальное уклонение не превышало -0.5 кал/(моль К). Замена одного водорода у кремния на группу $-\text{NHN}(\text{CH}_3)_2$ повышает энтропию на 33.5 ± 0.5 кал/(моль К), а теплоемкость на 21.5 ± 0.25 кал/(моль К). Пересчеты на жидкость проводились также по правилу Трутона.

Для теплоемкостей использовался тот же метод: замена водорода на метил у атома азота на 5 ± 0.2 кал/(моль К) увеличивает теплоемкость, тогда как при аналогичной замене у атома крем-

ния изменение составляет 6.3 ± 0.2 кал/(моль К). Замена группы CH_3 на SiH_3 приводит к увеличению теплоемкости на 3.0 ± 0.2 кал/(моль К).

Полученные оценки для жидкостей аппроксимировали известными уравнениями сравнительного метода оценок:

По Веннеру [7]

$$S_i^\circ(298) = -311 + 82.5 \ln M_i,$$

где M_i – молекулярный вес, предельное уклонение составляет -4.6 кал/(моль К).

По Карапетьянцу [8]

$$S_i^\circ(298) = 8.13 + 1.37 C_{pi}^\circ(298)$$

максимальное уклонение $+6.5$ кал/(моль К).

Кроме того, для проведения моделирования по той же методике оценены термодинамические ха-

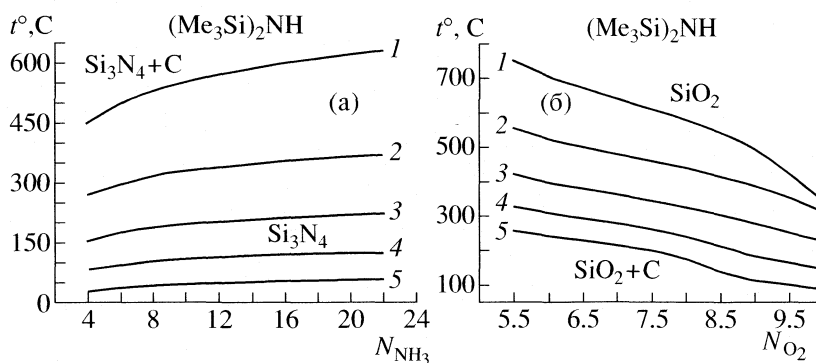


Рис. 2. Области осаждения целевых продуктов для гексаметилдисилазана. Обозначения см. рис. 1.

рактеристики для шести азотсодержащих и четырех кремнийсодержащих соединений. Все значения согласованы с данными ТЕРМОЦЕНТРА РАН [9] и внесены в фонды термодинамической базы БНД СМЭТ [10].

В расчетах учитывались от 72 до 98 молекулярных форм газовой фазы. Рис. 1 иллюстрирует типичные результаты моделирования. Здесь приведены результаты для двух наиболее перспективных реагентов.

CVD-диаграммы для обоих реагентов весьма похожи, однако области получения целевых продуктов для $(\text{CH}_3)_2\text{HSiNH}(\text{CH}_3)_2$ на 2–20 градусов шире в сравнение с $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}(\text{CH}_3)_2$. Подобные области определены для 14 из рассмотренных 15 систем. Лишь в случае варианта $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NN}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2$ всегда будет наблюдаться соосаждение желаемой фазы с карбидом кремния или углеродом. Аналогичный результат следует ожидать и для всех прекурсоров нитрида кремния в отсутствие потоков аммиака или водорода.

Интересно сравнить полученные результаты с CVD-диаграммами для гексаметилдисилазана $-(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{NH}$, они приведены на рис. 2. Следует отметить, что области осаждения нитрида и оксида кремния здесь значительно меньше, нежели в случае рассматриваемых реагентов.

Условия получения нитрида кремния из аммиака и гексаметилдисилазана, приведенные в [2], вполне соответствуют CVD-диаграмме (рис. 2).

В [4] описаны процессы получения оксида и нитрида кремния с использованием в качестве прекурсоров $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}(\text{CH}_3)_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{HSiNH}(\text{CH}_3)_2$. Пленки “нитрида кремния” содержат значительное количество углерода, что и следует из рассмотрения рис. 1 – для получения собственно нитрида при прочих равных условиях необходимо понижение температуры до 55°C. К сожалению, в приведенной работе практически не приведены режимы осаждения оксида кремния, что делает

невозможным сравнение результатов [4] с CVD-диаграммами.

В любом случае, очевидно, что возможности обсуждаемых реагентов, по крайней мере, не уступают таковым, установленным для гексаметилдисилазана. Построенные CVD-диаграммы показывают условия получения как единственной целевой фазы, так и области осаждения фазовых комплексов.

Именно в этих областях возможен синтез композитных материалов, обладающих набором заданных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума СО РАН (Интеграционный проект № 114) и РФФИ (код проекта № 05–03–32937).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Близицов В.Н., Голубев А.П., Казуров Б.И. и др. // Электронная техника. 1982. Сер. 3. Вып. 4 (100). С. 40.
2. Воронков М.Г., Сулимин А.Д., Ячменев В.В. и др. // Докл. АН СССР. Т. 251. № 5. С. 1156.
3. Воронков М.Г., Гостевский Б.А., Шаинян Б.А. и др. // Докл. АН. 2005. Т. 400. № 4. С. 483.
4. Рахлин В.И., Фомина А.Н., Мирсков Р.Г. и др. // Там же. 2003. Т. 388. № 6. С. 761.
5. Термодинамические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. 1968. Вып. III, 1970. Вып. IV, 1971. Вып. V.
6. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М: Наука, 1974. 351 с.
7. Веннер Р. Термохимические расчеты. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
8. Каранетьянци М.Х. // Тр. Моск. хим.-технол. института им. Д.И. Менделеева, 1954. Вып. 18. С. 27.
9. <http://thermo.hotbox.ru/thermocenter.htm>
10. Databases for properties of Electronic Materials // CO-DATA Bulletin Abstracts № 68. August 1988. P. 9.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИБРОМИДА ГЕРМАНИЯ

© 2006 г. Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, Ю. Г. Стенин, Г. А. Березовский

Российская академия наук, Сибирское отделение

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

E-mail: zelenina@che.nsk.su

Поступила в редакцию 25.11.2005 г.

Методом адиабатической калориметрии исследована температурная зависимость теплоемкости дибромиды германия в интервале температур 8.3–314 К. Энтальпия образования твердого дибромиды германия получена методом калориметрии растворения. Метод сканирующей калориметрии использован для определения термодинамических характеристик процесса плавления GeBr_2 . С помощью полученных нами ранее термодинамических характеристик системы Ge–Br рассчитаны согласованные стандартные энтальпии образования и абсолютные энтропии бромидов германия в твердом, жидком и газообразном состоянии.

Галогениды германия на сегодняшний день являются основными исходными материалами для получения высокочистого германия или соединений на его основе. Надежные термодинамические данные необходимы при выборе схем и оптимизации этих процессов. Ранее мы получили такие данные для системы Ge–I [1]. Целью настоящей работы является получение согласованной термодинамической информации о свойствах бромидов германия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез дибромиды германия проводили по методике, предложенной в [2]. Исходными веществами для синтеза служили монокристаллический германий марки ГПЗ “ос. ч.” (концентрация остаточных примесей 2×10^{-12} ат/см³) и бром марки “х.ч.” (содержание основного вещества 99.99%), дополнительно очищенный вакуумной сублимацией. В качестве газа-носителя использовался аргон марки ТУ 6-21-12-79 (содержание аргона не менее 99.998%, влаги не более 0.0003%), дополнительно очищенный от воды концентрированной серной кислотой. Полученная в результате синтеза смесь GeBr_2 , Ge и GeBr_4 растворялась в безводном диэтиловом эфире, предварительно осушенном перегонкой над металлическим натрием. Растворение смеси производилось в сухой камере, заполненной аргоном, после чего раствор там же отфильтровывался от частичек германия. Из полученного прозрачного раствора при нагревании под вакуумом на водяной бане удалялся эфир и тетрабромид. Оставшийся сухой остаток представлял собой бледно-желтые кристаллы GeBr_2 . Полученные образцы идентифицированы методами химического, рентгенофазового и спектрального анализов. По данным химического анализа

найденно (мас. %): Ge – 31.0 ± 0.5 , Br – 68.37 ± 0.45 ; вычислено (мас. %): Ge – 31.24, Br – 68.76. С помощью атомно-адсорбционной спектрофотометрии установлено содержание в образце 6×10^{-3} мас. % кремния, содержание других примесей (двадцать три элемента) – на уровне или ниже пределов их обнаружения (10^{-2} – 10^{-6} мас. %). Дифрактограммы образцов показали рефлексы, характерные лишь для образцов дибромиды германия [3]. Совокупность указанных методов анализа позволяет утверждать, что для физико-химических исследований приготовлен однофазный дибромид германия с суммарным содержанием примесей <0.1 мас. %.

Расфасовку полученных образцов по калориметрическим ампулам и бюксам для анализа проводили в сухой камере, заполненной аргоном, в качестве осушающего вещества применяли пятиокись фосфора.

Зависимость изобарной теплоемкости GeBr_2 от температуры измеряли методом вакуумной адиабатической калориметрии; характеристика установки и методика измерения приведены в [4]. Калибровки калориметра по измерению теплоемкости бензойной кислоты позволяют оценить погрешности измерения теплоемкости в 1% для интервала 5–50 К и 0.2% – для 50–300 К.

Метод сканирующей калориметрии использовался для определения термодинамических характеристик процесса плавления ($T_{\text{пл}}$, $\Delta_{\text{пл}}H^\circ$) дибромиды германия. Калориметрические измерения проведены в сканирующем калориметре Setaram DSC 111 при скоростях нагрева 1–3 К/мин. Навески вещества составляли 20–30 мг и при проведении опытов находились в вакуумированных стеклянных ампулах. Предельная погрешность определения тепловых эффектов составляла 0.9%,

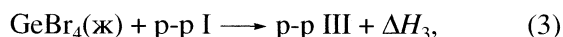
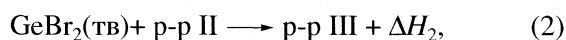
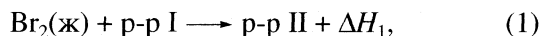
Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости $\text{GeBr}_2(\text{тв.})$ (C_p° , Дж/(К моль))

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
Серия 2		213.46	81.52	103.07	63.36	11.00	5.13
		217.92	82.38	108.04	65.05	12.40	6.86
135.01	70.08	222.34	83.41	112.81	66.10	14.11	8.93
139.50	71.21	226.72	84.13	117.41	67.23	15.05	9.93
144.17	72.32	231.06	84.87	121.86	68.58	16.24	11.25
149.00	72.23	240.55	86.79	126.61	69.51	17.70	12.84
153.76	73.31	245.30	86.41	Серия 4		19.43	14.72
158.42	74.25	250.00	87.92	304.40	93.54	21.14	16.75
163.26	75.11	254.66	88.45	309.97	94.96	22.98	18.78
168.27	76.52	259.28	89.13	314.70	96.65	25.40	21.34
173.20	77.87	263.88	89.65	Серия 5		28.13	24.03
178.06	77.53	268.44	90.66	275.36	91.91	31.11	26.90
182.85	77.55	272.97	91.04	279.81	93.59	34.45	29.90
Серия 1		277.49	90.23	285.06	93.47	38.36	33.08
186.25	77.50	281.97	90.97	295.51	97.10	43.71	37.07
190.51	78.35	Серия 3		290.30	95.91	49.83	41.01
195.19	78.92	83.82	56.79	Серия 6		55.76	44.75
199.83	79.39	88.18	59.11	8.32	2.78	61.85	47.88
204.41	80.43	92.88	60.64	8.97	3.36	68.39	51.03
208.95	81.19	97.84	61.18	9.77	4.01	75.35	54.10

что было оценено из калибровочных опытов по эталонным веществам (KNO_3 , Sn).

Метод калориметрии растворения применялся для определения стандартной энтальпии образования дибромидов германия. Теплоты растворения измеряли в жидкостном калориметре с изотермической оболочкой [5]. Надежность калориметрической системы проверена по теплоте растворения KCl в воде. Среднее значение измеренной энтальпии растворения в пределах 0.1% согласуется со значением (17.524 ± 0.007 кДж/моль), принятым в качестве международного стандарта [6]. Опыты по измерению теплот растворения проводили при температуре 301 К, что обусловлено температурой плавления GeBr_4 , равной 299.35 К.

В качестве растворителя использовался перегнанный бромистый бензол марки "ч" ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$). В основу определения энтальпии образования GeBr_2 положены теплоты следующих калориметрических реакций:



где $\text{p-p I} = 21.5\text{Br}_2 + 4.2\text{GeBr}_4 + 2025\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

Выбранные концентрации калориметрических растворов обеспечили, с одной стороны, доста-

точную скорость реакций (Br_2 , GeBr_4 растворялись за 5–10 мин, GeBr_2 – за 20–30 мин), с другой – независимость теплот изучаемых процессов (1)–(3) от изменения концентрации растворяемых веществ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость дибромидов германия измерена в интервале температур 8.3–314 К. Масса загруженного образца – 4.890 г, молекулярная масса равна 232.418. Проведено 73 калориметрических опыта, результаты которых представлены в табл. 1. Средние отклонения экспериментальных значений от сглаженной кривой $C_p(T)$ составили в интервалах 8–16, 16–35 и 35–275 К 1.5, 0.3 и 0.15% соответственно. Оценка точности рассчитываемых величин проводилась с учетом как погрешности калибровки калориметра по бензойной кислоте, так и разброса экспериментальных значений теплоемкости во всем температурном интервале.

С использованием сглаженной зависимости $C_p(T)$ проведен расчет абсолютной энтропии (S°), изменений энтальпии ($H_T^\circ - H_0^\circ$) и приведенной энергии Гиббса ($\Phi^\circ = S^\circ - [H_T^\circ - H_0^\circ]/T$), значения которых при выбранных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2. Основные термодинамические функции $\text{GeBr}_2(\text{тв.})$ ($C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T)$, Дж/(К моль); $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль)

T, K	$C_p^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$
5.00	(0.702)	(0.887)	(0.236)	(0.059)
10.00	4.14	11.9	1.63	0.438
15.00	9.27	45.1	4.25	1.24
20.00	14.8	105	7.67	2.41
25.00	20.2	193	11.6	3.85
30.00	25.2	307	15.7	5.47
35.00	29.8	444	19.9	7.24
40.00	34.0	604	24.2	9.09
45.00	37.8	784	28.4	11.0
50.00	41.3	982	32.6	13.0
60.00	47.20	1425	40.67	16.91
70.00	52.10	1923	48.32	20.85
80.00	56.22	2465	55.56	24.74
90.00	59.75	3045	62.39	28.55
100.00	62.79	3658	68.84	32.26
120.00	67.76	4966	80.75	39.37
140.00	71.54	6361	91.49	46.06
160.00	74.68	7824	101.26	52.36
180.00	77.40	9345	110.21	58.29
200.00	80.01	10920	118.50	63.91
220.00	82.94	12550	126.26	69.23
240.00	86.06	14240	133.61	74.29
260.00	89.15	15990	140.62	79.12
280.00	92.11	17800	147.34	83.76
298.15	94.59 ± 0.2	19500 ± 50	153.20 ± 0.2	87.81 ± 0.2
300.00	94.83	19670	153.79	88.21
314.70	96.66	21080	158.37	91.38

Измерения в сканирующем калориметре проведены в интервале температур от 273 до 500 К. В пределах чувствительности метода исследованное вещество представляло собой индивидуальную фазу. В указанном интервале температур образцы претерпевали единственное фазовое превращение – плавление.

Термодинамические характеристики процесса плавления, полученные из калориметрических экспериментов (ДСК), следующие: $\Delta_{\text{пл}}H^\circ(\text{GeBr}_2) = 11.6 \pm 0.1$ кДж/моль, $T_{\text{пл}} = 409.15 \pm 0.5$ К, $\Delta_{\text{пл}}S^\circ = 28.3 \pm 0.5$ Дж/(К моль).

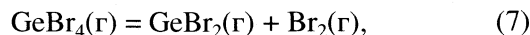
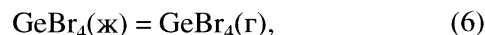
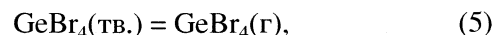
В результате проведения калориметрических экспериментов по растворению брома и бромидов германия получены энтальпии реакций (1)–(3) (кДж/моль): $\Delta_1 H_{301}^\circ = -4.25 \pm 0.49$; $\Delta_2 H_{301}^\circ =$

$= -185.12 \pm 1.40$; $\Delta_3 H_{301}^\circ = 0.98 \pm 0.025$. Погрешности указаны для 95% доверительного интервала. Для каждой реакции проведено по пять экспериментов, при этом навески растворяемых веществ (г): $\text{Br}_2 - (0.09-0.16)$, $\text{GeBr}_2 - (0.15-0.27)$, $\text{GeBr}_4 - (0.22-0.37)$. Среднее значение константы охлаждения в опытах составляло $41 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Поправка на теплообмен, вычисленная по методу Реньо–Пфаундлера, в среднем не превышала 7% от общего температурного подъема.

Используя в качестве опорной величины $\Delta_f H^\circ(\text{GeBr}_4, \text{ж})$, которая, как показано ниже, получена из наших данных, и энтальпии реакций (1)–(3), можно рассчитать стандартную энтальпию образования твердого дибромид германия:

$$\Delta_f H^\circ(\text{GeBr}_2, \text{тв.}) = \Delta_f H^\circ(\text{GeBr}_4, \text{ж}) - \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ. \quad (4)$$

Для определения энтальпии образования жидкого тетрабромида германия ($\Delta_f H^\circ(\text{GeBr}_4, \text{ж})$) привлечена термодинамическая информация, полученная нами ранее по системе Ge–Br [7–12]. Статический метод измерения давления пара позволил определить термодинамические характеристики процессов, протекающих с участием газовой фазы [7, 8]:



Для определения энтропий и теплоемкостей газообразных бромидов германия использован статистический метод расчета термодинамических функций по модели жесткий ротатор–гармонический осциллятор [9, 10]. Температурная зависимость теплоемкости конденсированного тетрабромида германия определена методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5–315 К [11] и методом калориметрии смешения в интервале температур 303–427 К [12]. Таким образом, по системе Ge–Br получен следующий набор термодинамических данных (S° , C_p , Дж/(моль К); ΔH° , кДж/моль) [12]:

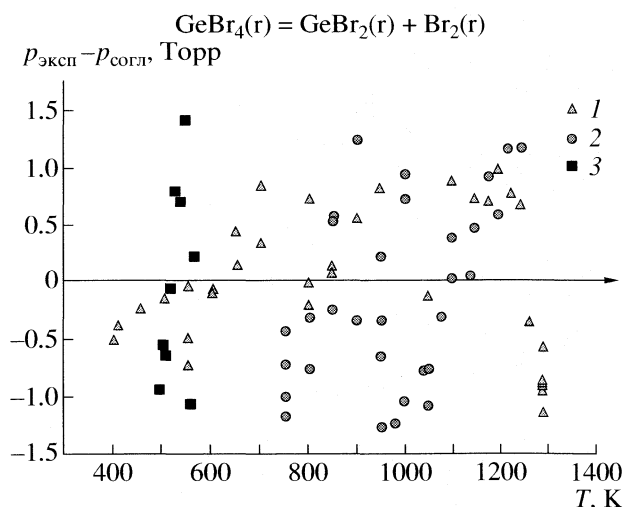
$$C_p^\circ(\text{GeBr}_4, \text{тв.}) = 561.375 - 0.6842T - 6.67 \times 10^{-4}T^{-1}, \quad (273-299 \text{ K}), \quad (9)$$

$$S^\circ(\text{GeBr}_4, \text{тв.}, 298.15) = 247.4 \pm 0.2, \quad (10)$$

$$\Delta_{\text{пл}}H^\circ(\text{GeBr}_4, 299.27) = 12.85 \pm 0.03, \quad (11)$$

$$C_p^\circ(\text{GeBr}_4, \text{ж}) = 157.15 \pm 1.5, \quad (12)$$

$$C_p^\circ(\text{GeBr}_2, \text{тв.}) = 126.5 - 0.0197T - 9654.8T^{-1}, \quad (230-409 \text{ K}), \quad (13)$$



Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по согласованному набору (табл. 3) для реакции (8) в системе Ge–Br для трех серий опытов (1–3).

$$S^\circ(\text{GeBr}_2, \text{тв.}, 298.15) = 153.2 \pm 0.2, \quad (14)$$

$$\Delta_{\text{пл}}H^\circ(\text{GeBr}_2, 409.15) = 11.6 \pm 0.2, \quad (15)$$

$$C_p^\circ(\text{GeBr}_4, \text{г}) = 128.26 - 0.244 \times 10^{-1}T - 6507T^{-1} + 0.1594 \times 10^6T^{-2} + 0.946 \times 10^{-5}T^2, \quad (16)$$

(298.15–1500 K),

$$S^\circ(\text{GeBr}_4, \text{г}, 298.15) = 396.1 \pm 5, \quad (17)$$

$$C_p^\circ(\text{GeBr}_2, \text{г}) = 66.24 - 1.109 \times 10^{-2}T - 2450T^{-1} + 0.459 \times 10^5T^{-2} + 0.514 \times 10^{-5}T^2, \quad (18)$$

(298.15–1500 K),

$$S^\circ(\text{GeBr}_2, \text{г}, 298.15) = 318.2 \pm 3, \quad (19)$$

$$\Delta_{\text{субл}}H^\circ(\text{GeBr}_4, 298.15) = 58.6 \pm 1.2, \quad (20)$$

$$\Delta_{\text{субл}}S^\circ(\text{GeBr}_4, 298.15) = 145.6 \pm 3.8, \quad (21)$$

$$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(\text{GeBr}_4, 299.27) = 46.6 \pm 0.3, \quad (22)$$

$$\Delta_{\text{исп}}S^\circ(\text{GeBr}_4, 299.27) = 104.6 \pm 0.8, \quad (23)$$

$$\Delta_{\text{r7}}H_{298}^\circ = 250.3 \pm 6.1, \quad (24)$$

$$\Delta_{\text{r7}}S_{298}^\circ = 160.5 \pm 5.0, \quad (25)$$

$$\Delta_{\text{r8}}H_{298}^\circ = 152.6 \pm 1.2, \quad (26)$$

$$\Delta_{\text{r8}}S_{298}^\circ = 209.6 \pm 1.7. \quad (27)$$

Полученный материал позволил рассчитать термодинамические характеристики газообразного дибромид германия и тетрабромид германия во всех агрегатных состояниях с использованием различных термодинамических циклов, при этом вследствие избыточности экспериментальной информации (9)–(27) мы получили несколько наборов термодинамических характеристик бромидов германия. Для получения единого набора согласованных характеристик использовался принцип максимального правдоподобия в терминах оценивания параметров системы с несколькими зависимыми переменными [13]. Отклонения экспериментальных данных от рассчитанных по единому согласованному набору характеристик для всех исследованных процессов не превышают предельных ошибок измерений, что свидетельствует об отсутствии существенных систематических ошибок в наших экспериментах. В качестве примера такие отклонения приведены на рисунке 1 для реакции (8).

Полученная после согласования энтальпия образования жидкого тетрабромид германия использовалась затем для расчета энтальпии образования твердого дибромид германия (4). С использованием уравнения (13) получены энтальпия образования и абсолютная энтропия жидкого дибромид германия при температуре плавления.

Согласованные значения стандартных энтальпий образования и абсолютных энтропий бромидов германия приведены в табл. 3.

Работа частично поддержана грантом Президента РФ Государственной программой поддержки ведущих научных школ (проект НШ № 1042 2003. 3).

Таблица 3. Согласованные значения стандартных энтальпий образования и абсолютных энтропий бромидов германия

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298.15)$, кДж/моль	$S^\circ(298.15)$, Дж/(моль К)
GeBr ₂ (тв)	162.0 ± 4.4	153.2 ± 0.5
GeBr ₂ (ж)	140.0 ± 4.5*	210.6 ± 0.5*
GeBr ₂ (г)	76.8 ± 6.2	317.5 ± 2.6
GeBr ₄ (тв)	365.3 ± 4.1	247.41 ± 0.2
GeBr ₄ (ж)	352.4 ± 4.1	290.27 ± 0.3
GeBr ₄ (г)	306.0 ± 5.8	394.6 ± 0.95

Примечание. Значения, отмеченные звездочкой, относятся к $T_{\text{пл}} = 409.15$ К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zelenina L.N., Titov V.A., Chusova T.P. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2003. V. 35. P. 1601.
- Curtis M.D., Wolbert P. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. № 2. P. 431.
- Rouse R.C., Peacor D.R., Maxim B.R. // Z. fur Krist. 1977. V. 145. S. 161.
- Березовский Г.А., Суховой К.С., Чусова Т.П. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. № 5. С. 88.

5. Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Стенин Ю.Г., Карпова Т.Д. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 97.
6. Kilday M.V. // Res. NBS. 1980. V. 85. № 6. P. 449.
7. Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Стенин Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 1.
8. Зеленина Л.Н., Титов А.А., Чусова Т.П. // Там же. 2005. Т. 79. № 1. С. 51.
9. Schultz G.Y., Tremmel J., Hargittai I. // J. Mol. Struct. 1982. V. 82. P. 107.
10. Clark R.S.H., Mitchell P.D. // JCS Faraday Trans. 1975. V. 72. P. 69.
11. Березовский Г.А., Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Пауков И.Е. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1504.
12. Зеленина Л.Н.: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2001.
13. Himmelblau D.M. Process analysis by statistical methods. N.Y.–L.–Sydney–Toronto: John Wiley and Sons, 1970. 900 p.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАБОРАТА УРАНИЛА

© 2006 г. Н. Г. Черноруков, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина, А. В. Ершова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 06.12.2005 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования при 298.15 К кристаллического $\text{UO}_2(\text{BO}_2)_2$ (-2542.5 ± 3.5 кДж/моль). Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 6–302 К изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции этого соединения. Вычислена его стандартная энтропия (502.8 ± 2.1 Дж/(моль К)) и функция Гиббса образования (-2392.5 ± 4.0 кДж/моль) при 298.15 К. Вычислены и проанализированы стандартные термодинамические функции реакций с участием метабората уранила.

Изучение систем $\text{A}^k\text{O}_{k/2}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{UO}_3$ (A^k – одно-, двух- и трехвалентные элементы) и соединений, образующихся в них, позволит оптимизировать технологию остекловывания радиоактивных отходов [1], в то время как результаты физико-химических и термодинамических исследований единственного соединения, образующегося в бинарной системе $\text{B}_2\text{O}_3-\text{UO}_3$, – метабората уранила в литературе отсутствуют. Структурная информация о $\text{UO}_2(\text{BO}_2)_2$ представлена в работе [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез метабората уранила осуществляли по реакции оксида урана, получающегося в мелкодисперсном состоянии после распада диураната аммония, с расплавом оксида бора при 800°C в течение 60 ч. Атомное соотношение урана к бору в реакционной смеси составляло 1 : 10. После ожига избыток оксида бора отмывали дистиллированной водой, а осадок $\text{UO}_2(\text{BO}_2)_2$ высушивали при 200°C .

Метаборат уранила имеет ярко выраженную слоистую структуру [2], в которой слои удерживаются между собой ван-дер-ваальсовыми связями. Слои построены из цепей гексагональных бипирамид UO_8 , соединенных между собой треугольниками BO_3 и имеют формульную единицу вида $[\text{UO}_2(\text{BO}_2)_2]_{2\infty}^0$.

Элементный анализ на содержание урана и бора проводили фотометрически с помощью методик, описанных в работах [3, 4]. По данным элементного анализа состав полученного соединения отвечал формульной единице $\text{UO}_2(\text{BO}_2)_2$: $\text{UO}_3 - 80.4 \pm 1.6$ (80.34), $\text{B}_2\text{O}_3 - 19.6 \pm 0.6$ (19.66)% (в скобках приведены вычисленные значения). Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0, FeK_α -излучение.

Термохимические данные получали с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [5]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего ($V = 5$ см³), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего ($V = 40$ см³) с раствором фтороводородной кислоты. Смешивание реагентов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Щ-516. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2). Для оценки систематической погрешности измерений проводили серию опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации “ос.ч.” в бидистиллированной воде. Энтальпия растворения KCl (0.2 М) составила $\Delta_r H^\circ(298) = 17.53 \pm 0.04$ кДж/моль. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%. В качестве иллюстрации в табл. 1 приводится протокол опыта и результат расчетов по определению стандартной энтальпии растворения метабората уранила в 13.5 М растворе плавиковой кислоты при 298.15 К. За погрешность в определении энтальпий растворения веществ принимали величины среднеквадратичных отклонений.

Для расчета стандартной энтальпии образования метабората уранила выбрали следующую термохимическую схему:

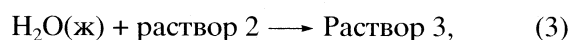
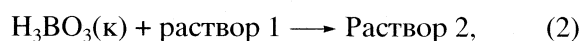
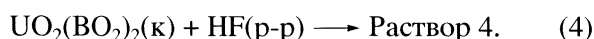


Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $\text{UO}_2(\text{BO}_2)_2$ в 13.5 М растворе фтороводородной кислоты при 298.15 К

m , г	$\Delta t_{\text{оп}}$, К	$\Delta t_{\text{н}}$, К	q , Дж	W , Дж/К	$-\Delta_f h^\circ(298)$, Дж	$-\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль
0.13720	0.420	0.126	28.84	228.9	96.14	249.2
0.13785	0.421	0.125	28.88	231.0	97.25	250.9
0.13640	0.420	0.126	28.79	228.5	95.97	250.2

Примечание. Среднее значение $\Delta_f H^\circ(298) = -250.1 \pm 2.1$ кДж/моль; m – масса вещества; $\Delta t_{\text{оп}}$ – подъем температуры в результате химической реакции; $\Delta t_{\text{н}}$ – подъем температуры в результате пропускания электрического тока через нагреватель; q – количество электрической энергии, прошедшей через нагреватель; W – энергетический эквивалент калориметрической системы; $\Delta_f h^\circ(298)$ – стандартная энтальпия химической реакции в расчете на указанную навеску вещества.



Для определения стандартной энтальпии образования метабората уранила определяли энтальпии (кДж/моль) реакций (1)–(4) ряда соединений с водным 13.5 М раствором фтороводородной кислоты при 298.15 К: $\Delta_f H_1^\circ(298) = -113.1 \pm 1.0$, $\Delta_f H_2^\circ(298) = -62.1 \pm 0.3$, $\Delta_f H_4^\circ(298) = -250.1 \pm 2.1$. Энтальпия реакции (3) в пределах погрешности измерений равна нулю ($\Delta_f H_3^\circ(298) \approx 0$). Соотношения реагентов в реакциях были подобраны таким образом, чтобы составы растворов 3 и 4 были идентичными. С учетом этого алгебраическая сумма уравнений [(1) + 2(2) – (4)] приводит к уравнению реакции:



энтальпия которой в соответствии с законом Гесса равна:

$$\Delta_f H_5^\circ(298) = \Delta_f H_1^\circ(298) + 2\Delta_f H_2^\circ(298) - \Delta_f H_4^\circ(298).$$

По величине $\Delta_f H_5^\circ(298)$ и известным энтальпиям образования кристаллических $\text{UO}_3(\gamma)$ (-1223.8 ± 1.2 кДж/моль) [6], H_3BO_3 (-1094.2 ± 0.8 кДж/моль) [7] и жидкой H_2O (-285.83 ± 0.04 кДж/моль) [6] вычисляли стандартную энтальпию образования при 298.15 К кристаллического метабората уранила:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(298, \text{UO}_2(\text{BO}_2)_2, \text{к}) &= \Delta_f H_5^\circ(298) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(298, \text{UO}_3, \text{к}) + 2\Delta_f H^\circ(298, \text{H}_3\text{BO}_3, \text{к}) - \\ &- 3\Delta_f H^\circ(298, \text{H}_2\text{O}, \text{ж}), \end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{UO}_2(\text{BO}_2)_2, \text{к}) = -2542.5 \pm 3.5 \text{ кДж/моль.}$$

Измерение теплоемкости вещества проводили с помощью полностью автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3. Конструкция калориметра и методика измерения теплоемкости описаны в работе [8]. Вещество массой 1.3074 г ($M = 355.6473$) помещали в калориметрическую ампулу из титана с внутренним объемом 1.5 см³. Температуру ампулы с веще-

ством измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 8.5 кПа. Надежность работы калориметра проверяли путем измерения теплоемкости меди марки “ос.ч.”, стандартного синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта России. В результате калибровки и поверки установлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах составляет ~2%, при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.5% и при более высоких температурах становится ~0.2%.

Теплоемкость C_p метабората уранила была измерена в пяти сериях, в результате которых было получено 113 экспериментальных точек (табл. 2). Она монотонно возрастает в области температур от 6–302 К, не проявляя каких-либо аномалий. Усреднение экспериментальных значений C_p° проводили на ЭВМ с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от соответствующей сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости.

Расчет энтальпии нагревания и абсолютной энтропии исследуемого соединения проводили путем численного интегрирования усредненных кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Функцию Гиббса [$G^\circ(T) - H^\circ(0)$] вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца при соответствующей температуре. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости вещества для ряда температур приведены в табл. 3. Необходимые для этих расчетов теплоемкости метабората уранила ниже области измерений получали экстраполяцией к 0 К экспериментальных значений теплоемкости по функции теплоемкости Дебая $C_p = nD(\theta_D/T)$. Коэффициент $n = 3$ и характеристическую температуру Дебая $\theta_D = 118.8$ К подбира-

Таблица 2. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости кристаллического $\text{UO}_2(\text{BO}_2)_2$, Дж/моль К

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
Серия 1		Серия 1		Серия 3		Серия 4	
6.63	0.2650	27.74	12.33	102.09	71.36	208.02	125.1
7.42	0.4852	30.15	14.42	105.76	73.80	211.65	126.6
7.66	0.5686	32.34	16.32	109.42	76.18	215.28	127.8
7.88	0.5939	34.91	18.59	113.09	78.37	218.89	129.4
8.09	0.6628	Серия 2		116.75	80.59	222.47	131.0
8.32	0.6415	37.48	20.86	120.41	82.70	226.05	132.5
8.56	0.7133	40.04	23.11	124.06	84.93	229.63	133.6
8.81	0.7036	42.60	25.33	127.71	87.04	233.20	135.0
9.06	0.8439	45.16	27.55	131.36	89.03	236.75	136.3
9.33	0.9058	47.71	29.78	135.00	91.10	240.29	137.6
9.63	0.9973	50.26	32.36	138.63	93.16	243.81	138.9
9.96	1.154	52.81	34.54	142.26	94.93	247.31	140.2
10.01	1.232	55.34	36.56	145.94	96.97	250.79	141.5
10.31	1.243	57.88	38.59	149.57	98.76	254.24	142.9
10.71	1.420	60.41	40.62	153.19	100.7	257.68	143.9
11.31	1.704	62.95	42.68	156.85	102.4	260.99	145.4
11.70	1.819	65.48	44.95	160.50	104.3	Серия 5	
12.18	2.097	67.98	46.98	164.15	105.9	264.36	146.6
12.88	2.233	70.55	49.15	167.81	107.6	267.71	148.0
13.70	2.627	73.08	51.11	171.47	109.2	271.02	149.3
14.54	3.054	75.62	53.31	175.12	110.9	274.29	150.6
15.41	3.526	78.14	55.57	178.78	112.4	277.53	151.7
16.30	4.039	80.65	57.74	182.44	114.1	280.73	152.9
17.22	4.636	83.16	59.42	Серия 4		283.89	153.8
18.17	5.210	Серия 3		186.10	115.7	287.00	154.8
19.14	5.899	87.28	61.38	189.75	117.3	290.01	156.9
20.16	6.619	91.08	64.01	193.40	118.9	293.57	158.1
22.47	7.922	94.75	66.62	197.04	120.3	297.69	159.5
25.15	9.998	98.42	69.12	200.68	121.9	301.04	160.6
				204.39	123.2		

ли таким образом, чтобы уравнение воспроизводило экспериментальные значения теплоемкости в области от 7 до 11 К с погрешностью, не превышающей 2.0%. При этом считали, что и при более низких температурах полученное уравнение описывает теплоемкость исследуемого соединения с той же погрешностью.

По абсолютным энтропиям метабората уранила и соответствующих простых веществ (5.86 ± 0.29 В [7]; 50.21 ± 0.17 У [6]; 205.037 ± 0.033 O₂

[6]) вычисляли стандартную энтропию образования исследуемого соединения при 298.15 К:

$$\Delta_r S^\circ(298, \text{UO}_2(\text{BO}_2)_2, \text{к}) = -502.8 \pm 2.1 \text{ Дж}/(\text{моль К}).$$

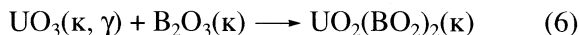
По этой величине и стандартной энтальпии образования вычисляли стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 К метабората уранила:

$$\Delta_r G^\circ(298, \text{UO}_2(\text{BO}_2)_2, \text{к}) = -2392.5 \pm 4.0 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

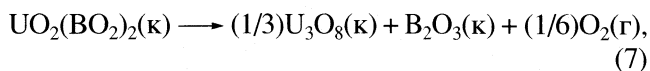
Таблица 3. Термодинамические функции кристаллического $\text{UO}_2(\text{VO}_2)_2$ ($p = 101.325$ кПа)

T, K	$C_p^\circ,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль	$S^\circ,$ Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.1450	0.0002	0.0483	0.00006
10	1.152	0.0029	0.3854	0.00094
15	3.405	0.0143	1.282	0.00490
20	6.375	0.0383	2.638	0.01448
25	9.859	0.0792	4.450	0.03201
30	14.28	0.1395	6.632	0.05947
35	18.68	0.2219	9.165	0.09890
40	23.05	0.3262	11.95	0.1517
45	27.42	0.4524	14.91	0.2187
50	32.23	0.6011	18.04	0.3010
60	40.34	0.9637	24.63	0.5143
70	48.57	1.409	31.47	0.7946
80	57.16	1.937	38.52	1.144
90	63.31	2.541	45.62	1.565
100	70.03	3.207	52.64	2.057
110	76.47	3.940	59.62	2.618
120	82.58	4.736	66.54	3.249
130	88.36	5.591	73.38	3.948
140	93.81	6.502	80.13	4.716
150	98.97	7.466	86.78	5.550
160	103.9	8.480	93.32	6.451
170	108.6	9.543	99.76	7.417
180	113.1	10.65	106.1	8.446
190	117.4	11.80	112.3	9.538
200	121.7	13.00	118.5	10.69
210	125.8	14.24	124.5	11.91
220	129.8	15.52	130.4	13.18
230	133.7	16.83	136.3	14.52
240	137.5	18.19	142.1	15.91
250	141.3	19.58	147.8	17.36
260	145.0	21.01	153.4	18.86
270	148.8	22.48	158.9	20.42
273.15	150.0	22.95	160.7	20.93
280	152.7	23.99	164.4	22.04
290	157.0	25.54	169.8	23.71
298.15	159.9	26.83	174.2	25.11
300	160.7	27.13	175.2	25.44
302	161.6	27.45	176.3	25.79

По нашим и литературным данным [6, 7, 9] вычисляли стандартные термодинамические функции реакции синтеза кристаллического метабората уранила:



и его распада [9]



$$\Delta_r H_6^\circ(298) = -46.0 \pm 4.0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H_7^\circ(298) = 81.5 \pm 4.0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r S_6^\circ(298) = 21.6 \pm 2.2 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$\Delta_r S_7^\circ(298) = 8.1 \pm 2.2 \text{ Дж/(моль К)},$$

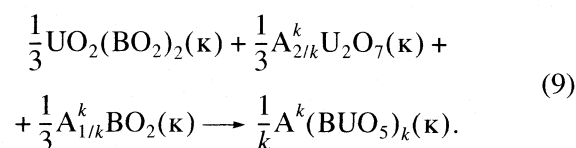
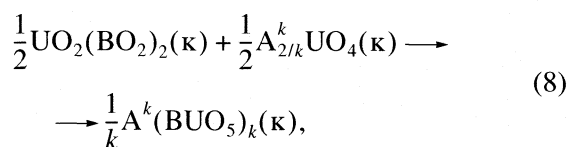
$$\Delta_r G_6^\circ(298) = -52.0 \pm 4.5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r G_7^\circ(298) = 75.5 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты показывают, что синтез метабората уранила является термодинамически разрешенным процессом уже при 298.15 К и соединение стабильно по отношению к предложенной реакции распада. Методом высокотемпературной рентгенографии нами определены продукты (см. реакция (7)) и температура ($T = 1323 \pm 10 \text{ К}$) распада.

Для анализа фазовых равновесий в системах $A^k\text{O}_{k/2}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{UO}_3$ [10], имеющих практическое значение при связывании радионуклидов техногенного происхождения [1], нами рассчитаны термодинамические функции возможных реакций с участием метабората уранила (табл. 4) [7, 10–12], протекающих в стеклоблоке с целью выявления наиболее термодинамически стабильных соединений в представленной многокомпонентной системе:



Как видно из полученных результатов, реакции (8) и (9) с участием ураноборатов щелочных металлов термодинамически разрешены уже при 298.15 К, напротив в случае ураноборатов щелочноземельных металлов равновесия реакции (8)

Таблица 4. Термодинамические функции реакций (8) и (9), кДж/моль

A^k	$\Delta_r H_8^\circ(298)$	$\Delta_r G_8^\circ(298)$	$\Delta_r H_9^\circ(298)$	$\Delta_r G_9^\circ(298)$
Li	-18.0 ± 5.0	-24.5 ± 6.0	-13.0 ± 5.0	–
Na	-40.0 ± 5.0	-38.5 ± 6.0	-19.0 ± 5.0	-17.0 ± 6.0
K	-60.0 ± 5.0	–	-31.0 ± 5.0	–
Rb	-57.0 ± 5.5	-52.5 ± 6.0	-38.0 ± 5.5	–
Cs	-50.5 ± 5.5	-55.5 ± 6.0	-47.0 ± 5.5	-51.5 ± 7.0
Mg	26.0 ± 7.0	–	–	–
Ca	26.5 ± 7.0	30.5 ± 8.0	–	–
Sr	7.5 ± 7.0	–	–	–
Ba	16.0 ± 7.0	–	–	–

при тех же условиях смещены в сторону исходных реагентов.

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена теплоемкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования кристаллического $\text{UO}_2(\text{BO}_2)_2$. По полученным результатам вычислены и проанализированы термодинамические функции реакций с участием изученного соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г.* Стекла для радиоактивных отходов. М: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
2. *Gasperin M.* // Acta Crystallographica C. 1987. V. 43. P. 2031.
3. *Немодрок А.А., Каралова З.К.* Аналитическая химия бора. $\text{B}^{10,811}$. М.: Наука, 1964. С. 283.
4. *Уран.* Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 504 с.
5. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. С. 184–197.
6. *Codata Key Values* // J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 7. № 1. P. 1–3.
7. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. V. 529 с.
8. *Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
9. *Черноруков Н.Г., Князев А.В., Сергачева И.В., Ершова А.В.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 3. С. 201.
10. *Кац Дж., Сиборг Г., Морсс Л.* Химия актиноидов. Ч. 1–3. М.: Мир, 1999.
11. *Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Князев А.В. и др.* // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 2. С. 123.
12. *Черноруков Н.Г., Смирнова Н.Н., Князев А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 45.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123:536.77:541.572.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ
ВКЛЮЧЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ЦИНКА(II)
И НИКЕЛЯ(II) С ХЛОРБЕНЗОЛОМ В КАЧЕСТВЕ ГОСТЯ:
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ГОСТЯ
ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2006 г. Э. А. Украинцева, Д. В. Солдатов, Л. Н. Зеленина, П. Е. Плюснин, А. Г. Огиенко

Российская академия наук, Сибирское отделение

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

E-mail: soldatov@che.nsk.su

Поступила в редакцию 23.12.2005 г.

Статическим мембранным методом изучены температурные зависимости равновесного давления пара гостя над соединениями включения двух координационных полимеров с хлорбензолом: $[M(\text{bipy})(\text{DBM})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $M = M(\text{II}) = \text{Zn, Ni}$; $\text{bipy} = 4,4'$ -дипиридил; $\text{DBM} =$ дибензоилметанат-анион, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCO}_6\text{H}_5^-$. Из полученных данных рассчитаны термодинамические параметры процессов диссоциации этих соединений. С помощью термогравиметрического и дифференциального термического анализа установлены области их существования, а также стехиометрия и характер фазовых превращений.

Фазы включения на основе комплексов металлов – одни из наиболее интенсивно исследуемых объектов в супрамолекулярной химии и инженерии кристаллов [1–7]. Надмолекулярные фазы координационных молекул-хозяев, построенные за счет слабых, невалентных взаимодействий, перспективны при создании материалов, обратимо изменяющих свою структуру и свойства при включении молекул-гостей [8–11]. Как правило, протекающие изменения индивидуальны для каждого гостя и воспроизводимо наблюдаются при определенных температуре и концентрации (давлении) гостевого компонента. Перечисленные свойства делают возможным использование таких комплексов-хозяев для создания сенсоров, нанореакторов, высокоселективных и динамических сорбентов, “умных” и “функциональных” материалов и т.д. [12].

Во многих случаях перестройки надмолекулярных фаз протекают как фазовые превращения и могут быть охарактеризованы в терминах величин изменения соответствующих термодинамических функций. Для соединений с летучим компонентом-гостем термодинамические параметры могут быть найдены из температурной зависимости равновесного давления паров гостя при диссоциации соединения [13–15].

В ряде работ [16–21] нами изучена термодинамика процессов образования соединений включения некоторых молекулярных комплексов. В частности, были установлены области существования

надмолекулярных фаз и их полиморфных модификаций, а также выявлены факторы, определяющие образование и стабильность этих фаз.

В данной работе мы впервые приводим результаты исследований надмолекулярных фаз координационных полимеров. Состав изученных соединений описывается формулой $[M(\text{bipy})(\text{DBM})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, где $M = M(\text{II}) = \text{Zn, Ni}$; $\text{bipy} = 4,4'$ -дипиридил; $\text{DBM} =$ дибензоилметанат-анион, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCO}_6\text{H}_5^-$. Соединения изоструктурны (рентгенофазовый анализ), а кристаллическая структура Zn-соединения была определена до координат атомов (рентгеноструктурный анализ) [22]. Структура комплексов и схема упаковки в кристаллах соединений показаны на рис. 1. Соединения являются типичными представителями надмолекулярных фаз, образуемых этими [22–24] и другими координационными полимерами, имеющими архитектуру “молекулярных этажерок” [25–27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и анализ дибензоилметанатов металлов $[M(\text{DBM})_2]$ описаны в работе [28], координационных полимеров $[M(\text{bipy})(\text{DBM})_2]$ – в работах [23] ($M = \text{Zn}$) и [22] ($M = \text{Ni}$). Соединения включения с хлорбензолом $[M(\text{bipy})(\text{DBM})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (катена-бис-дибензоилметанато-(4,4'-дипиридил)-цинк(II) и -никель(II)) получены, как описано в работе [22]. При анализе методом термогравиметрии

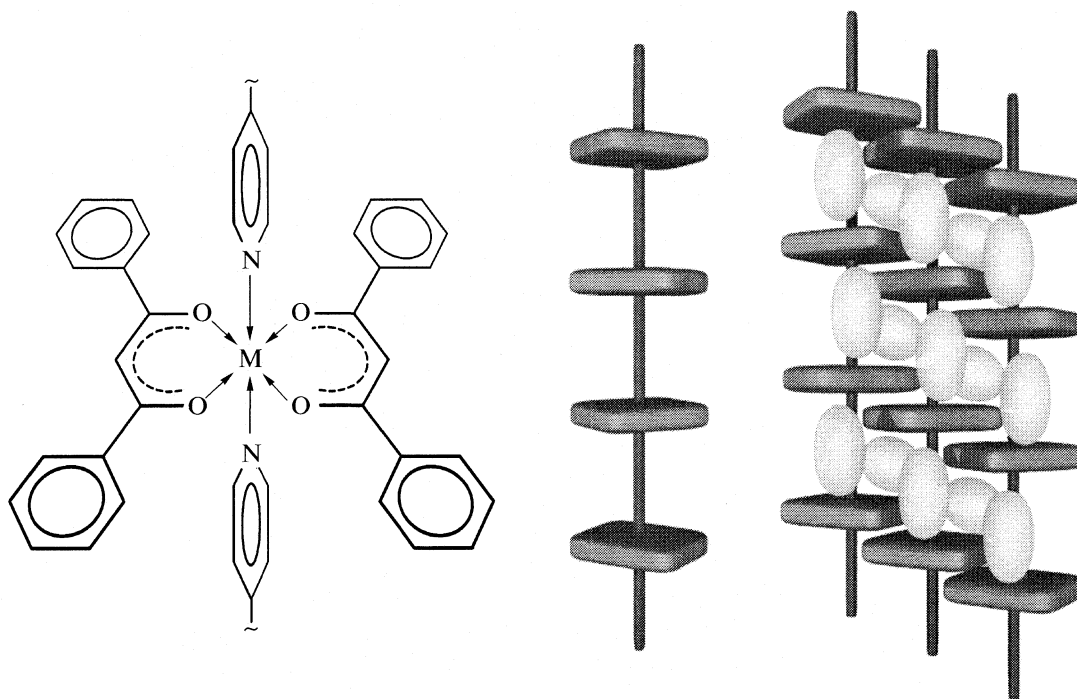


Рис. 1. Слева направо: повторяющийся фрагмент координационного полимера $[M(\text{bipy})(\text{DBM})_2]$; схематическое изображение молекулы полимера; схема упаковки молекул полимера (хозяин) и молекул хлорбензола (гость, светлые эллипсоиды) в кристаллической структуре $[\text{Zn}(\text{bipy})(\text{DBM})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ [22].

метрического анализа (ТГА) потеря массы для кристаллов Zn-соединения составила 25.2% (температура начала разложения 338 К) и для порошка Ni-соединения 25.6% (363 К), что соответствует отщеплению двух молей хлорбензола (расчетные значения – 25.2 и 25.4% для Zn- и Ni-соединений соответственно). Разложение протекало в одну стадию и в узком температурном интервале с четко обозначенными плато для исходных фаз и продуктов разложения; состав последних соответствовал составу координационных полимеров $[M(\text{bipy})(\text{DBM})_2]$ [22, 23].

Термогравиметрические измерения выполнены на дериватографе Q-1000, модифицированном для съемки в различной газовой атмосфере; навеску вещества (~100 мг) помещали в кварцевый тигель с крышкой и нагревали со скоростью 8 К/мин в токе гелия (150 мл/мин). Параметры фазовых превращений определены методом дифференциального термического анализа (ДТА) с навесками вещества ~20 мг в запаянных объемах со скоростью нагревания 5 К/мин. Инконгруэнтный характер плавления подтвержден визуально при наблюдении образцов в запаянных капиллярах под микроскопом.

Давление измерено статическим методом с использованием мембранных манометров ложечного типа из стекла “пирекс” в качестве нуля-инструмента. Схема установки и подробности эксперимента в приложении к аналогичным системам

приведены в работе [14]. Чувствительность мембран составляла 0.1–0.2 гПа; термостатирование с точностью 0.05–0.1 К осуществлено с помощью водяного или масляного термостатов.

Особенностью исследуемых в данной работе объектов по сравнению с изученными нами ранее соединениями включения $[\text{MPr}_4\text{X}_2] \cdot 2\text{Pr}$ ($\text{M} = \text{M}(\text{II})$, X – однозарядный анионный лиганд) [16–20] является более длительное время установления равновесного давления пара гостя, особенно для Ni-соединения. Хотя процессы диссоциации их обратимы, при охлаждении системы до комнатной температуры наблюдалось так называемое “остаточное” давление (13–20 гПа), которое не исчезало и в течение 10 суток. Для ускорения достижения равновесия в ряде случаев ячейку с образцом перегревали на несколько градусов на короткое время. Ввиду отмеченных кинетических осложнений подавляющее большинство экспериментальных значений, а для Ni-соединения все значения давления пара хлорбензола получены при подходе к равновесию “снизу”, т.е. при нагревании образцов от комнатной температуры до температуры опыта. Давление насыщенного пара над жидким чистым хлорбензолом измерено в том же температурном интервале для целей сравнения.

Таблица 1. Параметры фазовых переходов (I – полиморфный переход, II – инконгруэнтное плавление) исследованных соединений (ΔH – тепловой эффект, данные оценочные, кДж/моль)

Соединение	T , К	ΔH	Характер превращения
[Zn(bipy)(DBM) ₂]	~369	~0.6	I
	405	17	II
[Zn(bipy)(DBM) ₂] · 2C ₆ H ₅ Cl	371	48	II
[Ni(bipy)(DBM) ₂]	~368	~0.6	I
	447	6.3	I
[Ni(bipy)(DBM) ₂] · 2C ₆ H ₅ Cl	~400	45	II

РЕЗУЛЬТАТЫ

Природа и параметры фазовых превращений исследованных соединений сведены в табл. 1. Индивидуальные (без гостя) формы координационных полимеров-хозяев при нагревании испытывают ряд полиморфных превращений и стабильны до 405 К (Zn, инконгруэнтное плавление, предположительно с образованием твердого [Zn₂(bipy)(DBM)₄] [23]) и ~573 К (Ni, при дальнейшем нагревании происходит необратимое разложение). Соединения включения претерпевают инконгруэнтное плавление с образованием исходных координационных полимеров при 371 К (Zn) и ~400 К (Ni).

Экспериментальные данные по давлению пара хлорбензола над соединениями и жидким хлорбензолом суммированы на рис. 2 в координатах

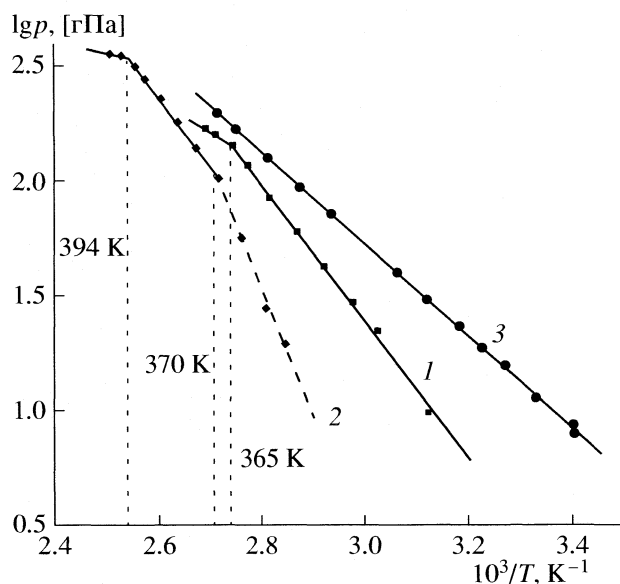


Рис. 2. Температурные зависимости равновесного давления пара хлорбензола при диссоциации соединений [M(bipy)(DBM)₂] · 2C₆H₅Cl, M = Zn (1), Ni (2) и давления насыщенного пара над чистым жидким хлорбензолом (3).

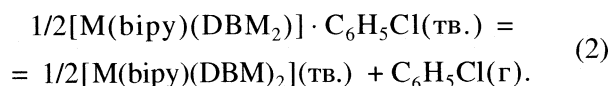
$\lg p - 1/T$ (здесь и далее p , гПа; T , К). Точки представляют экспериментальные значения, прямые – линейные зависимости, рассчитанные путем аппроксимации данных методом наименьших квадратов.

Диссоциация [Zn(bipy)(DBM)₂] · 2C₆H₅Cl становится существенной для измерений выше ~313 К, и равновесные значения давления хлорбензола в этой системе получены нами в интервале 320–373 К. На температурной зависимости давления пара наблюдается излом при ~365 К, обусловленный инконгруэнтным плавлением соединения (ср. табл. 1). Равновесное давление пара хлорбензола над соединением описывается уравнением ($T = 320$ – 365 К; восемь экспериментальных точек)

$$\lg p = 10.2(1) - 2933(52)/T. \quad (1)$$

Относительно большие погрешности в определении коэффициентов уравнения (1) связаны, по-видимому, с большим временем (>10 ч) установления равновесия в системе, особенно в низкотемпературной области.

Соединение [Ni(bipy)(DBM)₂] · 2C₆H₅Cl отличается от Zn-соединения более низкими значениями равновесного давления пара хлорбензола и еще более длительным временем установления равновесия (сутки и более). Температурная зависимость равновесного давления пара хлорбензола в исследованном интервале 351–399 К испытывает изломы при 370 и 394 К. Излом при 370 К связан с полиморфным превращением координационного полимера-хозяина (табл. 1), который образуется в результате процесса диссоциации:



Излом при 394 К обусловлен инконгруэнтным плавлением соединения включения, т.е. достижением верхней границы его устойчивости. Давление пара хлорбензола над соединением в указанных температурных интервалах описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \lg p &= 16.7(7) - 5418(247)/T \\ &(351\text{--}370 \text{ К}, 4 \text{ экспериментальные точки}), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \lg p &= 10.2(1) - 3024(38)/T \\ &(370\text{--}394 \text{ К}, 5 \text{ экспериментальных точек}). \end{aligned} \quad (4)$$

Измерения при $T > 394$ К относятся к насыщенному раствору координационного полимера-хозяина в хлорбензоле.

Давление насыщенного пара чистого хлорбензола описывается уравнением ($T = 294$ – 371 К; 14 экспериментальных точек)

$$\lg p = 7.68(3) - 1988(8)/T. \quad (5)$$

Таблица 2. Термодинамические параметры процессов (2) и C_6H_5Cl (ж) = C_6H_5Cl (г) (6)

Процесс	T , К	ΔH_{cp}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	ΔS_{cp}° , Дж/(моль К)	$p(298\text{ К})$, гПа
(2), $M = Zn$	320–365	56(1)	13.7(1)	142(3)	3.8
(2), $M = Ni$	351–370	–	–	–	<0.1
(2), $M = Ni$	370–394	57.9(7)	15.34(2)	143(2)	1.9
(6)	294–371	38.0(2)	9.98(2)	94.3(6)	18.0

Примечание. Значения $p(298\text{ К})$ рассчитаны по уравнениям (1), (3)–(5).

Термодинамические параметры изученных процессов, найденные из зависимостей (1), (4) и (5), приведены в табл. 2. Зависимость (3) (обозначена на рис. 2 пунктиром) не использовалась в расчетах, поскольку экспериментальные данные в этом температурном интервале, вероятнее всего, не отвечают состоянию истинного равновесия (слишком низкая скорость процесса). Поскольку в исследованных системах в паровой фазе имеется лишь один компонент (хлорбензол), константы равновесия процессов диссоциации равны равновесному давлению хлорбензола и тогда

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln p^n$$

(n – стехиометрический коэффициент); при $n = 1$, как в нашем случае, $K_p = p$. Изменения стандартной энергии Гиббса рассчитаны для стандартной температуры (298.15 К). Средние в изученных температурных интервалах изменения стандартных энтальпии и энтропии получены с использованием коэффициентов уравнений зависимости логарифма давления от обратной температуры.

Найденное значение энтальпии испарения жидкого хлорбензола (среднее для интервала 294–371 К) равно 38.0(2) кДж/моль и хорошо согласуется с литературными данными: 40.97(6) кДж/моль (298 К, калориметрический метод [29]) и 36.6(4) кДж/моль (404 К, метод испарения [30]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 2, изученные соединения включения $[M(biru)(DBM)_2] \cdot 2C_6H_5Cl$ ($M = Zn, Ni$) термодинамически весьма стабильны. Давление паров хлорбензола при 298 К существенно понижается при образовании соединения включения по сравнению с давлением насыщенного пара жидкого хлорбензола. Следует отметить также, что температуры фазовых переходов, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой (ср. табл. 1 и рис. 2).

Поскольку изученные фазы являются соединениями включения 1D координационных полимеров, логично сравнить результаты этой работы с подобными данными для соединений включения координационных соединений металлов разной размерности. Ранее [16–21] нами были определе-

ны изменения энтальпии ~ 17 аналогичных процессов диссоциации соединений включения молекулярных комплексов (комплексы Вернера на основе металлов(II) с пиридином и однозарядными анионами в качестве лигандов; в качестве гостей – пиридин, бензол, тетрагидрофуран, хлороформ). При этом найденные значения изменения энтальпий лежат в диапазоне 39–76 кДж/моль газообразного гостя. В этот диапазон попадают и полученные в этой работе значения 56–58 кДж/моль. Сравнимы также изменения величин энергии Гиббса и энтропии. Похожее значение энтальпии (53.9 кДж/моль) было найдено для соединения включения 1D-координационного полимера (бензоаты меди(II) и родия(II) с пиразином) с этанолом в качестве гостя [31]. Наконец, для соединений включения 2D-полимеров были найдены изменения энтальпии, равные 61–65 кДж/моль (нитрат никеля(II) с *biru*; гость – метанол или этанол) [32] и 30.8 кДж/моль (изотиоцианат кобальта(II) с пиридиллизоникотинамидом; гость – ацетон) [33]. Таким образом, термодинамические параметры, характеризующие стабильность фаз включения координационных полимеров и молекулярных комплексов, сопоставимы по порядку величины.

С точки зрения кинетики, изученные в этой работе соединения сильно отличаются от исследованных нами ранее и являются гораздо более трудными объектами. Природа возникающих проблем отчасти, возможно, состоит в наличии фазовых превращений компонента-хозяина, происходящих в ходе образования/диссоциации соединений включения. Перестройка молекул хозяина в новую фазу – более медленный процесс для полимеров, чем для малых молекул. Важно отметить, что это свойство координационных полимеров-хозяев может обернуться преимуществом, если удастся найти подходящие катализаторы или набор внешних условий, позволяющих целенаправленно ускорять тот или иной процесс (возможности такого подхода были продемонстрированы в [34]). Вероятно, структурная перестройка полимеров связана не только с изменением конформаций молекул, но и со значительными трансляционными сдвигами. Действительно, в изученных нами соединениях включения [22–24] хотя и наблюдается неизменно параллельное располо-

жение полимерных молекул хозяина (рис. 1), расстояние между молекулами и сдвиг их друг относительно друга существенно варьируют от соединения к соединению. Возможно также, что фазовые перестройки протекают за счет частичной диссоциации полимерных молекул на олигомерные и даже мономерные фрагменты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pigge F.C.* // Encyclopedia of Supramolecular Chemistry / Ed. J.L. Atwood, J.W. Steed. N.Y.: Dekker, 2004. P. 1–7.
2. *Burrows A.D.* // Ibid. P. 319–325.
3. *Iwamoto T.* // Ibid. P. 645–648.
4. *Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. С. 721.
5. *Mori W., Takamizawa S., Kato C.N. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2004. V. 73. P. 31.
6. *Snurr R.Q., Hupp J.T., Nguyen S.T.* // AIChE Journal. 2004. V. 50. P. 1090.
7. *Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. B. 43. S. 2334.
8. *Soldatov D.V.* // J. Inclusion Phenom. 2004. V. 48. P. 3.
9. *May L.J., Shimizu G.K.H.* // Z. Kristallogr. 2005. B. 220. S. 364.
10. *Uemura K., Matsuda R., Kitagawa S.* // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 2420.
11. *Fletcher A.J., Thomas K.M., Rosseinsky M.J.* // Ibid. 2005. V. 178. P. 2491.
12. *Soldatov D.V.* // Stimuli-Responsive Polymeric Films and Coatings / Ed. by M.W. Urban. Washington: Amer. Chem. Soc., 2005. Ch. 13. P. 214–231.
13. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Тензиметрические исследования гетерогенных равновесий. Л.: Химия, 1970. С. 46–51.
14. *Ukrainitseva E.A., Dyadin Y.A., Kislykh N.V. et al.* // J. Inclusion Phenom. 1995. V. 23. P. 23.
15. *Ipser H.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. B. 102. S. 1217.
16. *Украинцева Э.А., Солдатов Д.В., Дядин Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 1951.
17. *Ukrainitseva E.A., Soldatov D.V., Dyadin Y.A.* // J. Inclusion Phenom. 2004. V. 48. P. 19.
18. *Komarov V.Y., Ukrainitseva E.A., Soldatov D.V. et al.* // J. Inclusion Phenom. 2004. V. 50. P. 227.
19. *Ukrainitseva E.A., Logvinenko V.A., Soldatov D.V., Chingina T.A.* // J. Therm. Anal. Cal. 2004. V. 75. P. 337.
20. *Украинцева Э.А., Солдатов Д.В.* // Журн. структур. химии 2005. Т. 46. С. S171.
21. *Ogienko A.G., Ukrainitseva E.A., Chingina T.A. et al.* // J. Inclusion Phenom. 2005. V. 53. P. 231.
22. *Soldatov D.V., Moudrakovski I.L., Ratcliffe C.I. et al.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 4810.
23. *Soldatov D.V., Tinnemans P., Enright G.D. et al.* // Ibid. 2003. V. 15. P. 3826.
24. *Soldatov D.V., Ripmeester J.A.* // Mendeleev Commun. 2004. P. 101.
25. *Li M.X., Xu Z., You X.Z., Chen C.G.* // Acta Chim. Sinica 1994. V. 52. P. 274.
26. *Diskin-Posner Y., Patra G.K., Goldberg I.* // Dalton Trans. 2001. P. 2775.
27. *Солдатов Д.В., Соколов И.Е., Сувиньска К.* // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. С. S155.
28. *Soldatov D.V., Henegouwen A.T., Enright G.D. et al.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 1626.
29. *Wadso I.* // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 2438.
30. *Mathews J.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1926. V. 48. P. 562.
31. *Takamizawa S., Saito T., Akatsuka T., Nakata E.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 1421.
32. *Fletcher A.J., Cussen E.J., Bradshaw D. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 9750.
33. *Uemura K., Kitagawa S., Saito K. et al.* // J. Thermal Anal. Cal. 2005. V. 81. P. 529.
34. *Nossov A.V., Soldatov D.V., Ripmeester J.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 3563.

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ НА УГОЛЬ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИЗИРУЕМОЙ
ЖЕЛЕЗОМ РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЕРОДА**

© 2006 г. О. Н. Ставинская*, В. К. Имшенник**

E-mail: okstavinskaya@yahoo.com

*Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

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

Поступила в редакцию 30.11.2005 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии изучено изменение размеров нанесенных на уголь железосодержащих частиц, формирующихся при термообработке в атмосфере водорода в условиях протекания катализируемой железом реакции гидрогенизации углерода.

Процесс приготовления нанесенных на углеродный носитель металлических катализаторов часто включает стадию восстановления металло-содержащих соединений водородом при повышенных температурах. Чтобы сохранить высокую дисперсность нанесенных частиц в процессе термообработки, используют специальные условия получения катализатора, например, уменьшают концентрацию металла на поверхности носителя или проводят процесс восстановления при относительно низких температурах. Так, в работе [1] описана процедура приготовления Fe/C-катализатора, включающая в себя пропитку угля раствором нитрата железа, тщательное высушивание образцов на воздухе при 20–130°C (в течение нескольких дней) и последующее восстановление водородом при 340–400°C (в течение 32 ч). Средние размеры полученных частиц железа составляли 2.5 нм; при контакте с воздухом такие частицы сразу превращались в оксиды железа, так что измерение мессбауэровских спектров, подтверждающее образование металлического железа, осуществляли в атмосфере водорода непосредственно после завершения процесса восстановления.

Другой подход к получению Me/C-катализаторов с малыми размерами нанесенных частиц заключается в предварительном активировании углеродного носителя посредством частичной газификации углерода. Частичная газификация угля приводит к увеличению площади углеродной поверхности и концентрации на поверхности активных центров, являющихся центрами иммобилизации кристаллитов [2], что, в свою очередь, ведет к уменьшению спекания нанесенных частиц в процессе их восстановления. В то же время известно, что некоторые из металлов, используе-

мых в Me/C-катализаторах, катализируют также реакцию гидрогенизации углерода при температурах выше 400–500°C [3, 4]. Это обстоятельство дает возможность совместить процессы активирования носителя и получения восстановленной формы катализатора путем термообработки нанесенных металло-содержащих соединений при сравнительно высоких температурах, в условиях, когда восстанавливаемые частицы катализируют газификацию углерода водородом.

В качестве основы для получения железосодержащих образцов использовали активный уголь типа СУА [5], характеризующийся насыпной плотностью 0.36 г/см³, объемами микропор (пор с радиусом $r \leq 5\text{--}1.7$ нм) и мезопор ($1.5\text{--}1.7$ нм $\leq r \leq 100\text{--}200$ нм) 0.29 и 0.26 см³/г, удельной поверхностью мезопор 95 м²/г. Железо вводили в поры угля путем пропитки растворами нитрата железа с различной концентрацией, содержание железа c_{Fe} в полученных образцах СУА + Fe(NO₃)₃ составляло около 0.5, 1.5 и 6.5 мас. %. После введения в поры углей железосодержащих соединений образцы высушивали и отжигали в атмосфере водорода при 600°C. Отжиг образцов сопровождался активированием углеродного носителя в результате катализируемой железом реакции гидрогенизации углерода [6–8], что проявлялось, в частности, в уменьшении насыпной плотности образцов и увеличении удельной поверхности мезопор (табл. 1).

Для характеристики величины поверхности носителя использовали площадь поверхности мезопор, поскольку железосодержащие частицы располагаются преимущественно в мезо- и макропорах углей СУА [7, 8], а поверхность макропор пренебрежимо мала по сравнению с поверхностью мезопор. Величину удельной поверхности

Таблица 1. Насыпная плотность (ρ_n) и удельная поверхность мезопор (s_{me}) для углей СУА + $Fe(NO_3)_3$ с различным содержанием железа (c_{Fe}) после термообработки в H_2 при $600^\circ C$ в течение 2 ч

c_{Fe} , мас. %	ρ_n , г/см ³	s_{me} , м ² /г
–	0.36	95
0.5	0.35	108
1.5	0.33	130
6.5	0.25	220

мезопор для исходных и железосодержащих углей рассчитывали из изотерм адсорбции бензола, согласно теории объемного заполнения микропор, для случая мезомезопористых адсорбентов [9]. Состав и размеры железосодержащих частиц, образующихся в адсорбентах при термообработке в H_2 , определяли методом мессбауэровской спектроскопии на ^{57}Fe . Мессбауэровские спектры измеряли при температуре $T_{изм} = 80$ К в геометрии пропускания на спектрометрах электродинамического типа Halder и Wissel, работающих в режиме постоянного ускорения; в качестве источника использовали ^{57}Co в матрице хрома. Изомерные

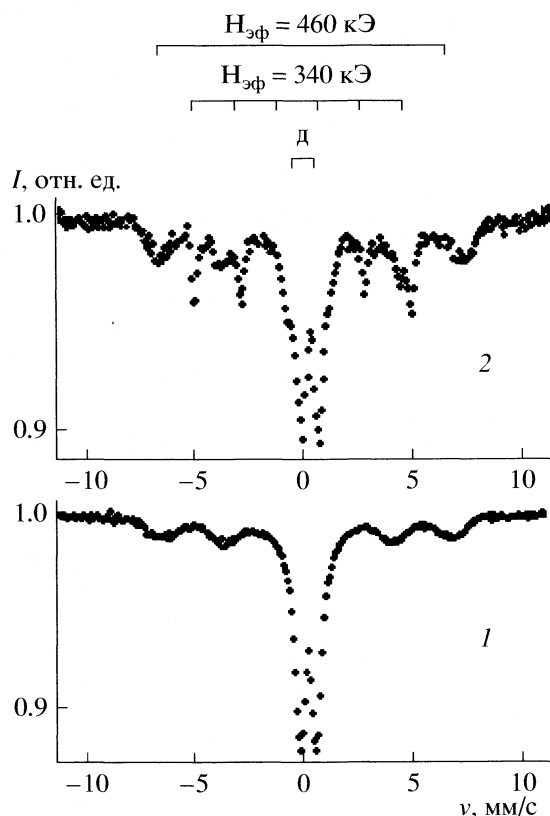


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов СУА + $Fe(NO_3)_3$ с содержанием железа $c_{Fe} = 6.5$ мас. % до (1) и после (2) термообработки в H_2 при $600^\circ C$ в течение 2 ч $T_{изм} = 80$ К.

сдвиги приводятся относительно α -железа при комнатной температуре. Данные обрабатывали в приближении лоренцевой формы линии. Ширина резонансной линии при калибровочных измерениях составляла 0.29 мм/с.

На рис. 1 представлены примеры мессбауэровских спектров образцов СУА + $Fe(NO_3)_3$ до и после обработки в водороде, в табл. 2 приводятся результаты разложения спектров на отдельные составляющие. Как можно видеть из рис. 1 и табл. 2, спектр 1 образцов перед отжигом в H_2 состоит из дублета с изомерным сдвигом $\delta = 0.36 \pm 0.05$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta = 0.83 \pm 0.05$ мм/с и уширенного секстета с расщеплением между крайними линиями $H_{эф} = 455$ кЭ; обе эти компоненты, согласно [10–17], могут быть отнесены к дисперсным частицам оксидов железа $\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$ или Fe_3O_4 . Спектр 2 образцов после отжига при $600^\circ C$ наряду с сигналами, обусловленными дисперсными оксидами, включает также секстет с $H_{эф} = 340$ кЭ, соответствующий частицам металлического железа [18, 19].

Вид и параметры сигналов оксидов в спектрах 1 и 2 не позволяют достоверно определить конкретную структуру оксидов и установить различия в составе оксидных частиц до и после отжига в H_2 , но дают возможность оценить размеры этих частиц. Как известно, вид спектра дисперсных частиц ферромагнетиков зависит от температуры измерения спектров и диаметра частиц. Частицам оксидов железа с диаметром $d \geq 10$ –13 нм в спектрах, измеренных при $T_{изм} = 80$ К, соответствует секстет с $H_{эф} \sim 500$ –515 кЭ [10–14]. Уменьшение размеров частиц приводит сначала к уширению линий сверхтонкой структуры и уменьшению величины $H_{эф}$, а затем – к “схлопыванию” секстета и превращению его в дублет. Согласно данным [1, 10–17], дублет в спектрах, зарегистрированных при 80 К, можно отнести к частицам оксидов железа с диаметром $d \leq 3$ –5 нм [1, 15–17], уширенный секстет с $H_{эф} = 455$ –460 кЭ – с суперпарамагнитным при 80 К оксидам железа с $d \leq 10$ –13 нм [11–14]. Размеры частиц металлического железа, соответствующих секстету с $H_{эф} = 340$ кЭ, можно оценить как $d \geq 10$ –12 нм [18, 19].

В табл. 3 приведены данные о содержании частиц различного размера и состава в железосодержащих образцах на различных этапах термообработки, полученные из результатов разложения соответствующих спектров на парциальные компоненты. Количество атомов железа в составе оксидных частиц с диаметром $d \leq 3$ –5 нм и 3 –5 нм $\leq d \leq 10$ –13 нм определяли как парциальную площадь дублета и секстета с $H_{эф} = 455$ –460 кЭ, долю атомов железа в составе частиц металлического железа с размерами $d > 10$ –12 нм – как площадь секстета с $H_{эф} = 340$ кЭ. Как видно из данных табл. 3, в образцах с содержанием железа

1.5–6.5 мас. % после отжига при 600°C в течение 2 ч около 40 и 90% железа входит в состав частиц с размерами $d \leq 3-5$ нм и $d \leq 10-13$ нм, а в углях с $c_{\text{Fe}} = 0.5$ мас. % практически все частицы имеют размеры $d \leq 10-13$ нм.

Данные наших работ [7, 20] показывают, что термообработка железосодержащих углей СУА в водороде при 600°C в течение 0.5–1.0 ч оказывается достаточной для практически полного превращения нанесенных оксидов в α -Fe даже в образцах с содержанием железа 25 мас. %, а присутствие в углях после термообработки при 600°C дисперсных оксидов с диаметром $d \leq 10$ нм обусловлено окислением частиц металлического железа кислородом воздуха после прекращения отжига в H_2 . Таким образом, можно полагать, что полученные образцы в восстановительной атмосфере содержат частицы металлического железа малых размеров и могут быть использованы в качестве нанесенных металлических катализаторов. Такого рода Fe/C-катализаторы применяют, например, в синтезе Фишера–Тропша (гидрирование CO с образованием линейных алифатических углеводородов), рабочей средой для которого является смесь восстановительных газов H_2/CO [4, 15]. Поскольку при контакте с воздухом частицы металлического железа с размерами $d \leq 10$ нм превращаются в оксиды железа, катализатор восстанавливают непосредственно перед применением [1, 21].

Используя полученные данные о содержании в образцах частиц различного размера и принимая, что средние размеры частиц с диаметром $d \leq 3-5$ нм, $3-5$ нм $\leq d \leq 10-13$ нм составляют 2.5 и 8 нм соответственно, можно оценить суммарную поверхность s_{Fe} частиц, формирующихся в образцах на различных этапах термообработки. Результаты такой оценки величины s_{Fe} , отнесенные к 1 г Fe (s_{Fe}^m) или к 1 см³ (s_{Fe}^V), приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2а, полученные образцы характеризуются высокими значениями удельной поверхности частиц s_{Fe}^m (170–250 м²/г Fe) в течение всего времени термообработки. За 2 ч отжига площадь поверхности частиц в образцах с содержанием железа 0.5, 1.5 и 6.5% уменьшается на 11, 21 и 23% соответственно, т.е. увеличение c_{Fe} от 1.5 до 6.5% практически не влияет на скорость изменения величины s_{Fe}^m . Сравнительно слабая зависимость скорости спекания частиц от c_{Fe} связана, по всей видимости, с активированием в процессе отжига углеродного носителя – более значительным в случае образцов с большим содержанием катализатора (табл. 1) – и приводит к тому, что при увеличении количества железа в образцах суммар-

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров, приведенных на рис. 1 ($T_{\text{изм}} = 80$ К)

Сигнал	δ , мм/с	Δ , мм/с	$H_{\text{эф}}$, кЭ	W , мм/с	s , %
Спектр 1					
Дублет	0.36	0.83	–	0.63	58
Секстет	0.33	0.15	455	1.89	42
Спектр 2					
Дублет	0.35	0.93	–	0.67	37
Секстет	0.36	0.03	460	1.53	47
Секстет	–0.04	0.02	340	0.50	16

Обозначения: δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, $H_{\text{эф}}$ – эффективное магнитное поле на ядре, W – ширина линий, s – парциальная площадь. Точность определения параметров δ , Δ , W составляет ± 0.05 мм/с, $H_{\text{эф}}$ – ± 5 кЭ, s – $\pm 5\%$.

Таблица 3. Доля атомов Fe (ат. %) в составе частиц различного размера для железосодержащих углей СУА + Fe(NO₃)₃ в зависимости от времени (τ) термообработки в H_2 при 600°C

τ , ч	I		II			III		
	$c_{\text{Fe}} = 0.5$ мас. %		$c_{\text{Fe}} = 1.5$ мас. %			$c_{\text{Fe}} = 6.5$ мас. %		
0	80	20	66	34	–	58	42	–
0.2	74	26	53	43	4	44	41	15
1.0	70	30	46	50	5	39	45	16
2.0	67	33	44	51	6	37	47	16

Обозначения: I и II – содержание железа в составе частиц оксидов железа с размерами $d \leq 3-5$ нм и $3-5 \leq d \leq 10-13$ нм соответственно, III – в составе частиц $\alpha = \text{Fe}$ с $d \geq 10-12$ нм.

ная поверхность частиц в единице объема адсорбента s_{Fe}^V заметно возрастает (рис. 2б).

Для сравнения на рис. 2 (кривые 4, 5) приведены данные [8, 22] о суммарной поверхности частиц, формирующихся в железосодержащих углях СУА в условиях, когда реакция гидрогенизации углерода не идет и активирования носителя в процессе отжига не происходит. Как было установлено ранее [6, 7], температура начала каталитической реакции гидрогенизации для углей СУА, модифицированных нитратом и хлоридом железа (образцы СУА + Fe(NO₃)₃ и СУА + FeCl₃) составляет ~500 и 700°C соответственно. Кривые 4 на рис. 2 иллюстрируют изменение величин s_{Fe}^m и s_{Fe}^V в образцах СУА + Fe(NO₃)₃ при термообработке при 400°C [22], а кривые 5 – в углях СУА + FeCl₃ в процессе отжига при 600°C [8]. Как видно из сравнения кривых 2, 4, несмотря на значительное различие в температуре отжига, образцы СУА + Fe(NO₃)₃, $c_{\text{Fe}} = 1.5$ мас. %, после термообработки при 400 и 600°C характеризуются близкими зна-

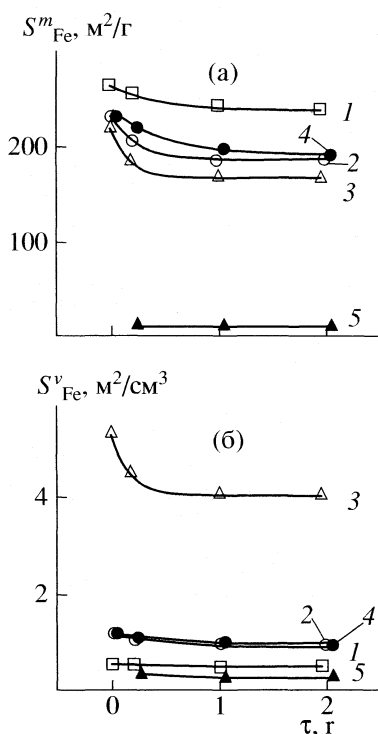


Рис. 2. Изменение суммарной поверхности железосодержащих частиц s_{Fe}^m (а) и s_{Fe}^v (б) в зависимости от времени термообработки в H_2 ; 1–4 – образцы СУА + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 5 – СУА + FeCl_3 ; $c_{\text{Fe}} = 0.5$ (1), 1.5 (2, 4), 6.5 (3) и 7 мас. % (5); температура отжига 600 (1–3, 5) и 400°C (4); 4 – данные [22], 5 – [8].

чениями суммарной поверхности частиц, в то время как восстановление оксидов в металлическое железо при 400°C происходит значительно медленнее, чем при 600°C [1, 23]. Напротив, в образцах СУА + FeCl_3 , отжигаемых при 600°C, уже через 10 мин термообработки 90% железосодержащих соединений превращается в $\alpha\text{-Fe}$ [8], однако удельная поверхность частиц оказывается на порядок меньше, чем в образцах СУА + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, отжиг которых при 600°C сопровождается активированием носителя в результате газификации углерода (ср. кривые 3, 5).

Таким образом, восстановление нанесенных на уголь железосодержащих частиц в условиях протекания катализируемой железом реакции гидрогенизации углерода позволяет сохранять высокую дисперсность частиц в течение достаточно длительного времени и при высоком содержании железа в образцах. Осуществляемое при термообработке железосодержащих углей активирова-

ние углеродного носителя препятствует росту частиц в процессе их восстановления и может иметь значение для уменьшения спекания катализатора при его эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Christensen P.H., Morup S., Niemantsverdriet J.W. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 23. P. 4898.
2. Ehrburger P. // Edv. Colloid Interface Sci. 1984. V. 21. № 3. P. 275.
3. McKee D.W. // Chemistry and Physics of Carbon / Ed. By P.L. Walker, P.A. Thrower. N.Y.: Marcell Dekker, 1981. V. 16. P. 1–121.
4. Juntgen H. // Fuel. 1986. V. 65. № 10. P. 1436.
5. Бурушкина Т.Н., Алейников В.Г., Кислицин Н.А., Мясников В.К. // Адсорбция и адсорбенты. 1979. № 7. С. 15.
6. Пастушенко О.Н., Шкловская Н.И. // Журн. физ. Химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 2073.
7. Ставинская О.Н., Шкловская Н.И. // Там же. 1997. Т. 71. № 9. С. 1661.
8. Ставинская О.Н., Имшенник В.К., Оранская Е.И. и др. // Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1269.
9. Дубинин М.М., Катаева Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 2. С. 238.
10. Van der Kraan A.M. // Phys. Status Solidi (a). 1973. V. 18. № 1. P. 215.
11. Roggwiller P., Kundig W. // Sol. St. Commun. 1973. V. 12. № 9. P. 901.
12. McNab T.K., Fox R.A., Bovie A.J.F. // J. Appl. Phys. 1972. V. 39. № 12. P. 5703.
13. Haneda K., Morrish A.H. // Sol. St. Commun. 1977. V. 22. № 12. P. 779.
14. Суздалев И.П., Амулявичус А.П. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. № 4. С. 1758.
15. Niemantsverdriet J.W., van der Kraan A.M., Delgass W.N., Vannice M.A. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 1. P. 67.
16. Giessen A.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. № 2. P. 343.
17. Aharoni S.M., Litt M.H. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 1. P. 352.
18. Амулявичус А.П., Суздалев И.П. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 1702.
19. Criscom D.L. // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 42. № 1. P. 287.
20. Ставинская О.Н., Имшенник В.К. // Журн. физ. Химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 2107.
21. Хва К.Е., Лифанов Е.В., Жданова К.П. и др. // Там же. 2005. Т. 79. № 4. С. 645.
22. Ставинская О.Н., Имшенник В.К. // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 505.
23. Механизм и кинетика восстановления металлов / Под ред. А.М. Самарина. М.: Наука, 1970. 248 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 544.354.5

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТА ЛИТИЯ**

© 2006 г. В. Н. Афанасьев, М. Д. Чекунова, Е. Ю. Тюнина

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vis@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 18.07.2005 г.

С использованием ультразвукового лазерного интерферометра измерена скорость распространения ультразвука в растворах LiAsF_6 в пропиленкарбонате и γ -бутиролактоне в интервале концентраций 0.076–1.2 моль/кг при 273, 288, 298, 308 и 313 К. Определены числа сольватации (h) и молярные адиабатические сжимаемости сольватных комплексов ($\beta_{s,h}V_h$) LiAsF_6 в пропиленкарбонате и γ -бутиролактоне в области концентраций, реально применяемых в литиевых химических источниках тока. Выявлены линейные корреляции между молярными физико-химическими параметрами: временем распространения ультразвука, текучестью и электропроводностью в исследуемых жидкофазных системах.

Успешная разработка новых электролитных композиций для литиевых и литий-ионных источников электрической энергии тесно связана с уровнем наших знаний о процессах переноса в жидких средах в широких интервалах температур и составов. Актуальность таких исследований возрастает в связи с необходимостью установления взаимосвязи между состоянием ион-молекулярных форм в растворе и транспортными свойствами в неводных системах. Анализ литературных данных [1–4] показал, что среди физико-химических свойств неводных растворов электролитов, применяемых в литиевых химических источниках тока (ХИТ), наименее изучены акустические свойства, позволяющие получать дополнительную информацию о межчастичных взаимодействиях и количественно определять число сольватации. Особого внимания заслуживает изучение концентрированных растворов LiAsF_6 в таких апротонных органических растворителях, как пропиленкарбонат и γ -бутиролактон, применяемых в качестве составляющих новых полимерных электролитов [5] для вторичных источников тока. Цель данной работы – исследование этих систем методом ультразвуковой интерферометрии и нахождение корреляционных соотношений между характеристиками процессов распространения ультразвуковой волны, переноса заряда и импульса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соль LiAsF_6 , синтезированную из металлического мышьяка, фтористого водорода и гидроксида лития по методике

В.Н. Плахотника [6]. Содержание основного вещества составляло не менее 99.5%. Перед процедурой приготовления растворов гексафторарсенат лития сушили в течение нескольких суток под вакуумом при 373 К. Очистку растворителей пропиленкарбоната (ПК) и γ -бутиролактона (БЛ) осуществляли по методикам, описанным в [7]. Содержание воды в них не превышало 0.005% и контролировалось с помощью кулонометрического метода К. Фишера [8]. Все растворы готовили весовым методом и хранили в боксе, который предварительно осушали P_2O_5 . Измерения проводили в интервале концентраций 0.076–1.2 моль/кг при температурах 273, 288, 298, 308 и 313 К.

Скорость ультразвука (u) исследуемых растворов измеряли на специально сконструированном лазерном ультразвуковом интерферометре переменной длины, устройство которого детально описано в работе [9]. Измерения скорости распространения ультразвука выполняли на частоте 6 МГц, их погрешность не превышала ± 0.04 м/с. Для обеспечения указанной точности измерения и термостатирование ячейки, содержащей раствор электролита, поддерживали с погрешностью не более ± 0.005 К. Полученные экспериментальные данные u приведены в табл. 1 и 2.

Значения плотности (ρ), измеренные ранее [10, 11] на вибрационном денситометре DMA 60/602 (Anton Paar, Австрия) с погрешностью $\pm 2 \times 10^{-5}$ г/см³, использовали для вычисления молярного объема V_m , молярных адиабатических сжимаемостей раствора: $\beta_s V_m = -(\partial V_m / \partial p)_S$ (где $\beta_s =$

Таблица 1. Экспериментальные значения скорости ультразвука (u , м/с) в системе LiAsF₆– γ -бутиролактон

m	u	m	u	m	u	m	u	m	u
283.15 К		288.15 К		298.15 К		308.15 К		313.15 К	
0	1575.97	0	1556.86	0	1518.82	0	1480.82	0	1464.88
0.12288	1571.11	0.1523	1551.26	0.09105	1516.08	0.11235	1478.08	0.18562	1460.50
0.21245	1567.72	0.23562	1548.35	0.17774	1513.52	0.34230	1472.50	0.25632	1458.90
0.23985	1566.71	0.33452	1545.01	0.39793	1507.22	0.45621	1469.81	0.32562	1457.36
0.5105	1557.29	0.49862	1539.77	0.45471	1505.65	0.53632	1467.97	0.45860	1454.53
0.74543	1549.96	0.72512	1533.10	0.68464	1499.58	0.75692	1463.12	0.60235	1451.62
0.9417	1544.39	0.93456	1527.48	0.86747	1495.25	0.90230	1460.11	0.72450	1449.25
1.14868	1539.03	1.1056	1523.24	1.05242	1491.59	0.98452	1458.46	0.85693	1446.75

Таблица 2. Экспериментальные значения скорости ультразвука (u , м/с) в системе LiAsF₆–пропиленкарбонат

m	u	m	u	m	u	m	u	m	u
283.15 К		288.15 К		298.15 К		308.15 К		313.15 К	
0	1496.72	0	1478.73	0	1442.89	0	1407.64	0	1390.40
0.06173	1494.77	0.11253	1475.39	0.14434	1439.25	0.13523	1404.70	0.08596	1388.79
0.20613	1490.21	0.23564	1471.81	0.19233	1438.07	0.27853	1401.79	0.21565	1386.36
0.24783	1488.92	0.3356	1469.03	0.43663	1432.37	0.35623	1400.29	0.32451	1384.43
0.48207	1482.14	0.42536	1466.64	0.54299	1430.07	0.46523	1398.28	0.40415	1383.08
0.62535	1478.43	0.5486	1463.54	0.70152	1426.83	0.57852	1396.26	0.5565	1380.60
0.74622	1475.49	0.64523	1461.25	0.893	1423.17	0.72563	1393.76	0.70584	1378.28
0.80562	1474.07	0.75862	1458.69	0.95721	1421.97	0.85632	1391.60	0.95858	1374.58
1.12276	1465.84	0.99546	1453.41	1.15914	1418.22	1.20452	1385.98	1.20355	1371.20

$= (\rho u^2)^{-1}$) и кажущихся молярных сжимаемостей растворенного вещества:

$$\Phi_{k,S} = (\beta_S V_m - x_1 \beta_{S,1} V_1) / x_2, \quad (1)$$

где x_2 – молярная доля электролита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения скорости распространения ультразвука в растворах LiAsF₆ в ПК и БЛ уменьшаются с ростом температуры и концентрации электролита. Уменьшение скорости ультразвука с концентрацией связано с тем, что увеличение плотности растворов при повышении концентрации ($d\rho/dm > 0$) вносит больший вклад в уменьшение скорости ультразвука, чем понижение адиабатической сжимаемости раствора с ростом концентрации электролита ($d\beta_S/dm < 0$) [12].

Как известно, растворение электролита в растворителе сопровождается объемным сжатием и уменьшением сжимаемости раствора вследствие диссоциации и сольватации электролита. При акустических исследованиях изменение этих величин служит мерой сольватации ионов. С использованием метода определения сжимаемости сольватных оболочек [9, 13, 14], в котором объем раство-

ра рассматривается как состоящий из сольватированных ионов и “свободного” (не вошедшего в состав сольватных сфер) растворителя, получено выражение для кажущейся молярной сжимаемости растворенного вещества в виде [9]:

$$\Phi_{k,S} = \beta_{S,h} V_h - h \beta_{S,1} V_1, \quad (2)$$

где $\beta_{S,1} V_1$ и $\beta_{S,h} V_h$ – молярные адиабатические сжимаемости чистого растворителя и сольватного комплекса электролита соответственно. Исследование изоконцентрационных зависимостей величин $\Phi_{k,S}$ (LiAsF₆) в ПК и БЛ, рассчитанных по уравнению (1), от значений молярной сжимаемости чистых растворителей ($\beta_{S,1} V_1$), взятых при различных температурах, показало, что они линейны в соответствии с уравнением (2). Уменьшение $\Phi_{k,S}$ (LiAsF₆) в ПК и БЛ с ростом температуры связано с увеличением различия между молярным объемом растворителя, сжатым в сольватной оболочке, и молярным объемом чистого растворителя, изменяющимся с температурой. Уменьшение содержания растворителя в сольватной оболочке ионов с ростом концентрации LiAsF₆ приводит к повышению значений $\Phi_{k,S}$ электролита. Полученные значения $\beta_{S,h} V_h$ и h представлены в табл. 3

Таблица 3. Молярная адиабатическая сжимаемость сольватного комплекса ($\beta_{s,h}V_h$, $\text{м}^3 \text{Па}^{-1} \text{моль}^{-1}$) и числа сольватации (h) LiAsF_6 в пропиленкарбонате (ПК) и γ -бутиролактоне (БЛ)

m	$\beta_{s,h}V_h \times 10^{14}$	h	$\beta_{s,h}V_h \times 10^{14}$	h
	ПК		БЛ	
0.1	3.68	1.17	4.43	1.70
0.2	3.56	1.13	4.307	1.64
0.3	3.45	1.09	4.18	1.59
0.4	3.35	1.05	4.05	1.53
0.5	3.25	1.02	3.92	1.48
0.6	3.17	0.99	3.79	1.42
0.7	3.1	0.96	3.65	1.37
0.8	3.02	0.93	3.52	1.31
0.9	2.96	0.90	3.38	1.26
1.0	2.90	0.88	3.30	1.23

(с погрешностью $\Delta\beta_{s,h}V_h = \pm 2 \times 10^{-16} \text{ м}^3 \text{Па}^{-1} \text{моль}^{-1}$ и $\Delta h = \pm 0.01$).

Линейность уравнения (2) свидетельствует об отсутствии явно выраженной зависимости $\beta_{s,h}V_h$ и h от температуры в изученных интервалах концентраций и температур, а также о том, что сжимаемость растворителя в сольватных сферах ионов вносит вклад в изменение сжимаемости раствора наряду со сжимаемостью растворителя в объеме. Отсюда следует, что число сольватации определяется, прежде всего, концентрацией растворенного вещества, тогда как температура, выраженная через изменение молярной сжимаемости чистого растворителя ($\beta_{s,1}V_1$), влияет на сольватацию через изменение структуры растворителя. Это согласуется с данными колебательной спектроскопии, которые подтверждают термическую устойчивость сольватной структуры и независимость чисел сольватации от температуры [15].

Как видно из табл. 3, значения $\beta_{s,h}V_h$ и h уменьшаются с ростом концентрации растворенного вещества, причем для исследуемых растворов LiAsF_6 обнаружена линейная зависимость $\ln h = f(x_2)$, что согласуется с представлением об увеличении перекрывания сольватных сфер ионов с ростом их содержания в растворе [16]. Числа сольватации LiAsF_6 в ПК и БЛ, определенные на стехиометрическую смесь ионов, существенно меньше (приблизительно на порядок) по величине чисел гидратации солей лития в воде [14]. Это может быть связано с тем, что в отличие от литиевого иона, являющегося акцептором электронной пары карбонильного атома кислорода исследуемых растворителей [2], арсенат-ион сольватирован хуже, чем анионы в воде, гидратированные за счет образования водородных связей [17].

Ранее [18–21] была показана целесообразность поиска взаимосвязи между различными молярными физико-химическими свойствами жидких систем. В качестве коррелирующих свойств были выбраны молярная вязкость (η_m), молярное время распространения ультразвука (τ_m) и молярная электропроводность (λ), которые являются физико-химическими показателями, всегда характеризующими 1 моль системы при изменении ее состава или параметров состояния [22]. Используя значения кинематической вязкости ($\nu = \eta/\rho$) исследуемых растворов, полученные нами ранее [10], и значения чисел сольватации ионов электролита, приведенные в табл. 3, мы рассчитали величины: молярной вязкости $\eta_m = \nu M_p = \eta V_m$, молярного объема $V_m = M_p \rho^{-1}$, молекулярной массы раствора $M_p = x_2(M_2 + hM_1) + (x_1 - hx_2)M_1$ и молярного времени распространения ультразвука $\tau_m = V_m^{1/3} u^{-1}$ [18, 20, 22].

Установлено, что в изученных интервалах концентраций и температур для растворов LiAsF_6 в ПК и БЛ соблюдается линейная зависимость,

Таблица 4. Коэффициенты линейных зависимостей (3) и (4) для растворов LiAsF_6 в пропиленкарбонате (ПК) и γ -бутиролактоне (БЛ)

T, K	Уравнение (3)			Уравнение (4)		
	$a \times 10^5$	$-b \times 10^4$	R	$q \times 10^5$	$-g \times 10^5$	R
	LiAsF_6-ПК					
283.15	$2.9663 \pm 7.1 \times 10^{-4}$	6.59 ± 0.21	0.996	$2.9699 \pm 9.0 \times 10^{-4}$	3.54 ± 0.012	0.995
298.15	$3.0745 \pm 4.5 \times 10^{-4}$	3.28 ± 0.09	0.997	$3.0764 \pm 5.6 \times 10^{-4}$	1.39 ± 0.053	0.992
313.15	$3.1883 \pm 2.5 \times 10^{-4}$	1.34 ± 0.063	0.998	$3.1893 \pm 3.6 \times 10^{-4}$	0.67 ± 0.0013	0.998
	LiAsF_6-БЛ					
283.15	$2.7504 \pm 6.5 \times 10^{-4}$	6.57 ± 0.098	0.999	$2.7551 \pm 8.1 \times 10^{-4}$	3.69 ± 0.057	0.996
298.15	$2.8509 \pm 7.5 \times 10^{-4}$	4.15 ± 0.057	0.999	$2.8542 \pm 7.9 \times 10^{-4}$	2.24 ± 0.033	0.998
313.15	$2.9588 \pm 4.3 \times 10^{-4}$	2.61 ± 0.09	0.997	$2.9623 \pm 9.4 \times 10^{-4}$	1.47 ± 0.066	0.995

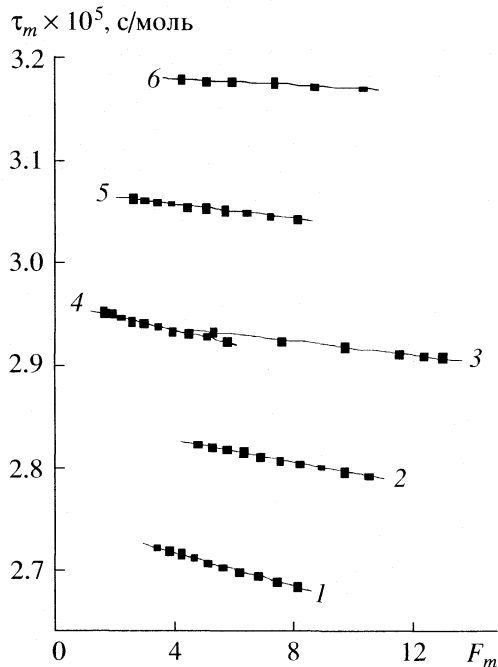


Рис. 1. Зависимости молярного времени распространения ультразвука τ_m от молярного параметра вязкости F_m для растворов LiAsF_6 в γ -бутиролактоне (1–3) и пропиленкарбонате (4–6) при различных температурах: 1, 4 – 283; 2, 5 – 298 К, 3, 6 – 313 К.

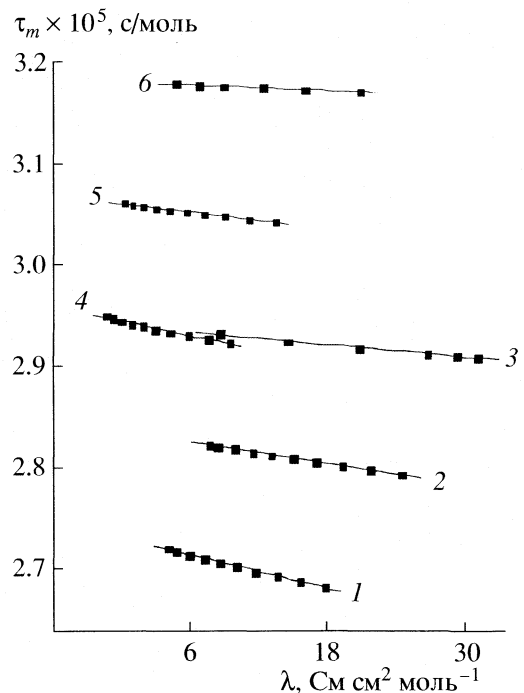


Рис. 2. Зависимости молярного времени распространения ультразвука τ_m от молярной электропроводности для растворов LiAsF_6 в пропиленкарбонате и γ -бутиролактоне; 1–6 – см. рис. 1.

выведенная ранее [18] для индивидуальных растворителей:

$$\tau_m = a + bF_m, \quad (3)$$

где a и b – константы, $F_m = \varphi_m V_m^{2/3}$, $\varphi_m = 1/\eta_m$ – молярная текучесть. В табл. 4 приведены значения коэффициентов соотношения (3), а на рис. 1 – зависимости $\tau_m = f(F_m)$ для исследуемых растворов.

С использованием значений удельной электропроводности растворов (κ) из работы [11] рассчитаны величины молярной электропроводности $\lambda = 1000\kappa c^{-1}$. Выявлены однотипные линейные зависимости величин τ_m и λ в растворах LiAsF_6 в ПК и БЛ от кубического корня молярной концентрации (c , моль/л): $\tau_m = f(c^{1/3})$ и $\lambda = f(c^{1/3})$ ($R > 0.999$). Это позволяет предполагать, что растворы LiAsF_6 в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (ПК и БЛ) представляют собой системы с квазикристаллическим строением. Подобная модель электролитного раствора означает [17, 23], что при растворении ионного кристаллического вещества ионы могут занимать положения, соответствующие расположению ионов в ионной квазикристаллической решетке раствора, хотя и искаженной в результате взаимодействия ионов с молекулами растворителя. Причем даже при тепловом движении, разрушающем решеточную организацию, около иона существует окружение из нескольких ионов, подобное квазикри-

сталлическому [24]. С учетом проведенных нами акустических исследований можно полагать, что ионы в узлах решетки находятся в сольватированном состоянии.

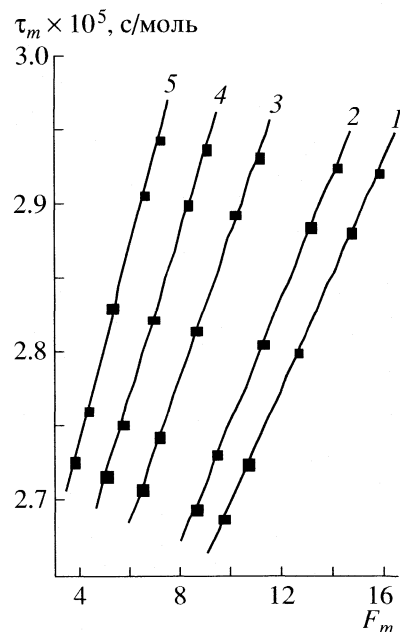


Рис. 3. Зависимости молярного времени распространения звука τ_m от молярного параметра вязкости F_m растворов LiAsF_6 в γ -бутиролактоне при концентрациях: 1 – 0.076, 2 – 0.208, 3 – 0.475, 4 – 0.695, 5 – 0.951 моль/кг.

Установлено, что между τ_m и λ исследуемых растворов существует линейная корреляция в виде соотношения:

$$\tau_m = q + g\lambda. \quad (4)$$

Значения коэффициентов q и g приведены в табл. 4, а на рис. 2 представлены зависимости $\tau_m = f(\lambda)$ для системы LiAsF_6 – БЛ.

Наряду с концентрационной зависимостью параметра τ_m представляло интерес рассмотреть возможность применения предложенных выше корреляций для описания исследуемых молярных свойств растворов при изменении температуры. Обработка данных температурных зависимостей $\tau_m(T) = f(F_m(T))$, $\tau_m(T) = f(\lambda(T))$ методами линейной регрессии показала, что более высокие коэффициенты корреляции и минимальное отклонение от экспериментальных значений наблюдаются при использовании уравнения (3), а соотношение (4) лучше описывает растворы электролита в БЛ, чем в ПК. В качестве примера на рис. 3 представлены изоконцентраты $\tau_m(T) - F_m(T)$ для LiAsF_6 в БЛ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05–03–32251).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Караетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
2. Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М. Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1993. 220 с.
3. Barthel M.G., Krienke H., Kunz W. Physical chemistry of electrolyte solutions: modern aspects. (Topics in physical chemistry. V. 5) Darmstadt: Steinkopff; N.Y.: Springer, 1998. 401 p.
4. Афанасьев В.Н., Гречин А.Г. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 888.
5. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. // Там же. 2002. Т. 71. № 4. С. 378.
6. Мишустин А.И., Плахотник В.Н и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 752.
7. Электрохимия металлов в неводных средах / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Мир. 440 с.
8. Ничуговский Г.Ф. Определение влажности химических веществ. Л.: Химия, 1977. 200 с.
9. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 2. С. 1.
10. Афанасьев В.Н., Зятыкова Л.А., Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 1. С. 56.
11. Афанасьев В.Н., Зятыкова Л.А., Чекунова М.Д. // Там же. 2002. Т. 38. № 7. С. 876.
12. Mehrotra K.M., Tandon K., Rawat M.K. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. № 3. P. 363.
13. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 5. С. 736.
14. Onory G. // Il Nuovo Cimento. 1989. V. II D. № 10. P. 1467.
15. Walrafen G.E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 4176.
16. Gurney R.W. Ionic processes in solution. N.Y.: McGraw-Hill, 1953. 276 p.
17. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.
18. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Левочкина Г.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. № 1. С. 41.
19. Афанасьев В.Н., Паненко Е.С. // Докл. АН. 1997. Т. 353. № 4. С. 493.
20. Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 561.
21. Афанасьев В.Н., Мерицкова Е.Ю. // Там же. 1987. Т. 61. № 1. С. 460.
22. Афанасьев В.Н., Крестов Г.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 620.
23. Chagnes A. // J. Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 1783.
24. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1765.

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В СИСТЕМАХ H₂O–ТРИБУТИЛФОСФАТ И H₂O–ТРИБУТИЛФОСФАТ–РАЗБАВИТЕЛЬ

© 2006 г. Д. Ю. Гладилов, С. Ю. Нехаевский, А. В. Очкин

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

E-mail: ochkin@rctu.ru

Поступила в редакцию 01.11.2005 г.

Рассмотрены различные методы описания распределения воды в системе H₂O–трибутилфосфат (ТБФ). Предложено уравнение для описания отклонений от закона Генри в этой системе. Для расчета распределения воды в тройных системах, включающих ТБФ и растворитель, предложено трех-параметровое уравнение, основанное на аддитивной модели растворимости и учитывающее изменение коэффициентов активности воды с ростом концентрации ТБФ. По литературным данным рассчитаны параметры уравнения для ряда систем.

Экстракция три-*n*-бутилфосфатом (ТБФ) нашла широкое применение в науке и технологии. Достаточно упомянуть процесс переработки отработавшего топлива АЭС, известный как Пурекс-процесс. Экстракционным системам, лежащим в основе его, посвящено большое число работ, однако строгого термодинамического описания этих систем пока нет. В большинстве работ при расчете равновесия используют молярные концентрации компонентов, тогда как с точки зрения термодинамики растворов необходимо использовать мольные доли, что было отмечено еще В. Фоминым [1]. Ранее применение концентрационной шкалы мольных долей было практически невозможно из-за сложности расчетов: изменение одного из параметров расчета требовало пересчета всех мольных долей. Однако сейчас применение персональных компьютеров и программ Excel сняло эту проблему.

При использовании мольных долей оптимизация набора констант образования гидрато-сольватов проводится в два этапа: а) сначала по критерию минимизации $\sum (\sum x_i - 1)^2$, б) затем по критерию минимизации суммы квадратов относительных отклонений рассчитанных и экспериментальных молярных концентраций $\sum [(c_{iэ} - c_{iр})/c_{iэ}]^2$, где подстрочные индексы “э” и “р” относятся к экспериментальным и рассчитанным величинам.

При оптимизации на первом этапе необходимо рассчитать мольные доли всех компонентов органической фазы. Например, при экстракции азотной кислоты ТБФ (система ТБФ–H₂O–HNO₃) в органической фазе присутствуют гидратосольваты азотной кислоты, свободный ТБФ и свободная (не связанная в гидратосольваты) вода. Мольная доля гидратосольватов азотной кислоты рассчитывается с помощью закона действия масс с ис-

пользованием активностей азотной кислоты, воды и ТБФ. Мольная доля ТБФ рассчитывается по его активности с использованием коэффициентов активности, которые мало отличаются от 1. Наиболее трудной задачей, вероятно, ключевой в этом случае является расчет мольной доли свободной воды. Основная цель данной работы – поиск и обоснование уравнений для расчета мольной доли свободной воды. Известно также, что термодинамическое описание более сложных систем следует начинать с описания подсистем. Поэтому объектами настоящей работы были наиболее простые подсистемы H₂O–ТБФ и H₂O–ТБФ–разбавитель.

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ H₂O–ТБФ

Система H₂O–ТБФ была неоднократно исследована [2–7]. Наиболее полная зависимость мольной доли воды x_1 в органической фазе от ее активности a_1 приведена в работе [5] (табл. 1), где показано, что до $a_1 = 0.75$ выполняется закон Генри

$$x_1 = Ka_1, \quad (1)$$

где константа Генри $K = 0.478 \pm 0.002$. При более высоких активностях воды мольная доля воды растет быстрее, чем следует из уравнения (1), и при $a_1 = 1$ мольная доля воды $x_1 = 0.511$. Сейчас обычно принимают при 25°C молярные концентрации в органической фазе воды и ТБФ при насыщении равными 3.59 и 3.42, что приводит к значению $x_1 = 0.512$ [8]. Отклонения от линейности при $a_1 > 0.75$ приводят к тому, что рациональный коэффициент активности ТБФ будет немного больше 1, а рациональный коэффициент активности воды немного меньше 1, т.е. в системе наблюдаются положительные отклонения от идеальности. Однако авторы [5] никакого уравнения для расчета в этой области не приводят. В [6]

Таблица 1. Мольные доли и коэффициенты активности воды в системе ТБФ–H₂O (расчет по данным [2, 5–7])

№	a_1 [5]	x_1 [5]	f_1 [5]	x_1 [6]	f_1 [6]	x_1^* [2]	f_1 [7]	x_1^{**}
1	0.11	0.052	1.014	0.053	1.000	0.0454	0.995	0.0525
2	0.224	0.108	0.993	0.107	1.000	0.0981	0.988	0.1070
3	0.33	0.159	0.992	0.158	1.000	0.1489	0.982	0.1576
4	0.427	0.213	0.963	0.204	1.000	0.1956	0.975	0.2040
5	0.5	0.245	0.982	0.239	1.000	0.2301	0.970	0.2391
6	0.529	0.251	1.006	0.253	1.000	0.2436	0.967	0.2530
7	0.618	0.295	1.004	0.296	1.000	0.2860	0.960	0.2963
8	0.8	0.382	1.000	0.390	0.983	0.3773	0.940	0.3890
9	0.842	0.402	0.980	0.412	0.978	0.4002	0.935	0.4120
10	0.902	0.445	0.970	0.446	0.969	0.4385	0.926	0.4467
11	0.98	0.5	0.938	0.495	0.947	0.4970	0.913	0.4965
12	1	0.511	0.935	0.512	0.934	0.5124	0.909	0.5104
	σ_{cp}					6.1%		1.8%

* Рассчитано по уравнению (5).

** Рассчитано по уравнению (3).

предложено при высоких активностях воды использовать квазисеченовское уравнение:

$$\lg K (a_1/c_1) = \lambda c_1, \quad (2)$$

где $K = 1.86$, а $\lambda = -0.079$. Уравнением (2) трудно пользоваться для вычисления мольной доли воды, однако результаты вычислений, представленные в табл. 1, практически не отличаются от данных [4].

Более просто использовать уравнения в виде

$$x_b = Ka_1 + ba_1^n, \quad (3)$$

где второй член описывает небольшие отклонения от закона Генри, которые наблюдаются при высоких активностях воды. Для расчета по уравнению (3) необходимо знать лишь активность воды. После обработки данных [4] были получены следующие значения $K = 0.4788 \pm 0.0023$ и $b = 0.0339 \pm 0.0038$ при $n = 9$ [9]. Данные по мольным долям воды, рассчитанные по уравнениям Апельблата [6], были аппроксимированы уравнением (3) с параметрами $K = 0.4776$ и $b = 0.0328$ при $n = 7$, при этом результаты расчета также представлены в табл. 1 со средним относительным отклонением $\sigma_{\text{cp}} = 1.8\%$.

Первоначально предполагали, что при распределении воды образуется моногидрат ТБФ · H₂O (см. например, [10]). Однако это предположение было подвергнуто критике разными авторами, наиболее последовательно Розеном с сотр. [7] и в настоящее время не применяется.

Михайлов с сотр. [2] для описания системы H₂O–ТБФ и некоторых других предложил использовать уравнение Маргулеса–Уола с тремя константами:

$$\begin{aligned} Q &= x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2 = \\ &= x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2 - D_{12} x_1 x_2), \end{aligned} \quad (4)$$

где индексы 1 и 2 относятся к воде и ТБФ, γ – коэффициенты активности, причем в качестве стандартного состояния выбраны чистые вещества. Величина Q равна избыточной энергии Гиббса, деленной на $2.3 = \ln 10$. Дифференцируя Q по мольной доле одного из компонентов, легко получить уравнение для десятичного логарифма коэффициента активности воды

$$\lg \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12} - D_{12}) + 3D_{12} x_1^2]. \quad (5)$$

Расчет мольной доли воды x_1 проводился по значениям γ_1 : $x_1 = a_1/\gamma_1$. Оптимальный набор констант подбирался при минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных ($x_{1э}$) и рассчитанных ($x_{1р}$) значений мольной доли воды $\sum (x_{1э} - x_{1р})^2$. Были получены следующие значения констант: $A_{12} = 0.426$, $A_{21} = 1.4526$ и $D_{12} = 1.0872$. Расчет по этим значениям привел к значениям мольных долей, среднее квадратичное отклонение которых от экспериментальных составило 6.1%. Однако причиной этого является различие баз экспериментальных данных [2] и [5]. Небольшая корректировка констант до $A_{12} = 0.346$, $A_{21} = 1.442$ и $D_{12} = 1.053$ приводит к значениям мольных долей, среднее квадратичное отклонение которых от экспериментальных составляет 1.3%. Это означает, что уравнение (5) может быть использовано для описания экспериментальных данных с хорошей точностью.

Вызывает некоторое сомнение критерий оптимизации, использованный в работе [2]: он приводит к завышению важности данных, полученных при высоких значениях активности воды a_1 и, наоборот, занижению важности данных, полученных при малых a_1 . Действительно, абсолютная погрешность экспериментальных данных разная и зависит от значения измеряемой величины, хотя

Таблица 2. Среднее относительное квадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных (σ) и константа Генри (K) для различных значений константы k_2 (f_T при $a_1 = 1$)

k_2	$\sigma, \%$	K	f_T	k_2	$\sigma, \%$	K	f_T
0.0001	3.0	0.493	1.046	0.09	2.3	0.473	1.061
0.01	2.7	0.483	1.063	0.10	2.3	0.473	1.058
0.04	3.0	0.473	1.075	0.16	3.0	0.473	1.041
0.05	2.8	0.473	1.072	0.20	2.6	0.459	1.062
0.07	2.5	0.473	1.066	0.27	3.0	0.455	1.054

и нельзя считать, что относительная погрешность одинакова. Вероятно, следовало минимизировать и сумму квадратов относительных отклонений $\sum [(x_{1э} - x_{1р})/x_{1э}]^2$ и сравнить значения констант.

В работе Розена с соотр. [7] для описания системы H_2O –ТБФ и более сложных H_2O –ТБФ–разбавитель и H_2O –ТБФ– $UO_2(NO_3)_2$ было предложено использовать концепцию регулярных растворов. В рамках этой концепции, подробно рассмотренной Шахпароновым [11], применяются следующие уравнения:

$$\lg \gamma_1 = k_1 x_2^2, \quad (6)$$

$$\lg \gamma_2 = k_2 x_1^2, \quad (7)$$

где коэффициенты активности γ определены относительно стандартного состояния (чистый компонент), k_1 и k_2 – некоторые константы, связанные между собой.

Так как молярные объемы воды и ТБФ сильно различаются, то Розен с соотр. [7] предложили заменить молярные доли x на объемные доли ϕ , которые рассчитываются по уравнению

$$\phi_i = x_i V_i / \sum x_j V_j, \quad (8)$$

где V_j – молярный объем компонента j , а суммирование ведется по всем компонентам раствора. Можно показать, что в этом случае уравнения (6) и (7) превращаются в

$$\lg \gamma_1 = b_1 \phi_2^2, \quad (9)$$

$$\lg \gamma_2 = b_2 \phi_1^2, \quad (10)$$

где $b_1/b_2 = V_1/V_2$. С помощью уравнений (9) и (10) с введенными поправками на отклонения от регулярности удалось описать не только распределение воды, но и растворимость ТБФ в воде. Однако такой подход не учитывает характера закономерностей в регулярных растворах. Еще Шахпароновым [11] было показано, что при выполнении уравнения (7) в области малых значений x_1 интегрирование уравнения Гиббса–Дюгема приводит к выражению

$$\ln \gamma_1 = -2k_2 x_1 + k_2 x_1^2. \quad (11)$$

Из уравнения (11) следует, что производная $d(\ln \gamma_1)/dx_1$ отличается от нуля даже при $x_1 = 0$. Можно показать, что замена уравнения (7) на уравнение (10) не изменяет этот результат: в табл. 1 представлены значения рационального коэффициента активности воды, рассчитанные по уравнению (11) и с параметрами, предложенными в [7]. В этом случае при распределении воды не выполняется закон Генри даже при малых активностях воды, что не согласуется с экспериментальными данными. Поэтому показатель степени в уравнениях (6) или (9) следует сделать немного больше 2:

$$\lg \gamma_1 = b_1 \phi_2^n. \quad (12)$$

Тогда уравнение (1) примет вид

$$x_1 = K a_1 \exp(-b_1 \phi_2^n). \quad (13)$$

Уравнение (13) не следует применять к системе H_2O –ТБФ, так как в этом случае особых преимуществ извлечь не удастся. Имеются две причины этого: а) невысокая точность данных при малых активностях воды приводит к большим погрешностям в определении b_1 ; б) уравнение (13), на наш взгляд, целесообразно применять для учета отклонений от идеальности, связанных с изменением полярности раствора вследствие увеличения в органической фазе полярного компонента, в том числе благодаря образованию в органической фазе при экстракции высокополярных соединений, чего не происходит при распределении воды.

В данной системе выполнение закона Генри означает, что молекулы воды равномерно распределены, и взаимодействие их между собой отсутствует. Тогда, как это отмечал Розен [7], отклонения от идеальности вызваны взаимодействием молекул воды между собой, и для их учета целесообразно использовать уравнение типа (3) с показателем степени во втором члене, равном 2. Тогда уравнение (1) примет вид

$$x_1 = K a_1 + k_2 (K a_1)^2, \quad (14)$$

где k_2 можно условно рассматривать как константу “димеризации” молекул воды в ТБФ. Результаты расчета по уравнению (14) для данных, приведенных в табл. 1, представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что система H_2O –ТБФ может быть описана с помощью уравнения (14) бесчисленным множеством способов, которые незначимо отличаются друг от друга, как следует из критерия Фишера. Поэтому вместо выбора конкретного набора констант K и k_2 предпочтительнее установить допустимые границы их изменения.

Интегрирование уравнения Гиббса–Дюгема с использованием уравнения (14) приводит к следующему уравнению для активности ТБФ:

$$\ln a_2 = 0.5 \ln x_2 - 0.25 I / c k_2^{0.5}, \quad (15)$$

Таблица 3. Состав равновесных органических фаз в системе ТБФ–H₂O–бензол в мольных долях [13] (индексы 1, 2 и 3 относятся к воде, бензолу и ТБФ)

$a_1 = 1.0$					$a_1 = 0.6595$				
x_1	x_3	x_2	x_{1p}	h	x_1	x_2	x_3	x_{1p}	h
0.00315	0	0.9968	0.0034	–	0.0165	0.9011	0.0824	0.0103	0.27
0.0291	0.0909	0.88	0.0204	0.29	0.0667	0.6949	0.2384	0.0636	0.42
0.0818	0.1868	0.7314	0.0783	0.32	0.1068	0.5591	0.3341	0.1055	0.49
0.1392	0.258	0.6028	0.1471	0.35	0.1498	0.4294	0.4208	0.1104	0.48
0.2128	0.3217	0.4595	0.2221	0.46	0.1798	0.3384	0.4818	0.1520	0.54
0.27	0.3756	0.3544	0.2723	0.52	0.1909	0.3171	0.492	0.1809	0.56
0.3219	0.4091	0.2699	0.3173	0.61	0.2084	0.2645	0.5271	0.1892	0.59
0.3864	0.4572	0.1564	0.3930	0.74	0.2132	0.2458	0.541	0.2077	0.60
0.4124	0.4578	0.1298	0.4113	0.79	0.2512	0.1517	0.5971	0.2300	0.60
0.4801	0.4858	0.0341	0.4845	0.96	0.1047	0.5752	0.3201	0.2671	0.64
$\delta, \%$			10.7					13.2	

$$I = \ln[(c + 0.5k_2^{-0.5} + Kk_2^{0.5}a_1)/(c - 0.5k_2^{-0.5} - Kk_2^{0.5}a_1)] - \ln[(c + 0.5k_2^{-0.5})/(c - 0.5k_2^{-0.5})], \quad (15a)$$

где $c^2 = 1 + 0.25k_2^{-1}$. Расчет по уравнению (15) привел к значениям коэффициентов активности ТБФ при $a_1 = 1$, представленным также в табл. 2.

СИСТЕМА ТБФ–H₂O–РАЗБАВИТЕЛЬ

Можно было ожидать, что к разбавленным растворам ТБФ в инертных разбавителях при расчете распределения воды можно применить концепцию нестехиометрической гидратации. Тогда зависимость молярной концентрации воды (m_1) от ее активности и молярной концентрации ТБФ (m_3) будет иметь вид

$$m_1 = m_1^0 + hm_3 = a_1m_{11}(1 + k_r m_3), \quad (16)$$

где m_1^0 – молярная концентрация воды в чистом разбавителе при некотором значении a_1 , h – гидратное число ТБФ, m_{11} – молярная концентрация воды в чистом разбавителе при $a_1 = 1$, $k_r = h/m_1^0$ – параметр гидратации [12]. В разбавленных растворах молярные концентрации пропорциональны мольным долям. Тогда уравнение (16) примет вид

$$x_1 = x_1^0 + hx_3 = a_1x_{11}(1 + k_r x_3 \times 1000/M_2), \quad (17)$$

где M_2 – молекулярная масса растворителя.

В работе Розена с сотр. [7] было показано, что при малых концентрациях ТБФ (до 5 мас. %) зависимость молярной концентрации воды (c_1) от концентрации ТБФ линейна. Это означает, что в данных условиях выполняется уравнение (17), так как при таких концентрациях молярная доля воды пропорциональна его молярной концентрации, а молярная доля ТБФ пропорциональна его процентной концен-

трации. При большей концентрации ТБФ наблюдаются отклонения от линейности, т.е. гидратное число ТБФ зависит от его концентрации. Необходимо выразить эту зависимость в аналитическом виде.

В качестве примера системы с разбавителем была использована система ТБФ–H₂O–бензол, экспериментальные данные по которой [13] приведены в табл. 3. По экспериментальным данным табл. 3 были вычислены гидратные числа h по уравнению

$$h_1 = (x_1 - x_{10}x_2a_1)/a_1x_3, \quad (18)$$

где x_{10} – молярная доля воды в чистом бензоле при $a_1 = 1$, x_2 – молярная доля бензола, при этом предполагали, что растворимость воды в бензоле пропорциональна мольной доле бензола x_2 и активности воды a_1 .

Видно, что гидратные числа h , рассчитанные по уравнению (18), быстро увеличиваются с ростом концентрации ТБФ. Это означает, что в данной системе не выполняется уравнение (17), которое лежит в основе концепции нестехиометрической гидратации. В принципе этого следовало ожидать, так как уравнение (17) является лишь первым приближением, которое полностью выполняется только в разбавленных растворах, а в данной системе молярная доля ТБФ растет почти до 1.

Для описания тройной системы H₂O–ТБФ–разбавитель [13] и позднее H₂O–ТБФ–UO₂(NO₃)₂ [14] Михайлов с сотр. также использовали уравнение Маргулиса–Уола и аналогичные уравнения, где число констант достигло 12. Необходимо отметить основные недостатки термодинамического описания с использованием уравнения Маргулиса–Уола и аналогичных уравнений.

1. Число констант в уравнениях для функции Q быстро растет с увеличением числа компонентов системы: для двухкомпонентной – три; для трехкомпонентной – 12, четырехкомпонентной – свыше 30 и т.д. Это означает, что оптимизировать набор констант для систем с числом компонентов

свыше 3 практически невозможно. Вероятно, этим объясняется, что в работах В.А. Михайлова с сотр. системы с числом компонентов более 3 не рассматривались.

2. В уравнении (5) и аналогичных величина Q выражена как функция мольных долей компонентов, т.е. активности и коэффициенты активности будут рассчитаны по мольным долям. Однако на практике приходится решать обратную задачу, когда активности воды и экстрагируемых соединений известны, а их концентрации в органической фазе неизвестны. Это означает, что необходимо проводить итерации для определения мольной доли одного компонента (в данном случае воды) по мольным долям других компонентов. Расчет же мольных долей всех необходимых компонентов становится просто невозможным.

При описании системы ТБФ–H₂O–бензол основное уравнение принимает вид [13]

$$\begin{aligned} Q &= x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2 + x_3 \lg \gamma_3 = \\ &= x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2 - D_{12} x_1 x_2) + \\ &+ x_1 x_3 (A_{31} x_1 + A_{13} x_3 - D_{13} x_1 x_3) + \\ &+ x_3 x_2 (A_{23} x_3 + A_{32} x_2 - D_{23} x_2 x_3) + \\ &+ x_1 x_2 x_3 (A_{21} + A_{13} + A_{32} - C_1 x_1 - C_2 x_2 - C_3 x_3), \end{aligned} \quad (19)$$

где индексы 1, 2 и 3 относятся к воде, бензолу и ТБФ.

Для $\lg \gamma_1$ вместо уравнения (5) предлагается [13] следующее:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12} - D_{12}) + 3D_{12} x_1^2] + \\ &+ x_3^2 [A_{13} + 2x_1 (A_{31} - A_{13} - D_{13}) + 3D_{13} x_1^2] + \\ &+ x_2 x_3 [A_{21} + A_{13} - A_{32} + 2x_1 (A_{31} - A_{13}) + \\ &+ 2x_3 (A_{32} - A_{23}) + 3x_2 x_3 D_{23} - x_1 (2 - 3x_1) C_1 - \\ &- x_2 (1 - 3x_1) C_2 - x_3 (1 - 3x_1) C_3]. \end{aligned} \quad (20)$$

Оптимальный набор констант подбирался при минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных x_{1p} и рассчитанных x_{1p} значений мольной доли воды $\sum (x_{1p} - x_{1p})^2$. Значения констант для систем ТБФ–H₂O и H₂O–бензол были определены при исследовании двойных систем. Общий набор констант имеет следующий вид [13]: $A_{12} = 2.502$, $A_{21} = 4.4329$, $D_{12} = 3.66041$, $A_{13} = 0.426$, $A_{31} = 1.4526$, $D_{13} = 1.0872$, $A_{23} = -0.2152$, $A_{32} = -0.4416$, $D_{23} = -0.1514$, $C_1 = 11.7645$, $C_2 = 8.652$, $C_3 = -0.9233$. Расчет с использованием этих констант приводит к $\sum (x_{1p} - x_{1p})^2 = 0.000965$, что является достаточно малой величиной. Однако при расчете среднего относительного квадратичного отклонения было получено 10.7% для $a_1 = 1.0$ и 13.2% для $a_1 = 0.6595$. Результаты расчета приведены также в табл. 3. Видно, что основной вклад в относительную погрешность вносят точки с ма-

лым содержанием ТБФ и соответственно воды. Этот результат свидетельствует, вероятно, о недостаточной точности экспериментальных данных при малых концентрациях воды. Но тогда возникает вопрос, насколько точно уравнение (20) описывает распределение воды при малых концентрациях ТБФ.

Розен с сотр. [15] предприняли попытку описания экстракции воды смесью растворителей с использованием логарифмической аддитивности растворимости в соответствии с уравнением

$$\lg(x_1/a_1) = \varphi_2 \lg \varphi_2 \lg x_{12} + \varphi_3 \lg x_{13} + \varphi_2 \varphi_3 C_{23}, \quad (21)$$

где x_{12} и x_{13} – растворимости воды в разбавителе и ТБФ, а третий член учитывает отклонения от идеальности. Однако оказалось, что уравнение (21) с использованием мольных долей неудовлетворительно описывает экспериментальные данные, и в дальнейшем авторы перешли к молярным концентрациям.

Для описания данных табл. 3 в отличие от Розена с сотр. [15] использована аддитивная модель растворимости с учетом изменения коэффициентов активности воды с ростом концентрации ТБФ. Уравнение (14) было модифицировано.

1. Так как гидратное число h ТБФ (табл. 3) сильно зависит от его концентрации, то для учета уменьшения коэффициента активности воды с ростом концентрации ТБФ было использовано уравнение (13).

2. Согласно аддитивной модели растворимости, бинарный раствор ТБФ–бензол рассматривается как аддитивная смесь ТБФ и бензола, при этом распределение воды в ТБФ и бензол происходит независимо друг от друга.

Тогда

$$\begin{aligned} x_1 &= K_1 \varphi_3 a_1 \exp(b_1 \varphi_3^n) + \\ &+ k_2 [K_1 \varphi_3 a_1 \exp(b_1 \varphi_3^n)]^2 + K_2 \varphi_2 a_1, \end{aligned} \quad (22)$$

где $K_1 \exp b_1 = K$, т.е. можно рассматривать K_1 как константу Генри для распределения воды в разбавленные растворы ТБФ, и ее значение зависит от свойств разбавителя. Как и для предыдущей системы, исследовался диапазон возможных значений констант. Результаты расчета представлены в табл. 4. В расчетах были использованы значения $V_2 = 89.4$ и $V_3 = 273.8 \text{ см}^3$ [16], значение n было принято равным 2.05. Отклонения σ укладывались в 17% при изменении k_2 от 0 до 0.2, при этом область допустимых значений K_1 и b_1 суживалась.

Частным случаем уравнения (22) при $x_3 \rightarrow 0$ является уравнение (17). Легко показать, что в этом случае

$$h = K_1 (V_3/V_2) a_1. \quad (23)$$

Расчет по уравнению (22) для $K_1 = 0.090$ приводит к следующим значениям: $h = 0.28$ ($a_1 = 1.0$) и 0.18 ($a_1 = 0.6595$). Данные значения следует рас-

Таблица 4. Среднее относительное квадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных (σ_1 при $a_1 = 1.0$, σ_2 при $a_1 = 0.6595$) и произведение $K_1 \exp b_1$ для различных наборов констант K_1 , b_1 и k_2 для системы H_2O -ТБФ-бензол

K_1	b_1	k_2	$\sigma_1, \%$	$\sigma_2, \%$	$K_1 \exp b_1$	K_1	b_1	k_2	$\sigma_1, \%$	$\sigma_2, \%$	$K_1 \exp b_1$
0.12	1.60	0.001	13.3	10.7	0.594	0.123	1.45	0.10	14.5	14.4	0.524
0.125	1.55	0.01	12.9	12.0	0.589	0.105	1.68	0.10	16.8	16.7	0.563
0.101	1.86	0.01	16.9	13.0	0.649	0.146	1.18	0.10	16.8	16.8	0.475
0.15	1.20	0.01	16.9	16.3	0.498	0.124	1.38	0.15	15.7	15.6	0.493
0.125	1.50	0.05	13.3	13.5	0.560	0.125	1.32	0.20	16.7	16.8	0.468

Таблица 5. Расчет K_1 и b_1 по гидратным числам

Растворитель	A	c_b^0	h	M	$d, \text{г/см}^3$ [8]	$V_2, \text{см}^3$	K_1	b_1
данные [17]								
Бензол	0.0540	0.0349	0.191	78.115	0.8737	89.4	0.0624	2.026
Толуол	0.0462	0.0274	0.188	92.142	0.8623	106.9	0.0735	1.862
Хлорбензол	0.048	0.022	0.26	112.56	1.0795	104.3	0.0991	1.563
Циклогексан	0.0152	0.00224	0.130	84.156	0.7739	108.7	0.0516	2.216
Гексан	0.0182	0.0036	0.146	86.72	0.65482	132.4	0.0706	1.902
данные [18]								
Декан	0.014	0.0029	0.111	142.276	0.72625	195.9	0.0795	1.783
CCl_4	0.0217	0.0073	0.140	153.82	1.5842	97.1	0.0496	2.255

смагивать скорее как ориентировочные, хотя они не противоречат экспериментальным данным табл. 3.

Значительный интерес представляет расчет величин K_1 и b_1 по гидратным числам ТБФ при малых концентрациях ТБФ в растворе. Ранее [17, 18] были определены значения A для 0.1 моль/л ТБФ в разбавителе по уравнению

$$c_1 = Aa_1.$$

С другой стороны, было показано, что

$$A = c_1^0 + h_1 c_2,$$

где c_1^0 и h_1 – растворимость воды в чистом растворителе и гидратное число при $a_1 = 1.0$. Результаты расчета представлены в табл. 5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин В.В. Химия экстракционных процессов. М.: Гос. издательство литературы в области атомной науки и техники. 1960. С. 166.
2. Михайлов В.А., Харченко С.К., Назин А.Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1962. № 7. С. 50.
3. Hardy C.J., Fairhurst D., McKay H.A.C. et al. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. № 501. Pt 9. P. 1625.
4. Киргинцев А.Н., Лукьянов А.В. // Радиохимия. 1966. Т. 8. С. 363.
5. Roddy J.W., Mrochek J. // J. inorg. nucl. chem. 1966. V. 28. P. 3019.
6. Apelblat A. // J. Chem. Soc. B. 1969. P. 175.
7. Розен А.М., Хорхорина Л.П., Агашикина Г.Д. и др. // Радиохимия. 1970. Т. 12. С. 345.
8. Николотова З.И., Карташова Н.А. // Экстракция нейтральными органическими соединениями. М.: Атомиздат, 1976. С. 600.
9. Нехаевский С.Ю., Очкин А.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 2251.
10. МакКей Г. // Химия экстракции / Докл. Междунар. конф. Гетеборг, Швеция, 27.08–1.09.1966 / Под ред. А.А.Пушкова. М.: Атомиздат, 1971. С. 392.
11. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: ГИТТЛ, 1956. С. 508.
12. Очкин А.В. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 1321.
13. Михайлов В.А., Харченко С.К., Пономарева Л.И. // Там же. 1967. Т. 41. С. 822.
14. Михайлов В.А., Пономарева Л.И., Назин А.Г. // Там же. 1968. Т. 42. С. 318.
15. Розен А.М., Андруцкий Л.Г. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. С. 2808.
16. Девис В., Мрочек Дж. // Химия экстракции / Докл. Междунар. конф. Гетеборг, Швеция, 27.08–1.09.1966 года / Под ред. А.А. Пушкова. М.: Атомиздат, 1971. С. 152.
17. Фролов Ю.Г., Сергиевский В.В. // Радиохимия. 1971. Т. 13. С. 760.
18. Комаров Е.В., Шпунт Л.Б. // Там же. 1972. Т. 14. С. 674.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.6. 26.06.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2006 г. Л. Н. Игнатьева*, В. М. Бузник**

*Дальневосточное отделение, Российская академия наук, Институт химии, Владивосток

**Институт физико-химических проблем керамических материалов, Москва

E-mail: ignatieva@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 25.07.2005 г.

В рамках методов DFT(B3LYP) (базис 6-31 + G(d)) и HF (базис 6-31G) выполнены расчеты геометрического строения, колебательных спектров молекул C_nF_{2n} и $C_nF_{2n}O$ ($n = 3-13$). Выявлено, что ИК-спектры цепочечной молекулы $C_nF_{2n}O$ с концевой карбонильной группой ($-COF$) характеризуются полосой при 1885 см^{-1} ; валентные колебания $C=C$ и $C=O$ группировок $-CF=CF_2$ и COF независимы и не оказывают влияния на значения частот друг друга, начиная с семифрагментной молекулы, если оба фрагмента являются концевыми. Установлено, что в случае образования разветвлений в цепях чувствительность колебаний $\nu(C=C)$ и $\nu(C=O)$ в олефиновой и карбонильной группах зависит от места нахождения разветвления. Отмечено, что цепочечная конфигурация энергетически предпочтительнее разветвленной.

Модифицирование политетрафторэтилена (ПТФЭ) с целью изменения его свойств активно проводится и изучается в последнее время. Изменение свойств полимера во многом является следствием изменения его строения, как макро-, так и микроскопического. Для идентификации изменений микроструктуры, происходящих в ПТФЭ под воздействием обработки (радиационной, тепловой, механической), метод ИК-спектроскопии считается наиболее информативным. Многочисленные экспериментальные исследования [1–5] показали, что в ИК-спектрах модифицированных форм ПТФЭ появляются новые линии (по отношению к стандартному ПТФЭ) или смещаются и уширяются отдельные компоненты спектра. Так, проведенные в работах [2, 4, 6] ИК-спектроскопические исследования влияния электронного облучения на строение порошкового и ультрадисперсного политетрафторэтилена [7] выявили появление в ИК-спектрах образцов после облучения полос при $1885, 1792, 1786, 1777, 986\text{ см}^{-1}$. Причины появления новых полос интерпретируются эмпирически и не всегда однозначно. Например, полосы при $1885, 1786\text{ см}^{-1}$ часто, хотя и не всегда, связываются с появлением в структурах концевых карбонильной $-COF$ - и олефиновой $-CF=CF_2$ -групп. Причины появления других полос, наблюдаемых в ИК-спектрах ПТФЭ после облучения, остаются не выясненными. Неоднозначность, возникающую при интерпретации эмпирических данных, можно устранить проведением квантово-химических расчетов ИК-спектров молекул, моделирующих обнаруженные или предполагаемые

фрагменты ПТФЭ. Выполненные ранее квантово-химические расчеты конформеров C_nF_{2n+2} и C_nF_{2n} [8, 9] показали плодотворность этого подхода. Выявлено, что ИК-спектры могут быть использованы для обнаружения дефектов в структуре ПТФЭ, связанных с появлением в цепях боковых $-CF_3$ -групп, а появление в ИК-спектре ПТФЭ полосы в области $1785-1783\text{ см}^{-1}$ после его облучения обусловлено структурными изменениями, связанными с появлением в цепях концевых олефиновых групп.

Настоящее сообщение продолжает цикл работ, посвященных теоретическому анализу ИК-спектров фторуглеродных цепочечных молекул. Представлены результаты расчетов ИК-спектров, геометрических параметров и некоторых энергетических характеристик конформеров C_nF_{2n} и $C_nF_{2n}CO$ ($n = 5-13$). Основное внимание уделено выявлению влияния изменения структуры полимера на положение в ИК-спектре полос, характеризующих колебания концевых олефиновых и карбонильных групп.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для проверки оптимальности выбора расчетной процедуры в работе проведен расчет геометрических параметров и колебательных спектров ряда модельных фторуглеродных молекул и сравнение полученных результатов с известными экспериментальными данными. В работе использовались два неэмпирических метода (ab initio): метод Хартри-Фока (HF) и метод теории функционала

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения частот колебаний связи C=C в молекулах C₃F₆ и C₄F₈

Соединение	HF	HF – 0.879	DFT(B3LYP)	DFT(B3LYP) – 0.979	Опыт	Литература
CF ₃ CF=CF ₂	2041	1792	1836	1797	1795	[14]
CF ₃ CF ₂ CF=CF ₂	2034	1787	1827	1788	1780	[15]
CF ₃ C=CF ₂ CF ₃	1965	1727	1774	1736	1755	[16]
CF ₂ CF=CFCF ₂	1990	1749	1781	1743	1740	[15]

электронной плотности (DFT). Ранее при расчетах тестовых молекул CF₄, C₂F₆ и C₂F₄, а также олигомеров C_nF_{2n+2}, C_nF_{2n} [8, 9] было показано, что значение длин связей C–F, C–C и C=C в молекулах, равно как и углов, вполне удовлетворительно описываются в рамках методов DFT(B3LYP) (базис 6-311 + G(d)) и HF (базис 6-31G). Значение энергии связи C–F в молекуле CF₄, полученное методом DFT(B3LYP) даже при использовании базиса 6-31G, дает значение энергии связи C–F 114 ккал/моль, хорошо совпадающее с экспериментальным значением (116 ккал/моль) [10]. Метод HF дает существенно заниженное значение (70 ккал/моль) по сравнению с экспериментальной величиной. Однако в том случае, когда анализируется не абсолютное значение полной энергии, а разница между энергиями конформеров или структурных изомеров, ситуация иная. Для молекулы C₂F₆ величина барьера внутреннего вращения, полученная из сравнения полных энергий (ΔE) двух конформаций C₂F₆ (*s*) и C₂F₆ (*e*), в рамках методов HF и DFT(B3LYP) составляет 4.2 и 3.4 ккал/моль, соответственно [8]. Это находится в неплохом согласии с экспериментальными данными, 3.9 ккал/моль [11]. По результатам расчетов как методом HF, так и B3LYP конформация (*s*) энергетически более выгодна. По данным расчетов молекул C_mF_{2m+2} в цепочечной (*t*) и разветвленной (*d*) конфигурациях [8] получена одна и та же тенденция изменения ΔE при расчете методами B3LYP(6-311 + G(d)) и HF(6-31G), несмотря на то, что абсолютные значения полных энергий различаются. Оба используемых метода показали, что энергетические различия конформеров невелики, но соотношение между полными энергиями конфигураций *d* и *t* (ΔE) не сохраняется при удлинении цепи. В рамках обоих методов для конформеров C₅F₁₀ конфигурация (*t*) оказывается энергетически менее выгодной, в то время как для конформеров C₆F₁₄, C₇F₁₆ и C₈F₁₈ цепочечная конфигурация оказывается энергетически более выгодной.

Анализ результатов расчетов частот колебаний в ИК-спектрах фторуглеродных молекул, выполненный в рамках методов HF (базис 6-31G)

и DFT(B3LYP, базис 6-311 + G(d)), и сравнение расчетных и экспериментальных данных привели к следующим выводам [8, 9]. В целом метод DFT(B3LYP) с использованием базиса 6-31 + G(d) описывает значения частот с ошибкой, не превышающей 2–3%. Точность расчета частот в рамках метода HF хуже. Ошибка при расчете для некоторых частот достигает 7%. Обычно [12] проблема ошибки при расчете частот колебаний успешно решается введением корректирующих коэффициентов. С учетом корректирующих коэффициентов полученные в рамках обоих методов значения частот очень близки [8, 9], что явилось обоснованием возможности использования метода HF для работ подобного рода, причем со значительно меньшими затратами машинного времени даже при расчетах крупных конформеров, например C₁₃F₂₆.

Колебания групп, имеющих кратные связи, относительно независимы от остальной части молекулы. Решаемая в данной работе задача позволяет ограничиться именно этой узкой областью спектра. Введение для узкой области корректирующих коэффициентов дает возможность использовать для расчетов не только метод DFT/B3LYP (6-311 + G(d)) и DFT/B3LYP (6-31 + G(d)), но и HF (6-31G) и, следовательно, провести расчеты систем, включающих 39 и более атомов.

Расчеты выполнялись по программе GAUSSIAN-03 [13]. Для всех рассматриваемых в работе моделей проведена полная оптимизация структуры. Тестовые расчеты для молекул C₃F₆, C₄F₈, C₄F₆ [9] позволили найти значения корректирующих коэффициентов для значений частот колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$: для метода HF (6-31G) – 0.879 и метода DFT (B3LYP (6-31 + G(d)) – 0.979 (табл. 1).

Для выбора метода расчета кислородсодержащих молекул и корректирующих коэффициентов для значений частот колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ в группировке –COF были выполнены тестовые расчеты молекул COF₂ и CF₃COF, а также конформеров CF₃CF₂COF и CF₃(CF₂)₂COF с различной ориентацией –COF-группы (табл. 2, 3).

Таблица 2. Значения геометрических параметров и частот колебаний в ИК-спектре молекулы COF₂

Параметр	HF (6-31G)	B3LYP(6-31+G(d))	Опыт [17]
R _{C-F}	1.33	1.32	1.317
R _{C-O}	1.170	1.17	1.17
θ _{FCF}	108.2	107.6	107.6
ν ₁ A ₁	2068 (1929)	1973 (1929)	1930
ν ₂ A ₁	1012	958	956
ν ₃ A ₁	572	564	583
ν ₄ B ₁	1374	1226	1244
ν ₅ B ₂	646	603	620
ν ₆ B ₂	780	758	764

Примечание. В скобках дано значение частоты с учетом корректирующих коэффициентов: 0.933 для метода HF (6-31G) и 0.978 для метода DFT(B3LYP) (6-31+G(d)).

Приведенные расчеты тестовых молекул, а также выполненные ранее исследования показали, что, несмотря на то, что лучшее согласие с экспериментом дает метод DFT с функционалом B3LYP, метод HF при удачном подборе базиса может использоваться для расчета геометрии фторуглеродных молекул и сравнения энергетических характеристик. Имеются в виду тенденции изменения энергий или разницы полных энергий, в том числе и в конформерах с разной ориентацией COF группы относительно остова молекулы (рис. 1). Конфигурация I более устойчива, хотя конформеры I и II близки по энергии ($\Delta E \sim 0.6$ ккал/моль). Поэтому в реальных условиях не исключено существование смеси изомеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в работе [9] расчетным путем было показано, что появление в цепи C_nF_{2n} концевых групп –CF=CF₂ результирует появление в ИК-спектрах

полосы при 1785 см⁻¹, причем положение полосы, начиная с пятифрагментной молекулы, не зависит от длины цепи. Рассмотрение ограничивалось регулярной, не считая искажения, вносимого данной концевой группой, в целом не искаженной цепи. Из экспериментальных исследований [6, 18] известно, что облучение политетрафторэтилена приводит к образованию в цепи стабильных и нестабильных радикалов. Последние являются местом присоединения различных группировок или перекрещиваний цепей, способствуя тем самым формированию разветвленных структур. Такие структурные изменения должны приводить к изменениям ИК-спектров вновь сформированных молекул. Понятно, что в этом случае должны появляться новые полосы, соответствующие колебаниям C–F и C–C в узлах разветвления. Это хорошо видно из рис. 2, где представлены расчетные спектры некоторых модельных молекул. Однако в экспериментальных спектрах эти полосы не всегда можно выделить среди других валентных колебаний C–F и C–C. В определенных случаях, например модифицированных формах ПТФЭ, изменения регулярности цепи оказывают влияние на положение полос, не перекрывающихся с полосами названных колебаний. Во фторуглеродных молекулах, в том числе и фрагментах модифицированных форм ПТФЭ, таковыми являются полосы, характеризующие колебания концевых групп –CF=CF₂ и –COF.

Для проверки сделанного предположения был выполнен расчет разветвленных молекул, моделирующих фрагменты политетрафторэтилена, в которых, помимо концевых олефиновых групп, появляются другие группы, например, трифторметильные или карбонильные, располагающиеся в разных местах цепи. На рис. 3 представлены некоторые из рассчитанных моделей цепей C_nF_{2n} с трифторметильной группой, расположенной в разных местах цепи.

Согласно расчетным данным, энергетические различия структурных изомеров C₇F₁₄ (цепь с боковой –CF₃- и концевой –CF=CF₂-группой) не-

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные [16] значения частот колебаний связи C=O в молекулах C_nF_{2n}O

Соединение	HF 6-31G	HF – 0.916	DFT/B3LYP 6-31+G(d)	DFT/B3LYP – 0.97	Опыт
CF ₃ COF	2062	1889	1948	1893	1890
CF ₃ CF ₂ COF (I)	2059	1886	1944	1885	1885
CF ₃ CF ₂ COF (II)	2050	1878	1937	1879	
CF ₃ (CF ₂) ₂ COF (I)	2059	1886	1945	1887	1885
CF ₃ (CF ₂) ₂ COF (II)	2051	1879	1939	1880	

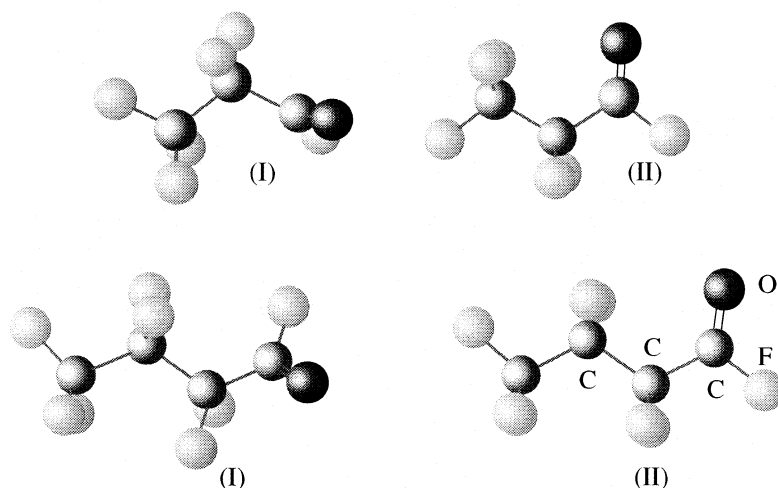


Рис. 1. Модели конформеров $C_nF_{2n}O$ с разной ориентацией COF-группы относительно остова молекулы.

лики (табл. 4), не выше 1.2 ккал/моль. Тем не менее, появление в цепи разветвления за счет образования боковой трифторметильной группы вызывает искажения диэдрических углов вблизи олефиновой группы, некоторое перераспределение электронной плотности на C=C-связи, а именно смещение ее с концевго атома углерода на соседний и, в конечном итоге, оказывает влияние на значение частоты колебаний олефиновой группы (табл. 4). При этом происходит смещение обсуждаемой полосы в низкочастотную область и тем больше, чем ближе трифторметильная группа располагается к олефиновой. Изменения в целом невелики, но, учитывая область расположения обсуждаемой полосы в ИК-спектре, экспериментально фиксируемы. Расчет, проведенный для более длинных и разветвленных молекул (рис. 3), показывает, что нахождение трифторметильной группы уже в пятом звене цепи не оказывает влияния на величину двугранного угла и соответственно на значение частоты $\nu(-CF=CF_2)$ в ИК-спектре, хотя энергетически такие системы менее выгодны. Наиболее сильные изменения происходят при замещении на $-CF_3$ -группу атома фтора непосредственно в группировке $-CF=CF_2$. Это, в общем, понятно, поскольку в данном случае концевая олефиновая группа, как таковая, отсутствует, и вместо нее на конце цепи располагается разветвление $-C<$ с двумя группами CF_3 и CF_2 . Заметим, что полученное для такой модели значение частоты $\nu(C=C)$ 1775 см^{-1} , близко к значению 1777 см^{-1} , найденному в ИК-спектре образца, облученного ультрадисперсного полиэтилена [6]. В ИК-спектре такой конфигурации, согласно данным расчета, должна появляться полоса вблизи 1460 см^{-1} , в которую дают вклад колебания C-F обеих групп. Обратим внимание, что среди рассмотренных моделей энергетически

наиболее выгодной является неразветвленная конфигурация. Это согласуется с выводом работы [8] о преимуществе неразветвленной конфигурации, сделанным на основании DFT-расчетов, и объясняет причину того, что обычно структура ПТФЭ формируется из неразветвленных цепей, и для появления боковых $-CF_3$ -групп, разветвлений или перекрещиваний требуется дополнительная энергия. Согласно результатам расчетов, проведенным для модельной молекулы C_4F_{10} методом DFT/B3LYP с базисом 6-311 + G(d), энергия связи атома фтора на конце и внутри цепи несколько различается: 115.5 ккал/моль для концевго фтора, 106.3 ккал/моль – для срединного. Длина связи C-F, расположенной внутри цепи – 1.32 \AA , длина концевой связи C-F – 1.30 \AA . Разница в энергиях невелика, 9.2 ккал/моль, тем не менее, если под действием облучения происходит отрыв атомов фтора в цепи, то полученный факт указывает на предпочтительность образования срединного радикала и соответственно образования на этом месте разветвления.

Расчеты, выполненные для модельных систем, в которых концевой группой является карбонильная группа, показали, что характерным для ИК-спектров таких систем является наличие полосы в области $1879\text{--}1888\text{ см}^{-1}$ (табл. 5.). Это, действительно, соответствует экспериментальным данным [6, 19]. Полосы при $1883\text{--}1888\text{ см}^{-1}$ появляются в ИК-спектрах, облученных в кислородной атмосфере образцов ПТФЭ, причем интенсивность полосы существенно возрастает при последующем отжиге образцов на воздухе [19]. В результатах исследования окисленных форм политетрафторэтилена наиболее часто упоминается значение частоты при 1886 см^{-1} . Это связано с тем,

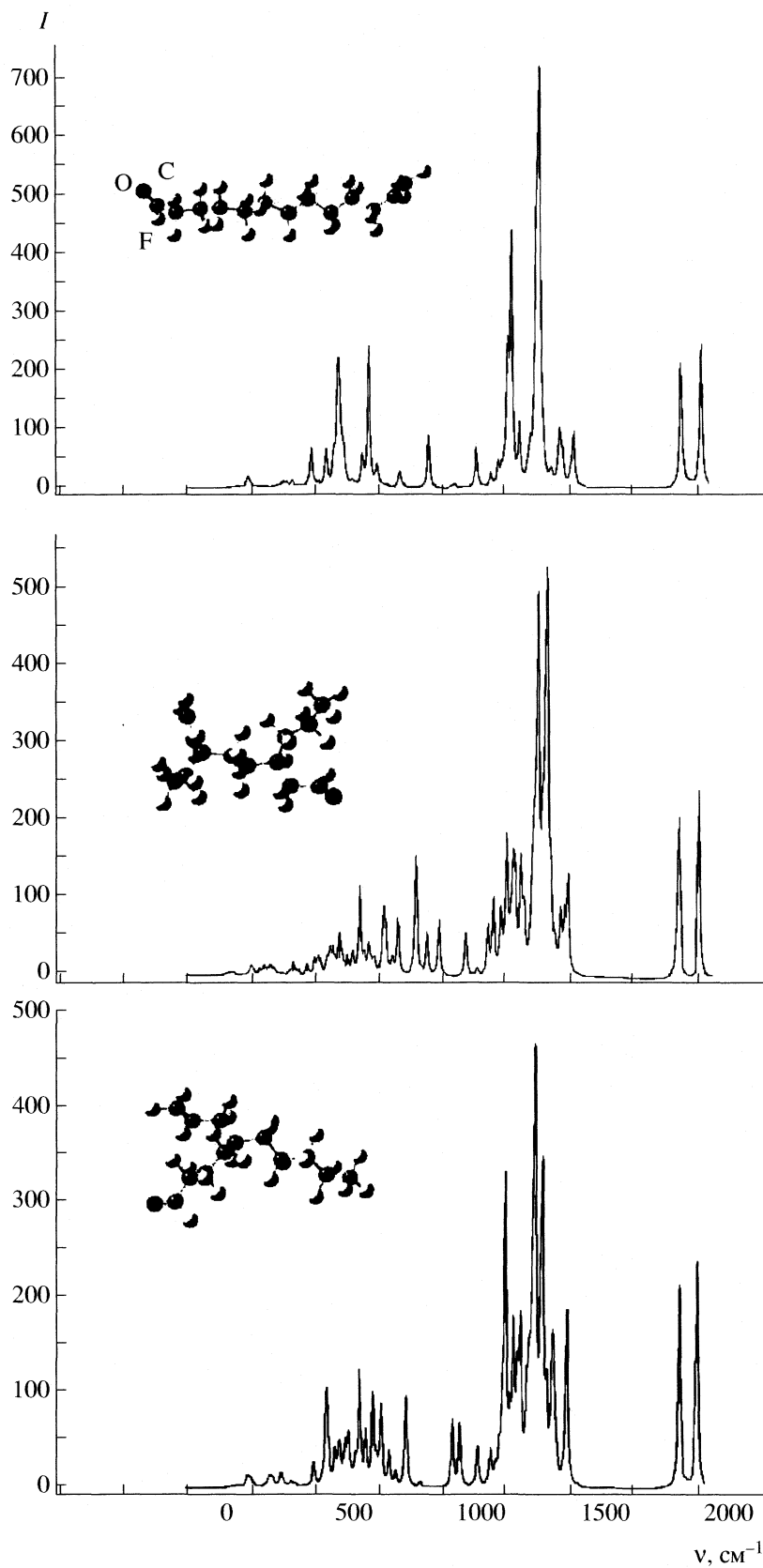


Рис. 2. Расчетные ИК-спектры конформеров $C_{13}F_{24}O$.

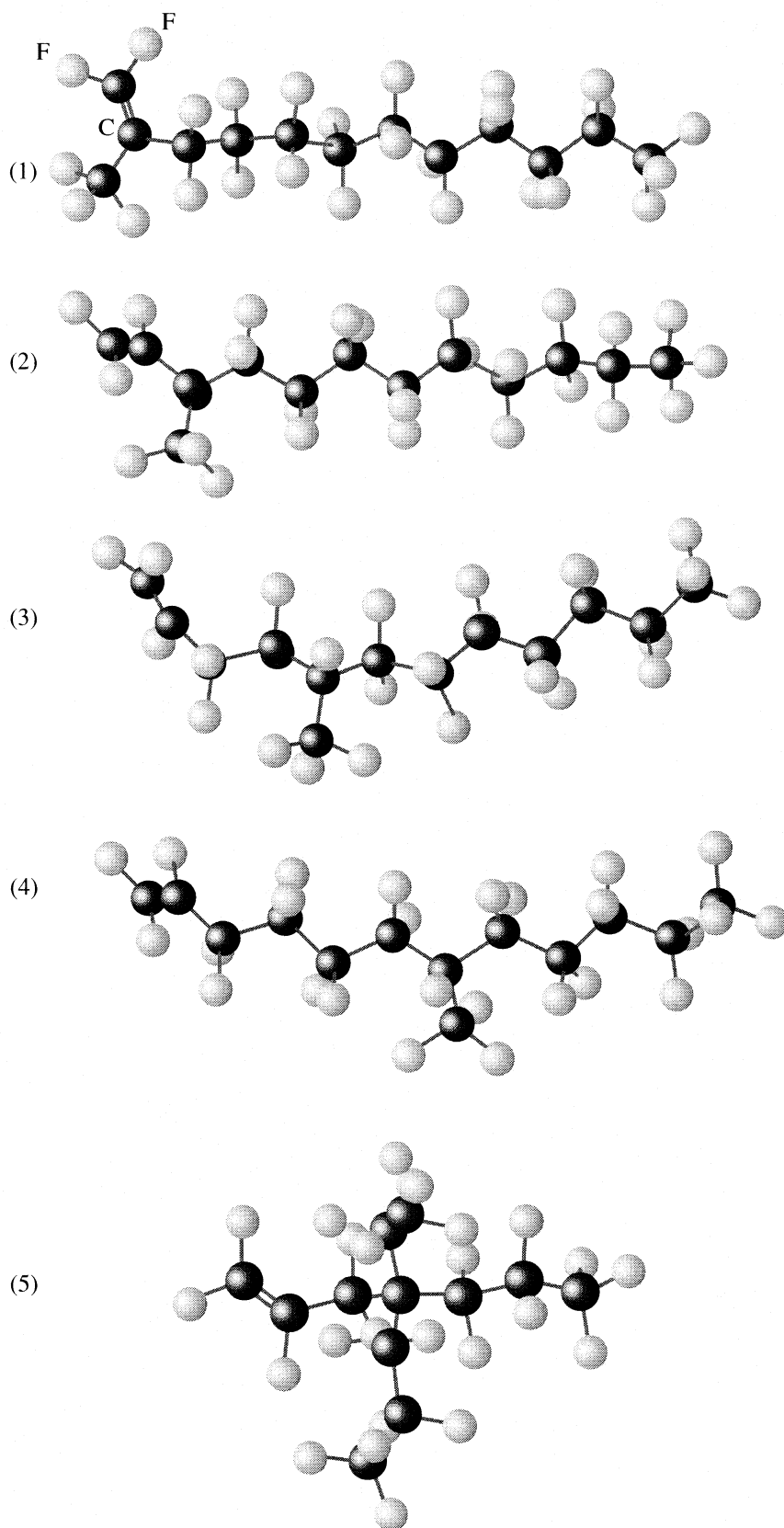


Рис. 3. Модели цепей $C_{13}F_{26}$ с боковой $-CF_3$ -группой.

Таблица 4. Расчетные значения (HF, 6-31G) полных энергий (E , а.е.), значений частот валентных колебаний C=C в группировке $-\text{CF}=\text{CF}_2$ (ν , см^{-1}), длин связей (R , Å), валентных и двугранных углов (θ , град) в модельных цепочечных молекулах C_nF_{2n} с боковой трифторметильной группой

Молекула	E	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$R(\text{C}=\text{C})$	$\theta(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	$\theta(\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C})$
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CF}_2$	1656.581	1785	1.309	128	102
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1656.579	1773	1.309	124	171
$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1656.580	1779	1.308	124	-179
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{CF}=\text{CF}_2$	3076.532	1785	1.309	128	-102
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{C}=\text{CF}_2$	3076.565	1775	1.320	120	-83
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CFCF}=\text{CF}_2$	3076.531	1785	1.308	130	-95
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	3076.529	1780	1.308	126	-80
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CF}_2$	3076.524	1783	1.309	127	-97
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CF}_2$	3076.522	1785	1.309	128	-101
$\text{C}_{13}\text{branch}$	3076.500	1782			

Примечание. В скобках обозначен номер модели на рис. 3. Значения частот даны с учетом шкалирующих коэффициентов табл. 1.

Таблица 5. Расчетные значения частот (см^{-1}) полос, характеризующих валентные колебания C=O в концевых карбонильных группах молекул $\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O}$

Группы	HF (6-31G) – 0.916	B3LYP(6-31+G(d)) – 0.97
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$	1886	1886
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COF}$	1886	1885
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COF}$ (I)	1886	1885
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COF}$ (II)	1879	1879
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COF}$ (I)	1886	1885
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COF}$ (II)	1879	1877
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COF}$	1886	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{COF}$	1886	
$\text{COF}(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$	1887	1888
$\text{COF}(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CF}_2$	1886	1884
$\text{COF}(\text{CF}_2)_5\text{CF}=\text{CF}_2$	1885	

что данное значение частоты соответствует наиболее устойчивой конформации, а именно изомеру $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COF}$ (I) (рис. 1). Тем не менее, следует заметить, что конформеры и для более длинных молекул по сравнению с представленными в табл. 3 также близки по энергии, $\Delta E \sim 1.2$ ккал/моль (HF, 6-31G), поэтому смесь поворотных изомеров в веществе не исключена.

Положение обсуждаемой полосы (в основном рассматривалась наиболее энергетически выгодная конфигурация из поворотных изомеров), согласно данным табл. 5, не изменяется при возрастании длины цепи.

Если в цепи одна концевая группа олефиновая, а вторая карбонильная (рис. 4), то в ИК-спектре наблюдаются обе полосы (рис. 2).

Данные расчета, приведенные в табл. 6, показывают, что при достаточно длинных цепях (13 фраг-

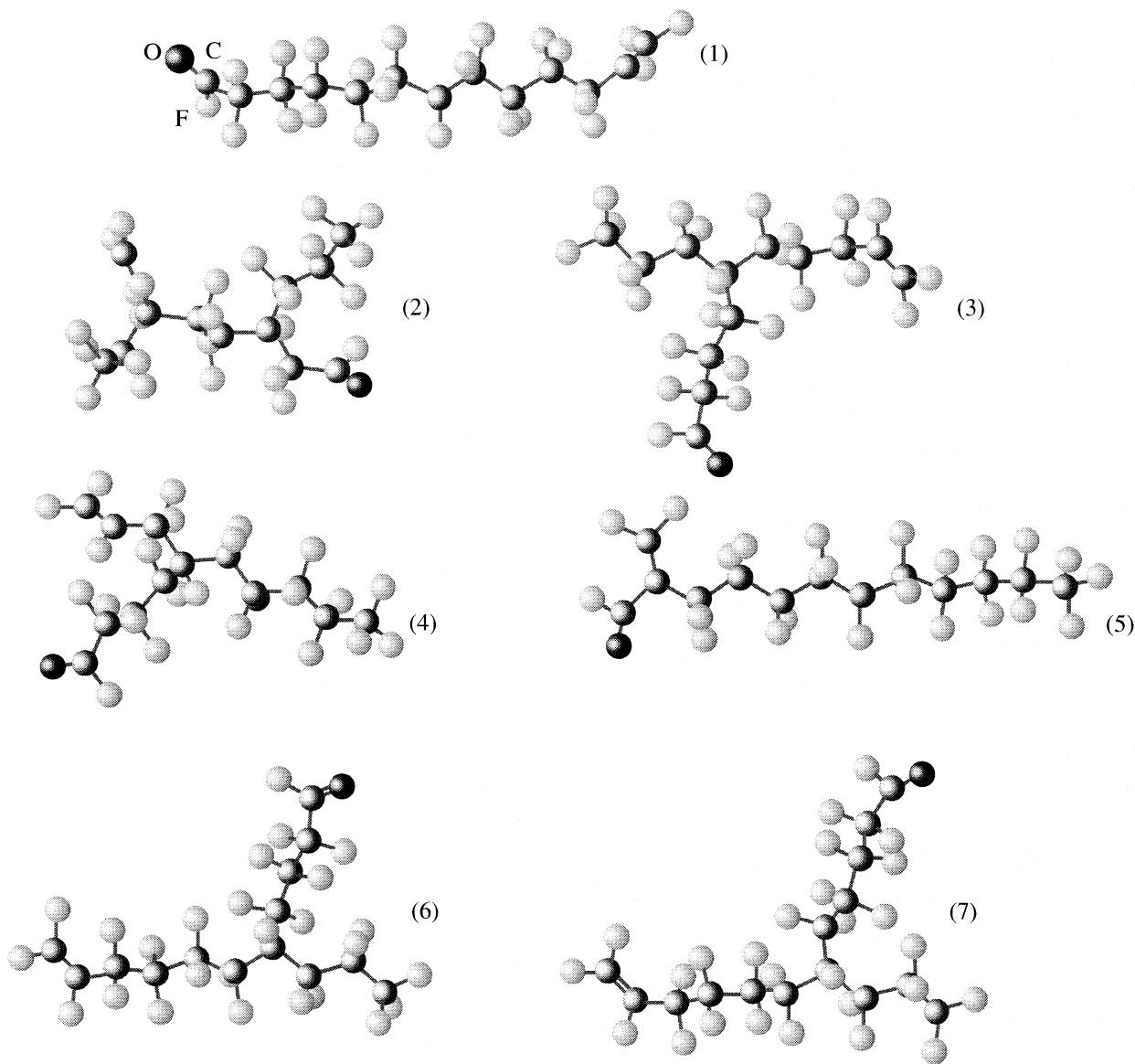


Рис. 4. Рассчитанные модели молекул $C_nF_{2n-2}O$ с концевой олефиновой и карбонильной группой (представлены наиболее энергетически устойчивые конфигурации).

ментов) колебания концевых $-COF-$ и $-CF=CF_2-$ групп практически независимы друг от друга, и значения частот обеих группировок, уже для семифрагментной молекулы $COF(CF_2)_5CF=CF_2$, сохраняются. Колебаниям $\nu(C=O)$ в группировке $-COF$ соответствует полоса при 1885 см^{-1} , а $\nu(C=C)$ в $-CF=CF_2-$ группе – при 1786 см^{-1} .

Обратим внимание, что эти же значения частот сохраняются и в разветвленных структурах, в том случае, если обе группы остаются концевыми или длина разветвления также не ниже трех фрагментов. Следует заметить, что данное утверждение имеет место и для поворотных изомеров конфигурации (конфигурации I и II в таблице). В случае более коротких разветвлений значение

анализируемых частот зависит от длины разветвления и его структуры. В частности, в модели 5 отсутствует группа $-CF=CF_2$, и мы имеем дело с группой $-C=CF_2$.

Колебания связей $C=C$ и $C=O$ при данной конфигурации сильно смешиваются ($\sim 10-15\%$). Тоже следует отметить и для молекулы $CF_3(CF_2)_5CCF_2$.

В обоих этих случаях полосы, характеризующие колебания $\nu(C=C)$ и $\nu(C=O)$, смещаются в низкочастотную область спектра. Среди изомеров $C_{13}F_{24}O$ наиболее энергетически выгодной яв-

Таблица 6. Расчетные значения (HF, 6-31G) полных энергий (а.е.), частот валентных колебаний (cm^{-1}) C=O и C=C в группировках -COF и -CF=CF₂ в модельных молекулах C_nF_{2n}O

Молекула	<i>E</i>	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(-\text{C}=\text{C})$
COF(CF ₂) ₁₃ CF=CF ₂	3462.206	1885	1786
CF ₃ (CF ₂) ₅ C=CF ₂ ↓ COF	2005.935	1830	1667
CF ₃ (CF ₂) ₅ CFCOF ↓ CF=CF ₂	2242.557	1870	1783
COF(CF ₂) ₁₀ CF=CF ₂ (1)	2952.530	1885	1782
↓ CF=CF ₂	2952.514	1882	1791
CF ₃ CF ₂ CF(CF ₂) ₂ CF(CF ₂) ₂ CF ₃ (2)			
↓ CF ₂ COF			
CF ₃ (CF ₂) ₂ CF (3)	2952.5148	1885	1784
↙ ↘ (CF ₂) ₃ -COF (CF ₂) ₃ CF=CF ₂			
I			
CF ₃ (CF ₂) ₂ CF (3)	2952.5139	1876	1782
↙ ↘ (CF ₂) ₃ -COF (CF ₂) ₃ CF=CF ₂			
II			
CF ₃ (CF ₂) ₄ CF (4)	2952.519	1876	1780
↙ ↘ (CF ₂) ₃ COF CF ₂ CF=CF ₂			
CF ₃ (CF ₂) ₉ C=CF ₂ (5)	2952.5696	1839	1675
↓ COF			
I			
CF ₃ (CF ₂) ₉ C=CF ₂ (5)	2952.5627	1842	1698
↓ COF			
II			
CF ₃ (CF ₂) ₂ CF(CF ₂) ₃ -COF (6)	3189.1728	1885	1786
↓ (CF ₂) ₄ -CF=CF ₂			
I			
CF ₃ (CF ₂) ₂ CF(CF ₂) ₃ -COF (6)	3189.1720	1876	1786
↓ (CF ₂) ₄ -CF=CF ₂			
II			
CF ₃ (CF ₂) ₂ CF(CF ₂) ₄ -COF (7)	3425.831	1885	1786
↓ (CF ₂) ₄ -CF=CF ₂			

Примечание. Значения частот с учетом шкалирующих коэффициентов табл. 1 и 3. В скобках представлен номер модели на рис. 4.

ляется цепочечная конфигурация, за исключением модели (5), хотя разница между полными энергиями цепочечной и разветвленной конфигураций невелика, ~10 ккал/моль. Данный факт указывает на возможность образования любой из них. Место образования разветвления, по видимому, определяется местом образования радикала при облучении полимера и последующим присоединением на этом месте фрагментов оборванных участков цепи.

Работа выполнена по междисциплинарному интеграционному проекту СО РАН и ДВО РАН № 159.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Napolitano R., Puccariello R., Villani V.* // *Macromol. Chem.* 1990. V. 191. P. 2755.
2. *Lappan U., Gebler U., Lunkwitz K.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 74. P. 157.
3. *Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М.* // *Журн. структур. химии.* 2002. № 5. С. 821.
4. *Lappan U., Gebler U., Lunkwitz K.* // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1999. В 151. P. 222.
5. *He J.L., Li W.Z., Wang L.D. et al.* // *Ibid.* 1998. В 135. P. 512.
6. *Игнатъева Л.Н., Курявый В.Г., Кайдалова Т.А. и др.* // *Журн. структур. химии.* 2005. В печати.
7. Патент РФ № 1775419. *Цветников А.К., Уминский А.А.* Способ переработки политетрафторэтилена.
8. *Игнатъева Л.Н., Белолипцев А.Ю., Козлова С.Б., Бузник В.М.* // *Журн. структур. химии.* 2004. № 4. С. 631.
9. *Игнатъева Л.Н., Бузник В.М.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 9. С. 1631.
10. *Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С.* Фторпласты. М.: Химия, 1978. 230 с.
11. *Mann D.E., Plyler E. K.* // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. P. 1116.
12. *Foresman J.F., Frisch E.* *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods.* 1996. Gaussian, Inc. USA. 302.
13. *Frish M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T.A., Petersson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Chalcornbe M., Peng C.Y., Yaala, P.Y., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewarts J.P., Head-Gordon M., Gonzales, Pople J.A.* *Gaussian 03, Revision B 04.* Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 2003.
14. *Edgell W.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. V. 70. P. 2816.
15. *Haszeldine R.N.* // *J. Chem. Soc.* 1952. P. 4423.
16. Фтор и его соединения / Под ред. Дж. Саймонса. Т. 2. М.: Изд-во Иностран. лит., 1956. 496 с.
17. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
18. *Mishra R., Tripathy S.P., K.K. Dwivedi et al.* // *Radiation Measurements.* 2003. V. 37. P. 247.
19. *Lappan U., Gebler U., Lunkwitz K.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 74. P. 1571.

О МОЛЯРНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И РЕФРАКЦИИ ВЕЩЕСТВА

© 2006 г. Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев

Мурманский государственный технический университет

Поступила в редакцию 30.11.2005 г.

Установлено соотношение для молярной поляризации вещества, позволяющее находить значения электронной поляризуемости молекул в различных агрегатных состояниях (газах, жидкостях и твердых телах). Показано, что формула Лоренц–Лоренца в традиционной форме в принципе не пригодна для расчета значений электронной поляризуемости молекул в плотных средах.

Термин “молярная поляризация” в теорию поляризации был введен П. Дебаем [1] на основании формулы

$$\frac{(\epsilon_s - 1)V_0}{\epsilon_s + 2} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left[\alpha_{\text{деф}} + \frac{\mu^2}{3kT} \right], \quad (1)$$

где ϵ_s – статическая диэлектрическая постоянная вещества, V_0 – молярный объем системы, $\alpha_{\text{деф}}$ – деформационная поляризуемость молекулы, μ – постоянный дипольный момент молекулы, $k = 1.38066 \times 10^{-23}$ Дж/К, $\epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12}$ Ф/м, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$.

Под “молярной поляризацией” Дебай понимал правую часть формулы (1), т.е. поляризуемость одного моля частиц. В дальнейшем правая часть формулы (1) была названа “идеальной молярной поляризацией” [1], а левая – молярной поляризацией. Введение двух терминов для одного и того же свойства объясняется приближенным характером соотношений, связывающих диэлектрическую проницаемость вещества с поляризуемостью молекул.

Значения диэлектрической проницаемости многих веществ известны, поэтому в качестве “рабочей формулы” [1] для определения молярной поляризации использовалась левая часть выражения (1). Эта проблема сохранилась и до настоящего времени, так как в учебной литературе и сегодня молярная рефракция, значения атомных рефракций, рефракций групп атомов или рефракций химических связей определяются из левой части формулы Лоренц–Лоренца

$$R_M = \frac{(n_v^2 - 1)V_0}{(n_v^2 + 2)} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \alpha_{\text{эл}}^{\text{вак}}. \quad (2)$$

При этом предполагается, что величина R_M постоянна и является в первом приближении молекулярной константой данного вещества. Считается, что формула Лоренц–Лоренца служит хорошим

приближением для неполярных или слабополярных веществ с величиной $\epsilon_s = 2$ –2.5 [2].

Выражение (2) можно использовать для оценки величины показателя преломления по известным значениям $\alpha_{\text{эл}}^{\text{вак}}$ (0) и молярного объема. При этом вопрос об использовании формулы (2) для определения значений электронной поляризуемости молекул в среде даже не ставился, так как предполагалось постоянство электронной поляризуемости молекулы во всех агрегатных состояниях. При изменении энергетического состояния вещества изменяются внутримолекулярные параметры: межъядерные расстояния и углы между химическими связями. Естественно, что каждому энергетическому состоянию атома (молекулы) соответствуют свои значения внутримолекулярных параметров и свое значение электронной поляризуемости. Так, например, во льду длина связи $r(\text{O}-\text{H})$ и угол между связями $\text{O}-\text{H}$ соответственно равны 1.01 Å и 109° [3]; в мономерной молекуле воды в отсутствие электрического поля – $r(\text{O}-\text{H}) = 0.9572$ Å и 104.523° [3]. В работе [4] отмечается, что причиной удлинения химической связи и, следовательно, увеличения электронной поляризуемости является межмолекулярное взаимодействие. При плавлении льда и нагревании воды величина энергии межмолекулярного взаимодействия и расстояние $r(\text{O}-\text{H})$ уменьшаются. Следовательно, должна уменьшаться и величина электронной поляризуемости молекулы воды, принимая промежуточные значения между величиной электронной поляризуемости во льду и в вакууме.

В настоящее время постулат о постоянстве величины R_M и электронной поляризуемости молекулы считается неверным [4–7], а формула (2) постоянно модернизируется. Несостоятельность постулата о постоянстве электронной поляризуемости при переходе молекул из мономерного состояния в конденсированное не вызывает сомнений, так как величина показателя преломления молекул в

газах порядка 1.0, а в конденсированных состояниях у большинства веществ – (1.3–1.7) [8, 9].

В работе [4] на основании анализа механизма деформационной поляризации вещества делается вывод о том, что коэффициент $\{(\epsilon_s + 2)/3\}$, связывающий максвелловское поле и поле Лоренца, является поправкой, служащей для учета увеличения поляризуемости молекулы при ее переходе из разреженного состояния в конденсированное. При такой интерпретации формулу (2) следовало бы записать в виде

$$R_M = (n_v^2 - 1)V_0 = \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_{эл}^{вак}(0) \frac{n_v^2 + 2}{3}, \quad (3)$$

или

$$R_M = (n_v^2 - 1)V_0 = \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_{эл}^{сред*}, \quad (4)$$

где $\alpha_{эл}^{вак}(0)$ – электронная поляризуемость молекулы в вакууме и в отсутствии электрического поля, $\alpha_{эл}^{сред*} = \alpha_{эл}^{вак}(0) \frac{n_v^2 + 2}{3}$ – электронная поляризуемость молекулы в конденсированной среде в модели Лоренца.

Величина $[(n_v^2 + 2)/3]$ у большинства веществ порядка (1.2–1.6). Следовательно, величина электронной поляризуемости молекулы при фазовом переходе газ – конденсированное состояние, согласно формуле Лоренц–Лоренца, должна увеличиваться в (1.2–1.6) раза.

В настоящей работе выражение для молярной рефракции находится исходя из предположения о том, что в электрических полях оптических частот соотношения Максвелла ($D = \epsilon_0 \epsilon E$ и $D = \epsilon_0 E + P$) можно записать в виде

$$D_{опт} = \epsilon_0 n_v^2 F, \quad D_{опт} = \epsilon_0 F + P_{эл},$$

где $D_{опт}$, n_v^2 , F , $P_{эл}$ – электронные составляющие электрической индукции (D), диэлектрической проницаемости (ϵ), напряженности максвелловского поля (E) и общей поляризованности вещества ($P_{общ}$) соответственно. Тогда ($\epsilon_0 n_v^2 F = \epsilon_0 F + P_{эл}$) для электронной составляющей поляризованности вещества имеем

$$P_{эл} = \epsilon_0 (n_v^2 - 1)F. \quad (5)$$

Запишем электронную составляющую поляризованности вещества через микрохарактеристики вещества – электронную поляризуемость молекулы в среде ($\alpha_{эл}^{сред}$) и поле F

$$P_{эл} = n \alpha_{эл}^{сред} F, \quad (6)$$

где n – число частиц в единице объема, $\alpha_{эл}^{сред}$ – электронная поляризуемость молекулы в конденсированной среде. Из выражений (5) и (6) получаем

$$(n_v^2 - 1) = \frac{n}{\epsilon_0} \alpha_{эл}^{сред}, \quad (7)$$

$$R_M = (n_v^2 - 1)V_0 = \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_{эл}^{сред}. \quad (8)$$

Из выражения (7) следует, что

$$\alpha_{эл}^{сред} = \frac{\epsilon_0 (n_v^2 - 1)}{n} \quad (9)$$

величина электронной поляризуемости в среде зависит от показателя преломления вещества и концентрации частиц.

Назовем молярной рефракцией вещества (R_M) поляризуемость моля частиц на оптических частотах, т.е. правую часть формулы (8)

$$R_M = \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_{эл}^{сред}. \quad (10)$$

Величина $\alpha_{эл}^{сред}$ молекул не известна, поэтому ее значения мы будем определять из левой части выражения (8). У конденсированных фаз H_2O среднее значение показателя преломления на желтой линии натрия следующие: 1.3099 (лед lh при $t = -3^\circ C$: $n_v^\perp = 1.3104$, $n_v^\parallel = 1.3090$) [3]; 1.33395 (жидкая вода при $0^\circ C$) [3, 8] и 1.0002527 в паре при $0^\circ C$ и атмосферном давлении [8]. Величина V_0 : лед lh ($-3^\circ C$) – 19.65×10^{-6} м³/моль [3]; вода ($0^\circ C$) – 18.0183×10^{-6} м³/моль; пар ($0^\circ C$ и 1 атм) – 21.6×10^{-3} м³/моль.

Подставим значения n_v , V_0 и $\alpha_{эл}^{вак}(0) = 160.667 \times 10^{-42}$ Кл м²/В (1.444×10^{-24} см³) [3] в выражения (8), (2), (3) и найдем значения молярной рефракции и электронной поляризуемости молекулы в различных агрегатных состояниях (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что значения $\alpha_{эл}^{сред}$ льда (206.82×10^{-42} Кл м²/В) и воды (206.49×10^{-42} Кл м²/В) увеличиваются по сравнению с $\alpha_{эл}^{вак}$ в 1.2872 (лед) и в 1.2853 раза (вода), что превышает значения коэффициента $[(n_v^2 + 2)/3]$ в 1.0392 (лед) и 1.0202 (вода). Это превышение невелико {~4% (лед) и 2% (вода)}, что свидетельствует о справедливости предположения, сделанного в [4] о том, что коэффициент $\{(\epsilon_s + 2)/3\}$ является поправкой к электронной поляризуемости молекул.

Из табл. 1 следует, что электронная поляризуемость молекулы резко изменяется только при переходе разреженный газ – конденсированное состояние. Величина изменения молярной рефракции при плавлении льда невелика, так как

Таблица 1. Значения R_M в 10^{-6} м³/моль, $\alpha_{эл}$ в 10^{-42} Кл м²/В воды в разных фазах

R_M	$\alpha_{эл}^{ср}$	$\alpha_{эл}^{вак} \frac{n_v^2 + 2}{3}$	$\frac{(n_v^2 + 2)}{3}$	$\frac{\alpha_{эл}^{ср}}{\alpha_{эл}^{вак} (n_v^2 + 2)/3}$
Лед ($t = -3^\circ\text{C}$)				
14.066 (8)	206.82	199.01	1.2386	1.0393
14.066 (3)	166.97	–		
3.785 (2)	166.97	–		
Вода (1 атм, 0°C)				
14.044 (8)	206.49	202.41	1.2598	1.0202
14.044 (3)	163.90	–		
3.716 (2)	163.90	–		
Пар (1 атм, 0°C)				
10.917 (8)	160.51	160.70	1.0002	0.9992
10.917 (3)	160.48	–		
3.637 (2)	160.48	–		

при плавлении льда одновременно увеличивается ($n_v^2 - 1$) и число частиц в единице объема (9).

Рассмотрим зависимость $R_M = f(t, ^\circ\text{C})$ и, следовательно, $\alpha_{эл}^{ср} = f(t, ^\circ\text{C})$ при нагревании воды. Значения по n_v и V_0 при атмосферном давлении приведены в табл. 2 [8, 9] и на рисунке.

Из табл. 1, 2 видно, что электронная поляризуемость молекулы при фазовых переходах пар–вода–лед и при нагревании воды не является постоянной {величина $\alpha_{эл}^{ср}$ во льду при $T_{пл}$ равна

206.85×10^{-42} Кл м²/В (1.859×10^{-24} см³), а в воде при $T_{пл}$ и 1 атм – 206.49×10^{-42} Кл м²/В (1.856×10^{-24} см³); в воде при 100°C – 203.59×10^{-42} Кл м²/В (1.830×10^{-24} см³). Следовательно, электронная поляризуемость молекулы изменяется как при фазовых переходах, так и при изменении температуры вещества в пределах одного агрегатного состояния.

Уменьшение R_M в интервале $0-100^\circ\text{C}$, найденное из выражений (8) и (2), составляет 1.40% (8) и 0.27% (2). Мы считаем, что именно по этой причине (уменьшение величины ΔR_M) часть множителя Лоренца ($n_v^2 + 2$) расположена в левой части формулы Лоренц–Лоренца.

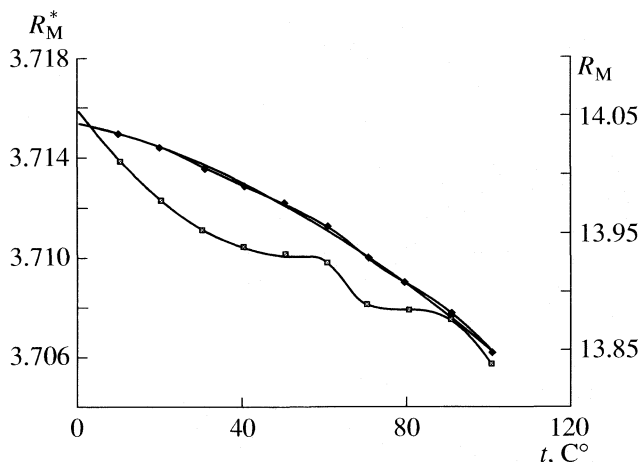
Уменьшение величины R_M и, следовательно, $\alpha_{эл}^{ср}$ при нагревании воды при атмосферном давлении объясняется тем, что величина ($n_v^2 - 1$) при росте температуры от 0 до 100°C уменьшается более существенно (в 1.05814 раза), чем концентрация (в 1.04329 раза).

Из рисунка видно, что при нагревании воды зависимость $R_M = f(t)$, построенная по данным табл. 2 и формуле (2), имеет вид ломаной линии, в то время как зависимость $R_M = f(t)$, полученная из формулы (8), имеет “нормальный” вид и даже может привлекаться для прогнозирования значений показателя преломления воды при не очень “далекой” экстраполяции { $R_M = [14.043 - 0.0009t - 1 \times 10^{-5}t^2] \times 10^{-6}$, м³/моль}.

Характер зависимостей $R_M = f(t)$ и $R_M^* = f(t)$, приведенных на рисунке, и практическое равен-

Таблица 2. Экспериментальные значения n_v на желтой линии натрия и V_0 . Значения V_0 , R_M даны в 10^{-6} м³/моль, а $\alpha_{эл}^{ср}$ – в 10^{-42} Кл м²/В

$t, ^\circ\text{C}$	n_v [8, 9]	V_0 [8]	$\alpha_{эл}^{ср}$	R_M	$R_M = \frac{(n_v^2 - 1)V_0}{(n_v^2 + 2)}$
0	1.33395	18.01826	206.488	14.0438	3.71587
10	1.33369	18.02081	206.333	14.0333	3.71377
20	1.33299	18.04783	206.147	14.0207	3.71226
30	1.33194	18.09418	205.932	14.0061	3.71113
40	1.33061	18.15684	205.700	13.9903	3.71043
50	1.32904	18.23347	205.448	13.9732	3.71006
60	1.32725	18.32304	205.177	13.9547	3.70978
70	1.3251 [9]	18.42480	204.771	13.9271	3.70808
80	1.3229 [9]	18.53818	204.443	13.9048	3.70789
90	1.3205 [9]	18.66281	204.077	13.8799	3.70751
100	1.3178 [9]	18.79835	203.591	13.8468	3.70573



Характер зависимостей $R_M = (n_v^2 - 1)V_0$ и $R_M^* = \frac{(n_v^2 - 1)V_0}{(n_v^2 + 2)}$. Значения молярной рефракции приведены в 10^{-6} , м³/моль.

ство $\alpha_{эл}^{сред} \approx \alpha_{эл}^{вак}(0) \frac{n_v^2 + 2}{3}$, на наш взгляд, служит подтверждением справедливости выражения (8). При этом формула Лоренц–Лоренца в виде выра-

жения (3) может служить хорошей основой для прогнозирования значений электронной поляризуемости молекул в плотных средах.

Авторы выражают искреннюю признательность Лунину В.В. за ознакомление с рукописью работы и критические замечания, сделанные при обсуждении материала статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браун В. Диэлектрики. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 326 с.
2. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. Справочник. М.: Изд-во МАИ, 1999. 856 с.
3. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 279 с.
4. Потанов А.А. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. № 2. С. 33.
5. Удовидченко Б.Г., Есельсон В.Б. // ФНТ. 1989. Т. 15. № 3. С. 451.
6. Пашков В.В., Лобко М.П. // Украинский физ. журн. 1977. Т. 22. № 1. С. 129.
7. Кемпински В., Жук Т., Станковски Я., Ситарж С. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 5. С. 451.
8. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1. 1071 с.
9. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова Думка, 1965. 835 с.

СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ИЗОМЕРНЫХ АЦЕТИЛНАФТОЛЯТОВ ДИФТОРИДА БОРА

© 2006 г. Е. В. Федоренко, А. Г. Мирочник, В. Е. Карасев, Б. В. Буквецкий

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

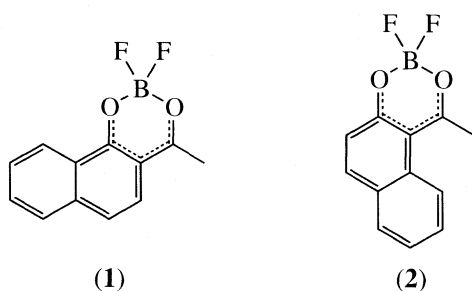
E-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 08.11.2005 г.

Проведено сравнительное исследование флуоресценции растворов и кристаллов изомерных ацетилнафтолятов дифторида бора (2-ацетил-1-нафтолята (**1**) и 1-ацетил-2-нафтолята дифторида бора (**2**)), отличающихся лишь расположением нафтильной группы относительно хелатного цикла. Выявлена важная роль стэкинг-фактора в формировании флуоресцентных свойств комплексов. Установлено, что плоское строение молекулы и эффективное перекрывание π -систем соседних молекул **1** приводит к значительному батохромному сдвигу спектра и резкому росту интенсивности эксимерной флуоресценции.

В [1–4] нами начато исследование взаимосвязи кристаллического строения и люминесцентных свойств соединений, имеющих в своем составе квазиароматические гетероциклы – β -дикетонатов дифторида бора. Данная работа является продолжением этих исследований и посвящена изучению взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств люминесцирующих аналогов β -дикетонатов дифторида бора: 2-ацетил-1-нафтолята (соединение **1**) и 1-ацетил-2-нафтолята дифторида бора (соединение **2**).

Схема 1



Кристаллическое строение соединений **1** и **2** определено ранее [5]. Несмотря на то, что строение изомеров **1** и **2** близко и их химические свойства идентичны [6, 7], геометрия молекул **1** и **2** отличается: молекула **1** является плоской, а молекула **2** имеет излом хелатного цикла по линии бор – центральный атом углерода. Кристаллическое строение **1** и **2** также отличается: соединение **1** образует бесконечные стопки копланарных молекул с межплоскостным расстоянием 3.45 Å, при этом наблюдается взаимное перекрывание всех трех колец соседних молекул (рис. 1а). Соединение **2** образует ряды димеров, причем, в отличие от **1**, наблюдается взаимное перекрывание только нафтильных колец молекул составляющих ди-

мер. Расстояние между нафтильными кольцами в димере составляет 3.51 Å (рис. 1б).

Данная работа посвящена выявлению взаимосвязи люминесцентных характеристик и особенностей кристаллической упаковки **1** и **2**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **1** и **2** синтезировали и очищали по методике, приведенной в [6]. Спектры люминесценции кристаллов и растворов в хлороформе регистрировали на спектрометре СДЛ-1, источником возбуждения служила лампа ДРШ-250 ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм). Спектры флуоресценции исправлены на спектральную чувствительность ФЭУ [8]. Спектры поглощения растворов записывали на УФ-спектрофотометре GBC Cintra-5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании спектров поглощения **1** и **2** оказалось, что различия в геометрии молекул приводят к значительным изменениям в УФ-спектрах. При переходе от **1** к **2** в спектре поглощения исчезает группа полос в области 250–260 нм, а длинноволновая полоса гипсохромно смещается от 370 нм до 336 нм (рис. 2).

Отнесение полос поглощения, проведенное согласно [9], показывает, что длинноволновая полоса в спектрах **1** и **2** обусловлена переносом заряда с нафтильной группы на хелатный цикл, поглощение в средней части спектра связано с делокализацией электронной плотности по всей молекуле, а коротковолновая компонента спектра связана с π - π^* -переходами нафтильной группы. Сильный гипсохромный сдвиг полосы поглощения, относимой к переходам с переносом заряда с

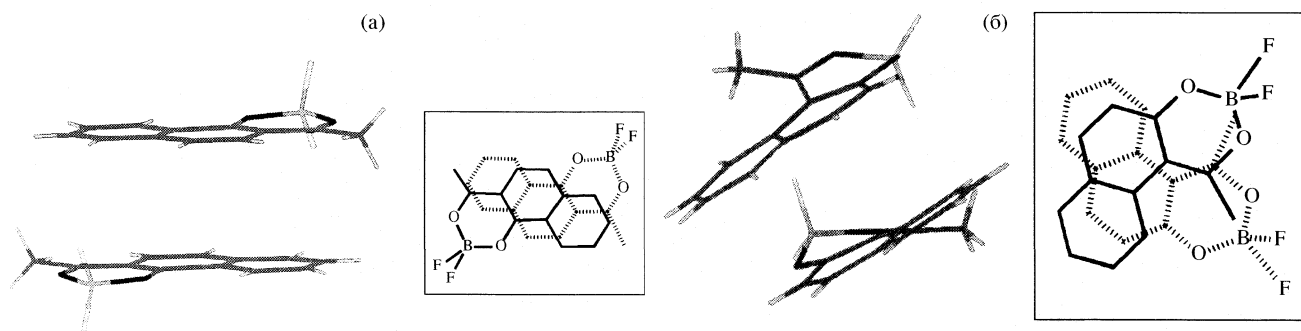


Рис. 1. Взаимное расположение молекул в кристалле и тип перекрытия: а – соединения 1, б – соединения 2.

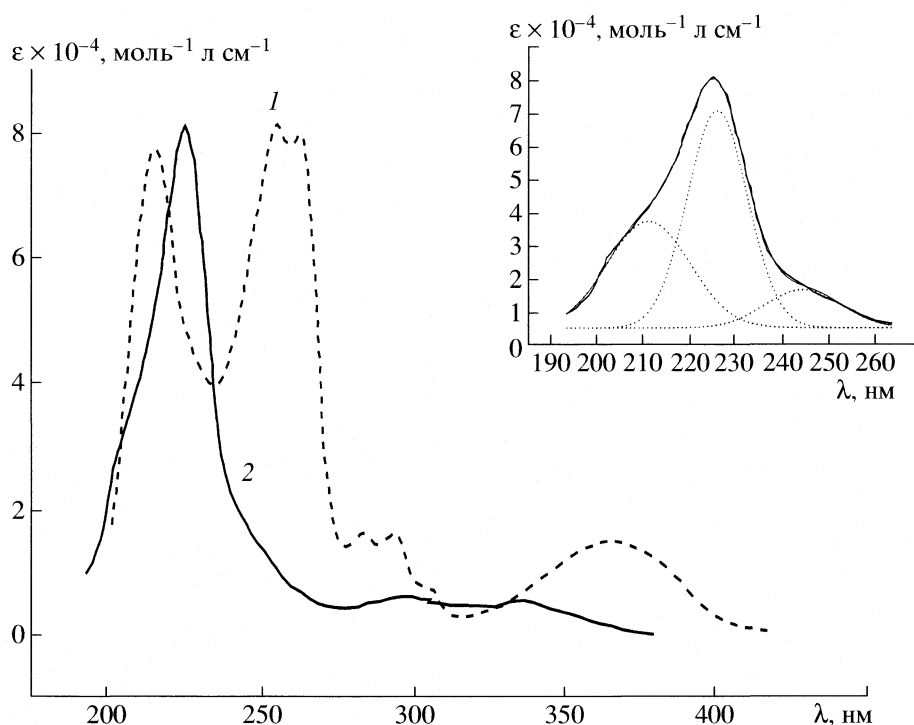


Рис. 2. Спектры поглощения соединений 1 (1) и 2 (2). На вставке показано разложение полосы поглощения с максимумом 224 нм в спектре 2 по функциям Гаусса.

нафтильной группы на хелатный цикл, по-видимому, является следствием перехода от плоской молекулы 1 к молекуле 2 с искаженным хелатным циклом (при этом наблюдается некоторое уменьшение сопряжения С–О хелатного цикла с нафтильным фрагментом). Анализ структуры коротковолновой полосы в спектре 2 показал, что она состоит из трех компонент (вставка на рис. 2), первая из которых относится к π – π^* -переходам нафтильной группы, а две другие связаны с делокализацией электронной плотности по всей молекуле, как и в спектре 1.

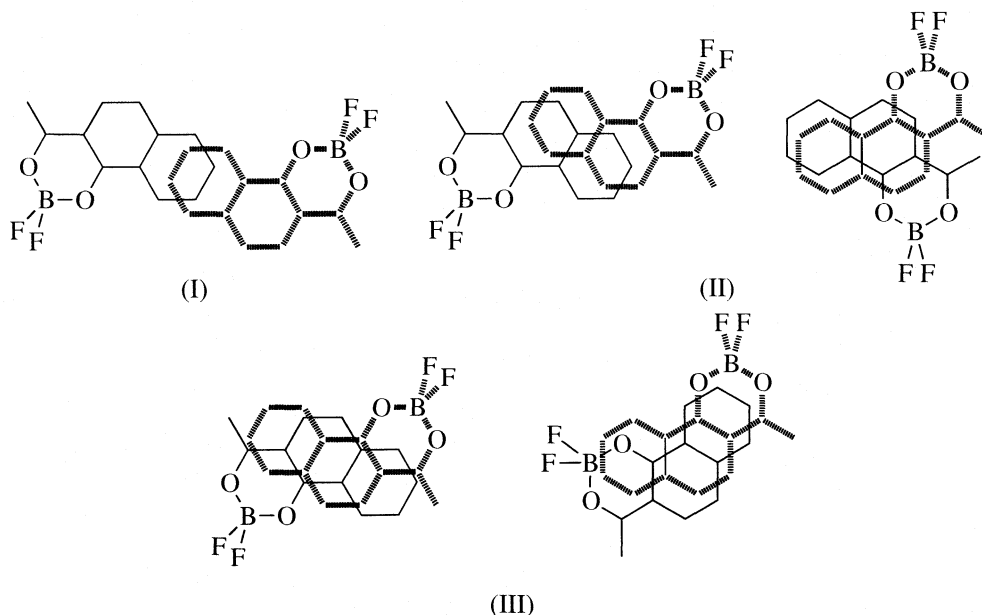
В отличие от спектров поглощения спектры мономерной флуоресценции разбавленных рас-

творов обоих изомеров близки (таблица). При повышении концентрации растворов 1 и 2 в спектрах флуоресценции обоих соединений исчезают полосы мономерной флуоресценции, и в длинноволновой части спектра появляется новая полоса, связанная с флуоресценцией эксимеров. Но если в случае 2 максимумы спектров флуоресценции растворов с концентрациями выше 10^{-4} М совпадают между собой и с максимумом спектра флуоресценции кристаллов, то для 1 с ростом концентрации раствора происходит bathochromное смещение максимума флуоресценции, причем только при концентрации 0.08 М в спектре появляется перегиб, соответствующий

максимуму флуоресценции кристаллов (таблица). Такое существенное различие в спектральном поведении растворов может быть связано с различными способами агрегации **1** и **2** под действием стэкинг-фактора и различной структурой предэксимерных состояний. Для **2**, имеющего в основном

состоянии излом хелатного кольца, может реализоваться только димерная структура, аналогичная по строению димерам кристалла (рис. 1б). Для **1**, молекулы которого плоские, возможна реализация ряда предэксимерных мест с различной степенью перекрытия молекул (примеры приведены ниже)

Схема 2



Как показано в [10–12], с ростом степени перекрытия молекул, как правило, наблюдается bathochromное смещение спектра флуоресценции. При низких концентрациях **1** в растворе содержится большее количество эксимерообразующих центров с минимальным перекрытием соседних молекул (тип I) и небольшое количество центров с перекрытием двух и трех колец близлежащих молекул (тип II и III). С ростом концентрации раствора **1** возрастает доля предэксимерных центров II и III типа. Об этом свидетельствует наличие в спектре раствора с концентрацией 0.08 М перегиба, соответствующего максимуму флуоресценции кристаллов **1**. Bathochromному смеще-

нию спектра флуоресценции способствует и образование в концентрированном растворе предэксимерных мест не только в виде димеров, но и в виде тримеров и агрегатов более высокой степени [13, 14]. Известно, что β -дикетонаты дифторида бора имеют склонность к образованию таких агрегатов, например, образование триплексов с алкилбензолами [15]. В целом, bathochromное смещение спектров флуоресценции **1** при концентрировании растворов обусловлено ростом роли стэкинг-фактора в самоорганизации молекул **1**.

Максимумы полос флуоресценции растворов и кристаллов **1** и **2**

с, моль/л	λ , нм	с, моль/л	λ , нм
Раствор 1		Раствор 2	
0.0008	434, 459	0.00004	436, 455
0.0016	484	0.0004	455
0.008	492	0.004	457
0.08	490, 522(п)	0.04	457

Примечание. Для кристаллов **1** величина $\lambda = 522$ нм, **2** – $\lambda = 457$ нм.

Как видно из рис. 3, спектры люминесценции кристаллов **1** и **2** значительно отличаются. Различия в спектрах флуоресценции кристаллов **1** и **2** обусловлены различным кристаллическим строением изомеров: бесконечные стопки молекул **1** проводят к эффективному междимерному взаимодействию [3], при этом происходит значительное bathochromное смещение спектров **1** (60 нм) и рост интенсивности флуоресценции (в 6.5 раз) по сравнению с **2**.

Как видно из рис. 3, температурное поведение флуоресценции **1** и **2** также различно. При понижении температуры спектр флуоресценции кристаллов **2**, как и у большинства органических кристаллов, имеющих эксимерную флуоресценцию, [16] смещается bathochromно (рис. 3б). В отличие от **2**, при понижении температуры кристаллов **1** в

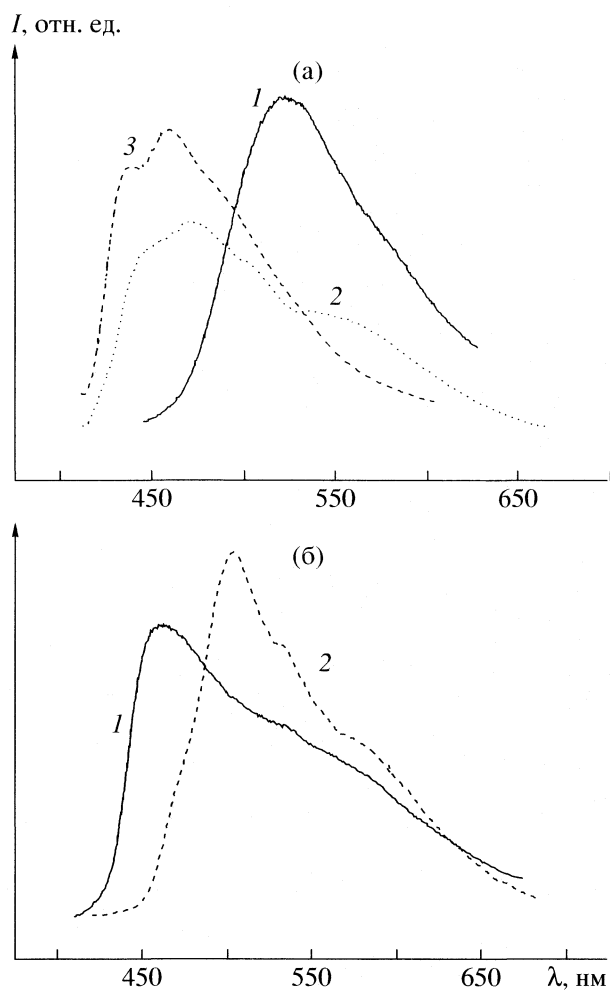


Рис. 3. Спектры флуоресценции: **1** (а) и **2** (б) кристаллов при 300 К (1) и 77 (2) и раствора 0.0008 М (3).

коротковолновой части спектра флуоресценции появляются полосы, соответствующие мономерной флуоресценции (рис. 3а). Подобное явление было отмечено ранее для дибензоилметаната дифторида бора [17], так же имеющего эффективное стэкинг-взаимодействие между молекулами, упакованными в бесконечные стопки. Аналогично [16], к усилению мономерной флуоресценции приводит увеличение сил отталкивания в основном состоянии вследствие уменьшения межмолекулярного расстояния при понижении температуры. Межплоскостное расстояние в **1** при 300 К составляет всего 3.45 Å, что немного превышает Ван-дер-Ваальсовский радиус углерода в sp^2 -гибридизации (3.4 Å) [18]. Уменьшение межмолекулярного расстояния в стопках **1** при понижении температуры приводит к нарушению оптимальных условий формирования эксимеров и в определенной точке потенциальной кривой эксимерное состояние может изоэнергетически перейти в

мономерное. Это приводит к возрастанию интенсивности мономерной флуоресценции.

Таким образом, проведенное сравнительное исследование флуоресценции растворов и кристаллов изомерных ацетилнафтолятов дифторида бора, отличающихся лишь расположением нафтильной группы относительно хелатного цикла, выявила важную роль стэкинг-фактора в формировании флуоресцентных свойств. Плоское строение молекулы и эффективное перекрытие π -систем соседних молекул **1** приводит к значительному bathochromному сдвигу спектра и резкому росту интенсивности эксимерной флуоресценции в сравнении с **2**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-33155).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 9. С. 1535.
2. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 5. С. 790.
3. Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V., Karasev V.E. // J. Fluor. 2003. V. 13. P. 157.
4. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Карасев В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 2. С. 279.
5. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Журн. структур. хим. 2006. № 1. С. 62.
6. Van Allan J.A., Reynolds G.A. // J. Heterocyclic Chem. 1969. V. 6. № 2. P. 29.
7. Reynolds G.A., Van Allan J.A. // Ibid. 1969. V. 6. № 6. P. 375.
8. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. М.: Изд-во МГУ, 1989. 232 с.
9. Герасимова В.Г., Разгонов А.И., Вовна В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. № 2. С. 37.
10. Brinkmann M., Gadret G., Muccini M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 21. P. 5147.
11. Hayashi T., Mataga N., Sakata Y. et al. // Ibid. 1976. V. 98. 9. P. 5910.
12. Lin Z., Priyadarshy S., Bartko A. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 1997. V. 110. P. 131.
13. Carter P.W., DiMagno S.G., Porter J.D. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. 5. P. 1085.
14. Das A., Mahato K.K., Chakraborty T. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 341. 15 June. P. 115.
15. Valat P., Wintgens V., Chow Y.L., Kossanyi J. // Can. J. Chem. 1995. V. 73. P. 1902.
16. Cohen M.D., Ludmer Z., Yakhot V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 67. P. 51.
17. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Буквецкий Б.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 4. С. 17.
18. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 130.

ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ДИНАМИКА НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЕ $I_2(E)$ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

© 2006 г. Т. В. Щербуль, Ю. В. Сулейманов, А. А. Бучаченко

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

E-mail: Alexei@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 23.12.2005 г.

С помощью специальной формы теории возмущений по межмолекулярному взаимодействию проанализированы вклады в энергию взаимодействия гомоядерной двухатомной молекулы, обладающей двумя дипольно-связанными электронными состояниями n и n' , с нейтральной частицей А. Показано, что на больших расстояниях энергия системы в обоих состояниях n и n' определяется индукционным вкладом, который аналогичен индукционному взаимодействию частицы А и полярной молекулы; наличие у частицы А постоянного электрического момента порождает электростатический вклад в матричный элемент неадиабатической связи состояний n и n' . Полученные формулы конкретизированы для случая взаимодействия молекулы иода, возбужденной в ионно-парные состояния, с атомом инертного газа и использованы в качестве поправок к поверхностям потенциальной энергии этой системы, построенным ранее в рамках приближения двухатомных фрагментов в молекуле. Проведены расчеты динамики переходов между ионно-парными состояниями молекулы I_2 , индуцированных столкновениями с атомами Ag и He, демонстрирующие важность корректного учета дальнедействующего взаимодействия.

Индукцированные столкновениями неадиабатические переходы (ИСНП) играют огромную роль в процессах переноса энергии, излучения и вещества в газофазных лазерах, низкотемпературной плазме, земной атмосфере и космосе. Понимание механизмов, определяющих направление и эффективность ИСНП, очень важно для моделирования кинетики этих процессов и поиска путей управления ими. Между тем, в настоящее время лишь малая доля огромного количества описанных в литературе неадиабатических процессов переноса энергии изучена с должной степенью детальности и точности [1]. Объяснением могут служить объективные трудности как экспериментальных, так и теоретических исследований. Экспериментальные проблемы связаны с необходимостью обеспечения режима единичных столкновений, селективного заселения начального состояния и зондирования всех возможных состояний продуктов, а проблемы теории связаны как с вычислениями матричных элементов неадиабатического связывания, так и с расчетами динамики элементарного акта столкновения. Неудивительно, что наиболее качественные экспериментальные данные получены в основном для столкновений легких молекул с инертными партнерами, когда число возможных каналов переноса энергии невелико, а плотность состояний продуктов низка [1]. Эти условия существенно облегчают и теоретические исследования,

использующие методы квантовой теории рассеяния. Однако фрагментарность надежных данных не может не затруднять понимание общих закономерностей динамики ИСНП.

В связи с этим большой интерес представляют исследования ИСНП в относительно тяжелых молекулах при более высоких энергиях электронного возбуждения, когда высокая плотность состояний делает доступными различные пути переноса электронной энергии, позволяя анализировать селективность процесса или предпочтительность того или иного пути. Проблемы эксперимента и теории в этой ситуации усугубляются, но, если их удастся решить для конкретной задачи, она становится удобной моделью для описания широкого круга систем и процессов.

Одной из модельных систем такого рода являются молекулы галогена, в первую очередь, иода, возбужденные в так называемые ионно-парные (ИП) электронные состояния. ИП-состояния молекул галогенов располагаются над валентными и коррелируют с ионными пределами диссоциации $I^+ + I^-$ [2–4]. Специфику их электронной структуры можно качественно охарактеризовать в рамках модели резонансного разделения заряда, когда вклады ионных конфигураций $I^+ - I^-$ и $I^- - I^+$ в волновую функцию в целом нейтральной системы равны. Потенциальные кривые ИП-состояний очень схожи, поскольку кулоновское взаимодействие, определяющее их поведение при сред-

них и больших расстояниях, неспецифично по отношению к симметрии состояния. Кроме того, спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) в катионе иода $I^*(^3P_J)$ очень велико и приводит к большому различию в энергии пределов диссоциации $I^*(^3P_J) + I(^1S_0)$ с электронными моментами $J = 2$ и $J = 0, 1$. В результате сходящиеся к этим пределам потенциальные кривые образуют два кластера или яруса, расстояние между которыми существенно больше расщепления электронных состояний внутри яруса (выше по энергии лежат другие ярусы, коррелирующие с возбужденными состояниями атомного катиона). Низшие ярусы включают по шесть электронных состояний; первый, в частности, содержит состояния $D'2_g, \beta 1_g, D0_u^+, E0_g^+, \gamma 1_u$ и $\delta 2_u$ [2–4].

ИП-состояния удобны для экспериментального изучения благодаря большим дипольным моментам параллельных переходов в валентные состояния [2]. Поскольку любое ИП-состояние дает достаточно интенсивную флуоресценцию в одно или несколько валентных состояний, в спектрах флуоресценции должны проявляться все каналы ИСНП. По той же причине радиационные времена жизни всех ИП-состояний близки и сопоставимы со средним временем столкновений при комнатной температуре. Эта особенность предоставляет редкую возможность изучать ИСНП в режиме единичных столкновений при термических условиях в широком интервале давлений, не прибегая к технике молекулярных пучков и струй. Та же причина обуславливает и легкость возбуждения ИП-состояний из валентных. Однако из-за сдвига потенциальных кривых возбуждение из основного состояния, использовавшееся в ранних работах (см. ссылки в обзоре [5]), приводит к заселению целой совокупности высоких колебательных уровней. Селективное возбуждение колебательно-вращательных уровней ИП-состояний и измерение разрешенных по состояниям характеристик ИСНП стало возможным благодаря применению техники двойного оптического резонанса [6–8]. Этим методом были детально исследованы неадиабатические переходы в первом ярусе при заселении состояния $E0_g^+$ [6–15] и во втором ярусе при заселении состояния $f0_g^+$ [16, 17]. Полученные результаты позволили выявить интересные закономерности динамики ИСНП, достаточно подробно обсуждаемые в обзоре [5].

Относительно недавно экспериментальные исследования были дополнены теоретическими. Адиабатические поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и матричные элементы связывания ИП-состояний систем, включающих молекулу иода и атом инертного газа, были вычислены с помощью теории возмущений первого порядка на базе

приближения двухатомных фрагментов в молекуле (ДФВМ ТВ1) [18], а для расчета сечений и констант скорости ИСНП в столкновениях с атомами He и Ar применялось сначала полуклассическое приближение [19], а затем и более точные методы квантовой теории рассеяния [20]. С помощью этих подходов было достигнуто хорошее согласие с данными экспериментов по ИСНП в первом ярусе [5, 21] и установлено различие в механизмах заселения разных ИП-состояний [5, 20], а для ИС-НП во втором ярусе соответствие теории и эксперимента оказалось количественным [17].

Успехи теоретического описания динамики столкновений с атомами инертных газов позволяют ставить более сложную задачу моделирования неадиабатических переходов, индуцированных взаимодействием с молекулярными партнерами. Предыдущие теоретические исследования, хотя и ограничивались применением простейших моделей [14, 22], позволили понять основную причину качественно нового механизма ИСНП в таких процессах. Как было замечено в [22], дополнительным следствием резонансного разделения заряда в ИП-состояниях является наличие очень большого дипольного момента перехода между ИП-состояниями, симметрия которых различается лишь перестановочной четностью u/g . Автор [22] показал также, что из-за этого в потенциале межмолекулярного взаимодействия появляется дополнительный индукционный вклад, а в работах [11, 12] обнаружено другое, еще более важное следствие – при наличии у партнера по столкновению собственного электрического момента его взаимодействие с моментом перехода дает прямой вклад в матричный элемент адиабатической связи электронных состояний.

Таким образом, исследование ИСНП для молекулярных партнеров требует последовательного рассмотрения особенностей дальнедействующей части межмолекулярного взаимодействия. Даже в случае инертных газов учет соответствующего индукционного вклада в энергию приводит к значимому улучшению теоретических результатов [17]. Цель настоящей работы – более детальный анализ межмолекулярных взаимодействий с участием молекулы галогена, возбужденной в ИП-состояния. Используя специальный вариант теории возмущений [17], мы выведем общие выражения для матричных элементов операторов диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействий для пары электронных состояний, связанных моментом перехода. Получив на их основе приближенные оценки индукционного вклада в энергию взаимодействия с атомами инертных газов, мы используем их как поправку к потенци-

альной модели ДФВМ ТВ1 и исследуем ее влияние на характеристики неадиабатических переходов в столкновениях с атомами гелия и аргона.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА БОЛЬШИХ РАССТОЯНИЯХ

Наличие большого дипольного момента перехода между близко расположенными ИП-состояниями, различающимися лишь перестановочной симметрией, проявляется в электростатической и индукционной составляющих межмолекулярных сил [14, 22]. Для вычисления соответствующих вкладов мы проанализируем несколько более общую задачу с помощью специальной формы теории возмущений (ТВ) по межмолекулярному взаимодействию [17].

Рассмотрим гомоядерную молекулу X_2 , электронная структура которой в приближении Борна–Оппенгеймера описывается решениями уравнения Шредингера

$$\hat{H}_{X_2}|v\rangle = E_v|v\rangle. \quad (1)$$

Будем считать, что молекула X_2 находится в состоянии n и имеет состояние n' , связанное с n дипольным моментом перехода, настолько большим, что взаимодействиями пары состояний n, n' со всеми остальными состояниями можно пренебречь:

$$\langle n|\hat{\mu}|v\rangle = \delta_{vn}\mu_{nn}; \quad \langle n'|\hat{\mu}|v\rangle = \delta_{vn'}\mu_{nn}. \quad (2)$$

В отсутствие взаимодействия между молекулой и нейтральной частицей A со спектром состояний k

$$\hat{H}_A|k\rangle = \epsilon_k|k\rangle \quad (3)$$

полный гамильтониан системы $X_2 + A$ имеет вид

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{X_2} + \hat{H}_A, \quad (4)$$

а ее энергия равна

$$E_{n0}^0 = E_n + \epsilon_0, \quad (5)$$

если A находится в основном состоянии $k = 0$.

Взаимодействие X_2 и A на больших расстояниях аппроксимируется мультипольным разложением [23–25]. Для компактности используем представление оператора взаимодействия \hat{V} через произведения сферических тензорных операторов [25], причем будем полагать для простоты, что частица A обладает осевой симметрией. В этом случае выражения для двух низших членов разложения, описывающих взаимодействие дипольного момента молекулы X_2 с дипольным \hat{Q}_1^A и квадрупольным \hat{Q}_2^A моментами частицы A , принимают вид

$$\hat{V} = \hat{V}_{dd} + \hat{V}_{dq},$$

$$\hat{V}_{dd} = -8\left(\frac{2\pi^3}{3}\right)^{1/2} \frac{\hat{\mu}\hat{Q}_1^A}{R^3} \times$$

$$\times \sum_{m=-1}^1 \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} Y_{1m}(\hat{\Omega}_{X_2}) Y_{1-m}(\hat{\Omega}_A) Y_{20}(\hat{\Omega}), \quad (6)$$

$$\hat{V}_{dq} = (4\pi)^{3/2} \frac{\hat{\mu}\hat{Q}_2^A}{R^4} \times$$

$$\times \sum_{m=-1}^1 \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} Y_{1m}(\hat{\Omega}_{X_2}) Y_{2-m}(\hat{\Omega}_A) Y_{30}(\hat{\Omega}),$$

где R – расстояние между центрами масс частиц; $\hat{\Omega}_{X_2}$, $\hat{\Omega}_A$ и $\hat{\Omega}$ – углы ориентации осей электронных распределений молекулы X_2 , частицы A и оси R соответственно, величины $(:::)$ обозначают $3j$ -символы, а Y_{jm} – сферические гармоники.

Стандартная ТВ по межмолекулярному взаимодействию [23, 24] рассматривает состояния молекулы n и n' независимо, так что дипольное взаимодействие между ними проявляется лишь опосредованно в поляризуемости молекулы X_2 . Для наших целей взаимодействие этих состояний следует учитывать точно, что можно сделать с помощью контактных преобразований (см., например, [26]).

В предположении (2) взаимодействием пары состояний n и n' со всеми остальными состояниями молекулы можно пренебречь. Тогда пространство невозмущенных функций, в котором ищутся поправки ТВ, сводится к $|vk\rangle$, где $v = n, n', k = 0, \dots$. Матрица оператора возмущения в этом пространстве состоит из последовательности блоков $k = 0, 1, \dots$ размерности 2×2 . Контактные преобразования позволяют определить, какие поправки к блоку с заданным k вносит взаимодействие со всеми остальными блоками. При вычислении поправок к блоку $k = 0$ рассмотрим только электронные части оператора взаимодействия \hat{V} (6).

В первом порядке ТВ получим

$$V_{nn}^{(1)} = V_{n'n'}^{(1)} = \langle n0|\hat{V}|n0\rangle \propto \langle n|\hat{\mu}|n\rangle = 0,$$

$$V_{nn'}^{(1)} = V_{n'n}^{(1)} \propto \langle n0|\hat{V}|n'0\rangle,$$

$$V_{dd, nn'}^{(1)} = V_{dd, n'n}^{(1)} \propto \langle n|\hat{\mu}|n\rangle \langle 0|\hat{Q}_1^A|0\rangle,$$

$$V_{dq, nn'}^{(1)} = V_{dq, n'n}^{(1)} \propto \langle n|\hat{\mu}|n\rangle \langle 0|\hat{Q}_2^A|0\rangle.$$

Во втором порядке ТВ для диполь-дипольного члена возмущения имеем

$$V_{dd, nn'}^{(2)} \propto \sum_v \sum_{k \neq 0} \frac{(E_n + E_{n'})/2 - E_v - \epsilon_k + \epsilon_0}{(E_n + \epsilon_0 - E_v - \epsilon_k)(E_{n'} + \epsilon_0 - E_v - \epsilon_k)} \times (8) \\ \times \langle n | \hat{\mu} | v \rangle \langle v | \hat{\mu} | n' \rangle \langle 0 | \hat{Q}_1^A | k \rangle \langle k | \hat{Q}_1^A | 0 \rangle.$$

Легко видеть, что при $n'' = n'$ поправка (8) обращается в нуль: для любого $v = n, n'$ один из матричных элементов дипольного момента $\hat{\mu}$ является диагональным и равен нулю. В случае же $n'' = n$ слагаемое с $v = n'$ дает ненулевой вклад:

$$V_{dd, nn}^{(2)} \propto \mu_{nn'}^2 \sum_{k \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{Q}_1^A | k \rangle \langle k | \hat{Q}_1^A | 0 \rangle}{E_n - E_{n'} + \epsilon_0 - \epsilon_k} = \mu_{nn'}^2 A_{nn'}^{(1)}. \quad (9)$$

Точно такая же поправка $V_{dd, n'n}^{(2)}$ получается для энергии второго состояния n' . Более того, те же соображения применимы и для диполь-квадрольного возмущения с точностью до замены оператора \hat{Q}_1^A на \hat{Q}_2^A и коэффициента $A_{nn'}^{(1)}$ на $A_{nn'}^{(2)}$.

По своей структуре коэффициенты A аналогичны поляризуемостям частицы A , а итоговые выражения для поправок первого и второго порядка содержат те же угловые зависимости, что и поправки стандартной теории возмущений [23, 24]. Таким образом, взаимодействие с нейтральной частицей A приводит к возникновению дополнительной связи между выделенными дипольно-связанными состояниями молекулы X_2 , если частица A обладает постоянными электрическими моментами, и к дополнительному индукционному вкладу в энергию, одинаковому для обоих состояний и пропорциональному квадрату дипольного момента перехода.

Мы уже отмечали, что эти заключения не являются принципиально новыми: матричные элементы вида (7) были использованы для оценки вероятностей ИСНП в рамках полуклассической модели [14], а аналоги формулы (9) приводились в работах [14, 22]. Представленный выше вывод наиболее последователен и легко обобщается на случай других электростатических взаимодействий.

СЛУЧАЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С АТОМОМ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Взаимодействие молекулы I_2 с атомом инертного газа Rg представляет собой простейший случай, когда частица A сферически симметрична и не обладает постоянными электрическими моментами. Для рассмотрения этой трехатомной си-

стемы введем координаты Якоби (r, \mathbf{R}, θ) , где вектор \mathbf{r} связывает атомы иода, вектор \mathbf{R} направлен от центра масс молекулы I_2 к атому Rg , а θ обозначает угол между этими двумя векторами.

Дальнодействующее взаимодействие. В рассматриваемом случае индексы n, n' определяют пары ИП-состояний первого яруса молекулы I_2 , различающиеся только перестановочной четностью, а именно $E0_g^+ - D0_u^+, \beta1_g - \gamma1_u$ и $D'2_g - \delta2_u$ [2-4]. Прямой электростатический вклад в матричный элемент взаимодействия состояний (7) отсутствует, а для коэффициентов A (9) имеет место простая оценка. Поскольку различие в энергии ИП-состояний, принадлежащих одному ярусу, мало по сравнению с энергией электронного возбуждения атома $Rg, |E_n - E_{n'}| \ll \epsilon_k - \epsilon_0$, то

$$A_{nn'}^{(1)} = \sum_{k \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{Q}_1^A | k \rangle \langle k | \hat{Q}_1^A | 0 \rangle}{E_n - E_{n'} + \epsilon_0 - \epsilon_k} \approx (10) \\ \approx - \sum_{k \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{Q}_1^A | k \rangle \langle k | \hat{Q}_1^A | 0 \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_0} = -\frac{3}{2} \alpha_1(Rg),$$

где $\alpha_1(Rg)$ – статическая дипольная поляризуемость атома Rg . С учетом всех факторов из (6) и (9) следует

$$V_{dd, nn}^{(2)} = V_{dd, n'n}^{(2)} = (11) \\ = -\mu_{nn'}^2 \alpha_1(Rg) [1 + P_2(\cos \theta)] / R^6,$$

где P_2 – полином Лежандра второго порядка. Формула (11) полностью аналогична индукционному вкладу в энергию взаимодействия атома Rg и полярной молекулы с собственным дипольным моментом, равным по величине $\mu_{nn'}$ [23], и эквивалентна полученной нами ранее в работе [17]. Вкладом $V_{dq, nn}^{(2)}$, имеющим радиальную зависимость более высокого порядка ($1/R^8$) и выражающимся через квадрупольную поляризуемость $\alpha_2(Rg)$, будем пренебрегать.

Модель ДФВМ ТВ1. Для вычисления адиабатических ППЭ и матричных элементов связывания состояний во всей области изменения геометрических параметров трехатомного комплекса I_2-Rg можно применить метод ДФВМ ТВ1 [17-19]. В рамках этого подхода используются те же невозможные волновые функции $|vk\rangle$, что и выше, причем v описывает ИП-состояния одного яруса, а $k=0$. Для функций молекулы I_2 применяется асимптотическое разложение через комбинации электронных волновых функций атомных ионов [5], а полный электронный гамильтониан записывается в виде разложения по одно- и двухатомным вкладам. В результате электронные характеристики трехатомного комплекса аналитически вы-

ражаются через потенциальные энергии взаимодействия двухатомных фрагментов. Детали применения метода и сводку конечных формул можно найти в работах [17–19]. Здесь в качестве примера целесообразно привести формулы для ППЭ ИП-состояний первого яруса $E0_g^+$ и $D0_u^+$, переходы между которыми изучены наиболее подробно:

$$V_{EE}^{\text{DIM}} = V_{DD}^{\text{DIM}} = v_a + v_b \quad (12)$$

и матричного элемента их связи

$$V_{ED}^{\text{DIM}} = V_{DE}^{\text{DIM}} = v_a + v_b. \quad (13)$$

В этих уравнениях $\alpha = a, b$ нумеруют атомы иода, а

$$v_\alpha = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{6} (5U_{\Pi}^\alpha + U_{\Sigma}^\alpha) - \frac{1}{2} (U_{\Pi}^\alpha - U_{\Sigma}^\alpha) \cos^2 \beta_\alpha + U_-^\alpha \right]. \quad (14)$$

Здесь $U^\alpha \equiv U(\mathbf{r}_\alpha)$; U_{Π} , U_{Σ} и U_- – потенциалы взаимодействия двухатомных ионов $\text{RgI}^+(\text{}^3\Pi)$, $\text{RgI}^+(\text{}^3\Sigma^-)$ и $\text{RgI}^-(\text{}^1\Sigma^+)$ соответственно; \mathbf{r}_α – расстояние между атомами Rg и I_α , β_α – угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}_α . Следует отметить, что в силу инвариантности ППЭ относительно перестановки идентичных ядер, энергии взаимодействия для ИП-состояний, которые различаются лишь перестановочной четностью, одинаковы.

Использование истинных потенциалов двухатомных фрагментов для параметризации формул метода ДФВМ ТВ1 приводит к нефизичным результатам [18]. Доминирующий вклад в энергию двухатомных ионов на больших расстояниях определяется индукционным взаимодействием точечного заряда и поляризуемого электронного распределения и равен $-\frac{1}{2} \alpha_1(\text{Rg})/\rho_\alpha^4$. Поскольку $\rho_\alpha \propto R$,

при увеличении расстояния между фрагментами трехатомного комплекса I_2 и Rg его ППЭ, согласно (12) и (14), ведут себя как $-\alpha_1(\text{Rg})/R^4$. Взаимодействие такого типа не может возникнуть в системе, состоящей из нейтральной гомоядерной молекулы с атомом инертного газа. Для устранения этого недостатка метод ДФВМ ТВ1 следует параметризовать модифицированными потенциалами двухатомных фрагментов, из которых искусственно удалена нефизичная для трехатомной системы индукционная компонента [17, 18].

Комбинированные ППЭ. Дальнедействующее индукционное взаимодействие (11) дает аддитивную поправку к ППЭ, полученным методом ДФВМ ТВ1. В этом легко убедиться, приняв во внимание тот факт, что теория возмущений на базе приближения ДФВМ строится в подпространстве базисных состояний $|vk\rangle$ с $k=0$, а теория возмущений для электростатических взаимодей-

ствий дает поправку на взаимодействие подпространства (блока) этих состояний с состояниями $k>0$. Качественно можно считать, что метод ДФВМ ТВ1 учитывает обменное и дисперсионное взаимодействия, которые почти аддитивны, а теория возмущений на больших расстояниях дает поправку на неаддитивные электростатическое и индукционное взаимодействия. Аналогичная интерпретация лежит в основе полуэмпирической схемы коррекции метода ДФВМ, предложенной в [27, 28] (см. также [29, 30]). Она учитывает неспособность приближения ДФВМ воспроизвести многочастичные эффекты взаимодействия на больших расстояниях, особенно сильные для электростатической и индукционной компонент, и состоит в замене нефизичных двухчастичных вкладов в энергию на корректные многочастичные. Подход, реализованный в данной работе, очевидно, эквивалентен этой схеме (и в существенной мере ею мотивирован).

Для параметризации метода ДФВМ ТВ1 модифицированные потенциалы двухатомных ионов RgI^\pm были представлены в аналитической форме

$$U(\rho) = V_{\text{SR}}(\rho) - f(\rho)(C_6/\rho^6 + C_8/\rho^8). \quad (15)$$

Параметры короткодействующей части $V_{\text{SR}}(\rho)$ и включающей функции $f(\rho)$ определены по данным неэмпирического расчета истинных потенциалов

$$V(\rho) = V_{\text{SR}}(\rho) - f(\rho)(D_4/\rho^4 + D_6/\rho^6 + D_8/\rho^8) \quad (16)$$

в работе [17], а дисперсионные коэффициенты C_n получены из неэмпирических значений D_n путем вычитания индукционной составляющей

$$C_n = D_n - \frac{1}{2} \alpha_{n/2-1}(\text{Rg}), \quad (17)$$

где $\alpha_i(\text{Rg})$ – гиперполяризуемости атома инертного газа [31].

При вычислении трехчастичной индукционной поправки (11) дипольный момент перехода аппроксимировался по формуле

$$\mu_{ni} = e r, \quad (18)$$

где e – заряд электрона. Это приближение соответствует допущению о резонансном разделении заряда [22] и качественно подтверждается экспериментально [32].

Данные табл. 1 характеризуют стационарные точки ППЭ комплексов с атомами He и Ag в ИП-состояниях первого яруса, а именно равновесные расстояния R_e и энергии взаимодействия D_e в линейной ($\theta = 0$) и T-образной ($\theta = 90^\circ$) геометрических конфигурациях при равновесных межъядер-

Таблица 1. Характеристики ППЭ комплексов Ar и He с молекулой I₂ в ИП-состояниях

Вариант	HeI ₂				ArI ₂			
	θ = 0°		θ = 90°		θ = 0°		θ = 90°	
	R _e	D _e	R _e	D _e	R _e	D _e	R _e	D _e
	<i>E0_g⁺</i>							
I	6.05	39.3*	3.78	76.4	5.78	454.4*	3.42	964.9
II	6.69	6.2*	4.46	13.6	6.30	83.6*	3.96	203.5
III	6.39	14.3*	3.62	52.7	6.08	174.6*	3.05	932.6
	<i>β1_g</i>							
I	6.01	40.4*	3.80	75.9	5.72	480.7*	3.43	955.1
II	6.64	6.6*	4.47	13.4	6.23	91.9*	3.98	199.0
III	6.36	14.9*	3.66	50.2	6.02	187.2*	3.11	868.9
	<i>D'2_g</i>							
I	5.94	43.9	3.81	74.5	5.57	579.3	3.45	924.4
II	6.56	7.8	4.49	12.7	6.05	123.0	4.01	185.4
III	6.28	16.8	3.68	48.5	5.86	235.5	3.12	824.4

Обозначения: R_e – равновесные расстояния, Å, D_e – энергии взаимодействия, см⁻¹, в линейной (θ = 0°) и T-образной (θ = 90°) конфигурациях. Седловые точки в линейной конфигурации помечены звездочкой.

ных расстояниях r_e в молекуле I₂. Характеристики ППЭ состояний *DO_u⁺*, γ_{1_u и δ_{2_u лишь незначительно отличаются от представленных для состояний *E0_g⁺*, β_{1_g и *D'2_g* соответственно за счет небольшого различия в значениях r_e. Представлены три варианта расчета ППЭ. Вариант I соответствует “нефизичной” параметризации метода ДФВМ ТВ1 истинными потенциалами двухатомных ионов (16), вариант II представляет результаты метода ДФВМ ТВ1, параметризованного модифицированными потенциалами (15), а в варианте III к ППЭ II добавлена трехчастичная индукционная поправка (11).}}}

Во всех вариантах ППЭ ИП-состояний близки друг к другу, обладая глобальным минимумом в T-образной конфигурации и седловой точкой в линейной, за исключением пары состояний *D'2_g*, δ_{2_u, на ППЭ которых в линейной конфигурации наблюдается второй минимум. Характеристики ППЭ метода ДФВМ ТВ1 (вариант II) качественно похожи на характеристики ППЭ комплексов в валентных состояниях (см., например, [33, 34]), взаимодействие в которых имеет чисто дисперсионный характер. Индукционное взаимодействие приводит к более чем четырехкратному увеличению энергии связи в T-образной конфигурации и в варианте I, и в варианте III. Существенное различие}

наблюдается при линейной конфигурации, где вариант III дает существенно меньшие энергии взаимодействия. Кроме того, ППЭ III характеризуются меньшими значениями R_e. Эти различия отражают неаддитивность индукционного взаимодействия, а именно неправильную анизотропию его аппроксимации аддитивной схемой в рамках варианта I.

Прямые оценки энергетических характеристик комплексов RgI₂ в ИП-состояниях в литературе отсутствуют. Однако экспериментально установлен факт заметного увеличения энергии взаимодействия молекулы I₂ с окружением при возбуждении ИП-состояний в среде атомов инертного газа, в частности, в кластерах Ar [35], что качественно согласуется с данными табл. 1.

ВЛИЯНИЕ ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ДИНАМИКУ НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ

Для того чтобы оценить важность эффекта дальнего взаимодействия, рассмотренного в предыдущем разделе, необходимо провести расчет наблюдаемых характеристик столкновений (сечений рассеяния и полных констант скорости) с включением поправки вида (11) в ППЭ системы Rg–I₂. Поскольку все ИП-состоя-

Таблица 2. Полные константы скорости переноса электронной энергии [$\text{см}^3/(\text{с молек})$] в столкновениях $I_2(E, \nu_E = 0, 2) + \text{Ag}$, полученные в приближении жестких сфер с использованием сечений рассеяния при энергии 300 см^{-1} , рассчитанных методами А, В и С (см. текст)

Переход	А	В	С	Опыт [13, 15]
$\nu_E = 0$				
$E \rightarrow D$	2.7×10^{-13}	1.5×10^{-11}	1.1×10^{-11}	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^{-11}$
$E \rightarrow D'$	2.2×10^{-15}	3.6×10^{-11}	1.4×10^{-11}	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-11}$
$E \rightarrow \beta$	3.3×10^{-14}	1.8×10^{-12}	1.1×10^{-11}	$(3.0 \pm 0.5) \times 10^{-11}$
$E \rightarrow \gamma$	5.5×10^{-15}	2.6×10^{-17}	5.3×10^{-12}	–
$\nu_E = 2$				
$E \rightarrow D$	1.9×10^{-12}	1.5×10^{-11}	1.2×10^{-11}	$(3.2 \pm 2.1) \times 10^{-11}$
$E \rightarrow D'$	1.3×10^{-14}	4.1×10^{-11}	1.2×10^{-11}	$(3.8 \pm 1.4) \times 10^{-11}$
$E \rightarrow \beta$	3.0×10^{-13}	2.4×10^{-12}	1.1×10^{-11}	$(5.6 \pm 2.1) \times 10^{-11}$
$E \rightarrow \gamma$	2.7×10^{-12}	4.9×10^{-15}	1.6×10^{-11}	–
$E \rightarrow \delta$	9.2×10^{-14}	2.8×10^{-14}	2.9×10^{-12}	–

ния первого яруса разбиваются попарно на три группы (по два состояния симметрии u, g в каждой), соотношение (11) можно применять несколькими способами. Динамические расчеты, полностью игнорирующие дальнедействующее взаимодействие, обозначим символом А (при их реализации использовалась ППЭ II). Метод В учитывает трехчастичную поправку *только для пары состояний E и D*, наиболее сильно связанных между собой согласно электростатической модели [22]. В расчетах серии С индукционное взаимодействие принимается во внимание *для всех трех пар ИП-состояний* симметрии u и g , а именно $E0_g^+ - D0_u^+, \beta 1_g - \gamma 1_u$ и $D'2_g - \delta 2_u$.

Для исследования динамики столкновений применялся квантовый метод, основанный на приближении внезапных возмущений бесконечного порядка для вращательных степеней свободы и технике сильной связи (СС) электронных и колебательных каналов [20]. Полная волновая функция системы разлагается по базису функций электронно-колебательных каналов рассеяния. Подстановка этого разложения в уравнение Шредингера приводит к системе СС-уравнений на волновые функции, асимптотический анализ которых позволяет получить элементы S-матрицы, полностью описывающей процесс столкновения. Конечным результатом расчета являются интегральные сечения рассеяния $\sigma(E)$ при определенной энергии столкновения E .

Исследования сходимости показали, что в базис каналов рассеяния необходимо включать все энергетически доступные (открытые) и некото-

рое число закрытых энергетических уровней. При энергии 300 см^{-1} открыто 57 колебательных каналов, принадлежащих электронным состояниям E, D, D', γ и β . Число закрытых каналов зависит от величины недиагональных матричных элементов (13) и в общем случае может быть достаточно велико. Например, в случае столкновений $I_2(E) + \text{Ag}$ в базис следует включать 192 электронно-колебательных состояния. При этом достигается уровень сходимости 10% для полных (просуммированных по конечным колебательным уровням) сечений. Для колебательных распределений продуктов ошибка не превышает 25%. При расчетах системы $I_2(E) + \text{He}$ значительно более точные результаты можно получить в базисе 122 каналов.

Интегрирование системы связанных уравнений осуществлялось на равномерной сетке из 3000 узлов по координате $R \in [1.0, 15.0] \text{ \AA}$ с помощью модифицированного алгоритма логарифмической производной [36]. S-матричные элементы вычислялись в узлах гаусс-лежандровой квадратуры $\theta \in [0, \pi/2]$, включающей 40 узлов для столкновений $I_2(E) + \text{Ag}$ и 20 узлов в случае $I_2(E) + \text{He}$. Для вычисления констант скорости неадиабатических переходов при $T = 300 \text{ K}$ использовалось приближение жестких сфер: $k(T) = \sigma(E_0)(8k_B T/\pi\mu)^{1/2}$, где k_B – постоянная Больцмана, μ – приведенная масса системы $\text{Rg}-I_2$, а E_0 соответствует термической энергии 300 см^{-1} .

Расчеты производились для столкновений $I_2(E, \nu_E)$ с атомами He и Ag при двух начальных колебательных возбуждениях $\nu_E = 0$ и 2, наиболее подробно экспериментально изученных в работах [13, 15]. В табл. 2 представлены рассчитанные

Таблица 3. Полные константы скорости переноса электронной энергии [$\text{см}^3/(\text{с молек})$] в столкновениях $\text{I}_2(E, v_E = 0, 2) + \text{He}$, полученные в приближении жестких сфер с использованием сечений рассеяния при энергии 300 см^{-1} , рассчитанных методами А, В и С (см. текст)

Переход	А	В	С	Опыт [13, 15]
$v_E = 0$				
$E \rightarrow D$	3.8×10^{-12}	4.6×10^{-12}	4.9×10^{-12}	$(3.8 \pm 0.5) \times 10^{-11}$
$E \rightarrow D'$	2.9×10^{-13}	1.2×10^{-12}	3.6×10^{-13}	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-11}$
$E \rightarrow \beta$	2.3×10^{-13}	3.0×10^{-13}	4.1×10^{-13}	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-11}$
$E \rightarrow \gamma$	1.1×10^{-14}	1.1×10^{-15}	1.3×10^{-13}	–
$v_E = 2$				
$E \rightarrow D$	1.1×10^{-11}	1.2×10^{-11}	1.3×10^{-11}	$(6.4 \pm 0.5) \times 10^{-11}$
$E \rightarrow D'$	5.4×10^{-13}	3.0×10^{-12}	9.2×10^{-13}	$(4.7 \pm 1.8) \times 10^{-11}$
$E \rightarrow \beta$	5.1×10^{-13}	6.6×10^{-13}	1.1×10^{-12}	$(4.8 \pm 1.9) \times 10^{-11}$
$E \rightarrow \gamma$	1.3×10^{-13}	3.0×10^{-14}	7.7×10^{-13}	–
$E \rightarrow \delta$	4.4×10^{-14}	8.3×10^{-15}	3.5×10^{-13}	–

и измеренные полные константы скорости неадиабатических переходов в столкновениях $\text{I}_2(E, v_E = 0, 2) + \text{Ar}$. Пренебрежение дальнедействующим взаимодействием (расчеты по методу А) приводит к значительной недооценке констант скорости переходов по сравнению с экспериментом. Аналогичный вывод был получен в работе [5] при вычислениях с использованием ППЭ II и модифицированного приближения жестких сфер для оценки термических констант скорости. Следует отметить, что из-за неточности, допущенной при расчете сечений рассеяния из S-матричных элементов, константы скорости, полученные методом СС и опубликованные в работах [17, 20], необходимо умножить на 1/2.

Результаты расчетов по схемам В и С свидетельствуют о значительном влиянии индукционного взаимодействия (11) на динамику столкновений. Вероятности процессов $E \rightarrow D$, $E \rightarrow D'$ и $E \rightarrow \beta$ возрастают на несколько порядков и приходят в качественное согласие с измерениями. Учет трехчастичного взаимодействия только между состояниями E и D (метод В) приводит к сильному возрастанию константы скорости перехода $E \rightarrow D'$ (он становится доминирующим) и недооценке интенсивности процесса $E \rightarrow \beta$. Сбалансированное описание динамики всех переходов можно получить лишь при включении поправки (11) во все диагональные элементы матрицы потенциала (метод С). В этом случае константы скорости переходов $E \rightarrow D$, $E \rightarrow D'$ и $E \rightarrow \beta$ оказываются сравнимыми по величине, в качественном согласии с экспериментом [13].

При увеличении начального колебательного возбуждения молекулы I_2 метод А предсказывает значительное усиление интенсивностей всех переходов, хотя и не достигающее экспериментального предела. Расчеты по схеме В приводят к незначительному увеличению констант скорости процессов $E \rightarrow D'$ и $E \rightarrow \beta$. Колебательное возбуждение не оказывает практически никакого влияния на полные константы скорости трех основных переходов при учете дальнедействующего взаимодействия между всеми ИП-состояниями (метод С). Интересно отметить, что процесс $E \rightarrow \gamma$, имеющий низкую интенсивность при $v_E = 0$, становится конкурирующим с остальными переходами при $v_E = 2$. Как отмечено в работе [5] и подтверждено косвенными экспериментальными данными [14], при высоких начальных величинах v_E становятся доступными колебательные уровни состояний γ и δ , и протекающие по прямому механизму переходы $E \rightarrow \delta$, $E \rightarrow \gamma$ и $E \rightarrow D$ превалируют благодаря условиям энергетического резонанса и высоким факторам Франка–Кондона. Как и для $v_E = 0$, более сбалансированное согласие с экспериментом удастся получить при использовании метода С, хотя результаты метода В могут быть лучше для конкретных переходов (например, $E \rightarrow D'$). Таким образом, можно утверждать, что именно индукционное взаимодействие ответственно за высокую эффективность двухстадийных переходов $E \rightarrow D'$ и $E \rightarrow \beta$ и форму колебательных распределений продуктов в столкновениях $\text{I}_2(E, v_E = 0, 2) + \text{Ar}$.

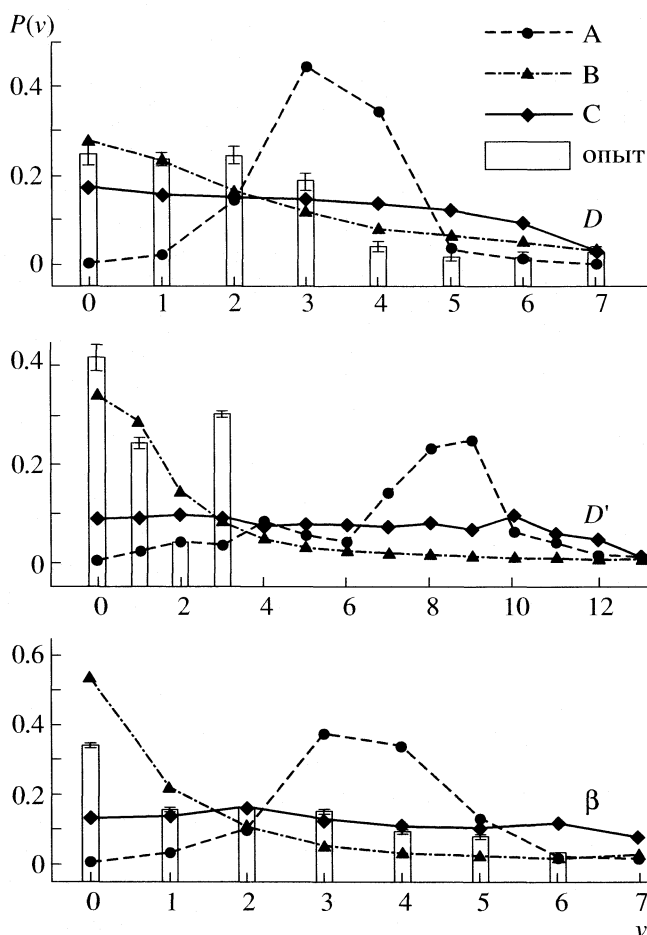


Рис. 1. Колебательные распределения продуктов для переходов $E \rightarrow D$, $E \rightarrow D'$ и $E \rightarrow \beta$ в столкновениях $I_2(E, v_E = 0) + Ar$.

В системе $I_2(E, v_E) + He$ индукционное взаимодействие (11) гораздо более слабое (поляризуемость атома He почти на порядок меньше, чем у атома Ar). В табл. 3 представлены результаты расчетов столкновений $I_2(E, v_E) + He$ при $v_E = 0, 2$ по схемам А, В и С. Полученные результаты заметно изменяются только для переходов $E \rightarrow D'$ и $E \rightarrow \gamma$. Для первого перехода они возрастают от полученных по методу А к В, а для последнего наблюдается обратная зависимость. Схемы А и С дают очень похожие результаты. Увеличение начального колебательного возбуждения приводит к возрастанию констант скорости и в некоторых случаях к уменьшению различия между теоретическими и экспериментальными данными. В качественном согласии с экспериментом теория (схема С) верно предсказывает доминирующий переход $E \rightarrow D$ для $v_E = 0, 2$, однако недооценивает его интенсивность в ~ 10 раз, а константы скорости процессов $E \rightarrow D'$ и $E \rightarrow \beta$ оказываются заниженными в ~ 30 – 50 раз.

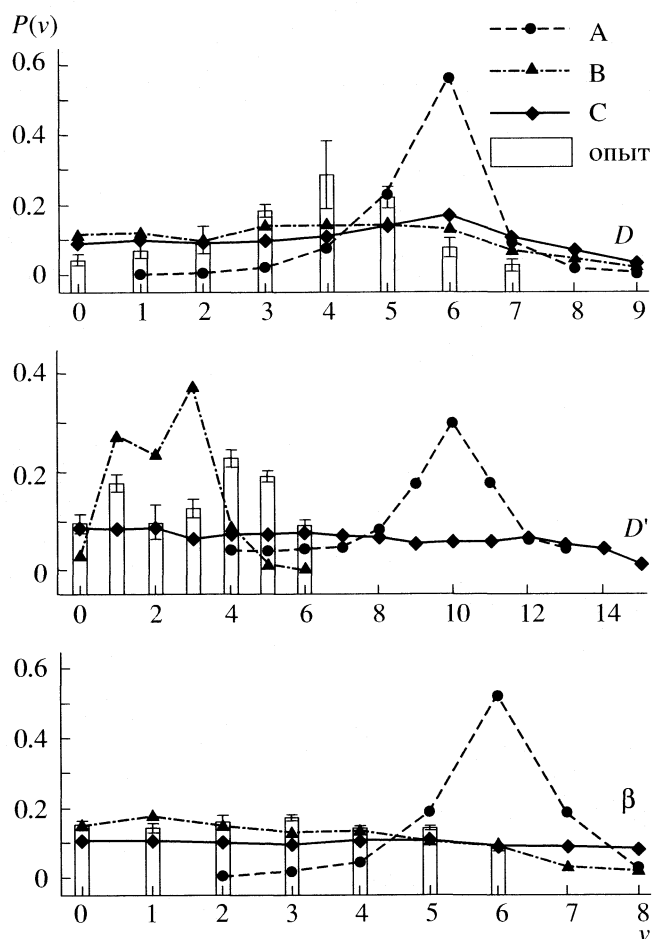


Рис. 2. Колебательные распределения продуктов для столкновений $I_2(E, v_E = 2) + Ar$; обозначения см. рис. 1.

На рис. 1 и 2 показаны колебательные распределения продуктов в столкновениях $I_2(E, v_E) + Ar$ при $v_E = 0$ и 2, рассчитанные по схемам А, В и С. Очевидно, что учет дальнедействующего взаимодействия (11) совершенно необходим для корректного воспроизведения форм измеренных распределений. При включении индукционной поправки распределения смещаются в сторону более низких v . Особенно сильно этот эффект проявляется в расчетах по методу В. Метод С всегда предсказывает более широкие и менее структурированные зависимости, хуже согласующиеся с измерениями для переходов $E(v_E = 0, 2) \rightarrow D'$. Во всех остальных случаях результаты расчетов по схемам В и С примерно с одинаковой погрешностью описывают экспериментальные данные. Интересно отметить, что четко выраженный бимодальный характер колебательных распределений для перехода $E(v_E = 0) \rightarrow D'$ не воспроизводится ни в одном варианте теории.

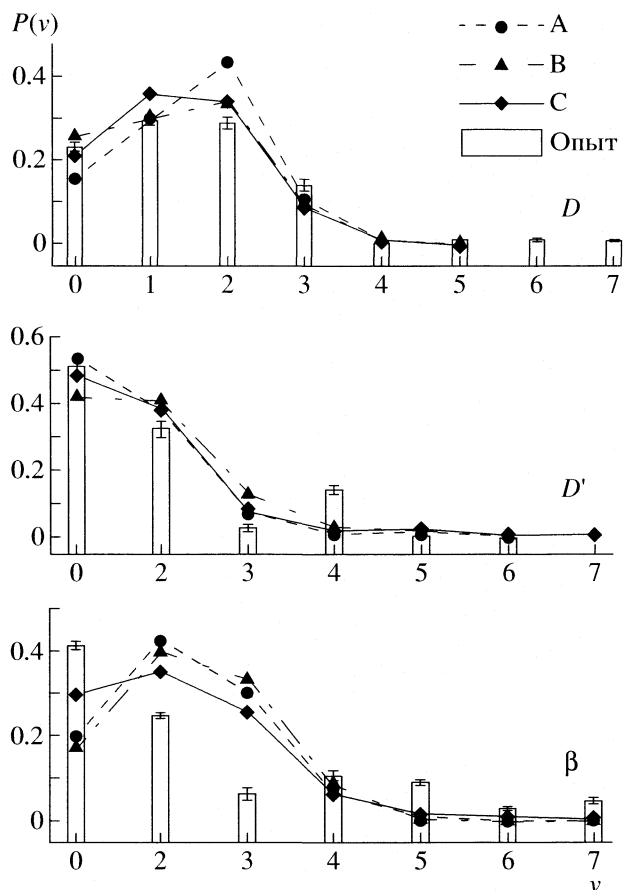


Рис. 3. Колебательные распределения продуктов для столкновений $I_2(E, v_E = 0) + He$; обозначения см. рис. 1.

Рассчитанные вероятности заселения колебательных уровней в столкновениях $I_2(E, v_E) + He$ при $v_E = 0, 2$, показанные на рис. 3, 4, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, особенно очевидном для расчетов по схеме С. Положения максимумов и форма колебательных распределений воспроизводятся практически количественно для всех трех основных переходов $E \rightarrow D$, $E \rightarrow D'$ и $E \rightarrow \beta$. Общая особенность представленных на рис. 3 и 4 результатов – практически полная нечувствительность распределений по отношению к способу введения индукционной поправки (11). Следовательно, эффект дальнедействующих взаимодействий на динамику столкновений $I_2(E, v_E = 0, 2) + He$ мал.

Анализ полных констант скорости (табл. 2, 3) и колебательных распределений продуктов неадиабатических переходов (рис. 1–4) показывает, что учет индукционного взаимодействия, необходимый с точки зрения теории, способен дать сбалансированное и вместе с тем достаточно детальное описание экспериментальных данных. Полученные ППЭ можно рекомендовать не только для использования в расчетах неадиабатических

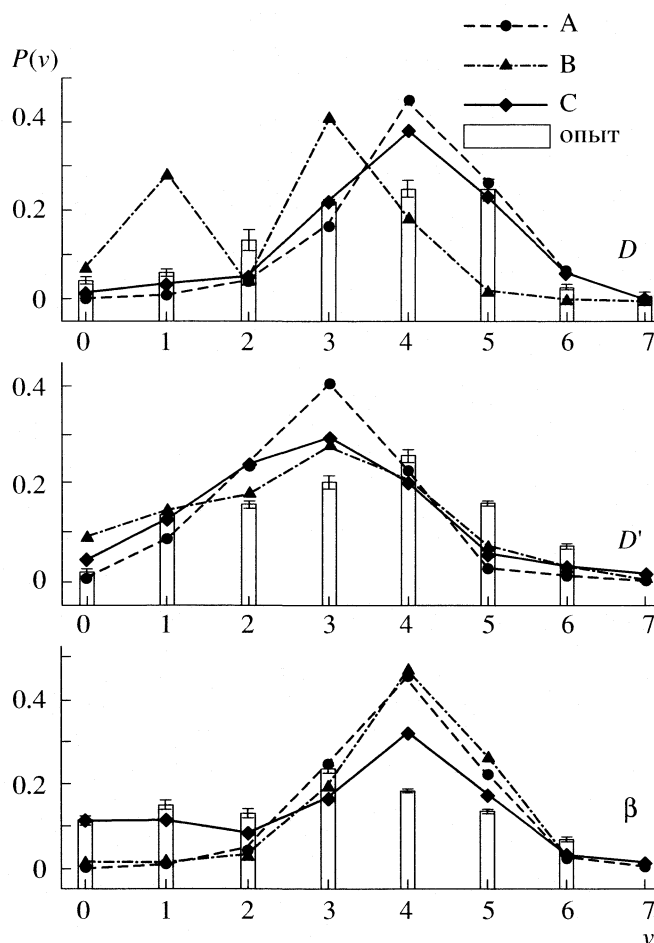


Рис. 4. Колебательные распределения продуктов для столкновений $I_2(E, v_E = 2) + He$; обозначения см. рис. 1.

переходов, но и для моделирования динамики ИП-состояний в слабосвязанных комплексах и кластерах – малоизученных системах, вызывающих заметный интерес экспериментаторов [35, 37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование дальнедействующих взаимодействий с участием молекулы галогена, возбужденной в ИП-состояния. С использованием специальной формы теории возмущений выведены общие выражения для энергии взаимодействия дипольного момента перехода между электронными состояниями симметрии u и g с электрическими моментами второй частицы. В частном случае взаимодействия молекулы I_2 с атомом инертного газа показано, что индукционная составляющая энергии межмолекулярного взаимодействия выражается через дипольный момент перехода между ИП-состояниями противоположной четности u/g и дипольную поляризуемость атома инертного газа. Получено выражение для неади-

тивной поправки (11), корректно описывающей асимптотическое поведение ППЭ комплексов Rg-I₂ в ИП-состояниях.

Численные расчеты констант скорости неадиабатических переходов в столкновениях I₂(E, v_E = 0, 2) с атомами Ag и He показали, что учет индукционного взаимодействия в форме (11) необходим для корректного воспроизведения экспериментальных данных – констант скорости и колебательных распределений продуктов.

Формулы, полученные в работе, могут быть применены и в случае наличия у частицы-партнера постоянных электрических моментов. Типичным примером является система I₂(E)–I₂(X), механизм неадиабатических переходов в которой определяется дальнедействующим диполь-квадрольным взаимодействием [5, 22]. Еще одним интересным примером могут служить столкновения I₂(E) + CF₄, изучавшиеся экспериментально в работе [14]. В этом случае неадиабатические переходы вызываются взаимодействием дипольного момента перехода и индуцированного колебаниями дипольного момента молекулы CF₄. Последний случай примечателен тем, что перенос электронной энергии по каналу E → D сопровождается возбуждением колебательных мод CF₄.

Использование комбинации подходов ДФВМ ТВ1 и теории возмущений для оценки межмолекулярных взаимодействий в системах I₂(E)–I₂(X) и I₂(E)–CF₄ позволит производить приближенные динамические расчеты динамики переноса электронной и колебательной энергии в столкновениях и выявлять общие закономерности и механизмы столкновительно-индуцированных неадиабатических переходов.

Авторы признательны А.М. Правилу за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32371).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dagdigian P.J.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1997. V. 48. P. 95.
2. *Правил А.М.* // *Фотопроцессы в молекулярных газах.* М.: Энергоатомиздат, 1992.
3. *Brand J.C.D., Hoy A.R.* // *Appl. Spectrosc. Rev.* 1987. V. 23. P. 285.
4. *Lawley K.P., Donovan R.J.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993. V. 89. P. 1885.
5. *Tscherbul T.V., Buchachenko A.A., Akopyan M.E. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. P. 3201.
6. *Ubachs W., Aben I., Milan J.B. et al.* // *Chem. Phys.* 1993. V. 174. P. 285.
7. *Akopyan M.E., Bibinov N.K., Kokh D.B. et al.* // *Ibid.* 1999. V. 242. P. 263.
8. *Inard D., Cerny D., Nota M. et al.* // *Ibid.* 1999. V. 243. P. 305.
9. *Teule R., Stolte S., Ubachs W. et al.* // *Laser Chem.* 1999. V. 18. P. 111.
10. *Fecko C.J., Freedman M.A., Stephenson T.A.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. P. 4132.
11. *Akopyan M.E., Bibinov N.K., Kokh D.B. et al.* // *Chem. Phys.* 2001. V. 263. P. 459.
12. *Bibinov N.K., Malinina O.L., Pravilov A.M. et al.* // *Ibid.* 2002. V. 277. P. 179.
13. *Fecko C.J., Freedman M.A., Stephenson T.A.* // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 1361.
14. *Akopyan M.E., Pravilov A.M., Stepanov M.B., Zakharova A.A.* // *Chem. Phys.* 2003. V. 287. P. 399.
15. *Chandra P.P., Stephenson T.A.* // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. P. 2985.
16. *Akopyan M.E., Chinkova I.Yu., Fedorova T.V. et al.* // *Chem. Phys.* 2004. V. 302. P. 61.
17. *Akopyan M.E., Novikova I.Yu., Poretsky S.A. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 204318.
18. *Щербуль Т.В., Зайцевский А.В., Бучаченко А.А., Степанов Н.Ф.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. С. 583.
19. *Tscherbul T.V., Buchachenko A.A.* // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 370. P. 563.
20. *Tscherbul T.V., Buchachenko A.A.* // *J. Phys. B.* 2004. V. 37. P. 1605.
21. *Щербуль Т.В., Бучаченко А.А.* // *Хим. физика.* 2004. Т. 23. С. 3.
22. *Lawley K.* // *Chem. Phys.* 1988. V. 127. P. 363.
23. *Бэкингам Э.* // *Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров /* Под. ред. Б. Пюльмана. М.: Мир, 1981. С. 9.
24. *Каплан И.Г.* *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий.* М.: Наука, 1982.
25. *Gray C.G.* // *Can. J. Phys.* 1968. V. 46. P. 135.
26. *Зар Р.* *Теория углового момента.* М.: Мир, 1993.
27. *Last I., George T.F.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. P. 1183.
28. *Last I., George T.F.* // *Ibid.* 1988. V. 89. P. 3071.
29. *Grigorenko B.L., Nemukhin A.V., Apkarian V.A.* // *Ibid.* 1996. V. 104. P. 5510.
30. *Grigorenko B.L., Nemukhin A.V., Topol I.A., Burt K.S.* // *Ibid.* 2000. V. 113. P. 2638.
31. *Achtrichs R., Böhm H J., Brode S. et al.* // *Ibid.* 1988. V. 88. P. 6290.
32. *Sjödin A.M., Ridley T., Lawley K.P., Donovan R.J.* // *Ibid.* 2004. V. 120. P. 2740.
33. *Blazy J.A., DeKoven B.M., Russel T.D., Levy D.H.* // *Ibid.* 1980. V. 72. P. 2439.
34. *Buchachenko A.A., Halberstadt N., Lepetit B., Roncero O.* // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2003. V.22. P. 153.
35. *Fei S., Zheng X., Heaven M.C., Tellinghuisen J.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. P. 6057.
36. *Manolopoulos D.E.* // *Ibid.* 1986. V. 85. P. 6425.
37. *Akopyan M.E., Novikova I.Yu., Poretsky S.A., Pravilov A.M.* // *Chem. Phys.* 2005. V. 310. P. 287.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7:541.45

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОМОГЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКОГО РУБИДИЯ

© 2006 г. Д. К. Белащенко

Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет)

E-mail: dkbel@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2006 г.

Проведено молекулярно-динамическое исследование процесса гомогенной кристаллизации моделей жидкого рубидия с числом частиц 500, 998 и 1968 в основном кубе. В интервале температур от 70 до 182.5 К установлена кристаллизация жидкости с образованием преимущественно структуры ОЦК. Отмечено, что механизм кристаллизации, отличающийся от принятого в классической теории нуклеации, заключается в нарастании количества атомов с многогранниками Вороного типа 0–6–0–8 и 0–4–4–6, образовании связанных групп (кластеров) из этих атомов и росте этих групп аналогично случаю коагуляции примеси из пересыщенного раствора. Показано, что на начальном этапе связанные группы имеют очень рыхлую структуру и включают в себя значительное число атомов с иными типами многогранников Вороного, причем линейный размер максимальной группы быстро приближается к размеру основного куба. Установлено, что атомы с многогранниками Вороного типов 0–6–0–8 и 0–4–4–6 играют ведущую роль в процессе кристаллизации и активируют переход включенных в связанные группы атомов иной координации в координацию ОЦК. Зависимость вероятности образования связанной группы данного размера от объема модели жидкости не обнаружена. Отмечено, что важную роль в образовании 0608-кластера порогового (“критического”) размера играют флуктуации размеров кластеров, особенно сильные в интервале 180–185 К.

Впервые явление гомогенной кристаллизации моделей жидкости было обнаружено и исследовано методом молекулярной динамики (МД) в работах [1–5]. Размеры моделей составляли 108, 256 и 500 [2] и 500 [3, 4] частиц. В [2, 5] применяли межчастичный потенциал Леннарда-Джонса, в [3] – парный потенциал, рассчитанный псевдопотенциальным методом для рубидия, а в [4] – оба этих потенциала в полной или усеченной форме. Обзор ранних работ с другими потенциалами приведен в [4]. В процессе длительных МД-прогонов наблюдали кристаллизацию жидкости с образованием либо ОЦК-, либо ГЦК-кристаллов в зависимости от формы используемого парного потенциала межчастичного взаимодействия. В случае неидеального ОЦК-кристалла многогранники Вороного имеют преобладающие типы 0–6–0–8 и 0–4–4–6 [4].

В классической теории нуклеации предполагается, что в переохлажденной жидкости должны флуктуационно возникать и исчезать зародыши новой фазы (“гетерофазные флуктуации”) различного размера. Вероятность обнаружения зародыша определяется изменением энергии Гиббса (ΔG) при его образовании. Обычно рассматривают зародыш правильной сферической формы радиуса r и величину ΔG записывают в виде, справедливым для макроскопических фаз:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_{ls} + (4/3)\pi r^3 (\mu_l - \mu_s), \quad (1)$$

где σ_{ls} – коэффициент межфазного натяжения, а μ_l и μ_s – энергии Гиббса жидкой и твердой фаз в расчете на единицу объема. Вероятность образования зародыша размера r определяется формулой:

$$W = A \exp(-\Delta G/kT), \quad (2)$$

где частотный фактор A имеет размерность $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$. При увеличении радиуса величина ΔG сначала возрастает от нуля до некоторого максимума, а затем начинает убывать и переходит в отрицательную область. Критический радиус определяется условием максимума ΔG , и после достижения критического размера рост зародыша становится термодинамически выгодным. Из этих предположений следует, что в переохлажденной жидкости должны наблюдаться зародыши разного размера с различной вероятностью, причем чем больше зародыш докритического размера, тем вероятность его возникновения меньше. Эти выводы справедливы для стабильной или метастабильной жидкости и не связаны с механизмом возникновения и роста зародышей.

Однако до настоящего времени имеется довольно мало сведений о фактическом механизме кристаллизации жидкостей, особенно на ее начальных этапах и в области сильного переохлаждения. Компьютерные методы позволяют воспроизвести на атомном уровне процессы, происходящие в переохлажденной жидкости. В частности, за процессом подготовки жидкости к кристалли-

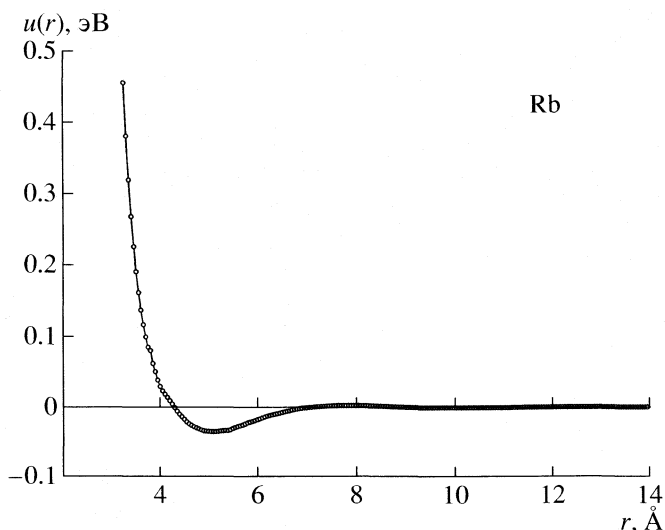


Рис. 1. Парный межчастичный потенциал рубидия [6, 7].

зации и за самим процессом образования и роста кристаллических зародышей можно следить с помощью метода МД. Поэтому этот метод вполне подходит для проверки адекватности основных положений классической теории нуклеации жидкости.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе исследован процесс кристаллизации моделей жидкого рубидия методом МД. Аналогично работам [3, 4] применили парный потенциал, полученный в рамках теории псевдопотенциала (с псевдопотенциалом Ашкрофта) в работах [6, 7]. Он приведен в [3] для расстояний свыше 3.70 Å. Координата минимума потенциала равна 4.4048 Å, глубина 0.0347 эВ. График потенциала приведен на рис. 1. Для наших целей достаточно было провести оцифровку графика из работы [3] и гладко дополнить его левее расстояния 3.75 Å отталкивательной ветвью, построенной по соотношению $u(r) = a/r^{12}$. Оцифровка была проведена с шагом 0.05 Å. Парная корреляционная функция (ПКФ) жидкого рубидия при 313 К обращается в нуль как раз на расстоянии 3.70 Å [8], так что поведение потенциала на меньших расстояниях никак не сказывается на поведении жидкости. На рис. 2 показана ПКФ модели жидкого рубидия, построенной методом МД с этим потенциалом (при радиусе обрыва взаимодействия 10.13 Å и с периодическими граничными условиями при температуре 313 К и реальной плотности рубидия 1.476 г/см³, в сравнении с дифракционной ПКФ [8]. Согласие между ними неплохое. Стандартное отклонение этих графиков, рассчитанное по гистограммам ПКФ, составляет 0.061. Таким образом, потенциал, приведенный на рис. 1, неплохо

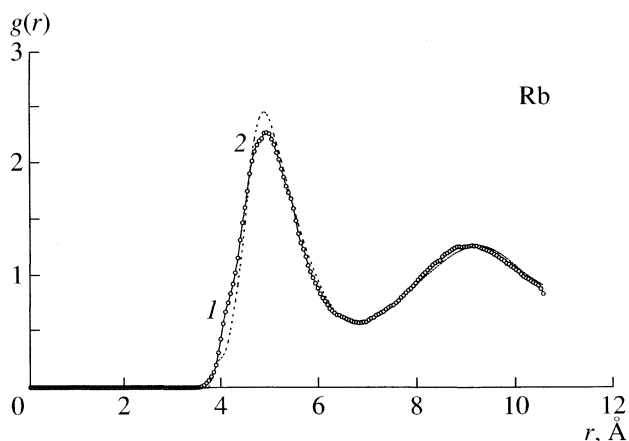


Рис. 2. Парные корреляционные функции жидкого рубидия при 313 К и плотности 1.476 г/см³. 1 – модель, 2 – дифракционные данные [8].

описывает структуру реального жидкого рубидия вблизи от температуры кристаллизации.

Модели содержали 500, 998 и 1968 частиц в основном кубе. Плотность жидкости при всех температурах (0.011116 ат/Å³) была равна выбранной в работе [3]. Эта плотность лишь немного отличается от фактического значения при 313 К (0.01040 ат/Å³). Длина ребра основного куба составляла, соответственно, 35.563, 44.777 и 56.151 Å. МД – моделирование проводили алгоритмом Л. Верле с радиусом обрыва взаимодействия 14.35 Å для моделей с числами частиц $N = 500$ и 998 и 10.13 Å для моделей с $N = 1968$. В [3] радиус обрыва равнялся 10.13 Å. Единица времени в [3] составляла $t_0 = 2.2257 \times 10^{-12}$ с и шаг по времени равнялся $\Delta t = 0.0075t_0 = 1.669 \times 10^{-14}$ с. В нашей работе единица времени равнялась $t_0 = 9.412 \times 10^{-14}$ и для повышения точности счета был выбран меньший шаг $\Delta t = 0.05t_0 = 4.706 \times 10^{-15}$ с.

О физическом состоянии системы можно судить по высоте первого пика ПКФ $g(r_1)$ и коэффициенту самодиффузии частиц D . С этой целью были построены модели размером $N = 1968$ атомов при температурах 70–313 К. В табл. 1 приведены значения $g(r_1)$ и D , полученные на малых временах МД-прогонов, когда процессы кристаллизации еще незаметны.

Для простых жидкостей вблизи от температуры кристаллизации характерны значения $g(r_1) \cong 2.5$ и $D \sim 10^{-5}$ см²/с. Отсюда видно, что уже при температуре 110 К система ведет себя как довольно вязкая жидкость, а при 80 К и ниже – как аморфное тело. Поэтому анализ процесса кристаллизации в выбранном интервале температур позволяет сделать выводы о характере процесса и в жидком, и в аморфном состоянии.

Моделирование вели последовательными прогонами длиной 1000 шагов по времени. В конце каждого прогона анализировали состояние системы. Предварительно было установлено, что в случае полной кристаллизации модели многогранники Вороного (МВ) подавляющего большинства атомов относятся к типам 0–6–0–8 и 0–4–4–6. Следовательно, можно было предположить, что зародыши кристаллизации должны состоять преимущественно из таких атомов. В дальнейшем атомы, имеющие МВ типов 0–6–0–8 и 0–4–4–6, будем называть для краткости 0608-атомами. В процессе счета в конце каждого МД-прогона строили МВ каждого атома и составляли список атомов, имевших МВ двух указанных типов, предполагая далее, что зародыши кристаллизации включают в себя атомы именно из этого списка. Далее проводили поиск связанных групп (кластеров), включающих атомы из этого списка. Связной группой считалась такая группа атомов, в которой каждый атом имеет хотя бы одного соседа, принадлежащего к той же группе. Соседом данного атома считался атом, удаленный от него на расстояние не больше координаты первого минимума ПКФ рубидия ($r_{12} = 6.55 \text{ \AA}$).

Имея список атомов, принадлежащих к каждой связанной 0608-группе, можно рассчитать среднее координационное число (к.ч.) в данной группе по формуле

$$Z = 2P/N_{\text{гр}}, \quad (3)$$

где P – число пар ближайших 0608-соседей в группе (кластере), а $N_{\text{гр}}$ – число атомов в группе. Величина Z характеризует компактность расположения атомов в группе. Можно также рассчитать максимальный диаметр 0608-группы по формуле $d = R_{\text{max}} + r_1$, где R_{max} – максимальное расстояние между центрами атомов в группе, а r_1 – координата первого пика ПКФ, равная приблизительно “диаметру атома” (для рубидия $r_1 = 4.95 \text{ \AA}$) (следует учитывать, что при больших размерах группы величина d может быть занижена компьютерной программой из-за наличия периодических граничных условий). Далее можно определить эффективный коэффициент упаковки атомов в 0608-группе по формуле

$$\eta = (r_1/d)^3 N_{\text{гр}}. \quad (4)$$

Чем более компактно построена группа (кластер), тем выше должен быть коэффициент упаковки. Например, для пары ближайших соседей (димера) $\eta = 0.250$, для четверки атомов, компактно расположенных в вершинах квадрата ($\eta = 0.284$), для большой правильной сферы с решеткой ОЦК $\eta = 0.680$. Анализ распределения групп по размерам, а также поведения величин Z и η максимальной 0608-группы позволяет следить за агрегацией частиц в процессе моделирования. Средний раз-

Таблица 1. Значения $g(r_1)$ и D , полученные на малых временах МД-прогонов

$T, \text{ K}$	$g(r_1)$	$D \times 10^5, \text{ cm}^2/\text{c}$
313	2.25	3.11
200	2.77	1.22
150	3.08	0.74
110	3.43	0.42
100	3.46	0.41
90	3.55	0.13
80	3.71	0.084
70	3.87	<0.08

мер набора связанных групп (кластеров) удобно определять по формуле второго момента:

$$M_2 = \sum_i (i^2 m(i))/p, \quad (5)$$

где i – число атомов в группе, $m(i)$ – число групп размера i , p – общее число 0608-атомов в группах. Если все группы имеют одинаковый размер, то M_2 равен этому размеру. Если одна из групп гораздо больше других, то M_2 будет очень близок к размеру максимальной группы.

Дополнительный способ наблюдать за процессом кристаллизации заключается в расчете структурных факторов всей модели $S(\mathbf{K})$ для набора векторов рассеяния \mathbf{K} . Величину $S(\mathbf{K})$ можно рассчитать по формуле:

$$S(\mathbf{K}) = \frac{1}{N} \left| \sum_j \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_j) \right|^2, \quad (6)$$

где \mathbf{R}_j – радиус-вектор j -й частицы и сумма берется по всем частицам модели. В случае идеального кристалла структурный фактор $S(\mathbf{K})$ равен числу частиц N в кристалле для векторов узлов обратной решетки и нулю для прочих векторов \mathbf{K} . Поскольку при моделировании используются периодические граничные условия, то компоненты вектора \mathbf{K} должны быть равны $(2\pi/l)m$, где l – длина ребра основного куба и m – любое целое число и нуль.

В настоящей работе за перестройкой структуры переохлажденной жидкости и процессом кристаллизации следили, вычисляя в процессе МД-моделирования термодинамические свойства модели, а также наблюдая за таблицей структурных факторов, распределением связанных групп, составленных из 0608-атомов, и за поведением характеристик Z и η 0608-группы максимального размера, поскольку именно она являлась кандидатом на роль зародыша кристаллизации. О начале кристаллизации можно было судить по появлению крупной связанной группы (кластера) с поро-

Таблица 2. Квазиравновесные концентрации 0608-атомов в моделях с $N = 1968$ (p – среднее число 0608-атомов)

T, K	p	Параметры зависимости (8)		
		a_m	b_m	σ
326	45	5.65	~0	1.27
313	48	5.67	~0	0.47
280	51	4.04	~0	1.39
250	53	4.33	0.0818	1.97
200	80	7.89	0.0361	3.60
190	86	7.82	0.0734	4.37
185	85	8.74	0.0362	6.92
185	98	11.07	~0	5.35
182.5	91	10.30	0.0731	7.58
180	102	9.99	0.2918	9.93
175	108	5.53	1.416	8.26
150	118	–	–	–

вым размером N_C , которая при дальнейшем моделировании уже не уменьшалась и могла только увеличиваться и по превышению некоторого порогового значения S_C структурного фактора в каком-то направлении.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Равновесная температура кристаллизации жидкости с парным потенциалом Прайса и др. [6, 7] была неизвестна. В [3] в результате неизотермического моделирования (в режиме постоянных объема и энергии) наблюдали кристаллизацию при температуре ~120 К. В настоящей работе равновесная температура кристаллизации определена методом “отогрева” равной 313 ± 1 К (см. ниже). Поэтому для моделирования выбраны температуры от 70 до 326 К.

Исходное состояние. В качестве исходного состояния использовали равновесные модели жидкости, построенные при температуре 326 К. Каждую модель релаксировали методом МД в течение 20000–30000 шагов. Распределение связанных 0608-групп практически не менялось в процессе счета. В случае моделей с $N = 500$ распределение колеблется около $1^2 1^3 1^5 1^1$, в максимальной группе среднее к.ч. = 1.60 и эффективный коэффициент упаковки $\eta = 0.223$. Максимальный модуль структурного фактора равен 20.16. В случае моделей с $N = 998$ распределение имеет вид $1^{12} 2^3 1^4 1^1$, в максимальной группе среднее к.ч. = 1.50 (цепочка из четырех атомов), линейный размер группы составил 16.48 Å (при длине ребра основного куба 44.777 Å) и $\eta = 0.108$. Максимальный модуль структурного фактора равен 24.17. В случае моделей с $N = 1968$ распределение имеет вид

$1^{23} 2^6 3^{14} 2^2$, в максимальной группе среднее к.ч. = 2.00 (атомы расположены в вершинах треугольника с дополнительным соседом), максимальный линейный размер группы составил 15.58 Å (при длине ребра основного куба 56.151 Å) и $\eta = 0.128$. Максимальный модуль структурного фактора равен 23.80. Он составляет долю 0.012 от максимально возможного при полной кристаллизации (1968 для идеального кристалла).

В этих моделях доля всех 0608-атомов по отношению к их полному числу была равна 0.034, 0.023 и 0.023. В моделях с $N = 998$ и 1968 доля 0608-атомов одинакова, а в меньших моделях несколько больше из-за возможного влияния периодических граничных условий. Атомная доля изолированных 0608-атомов (мономеров) примерно одинакова во всех случаях (~0.012). Никаких признаков второй фазы в этих моделях не обнаружено.

Охлаждение моделей до заданной температуры. Модель, равновесную при 326 К, быстро охлаждали до желаемой температуры путем коррекции скоростей на каждом 10-м шаге таким образом, чтобы полученная кинетическая энергия становилась равной расчетной при данной температуре, т.е. $(3/2)NkT$. Коррекцию проводили путем соответствующих очень небольших изменений координат частиц **на предыдущем шаге** алгоритма Верле. Для того чтобы система приобрела нужную температуру (с отклонением $\pm 1-2$ К), обычно требовалось не более 100–150 шагов по времени, т.е. пять–восемь периодов колебаний атомов в локальных минимумах потенциала. Далее проводили последовательные изотермические прогоны длиной по 1000 шагов. Общая длина процедуры в каждом случае могла превышать 100000 шагов по времени.

Концентрация 0608- и 0446-атомов в переохлажденных состояниях. В серии моделей размером $N = 1968$ исследована зависимость концентрации 0608-атомов в моделях рубидия от температуры. В тех случаях, когда кристаллизация не наступала вообще, среднее суммарное число этих атомов рассчитывали ближе к концу МД-прогона. В тех же случаях, когда в модели начинался процесс кристаллизации, концентрацию 0608-атомов рассчитывали на начальных участках МД-прогонов, когда ее можно было считать мало отличающейся от квазиравновесного значения, присущего метастабильному состоянию жидкости. Предполагалось, следовательно, что квазиравновесная концентрация 0608-атомов устанавливается достаточно быстро. Полученные значения среднего числа 0608- и 0446-атомов приведены в табл. 2. Эти значения хорошо описываются уравнением типа Аррениуса:

$$\theta = p/N = 0.00924 \exp(2442.7/RT), \quad (7)$$

где p – общее число 0608-атомов. Величина -2.4427 кДж/моль имеет смысл теплоты (ΔH)

превращения обыкновенного атома рубидия в 0608-атом. Ниже будет показано, что теплота кристаллизации модели рубидия равна -1.73 кДж/моль. Близость этих величин позволяет в определенном смысле считать 0608-атомы “компонентом раствора кристаллического рубидия в жидком рубидии”. Концентрация этого “компонента” θ увеличивается с понижением температуры от 326 до 150 К почти в три раза – от 2.3% при 326 К до 6% при 150 К. Например, при температуре 100 К расчет по (7) дает величину $\theta = 0.174$, т.е. $\sim 17\%$ атомов должны были бы являться 0608-атомами при отсутствии кристаллизации.

В табл. 2 приведены данные для двух независимых прогонов при температуре 185 К, которые отличались только начальными состояниями, построенными с разным числом шагов по времени. Различие данных для этих двух прогонов характеризует воспроизводимость результатов метода МД.

Инкубационный период. В классической теории нуклеации введено понятие инкубационного периода, на протяжении которого в жидкости не происходят видимые изменения свойств, и только после окончания этого периода возникает и начинает быстро расти зародыш кристаллической фазы. Компьютерные данные для наших моделей можно проанализировать с этой точки зрения. Рассмотрим зависимость размера максимального 0608-кластера N_m от номера шага n на начальных участках МД-прогонов, где процесс кристаллизации еще не заметен. Эти участки можно приближенно аппроксимировать формулой:

$$N_m = a_m + b_m(n/1000). \quad (8)$$

В табл. 2 приведены значения коэффициентов a_m и b_m , а также величины стандартного отклонения σ (т.е. разброс) размеров N_m относительно зависимости (8). При температурах 182.5–250 К наблюдается рост коэффициента a_m при понижении температуры, связанный с отмеченным выше увеличением общей концентрации 0608-атомов, и медленный рост среднего размера максимального кластера в зависимости от времени. На фоне этого дрейфа размеров происходят флуктуации размеров максимального кластера, мерой которых является стандартное отклонение σ . Эта величина увеличивается при охлаждении и становится очень существенной для появления кластера порогового размера. Например, при 180 К, согласно правилу 3σ (не совсем пригодному в нашем случае, так как распределение вряд ли ведет себя, как нормальное), с вероятностью 0.001 можно ожидать флуктуаций размера максимального кластера в три десятка атомов, в результате чего этот кластер может достичь предполагаемого порогового (критического) размера.

На рис. 3 показано поведение среднего размера 0608-кластеров (момента M_2 из формулы (5)) в зависимости от номера шага в прогоне при 185 К,

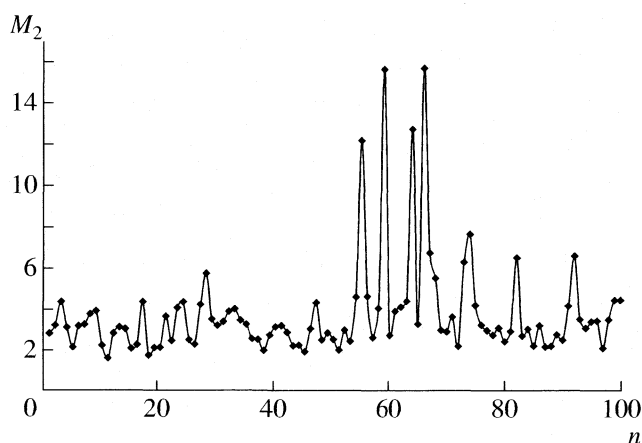


Рис. 3. Поведение во времени среднего размера 0608-кластеров в модели рубидия; $N = 1968$, $T = 185$ К. Момент M_2 рассчитан по формуле (5); n , тысячи шагов.

в котором кристаллизация так и не наступила. На рисунке хорошо видны сильные флуктуации размера на протяжении примерно 10000 шагов, которые затем затухают. Для наблюдения следующих событий такого рода нужны МД-прогоны длиной в 10^6 – 10^7 шагов. Как видно из табл. 2, флуктуации размера 0608-кластеров особенно сильно развиты в интервале 180–185 К, т.е. именно там, где появляются события кристаллизации переохлажденных моделей. Видимо, резкий переход от ситуаций с кристаллизацией (≤ 182.5 К) к ситуациям без кристаллизации (≥ 185 К) связан с ограниченной длиной МД-прогонов.

Наличие медленного роста среднего размера кластера в зависимости от времени ($b_m > 0$) не соответствует понятию инкубационного периода как такого, где ничего не происходит, кроме случайных флуктуаций. Поэтому в условиях сильного переохлаждения ($T \leq 250$ К для моделей из табл. 2) истинный инкубационный период наблюдать не удастся (кроме одного прогона при 185 К). В случае же меньшего переохлаждения, при температурах выше 250 К, в МД-прогонах длиной до 10^5 шагов действительно не наблюдаются никакие заметные изменения структуры жидкости.

Кристаллизация моделей. В серии моделей размером 500 частиц удалось достичь полной кристаллизации при всех температурах от 70 до 100 К. За ходом кристаллизации судили по поведению 0608-атомов модели. В табл. 3 приведены результаты моделирования этой серии. Приняты обозначения: L_C – номер шага, на котором начинается быстрый рост размера максимального 0608-кластера, L_S – номер шага, на котором начинается быстрый рост максимального структурного фактора всей модели, L_E – номер шага, на котором начинает быстро убывать энергия системы, N_C – пороговое значение размера максимального 0608-

Таблица 3. Результаты моделирования систем с $N = 500$

T, K	Общее число шагов	Начало резкого роста (убывания), номер шага			Пороговые значения		Конечные значения				
		L_C	L_S	L_E	N_C	S_C	N_{max}	$S(K)_{max}$	$N(0608)$	$N(0446)$	Z
100	91000	67000	67000	67000	152	131.4	251	223.5	138	113	7.91
90	52000	39000	38000	39000	126	110.4	327	423.2	220	107	9.71
80	40000	28000	29000	28000	120	105.1	290	424.0	192	98	12.03
70	21000	16000	14000	18000	133	119.2	405	397.2	316	89	12.13

Таблица 4. Результаты моделирования систем с $N = 998$

T, K	Общее число шагов	Начало резкого роста (убывания), номер шага			Пороговые значения		Конечные значения				
		L_C	L_S	L_E	N_C	S_C	N_{max}	$S(K)_{max}$	$N(0608)$	$N(0446)$	Z
150	50000	34000	36000	34000	152	112.8	793	704.9	685	108	11.68
110	161000	111000	120000	118000	194	109.9	439	369.8	233	207	7.37
100	120000	54000	56000	84000	187	115.3	740	520.3	615	125	11.26
90	52000	44000	45000	46000	159	115.4	771	776.3	684	87	11.98
80	91000	39000	55000	47000	155	106.4	471	814.7	252	219	7.41
70	129000	114000	114000	118000	165	110.0	773	827.8	654	119	11.47

кластера (зародыша) на шаге L_C , $S(K)_{max}$ – пороговое значение структурного фактора на шаге L_S , N_{max} – размер максимального 0608-кластера после завершения кристаллизации, $S(K)_{max}$ – максимальное значение структурного фактора модели после завершения кристаллизации, $N(0608)$ и $N(0446)$ – числа МВ данных типов в модели после кристаллизации, Z – среднее координационное число в максимальном 0608-кластере после конца кристаллизации. Пороговые значения N_C и $S(K)_{max}$ определяются весьма приблизительно и имеют ошибку ± 10 –15.

Из табл. 3 видно, что длина прогонов до начала кристаллизации составляет обычно десятки тысяч шагов по времени, однако в различных экспериментах при одной и той же температуре длина прогонов может отличаться. Пороговые значения размера максимального 0608-кластера (зародыша) составляют 120–150 атомов и не зависят определенным образом от температуры системы. Также примерно одинаковы максимальные значения структурных факторов в пороговом состоянии (104–130). Этот результат не соответствует классической теории нуклеации, в которой критический размер зародыша убывает с ростом переохлаждения.

В работах [9–11] предложено применять при анализе кинетики фазовых превращений статистический метод, проводя многократные МД-прогоны в одинаковых условиях, но с различными начальными состояниями, отличающимися конкретным

пространственным расположением частиц исходной модели. Для этого требуется построить ансамбль начальных состояний, имеющих одинаковые плотность и температуру. Результаты различных МД-прогонов при моделировании фазового превращения должны отличаться друг от друга как из-за различия начальных условий, так и из-за конечной точности компьютерных расчетов. В этом случае можно точнее определить среднюю длину прогонов до начала кристаллизации и иные статистические характеристики процесса.

Характеристики системы в закристаллизованном состоянии обнаруживают некоторый разброс (см. табл. 3). Размер максимального 0608-кластера и среднее к.ч. немного возрастают при понижении температуры кристаллизации. При этом в кластере увеличивается доля МВ типа 0–6–0–8, характерных для правильной ОЦК-решетки. Чем ниже температура, тем меньше в системе остается МВ типа 0–4–4–6, характерных для искаженной ОЦК-решетки [4]. Атомы с МВ этого типа, видимо, встроены в решетку ОЦК в качестве ее структурных дефектов.

В табл. 4 приведены результаты моделирования систем размером 998 частиц в основном кубе. Процедура исследований была такой же, как описано выше. Пороговые значения N_{max} и S_C здесь примерно такие же, как в случае моделей с $N = 500$. Этот результат согласуется с представлением о том, что зародыш возникает локально, независимо от размеров системы. Из классической теории

Таблица 5. Результаты моделирования систем с $N = 1968$

T, K	Общее число шагов	Начало резкого роста (убывания), номер шага			Пороговые значения		Конечные значения					
		L_C	L_S	L_E	N_C	S_C	N_{\max}	$S(K)_{\max}$	$N(0608)$	$N(0446)$	Z	η
313	4000	–	–	–	–	–	5	21.56	–	48	1.60	0.108
280	102000	–	–	–	–	–	10	45.86	–	42	1.33	0.142
250	11000	–	–	–	–	–	8	23.70	–	55	2.75	0.151
200	44000	–	–	–	–	–	8	56.66	–	78	1.75	0.073
190	51000	–	–	–	–	–	11	32.10	9	74	2.73	0.082
185	101000	–	–	–	–	–	13	44.35	14	76	2.46	0.028
185	101000	–	–	–	–	–	30	37.60	8	84	3.33	0.091
182.5	91000	73000	77000	78000	123	108.1	1537	1394	1412	125	11.62	–
180	71000	47000	55000	58000	131	191.6	1409	1415	1112	297	10.98	–
175	41000	23000	27000	27000	172	353.2	1622	1409	1416	206	11.94	–
150	52000	22000	21000	28000	202	117.5	1672	1526	1581	91	12.28	–
100	100000	23000	65000	87000	234	108.7	1746	1687	1693	54	13.11	–
90	101000	28000	53000	34000	243	120.2	1672	912.6	1358	314	12.38	–

нуклеации следует, что вероятность появления зародыша данного размера пропорциональна объему жидкости. В нашем случае такой зависимости не видно, так как значения L_C , L_S и L_E у моделей с $N = 998$ даже немного больше, чем у моделей с $N = 500$, а должны были бы быть в среднем вдвое меньше. Возможно, размер моделей слишком мал для наблюдения за его влиянием на результаты. За исключением модели, построенной при 80 К, вклад от решетки ОЦК в кристаллическую структуру существенно преобладает. Наиболее правильная структура получена при минимальной температуре 70 К; ей отвечает наибольшее значение максимального структурного фактора.

В табл. 5 приведены аналогичные результаты для моделей с $N = 1968$. Для не закристаллизованных состояний приведены эффективные коэффициенты упаковки η максимального 0608-кластера. При $T \geq 185$ К система с $N = 1968$ ведет себя, как метастабильная, и достичь начала кристаллизации за разумное время не удалось. Например, при 185 К не обнаружены признаки кристаллизации даже за 101000 шагов. Размер максимального 0608-кластера не превышал 13 частиц. Среднее к.ч. 0608-кластеров составляло при этом 2.46, т.е. в структуре преобладали мелкие кластеры. Набор 0608-кластеров в конечном состоянии при 200 К можно записать в виде $1^{32}2^{63}3^{54}2^{10}1^{13}1$, где 32 – число мономеров, 6 – число димеров и т.д. В состоянии при 313 К этот набор имел вид $1^{26}2^74^{15}1$ и был близок к равновесному.

Кристаллизация систем наблюдалась лишь при температурах 182.5 К и ниже. Как видно из табл. 5, время до начала кристаллизации здесь было примерно таким же, как в случае $N = 998$,

пороговые значения размеров 0608-кластера N_C немного больше, а пороговые значения структурных факторов такие же. Таким образом, в нашем случае влияние общего размера системы (который изменялся в работе почти в 4 раза) на вероятность образования кластеров обнаружить не удалось.

Сравнивая характеристики конечных состояний после кристаллизации, мы видим, что качество (степень совершенства) полученных кристаллов несколько выше в случае $N = 1968$, чем у меньших моделей. Доля атомов с МВ типа 0–6–0–8 в больших моделях довольно высока. К.ч. максимального 0608-кластера превышает 12. В случае идеальной ОЦК-решетки с плотностью рубидия длина ребра элементарной ячейки было бы равна 5.645 Å, так что в сферу радиуса $r_{12} = 6.55$ Å попало бы 14 соседей. Поэтому наблюдаемое в моделях к.ч. больше первого к.ч. правильной ОЦК-решетки (к.ч. = 8), но меньше суммы первого и второго к.ч. (14). Этот результат обусловлен дефектностью получаемых кристаллов.

Кристаллическая структура полученных состояний хорошо видна с помощью программы визуализации. Атомные плоскости, как правило, наклонены по отношению к осям основного куба. В случае состояний с меньшей степенью кристалличности видны области повышенного беспорядка, обычно вблизи от граней основного куба, где играют роль периодические граничные условия. На рис. 4 показан фрагмент модели с $N = 1968$, полученной при 150 К после МД-кристаллизации. Длина ребра кубического фрагмента равна 39.151 Å. На рис. 4 видны правильные атомные плоскости, образованные 0608-атомами с координатой ОЦК.

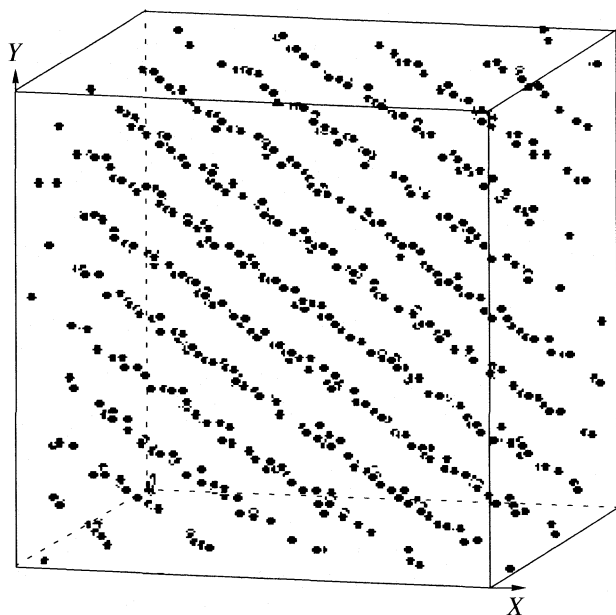


Рис. 4. Фрагмент модели с $N = 1968$, полученной при 150 К после молекулярно-динамической кристаллизации. Длина ребра кубического фрагмента равна 39.151 Å. Показан боковой вид системы 0608-атомов.

Механизм кристаллизации. Как уже упоминалось выше, основное предположение классической теории состоит в том, что в жидкости возникают и исчезают зародыши различного размера с вероятностью, определяемой уравнением (2). Уравнение типа (1) предполагает, что зародыш имеет правильную сферическую или какую-либо иную (например, кубическую) форму. Как только флуктуационно возникает зародыш критического или сверхкритического размера, он начинает расти далее безостановочно, так как при этом понижается энергия Гиббса системы.

Таблица 6. Характеристики кластеров, играющих роль критических зародышей кристаллизации. Линейный размер кластеров во всех случаях превышал $l/2$ (l – длина ребра куба)

N	T, K	n	N_C	$S(K)_{max}$	Z
500	100	81000	232	223.5	7.45
998	70	98000	305	211.7	7.01
998	80	61000	371	174.4	7.68
998	90	45000	226	114.4	5.71
998	100	60000	254	106.8	4.80
998	110	121000	339	134.6	6.49
998	150	37000	239	112.6	6.44
1968	90	51000	563	134.2	6.26
1968	100	50000	461	113.2	5.83
1968	150	21000	159	145.6	4.69

Анализ процесса методом МД позволяет установить, так ли это происходит на самом деле. На рис. 5 показаны зависимости от времени характеристик моделей с $N = 998$ в процессе кристаллизации при $T = 100$ К. Показано поведение среднего и максимального размера связанных групп 0608-атомов, среднего к.ч.в максимальной 0608-группе и максимального линейного размера этой группы. Ускорение роста максимального 0608-кластера, который можно считать зародышем кристаллизации, происходит в интервале 60–100 тысяч шагов по времени. Однако уже на ~30000-м шаге линейный размер кластера становится сравнимым с длиной ребра основного куба, а среднее к.ч. атомов кластера близко к 3. Это означает, что структура кластера очень рыхлая и он не похож на правильный нанокристаллик.

В [3] исследовали процесс кристаллизации моделей рубидия размером $N = 500$ различными методами, в том числе и путем анализа распределений МВ. Авторы проводили поиск атомов с МВ типа 0–6–0–8 и проверяли, образуют ли они компактный кластер. Детали этой процедуры в [3] не описаны. В работах [3, 4] предполагалось, что кристаллизующийся зародыш является компактным. Наши результаты с этим выводом не согласуются. На рис.6 показано расположение атомов в 0608-кластерах в одном из прогонов на шагах 10000, 20000 и 30000 для случая кристаллизации при 100 К и $N = 998$. Действительно, связанные группы имеют очень рыхлую структуру и не являются нанокристалликами, хотя на шаге № 30000 образовался уже крупный кластер, состоящий из 188 атомов. Значение максимального структурного фактора равно в этом состоянии 107.9 (вектор рассеяния $(2\pi/l)(6, 8, -5)$). Оно еще не очень велико, но уже указывает на формирование кристаллической области. Поэтому изображенный на рис. 6в кластер, несомненно, является зародышем кристаллизации, не имея однако при этом сколько-нибудь правильной геометрической формы. Среднее к.ч. этого максимального 0608-кластера равно всего 5.24. На шагах № 10000, 20000 и 30000 линейные размеры максимального кластера превышали половину длины ребра основного куба. Очевидно, эти кластеры имели протяженность по всему основному кубу. Напрашивается сравнение максимального кластера с кометой, имеющей более плотное ядро и рыхлую оболочку.

В табл. 6 приведены характеристики максимальных 0608-кластеров, являющихся по обычной терминологии критическими зародышами, для различных комбинаций исследованных параметров жидкого рубидия. Эти состояния уже находятся в области ускоренного роста максимального кластера. Во всех указанных случаях средние к.ч. кластеров довольно низки по сравнению с максимальным $Z = 14$, так что эти кластеры, являющиеся уже по существу за критическими зародышами.

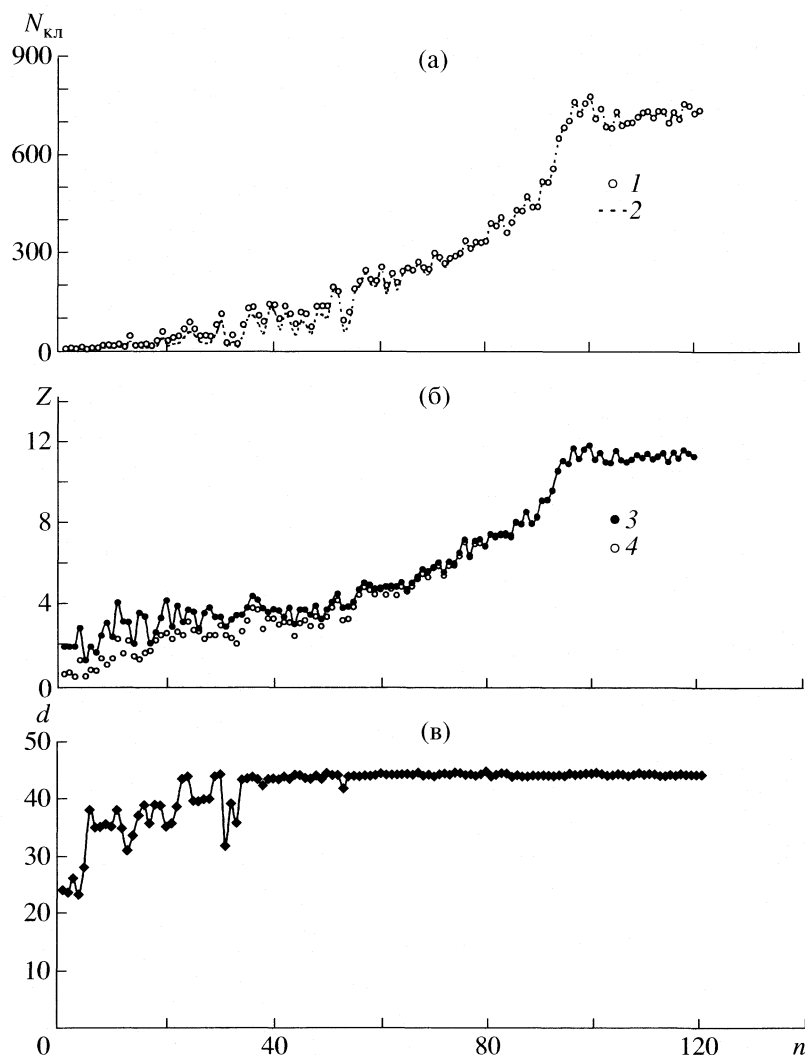


Рис. 5. Зависимость размера кластеров (а), образованных 0608-атомами, от номера шага метода МД; $N = 998$, $T = 100$ К; 1 – размер максимального кластера, 2 – средний размер всех кластеров (M_2 по формуле (5)); б – среднее к.ч., 3 – в 0608-кластере максимальной длины, 4 – в системе всех 0608-атомов; в – линейный размер максимального кластера d (Å).

дышами, имеют рыхлую структуру. Пустоты в этих кластерах частично заполнены атомами, не являющимися 0608-атомами.

Таким образом, атомы, обладающие МВ типов 0–6–0–8 и 0–4–4–6, являются движущей силой – своеобразным локомотивом – процесса кристаллизации рубидия. В переохлажденном состоянии атомы с такой координацией возникают, имея преимущество перед другими в энергетическом отношении. Вначале их расположение в жидкости (или аморфной фазе) хаотично, однако постепенно происходит их агрегация, сопровождающаяся опять-таки небольшим выигрышем энергии. Рост 0608-кластеров происходит путем присоединения более мелких частиц к более крупным – подобие процесса коагуляции примеси из пересыщенного раствора, исследованного методом МД [12]. При этом часть атомов модели переходит в

разряд 0608-атомов. Растущие 0608-кластеры имеют весьма рыхлую, неправильную форму и уже с самого начала процесса быстро пронизывают практически весь объем жидкости (аморфной фазы). Дальнейший рост кластера происходит путем выстраивания “посторонних” атомов, находящихся внутри кластера и рядом с ним, в нужную координату с превращением их МВ в тип 0–6–0–8 или 0–4–4–6.

Заметим, что в табл. 6 приведены состояния, являющиеся как жидкими (при температурах 100–150 К), так и аморфными (при более низких температурах), однако существенных различий в поведении тех и других в отношении кристаллизации незаметно.

Отогрев закристаллизованных состояний. Проведены опыты по МД-отогреву закристаллизованных состояний до различных температур между

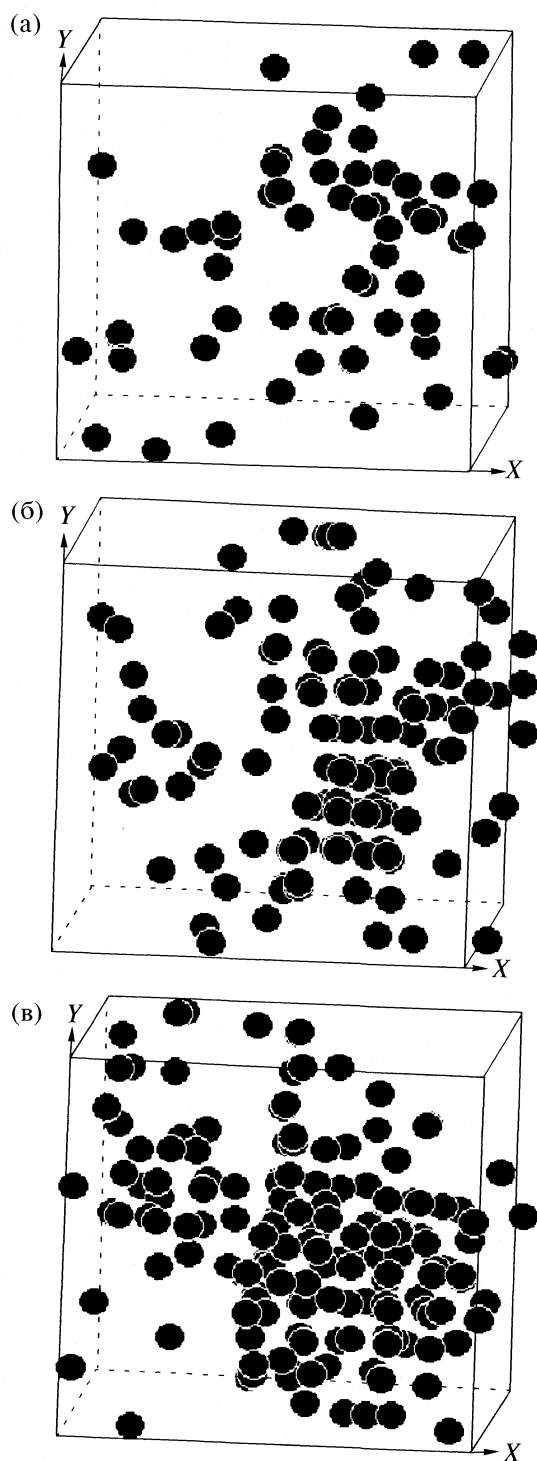


Рис. 6. Расположение 0608-атомов в моделях с $N = 998$ при $T = 100$ К в процессе кристаллизации; а – шаг № 10000, распределение кластеров $1^{20}2^{35}18^234^1$, среднее к.ч. всей системы выделенных атомов 2.22, среднее к.ч. максимального кластера 3.47; б – шаг № 20000, распределение кластеров $1^{10}2^{13}1^71^{12}1^1$, среднее к.ч. всей системы выделенных атомов 4.61, среднее к.ч. максимального кластера 5.36; в – шаг № 30000, распределение кластеров $1^92^1188^1$, среднее к.ч. системы выделенных атомов 4.96, среднее к.ч. максимального кластера 5.24.

300 и 326 К. Модель, построенную при $N = 1968$ и 100 К, нагревали до одной из указанных температур и проводили изотермическую МД-релаксацию, наблюдая за распределением связанных групп (0608-кластеров), величинами энергии и структурных факторов. Результаты этих опытов приведены в табл. 7. Можно видеть, что при температурах отогрева ниже 314 К структура закристаллизованной модели изменяется мало, ее максимальный структурный фактор остается довольно большим, а энергия соответствует закристаллизованному состоянию, то есть эти модели за время опыта не плавятся. Однако при температурах отогрева 314 К и выше кристаллическая структура системы быстро диссоциирует и распределение связанных групп стремится к характерному для жидкого состояния. Следовательно, температура плавления модели рубидия лежит между 310 и 314 К и ее можно оценить в 312 ± 1 К. Фактическая температура плавления равна 312.46 К, так что в этом отношении выбранный парный потенциал оказывается адекватным. Интересно, что перегреть наши кристаллические модели выше равновесной температуры плавления не удается (видимо, благодаря их относительно высокой дефектности).

Теплоту плавления можно оценить по разности энергий жидкой и кристаллической фаз вблизи от 312 К. При этом получается значение ~ 1.73 Дж/моль. Фактическое значение для рубидия равно 2.19 кДж/моль. Это означает, что использованный парный потенциал довольно хорош, хотя и не вполне адекватен для описания всей совокупности свойств металлического рубидия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные выше результаты показывают, что механизм кристаллизации модели рубидия в условиях сильного переохлаждения отличается от принятого в классической теории нуклеации и очень похож на механизм коагуляции пересыщенных растворов, при котором происходит постепенный рост связанных групп – кластеров – путем присоединения мелких кластеров к более крупным [12]. Отличие состоит в том, что роль примеси играют атомы “правильной” координации, имеющие МВ типов 0–6–0–8 или 0–4–4–6. В этом смысле жидкость можно представить как двухкомпонентную систему, в которой 0608-атомы являются примесью, а остальные – растворителем. При тех степенях переохлаждения, которые были применены выше ($T < 185$ К), кристаллизация идет в динамическом режиме и жидкость в сущности нигде нельзя считать метастабильной. При меньших степенях переохлаждения, когда процесс кристаллизации идет с много меньшей скоростью, трудно доступной молекулярно-динамическому методу, механизм образования заро-

Таблица 7. Отогрев модели, закристаллизованной при 100 К, $N = 1968$. Распределения связанных 0608-групп

№	Температура отогрева, К				
	300	310	314	318	326
0	1 ¹ 1746 ¹	1 ¹ 1746 ¹	1 ¹ 1746 ¹	1 ¹ 1746 ¹	1 ¹ 1746 ¹
1000	1 ² 775 ¹	1 ¹³ 2 ¹³ 1 ⁵⁶² 1	1 ¹⁰ 2 ¹³ 2 ⁴ 1 ³⁷³ 1	1 ¹⁵ 2 ¹³ 1 ⁴ 2 ⁶ 1 ³⁴² 1	1 ¹¹ 2 ⁷ 3 ² 4 ¹⁷ 8 ¹ 11 ¹ 26 ¹ 1
2000	1 ² 712 ¹	1 ¹⁷ 2 ² 3 ⁴ 4 ² 5 ¹ 455 ¹	1 ²⁰ 2 ⁷ 3 ² 293 ¹	1 ⁸ 2 ² 4 ¹ 316 ¹	1 ³² 2 ⁷ 3 ² 4 ² 5 ¹ 10 ¹ 104 ¹
3000	1 ⁷ 710 ¹	1 ⁷ 3 ¹ 533 ¹	1 ²² 2 ⁴ 3 ⁷ 1 ²²⁴ 1	1 ²⁶ 2 ³ 4 ¹ 7 ¹ 208 ¹	1 ²⁹ 2 ³ 3 ² 4 ¹ 5 ¹ 6 ¹ 14 ¹
4000	1 ¹³ 1 ⁸²⁷ 1	1 ¹⁰ 684 ¹	1 ²⁸ 2 ³ 3 ¹ 4 ¹ 5 ² 11 ¹ 118 ¹	1 ²⁴ 2 ⁵ 3 ¹ 4 ¹ 10 ¹ 18 ¹ 110 ¹	1 ²⁴ 2 ⁴ 4 ¹
5000	1 ¹⁸ 14 ¹	1 ⁴ 2 ¹ 3 ¹ 634 ¹	1 ²⁶ 2 ² 4 ¹ 9 ¹	1 ³⁰ 2 ⁴ 3 ² 4 ² 5 ¹ 28 ¹	1 ²⁷ 2 ⁴ 3 ² 5 ¹
6000	1 ¹² 2 ⁸⁰⁶ 1	1 ⁸ 714 ¹	1 ²⁹ 2 ⁴ 3 ²	1 ²⁵ 2 ⁶ 3 ¹ 4 ¹	–
7000	1 ² 705 ¹	1 ⁶⁴ 1 ⁸ 10 ¹ 580 ¹	–	1 ²⁸ 2 ³ 3 ² 4 ¹	–
8000	–	1 ³ 3 ¹ 639 ¹	–	–	–
H , эВ	–229.623	–220.074	–185.309	–182.542	–177.842
$S(K)_{\max}$	913.1	803.5	21.11	20.04	20.44

Примечание. H – энергия модели, № – номер шага.

дышей может отличаться от исследованного выше. Возможно, классический механизм кристаллизации, связанный с образованием и ростом компактного кристаллического зародыша, также имеет место, однако он не отменяет возможность кристаллизации указанным выше способом.

Описанный выше механизм кристаллизации является отчасти автокаталитическим. Поскольку 0608-атомы играют роль локомотивов кристаллизации, то скорость роста 0608-кластеров должна быть пропорциональна доле этих атомов (θ) в некоторой степени $q > 1$ и доле остальных атомов, находящихся под воздействием 0608-атомов, т.е.:

$$d\theta/dt = \alpha\theta^q(1 - \theta). \quad (9)$$

Коэффициент α зависит от плотности и температуры. Он должен содержать также коэффициент самодиффузии, обеспечивающий подвижность частиц, равновесную концентрацию 0608-мономеров (изолированных 0608-атомов) и фактор $\exp(\Delta G_1/kT)$, где ΔG_1 – стандартное изменение энергии Гиббса при присоединении 0608-атома к более крупному кластеру ($\Delta G_1 < 0$). По порядку величины $\Delta G_1 \cong \Delta H_{пл}\Delta T/T_{пл}$, где $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления, а $\Delta T = T - T_{пл}$. Величина ΔG_1 определяет константу равновесия реакции ассоциации кластера с мономером: $A_m + A = A_{m+1}$. Показатель степени q учитывает рост упорядочивающего влияния соседних 0608-атомов на находящийся в их окружении атом с иной координацией при увеличении их доли в его координационной сфере. Сама величина ΔG_1 должна убывать с ростом кластера.

Уравнение (9) описывает процесс, который при больших q идет сначала весьма медленно, а затем быстро ускоряется и выходит на асимпто-

тическое значение $\theta = 1$, означающее конец кристаллизации. Например, при $q = 1.3$ можно получить график зависимости θ от времени (см. рис. 7), очень похожий на графики рис. 5. С другой стороны, в приближении случайного образования и роста с постоянной линейной скоростью v правильных сферических зародышей имеется решение А.Н. Колмогорова [13]:

$$\theta = 1 - e^{-\pi v^3 w t^4/3}, \quad (10)$$

где w – вероятность образования зародыша в расчете на единицу объема и единицу времени. Графики этой зависимости при различных значениях параметров имеют примерно такой же вид, как и график рис. 7. Поэтому форма кинетических кривых без дополнительного исследования не позво-

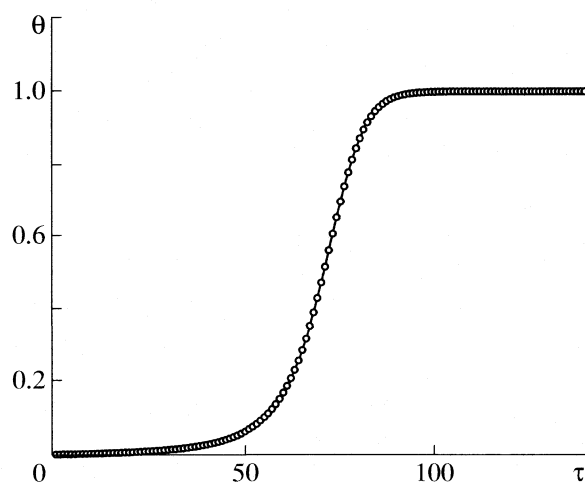


Рис. 7. График уравнения (9) при $q = 1.3$. По оси абсцисс отложено время в условных единицах.

ляет сделать вывод о механизме кристаллизации в реальных случаях.

Исследованный в настоящей работе кластерный механизм кристаллизации может быть рассмотрен на основе, отличной от принятой в классической теории нуклеации. Пока жидкость метастабильна и в ней не идет направленный процесс кристаллизации, существует система реакций, обеспечивающих образование кластеров различного размера:



Обозначим константы равновесия этих реакций через K_n :

$$K_n = c(A_n, T)/c^n(A_1, T), \quad (12)$$

где $c(A_1, T)$ и $c(A_n, T)$ – концентрация мономеров и кластеров при температуре T . Зависимость константы K_n от температуры описывается уравнением изохоры реакции $d \ln K_n/dT = \Delta U_n/RT^2$, где ΔU_n – изменение внутренней энергии при реакции (11). Принимая, что величина ΔU_n слабо зависит от температуры, получаем:

$$\ln \frac{K_n(T)}{K_n(T_m)} = \frac{\Delta U_n}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right), \quad (13)$$

где T_m – температура плавления. Из (12) и (13) находим:

$$\begin{aligned} \ln c(A_n, T) &= \ln c(A_n, T_m) + \\ &+ n \ln \frac{c(A_1, T)}{c(A_1, T_m)} + \frac{\Delta U_n}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Если равновесные концентрации $c(A_n, T)$ монотонно и достаточно быстро убывают с ростом n , то кристаллизация по кластерному механизму не идет. Если же, начиная с какого-то значения n , концентрация $c(A_n, T)$ возрастает, то будет наблюдаться самопроизвольный рост числа кластеров в жидкости. Концентрация мономеров при этом меняться не должна. Рассчитаем производную:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln c(A_n, T)}{dn} &= \frac{d \ln c(A_n, T_m)}{dn} + \\ &+ \ln \frac{c(A_1, T)}{c(A_1, T_m)} + \frac{d \Delta U_n}{dn} \frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Величина $\delta U_n = d \Delta U_n/dn$ есть изменение внутренней энергии при реакции $A_n + A_1 = A_{n+1}$. При больших размерах кластеров δU_n должна быть близка к теплоте кристаллизации. Поскольку концентрация $c(A_1, T)$ при охлаждении возрастает (см. выше), а $\delta U_n < 0$, то при $T < T_m$ в выражении (15) справа второй и третий члены положительны, а первый член отрицателен. При заданном $\delta U_n < 0$ всегда существует такая температура, ниже кото-

рой правая часть (15) станет положительной и начнется самопроизвольный рост числа кластеров.

По нашим МД-данным для рубидия, отношение концентраций мономеров при температурах T и T_m равно:

$$\frac{c(A_1, T)}{c(A_1, T_m)} = \exp \left[\frac{\Delta L}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right], \quad (16)$$

где $\Delta L = 698$ Дж/моль. Введем обозначение $\gamma_n(T_m) = d \ln c(A_n, T_m)/dn$. Тогда:

$$\frac{d \ln c(A_n, T)}{dn} = \gamma_n(T_m) + \frac{\Delta L - \delta U_n}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right). \quad (17)$$

В случае Rb производная $\gamma_n(T_m)$ близка к -1.5 для небольших кластеров ($n < 5$) и увеличивается до -0.75 для кластеров с $5 < n < 8$ (кластеры с большим размером при T_m в моделях рубидия не встречались). Величины $\gamma_n(T_m)$ определяются методом МД не слишком точно. Весьма вероятно, что с ростом n величина $\gamma_n(T_m)$ монотонно возрастает, приближаясь к асимптотическому значению γ_∞ . При больших n величина δU_n также не зависит от n .

Определим критическое значение $\gamma_c(T)$ при температуре T условием:

$$\gamma_c(T) = \frac{\Delta L - \delta U_n}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right). \quad (18)$$

Тогда $d \ln c(A_n, T)/dn = \gamma_n(T_m) - \gamma_c(T)$. Из этих соотношений вытекает следующее. Во-первых, если $\gamma_c(T) > \gamma_\infty$, то $\gamma_n(T_m) < \gamma_\infty < \gamma_c(T)$ при всех n . Тогда производная $d \ln c(A_n, T)/dn$ отрицательна и рост кластеров не идет. Следовательно, при температурах выше максимальной T_{\max} , определяемой соотношением $\gamma_c(T_{\max}) = \gamma_\infty$, кристаллизация по кластерному механизму невозможна. Это и обнаружено выше для рубидия ($T_{\max} \cong 185$ К). Далее, при температурах $T < T_{\max}$ существуют такие размеры кластеров $n > n_c$, для которых $\gamma_c(T) < \gamma_n(T_m)$. Значению $\gamma_c(T) = \gamma_n(T_m)$ отвечает критический размер кластера n_c . При $n > n_c$ производная $d \ln c(A_n, T)/dn > 0$ и число кластеров с такими размерами (если они имеются в жидкости) будет расти (кристаллизация!). Наконец, при некоторой температуре T_{\min} величина $\gamma_c(T)$ окажется меньше минимального значения $\gamma_n(T_m)$. В этом случае равенство $\gamma_n(T_m) = \gamma_c(T)$ невозможно ни при каких n и должно непрерывно расти число кластеров любого размера.

Принимая оценки $\gamma_n(T_m) = -0.75$, $\Delta L = 698$ и $\delta U_n \cong -1730$ Дж/моль (см. выше), находим из (17):

$$\frac{d \ln c(A_n, T)}{dn} = -0.75 + 292 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right).$$

Поскольку $T_m = 313$ К, то производная становится положительной при $T \leq T_c = 173.5$ К. Следо-

вательно, при тех n , для которых $\gamma_n(T_m) \geq -0.75$, концентрация кластеров ниже T_c должна непрерывно нарастать с увеличением n , т.е. может происходить кристаллизация по кластерному механизму. Эта оценка T_c довольно близка к T_{\max} кластерной кристаллизации, полученной выше методом МД. Точное значение $T_{\max} \cong 185$ К получается при той же величине δU_n , но при немного большей $\gamma_n(T_m) = -0.646$.

Таким образом, приведенное выше рассмотрение позволяет правильно объяснить особенности кластерной кристаллизации, обнаруженные методом молекулярной динамики.

Автор выражает благодарность профессорам Г.А. Мартынову и Г.Э. Норману за интерес к проблеме и очень полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ (грант РНП.2.1.1.712).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rahman A., Mandell M.J., McTague J.P.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 4. P. 1564.
2. *Mandell M.J., McTague J.P., Rahman A.* // Ibid. 1976. V. 64. № 9. P. 3699.
3. *Hsu C.S., Rahman A.* // Ibid. 1979. V. 70. № 11. P. 5234.
4. *Hsu C.S., Rahman A.* // Ibid. 1979. V. 71. № 12. P. 4974.
5. *Mandell M.J., McTague J.P., Rahman A.* // Ibid. 1977. V. 66. № 7. P. 3070.
6. *Price D.L.* // Phys. Rev. A. 1971. V. 4. № 1. P. 358.
7. *Price D.L., Singwi K.S., Tosi M.P.* // Ibid. B. 1970. V. 2. № 8. P. 2983.
8. *Waseda Y.* The structure of non-crystalline materials. Liquids and amorphous solids. N.Y.: McGraw-Hill Int. Book Comp., 1980. 326 p. Ill.
9. *Norman G.E., Stegailov V.V.* // Mol. Simulation. 2004. V. 30. P. 397.
10. *Бажиров Т.Т., Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* // Докл. АН. 2005. Т. 405. № 3. С. 325.
11. *Kuksin A.Y., Morozov I.V., Norman G.E. et al.* // Molecular Simulation. 2005. V. 31. № 14–15. P. 1005.
12. *Belashchenko D.K., Lobanov E.A., Strykh G.F.* // Rus. J. Phys. Chem. 2005. V.79. Suppl. 1. P. S135.
13. *Колмогоров Н.А.* // Изв. АН СССР. 1937. № 3. С. 355.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183.021:53.23+543.314

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ TRITON N-42 ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИЗ КИСЛЫХ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2006 г. А. И. Булавченко, А. Т. Арымбаева, О. А. Булавченко, В. В. Татарчук,
Н. И. Петрова

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
Новосибирск*

E-mail: bulavch@che.nsk.su

Поступила в редакцию 01.02.2006 г.

Исследовано распределение Au(III) между кислой (3 моль/л HCl) водной фазой и мицеллярным раствором Triton N-42 в *n*-декане в зависимости от концентрации Na₂SO₄ (0–3.55 моль/л). Показано, что высокие коэффициенты распределения (200–500) позволяют осуществлять 50-кратное абсолютное концентрирование при ~90%-ном извлечении. Наночастицы Au⁰ получены инъекционной солубилизацией в мицеллярные экстракты восстановителя (гидразина). При низких солубилизационных емкостях (≤1% об) и высокой концентрации (≥0.2 моль/л) восстановителя в мицеллах Triton N-42 получены стабильные системы наночастиц Au⁰, пригодные для спектрофотометрического определения золота. Установлено, что при высоких солубилизационных емкостях и низкой концентрации гидразина на восстановление накладываются процессы коагуляции и седиментации, которые исследованы методами спектрофотометрии, статического и динамического рассеяния света.

Наночастицы золота являются привлекательными объектами исследования для специалистов в области аналитической химии [1], катализа [2], микроэлектроники [3] и оптики [4]. При синтезе наночастиц в растворах (водных, органических или мицеллярных) формируются системы как устойчивые во времени, так и неустойчивые. Для аналитической химии золота пригодны стабильные системы с малыми частицами. Спектрофотометрическое определение золота в водных растворах после восстановления до “коллоидных растворов” золота (0) – один из первых примеров успешного применения наночастиц металлов в аналитической химии. Четко выраженный пик ($\lambda_{\text{max}} = 520\text{--}530$ нм) полосы плазмонного поверхностного резонансного поглощения позволяет определять золото даже в разбавленных растворах с чувствительностью $\sim 2 \times 10^{-5}$ моль/л [5].

С середины 50-х годов наночастицы золота с успехом используются в анализе органических соединений (в том числе биологически важных – ДНК и др. [6]). Определение основано на том, что анализируемые вещества дестабилизируют дисперсии золота: их адсорбция на наночастицах приводит к агрегации и значительному сдвигу полосы поглощения в длинноволновую область. Одновременно резко увеличивается интенсивность светорассеяния растворов. Приборная регистрация изменений перечисленных параметров, тео-

ретический расчет и построение калибровочных зависимостей позволяют проводить высокочувствительные определения [7].

Для конструирования высокоорганизованных 2D- и 3D-структур на твердых подложках необходимо отделить наночастицы от реакционной среды и реагентов и редиспергировать коагуляционные осадки в присутствии стабилизаторов (тиолов и др.) в легколетучих растворителях [8]. Для этого следует дестабилизировать растворы наночастиц, вызвав их коагуляцию и последующую седиментацию. Таким образом, получение как стабильных, так и нестабильных растворов наночастиц золота представляет интерес в различных областях нанотехнологии и нанохимии.

В этой связи применение мицелл обратного типа для получения наночастиц имеет ряд преимуществ: возможность получения практически монодисперсных наночастиц, размер и форма которых задаются геометрическими параметрами полярной полости мицелл [9]; большое разнообразие методов регулирования стабильности [10], относительно слабые связи между наночастицами в коагуляционных осадках. Последнее обстоятельство позволяет легко редиспергировать наночастицы, например, ультразвуковым воздействием в среде легколетучего растворителя в присутствии стабилизатора. Однако до сих пор в практике мицеллярного синтеза не использовалось еще одно важнейшее достоинство обратных мицелл – способность извлекать и концентриро-

вать ионы металлов из водных сред различного состава. Предварительное концентрирование позволит в перспективе значительно расширить сырьевые источники благородных металлов для синтеза наночастиц. Отметим, что в настоящее время при получении наночастиц золота и других благородных металлов используют продажные химические реактивы (HAuCl_4) или растворение чистых металлов в царской водке.

Цель данной работы – исследование экстракционной способности мицеллярных растворов Triton N-42 в средах, моделирующих производственные по фоновому электролиту (кислые сульфатно-хлоридные растворы с низким содержанием золота(III) [11]); нахождение условий получения стабильных систем наночастиц $\text{Au}(0)$ в экстрактах и их выделение в компактные осадки за счет коагуляции и седиментации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования мицелл использовали оксиэтилированный нонилфенол со средней степенью оксиэтилирования 4 – Triton N-42 (Sigma). В качестве органического растворителя служил *n*-декан квалификации “ч”. Для экстракции Au(III) применяли 0.25 моль/л раствор Triton N-42 в *n*-декане. Исчерпываемая фаза содержала 3 моль/л HCl (“х.ч.”) и Na_2SO_4 (“х.ч.”); золото вводили растворением навесок $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (препарат получали по методике [12]). Восстановление Au(III) до $\text{Au}(0)$ проводили водным раствором моногидрата гидразина (“х”) или твердым боргидридом калия (“х”).

Экстракцию золота из кислых сульфатно-хлоридных растворов (объемом 50 мл) осуществляли при мягком перемешивании пропеллерной мешалкой в течение 1 ч и соотношении объемов водной и органической фаз, равном 50. Содержание золота в исчерпываемой фазе после экстракции определяли атомно-абсорбционным методом в пламенном варианте на спектрофотометре Перкин-Эльмер (модель 303). Восстановление Au(III) до наночастиц $\text{Au}(0)$ в мицеллах Triton N-42 проводили инъекционной солюбилизацией водных растворов гидразина или твердым боргидридом калия при интенсивном перемешивании.

Электронные спектры поглощения наночастиц в процессах восстановления, коагуляции и седиментации снимали на спектрофотометрах 30101 РС (Шимадзу, Япония) и Specord M40 (Карл Цейс Йена, Германия). Гидродинамический радиус мицелл и наночастиц $\text{Au}(0)$ определяли методом динамического рассеяния света (прибор разработан в Институте кинетики и горения СО РАН, Новосибирск). Источником лазерного излучения служил He-Ne-лазер ЛГ-69 мощностью 13 мВт и длиной волны 630 нм. Эффективные гидродинамические радиусы мицелл и наночастиц рассчитывали

$c_0 \times 10^2$, моль/л

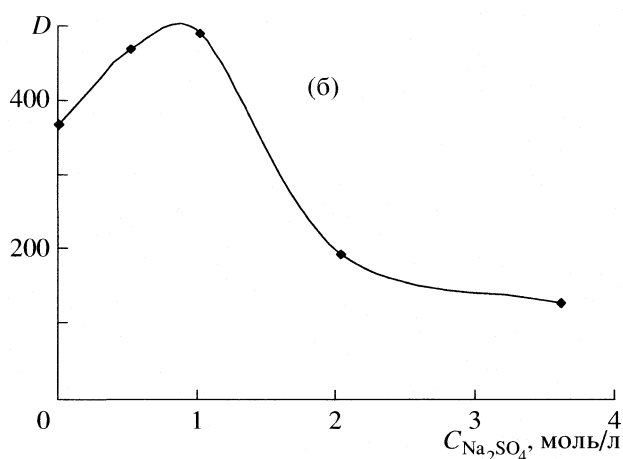
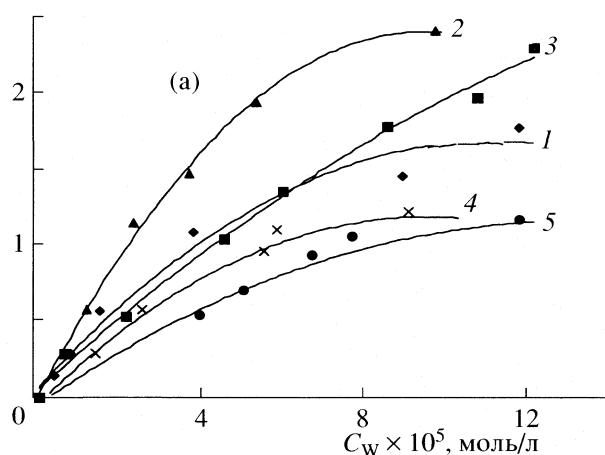


Рис. 1. Изотермы экстракции (а) и коэффициент распределения (б) Au(III) при различных содержаниях сульфата натрия: 1 – 1, 2 – 0.5, 3 – 0 М, 4 – 2 М, 5 – 3.55 М; концентрация HCl – 3 М.

из коэффициентов диффузии по уравнению Стокса–Эйнштейна для сферических частиц одинакового размера (подгонка экспериментальных значений автокорреляционной функции одной экспонентой). Одновременно при том же значении угла (30 град) определяли интенсивность светорассеяния (как число фотонов, попадающих на ФЭУ в 1 с, время накопления импульсов для усреднения составляло 5 с). Все измерения проводили в термостатируемых кюветах при $27 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экстракция Au(III) . Исследована зависимость коэффициента распределения Au(III) от концентрации сульфата натрия в исчерпываемой фазе при постоянной концентрации HCl (3 моль/л). Изотермы экстракции имели вид кривых с выходом на насыщение; в области низких концентраций зависимости прямолинейны (рис. 1а). Зависи-

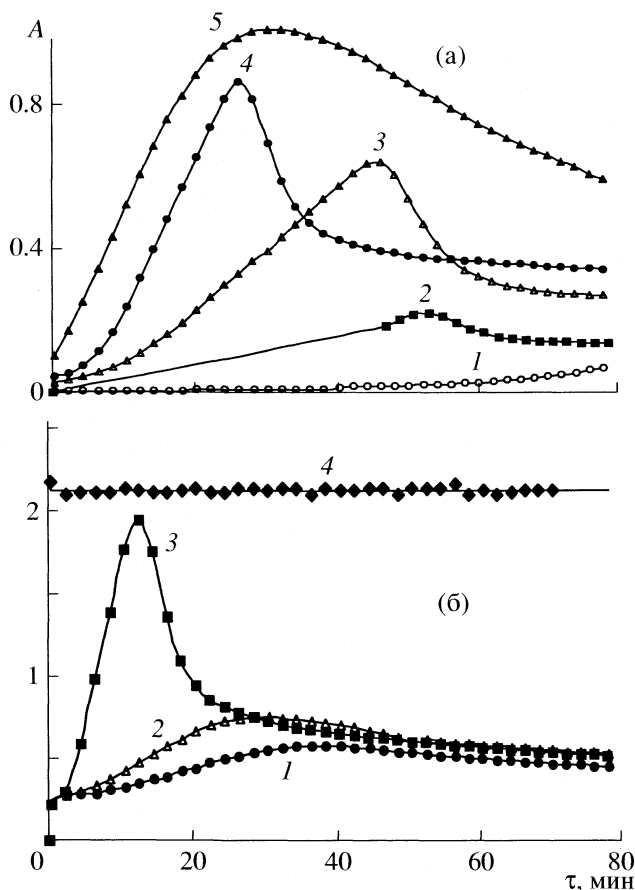


Рис. 2. Кинетика восстановления Au(III) при различных значениях солубилизационной емкости V_s/V_0 (а: 1 – 2, 2 – 1.25, 3 – 1, 4 – 0.5, 5 – 0.25 об. %; б: 1 – 4, 2 – 3, 3 – 2, 4 – 1 об. %. Концентрация Au(III) составляет 6.35×10^{-4} М, гидразина 0.012 (а) и 0.24 М (б) в пересчете на органическую фазу (A – оптическая плотность, толщина кюветы 1 см, $\lambda = 530$ нм).

мость коэффициентов распределения от концентрации сульфата натрия в этой области имеет максимум со значением ~ 500 при 1 моль/л концентрации Na_2SO_4 (рис. 16). Изменение мицеллярной структуры Triton N-42 в процессе концентрирования исследовано в предыдущей работе [13]. Увеличение концентрации Na_2SO_4 в исчерываемой водной фазе приводит к изменению формы мицелл (переход типа сфероцилиндр \rightarrow вытянутый эллипсоид), уменьшению их гидродинамического радиуса (от 19 до 5.8 нм), падению общего содержания водной псевдофазы и доли “свободной” воды (по сравнению с исходной системой, содержащей 3 моль/л HCl). Разность энергий дегидратации обменивающихся ионов (AuCl_4^- с Cl^- или с SO_4^{2-}) при этом увеличивается, что приводит к росту коэффициентов распределения. Последующее падение (при концентрациях $\text{Na}_2\text{SO}_4 > 1$ моль/л) обусловлено, по-видимому, увеличением конку-

ренции между обменивающимися анионами. Степень извлечения золота при соотношении водной и органической фаз 50 : 1 составила 91% при концентрации $\text{Na}_2\text{SO}_4 \sim 1$ моль/л. Таким образом, стадия экстракции позволяет провести ~ 50 -кратное концентрирование.

Восстановление Au(III) до Au(0). Для определения общих закономерностей восстановления Au(III) до наночастиц Au(0) на первом этапе проводили на модельных системах, в которых Au(III) вводили в мицеллы инъекционной солубилизацией. Инъекционная солубилизация позволяет для каждой концентрации фонового электролита изменять солубилизационную емкость органической фазы в широких пределах, в то время как экстракционная солубилизация дает только одну точку [14]. Восстановление проводили при двух концентрациях гидразина (0.012 и 0.24 моль/л) и постоянной концентрации Au(III) (6.35×10^{-4} моль/л, в пересчете на объем органической фазы).

Отметим, что содержание восстановителя в обоих случаях значительно превосходило стехиометрическую концентрацию, необходимую для полного восстановления Au(III). Тем не менее, процесс восстановления при различных концентрациях гидразина проходил по-разному. При низкой концентрации гидразина зависимости оптической плотности от времени имели вид кривых с максимумом при любых значениях солубилизационной емкости (рис. 2а). Стабильных мицеллярных систем с наночастицами получить не удалось. При 20-кратном увеличении концентрации гидразина получаются (рис. 2б) как стабильные системы (при солубилизационной емкости ≤ 1 об. %), так и нестабильные (в диапазоне емкостей от 1 до 4 об. %). Существенно различается также и динамика спектров поглощения в процессе восстановления (рис. 3). Такое поведение свидетельствует о том, что избыток восстановителя стабилизирует наночастицы в мицеллах.

Кинетические зависимости процесса восстановления аналогичны полученным ранее при восстановлении Au(III) цитратом натрия в мицеллах АОТ; последние были описаны в рамках автокаталитического механизма [15].

Коагуляция и седиментация Au(0). Падение оптической плотности и длинноволновое смещение максимума поглощения со временем при низких концентрациях гидразина (рис. 2 и 3б) свидетельствуют о том, что на восстановление в случае нестабильных систем накладываются процессы коагуляции и седиментации наночастиц. Для подтверждения протекания в системе данных процессов были исследованы зависимости интенсивности светорассеяния (I) и гидродинамического радиуса (r_h) от времени для систем с низкой концентрацией восстановителя. Зависимости I и r_h имеют значительный начальный период времени

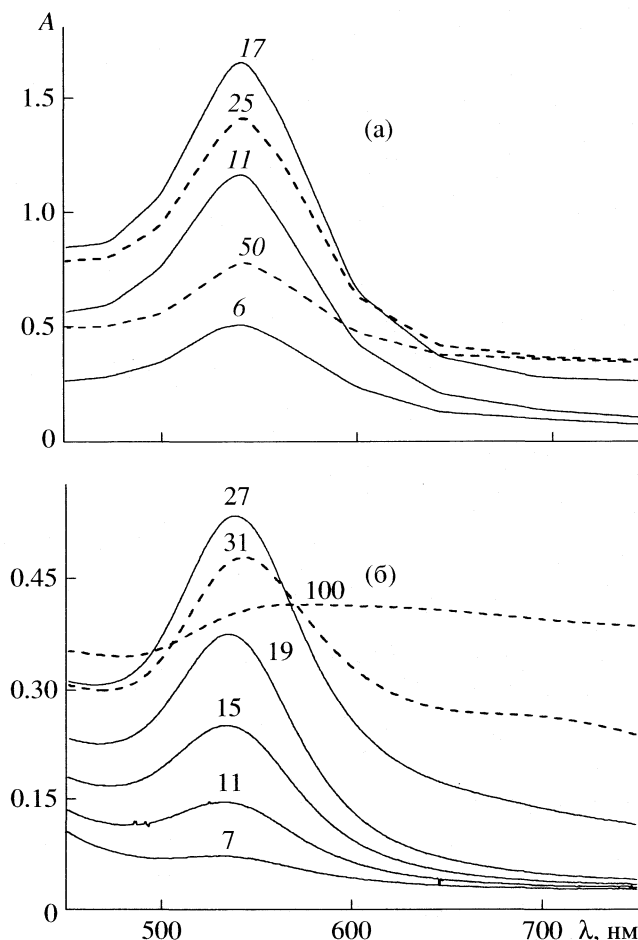


Рис. 3. Спектры поглощения золота в процессе восстановления и коагуляции при различных концентрациях гидразина: 0.24 (а), 0.12 моль/л (б); солубилизационная емкость $V_s/V_0 = 2$ об. %; указано время, мин.

(30–50 мин), в течение которого коагуляция практически не проявляется (рис. 4), и размер наночастиц не превышает размеров полярной полости мицелл. Очевидно, что на данном отрезке времени основным является процесс образования наночастиц (для систем 1 и 2). Об этом свидетельствует рост оптической плотности растворов при $\lambda = 530$ нм (рис. 2а). По истечении индукционного периода начинаются коагуляция и последующая седиментация наночастиц (соответственно, восходящая и нисходящие ветви зависимостей рис. 4а). Интересно, что гидродинамический радиус агрегатов частиц при этом непрерывно увеличивается (рис. 4б). В системах с высокой концентрацией гидразина и низкой солубилизационной емкостью изменений гидродинамического радиуса и интенсивности рассеяния не наблюдали в течение длительного времени (более недели). Гидродинамический радиус мицелл с золотом был таким же, как и для “пустых” мицелл.

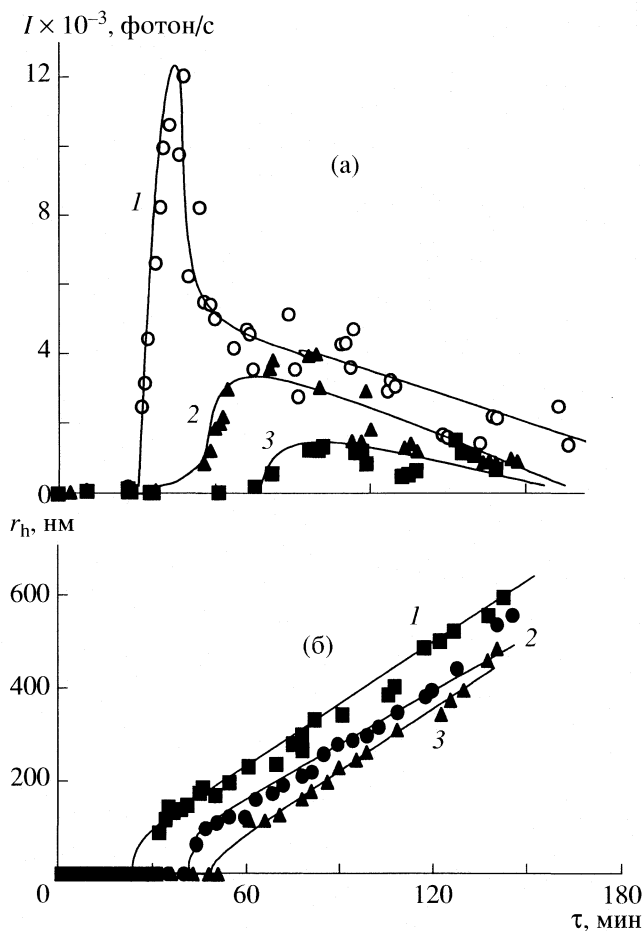


Рис. 4. Зависимости интенсивности светорассеяния (а) и гидродинамического радиуса (б) от времени; восстановитель—гидразин. Солубилизационная емкость: 1 – 1, 2 – 0.25, 3 – 2%. Условия восстановления золота соответствуют данным рис. 2а.

Описать даже полуколичественно процесс коагуляции по зависимости светорассеяния от солубилизационной емкости на данном этапе исследований представляется весьма затруднительным. Это обусловлено тем, что интенсивность светорассеяния зависит от размера наночастиц, их концентрации, а также “истинного” поглощения света наночастицами [16]. Например, система с 1%-ным содержанием водной псевдофазы содержит меньшую (чем система с 0.25%-ным содержанием) численную концентрацию наночастиц (это следует из рис. 2а), однако их размер значительно больше. Кроме того, в системе 2 значительная часть падающего света теряется из-за большего вклада “истинного” поглощения. В результате максимум для первой системы выражен более четко. При 2%-ном содержании малы и концентрация исходных наночастиц (рис. 2а), и их размер (рис. 4б), поэтому интенсивность светорассеяния значительно меньше, чем в двух первых системах.

Качественно стабильность исследованных систем по отношению к коагуляции можно объяснить следующим образом. В системах с низкой солюбилизационной емкостью размер мицелл мал ($r_h = 3.6$ нм при $V_s/V_0 = 0.25\%$; 7.5 нм при 1% и 9.7 нм при 2% [17]), и при восстановлении образуются наиболее маленькие наночастицы. Так как содержание золота во всех системах было одинаковым, им соответствуют самые высокие численные концентрации наночастиц (в пересчете на объем органической фазы). В соответствии с теорией быстрой коагуляции, разработанной Смолуховским [18], такие системы должны быть самыми неустойчивыми, так как скорость коагуляции не зависит от размеров частиц, а определяется только их численной концентрацией. Экспериментальные результаты свидетельствуют, однако, об обратном. Вероятно, в мицеллярных системах реализуется случай медленной коагуляции, количественно описанный Фуксом и развитый Мартыновым и Муллером [19].

В соответствии с современными представлениями стабильность дисперсных систем определяется отношением вероятности образования агрегатов к вероятности их распада. Данные параметры зависят от глубины потенциальной ямы (высоты барьера), обусловленной силами межчастичного взаимодействия (электростатическим отталкиванием и ван-дер-ваальсовским притяжением). При прочих равных условиях увеличение размера частиц приводит к увеличению глубины потенциальной ямы. Уменьшение вероятности распада агрегатов при этом опережает падение вероятности объединения, обусловленной уменьшением численной концентрации, в результате стабильность системы понижается.

Следует отметить специфику коагуляции в мицеллярных системах: в принципе возможно взаимодействие наночастиц как внутри мицелл (при их объединении), так и через поверхностные слои молекул ПАВ (без объединения мицелл). Легкость и высокая скорость межмицеллярного обмена [20], а также стимулирование быстрой коагуляции компенсацией поверхностного заряда золота за счет введения Γ -ионов при низкой солюбилизационной емкости [10] свидетельствуют, на наш взгляд, о большей вероятности протекания коагуляции по первому пути.

Перспективы использования систем с наночастицами Au(0). Из полученных результатов следует, что стабильные мицеллярные системы с наночастиц, перспективные для спектрофотометрического определения золота, можно получить только при солюбилизационных емкостях ≤ 1 об. %. При экстракции из кислых сульфатно-хлоридных сред солюбилизационная емкость органической фазы изменяется от 8 об. % (3 моль/л HCl) до 0.7 об. % (3 моль/л HCl + 3.55Na₂SO₄ моль/л) [13].

Поэтому для стабилизации систем в случае низкого содержания Na₂SO₄ избыток солюбилизированной водной псевдофазы следует удалять и использовать высокие концентрации гидразина. Это легко осуществимо нагреванием, так как испарение солюбилизированной воды происходит при температурах, гораздо меньших, чем “обычной”. Устойчивые мицеллярные системы с наночастицами золота без дополнительной обработки получены восстановлением экстрактов после экстракции Au(III) из систем 3 моль/л HCl + 1 моль/л Na₂SO₄ и 3 моль/л HCl + 3.55 моль/л Na₂SO₄.

Зависимости оптической плотности от концентрации золота для данных составов были прямыми и не зависели от содержания водной псевдофазы и типа восстановителя (гидразин, KBH₄); молярный коэффициент поглощения близок к полученному для водных растворов [21] и составляет 3.4×10^3 л/(моль см). Таким образом, разрабатываемый подход дает возможность получить в перспективе дополнительное 50-кратное увеличение чувствительности определения по сравнению с известной фотометрической методикой определения золота восстановлением в водных растворах [5]. Следует также отметить значительную экономию реагентов, обусловленную тем, что восстановление происходит непосредственно в мицеллах, которые содержат незначительное количество воды и фонового электролита.

Нестабильные мицеллярные системы представляют интерес для получения коагуляционных осадков, которые могут быть использованы в качестве исходного сырья для получения препаратов наночастиц золота заданного размера. Использование для этих целей низких концентраций гидразина позволяет объединить стадии синтеза, коагуляции и седиментации наночастиц в одну. Наночастицы в коагуляционных осадках связаны непрочными контактами (рис. 5), которые легко разрушаются при последующей ультразвуковой обработке. Отметим, что размер полученных наночастиц золота близок к гидродинамическому радиусу мицелл [10], использованных для синтеза.

Таким образом, процессы получения наночастиц могут быть дополнены предварительным концентрированием ионов металлов из разбавленных водных растворов с различным кислотным фоновым. Стабильные мицеллярные системы с наночастицами представляют интерес для аналитических целей, а нестабильные – для получения препаратов наночастиц. Отметим, работа является только первым этапом исследований в данном направлении. Оценки мицеллярной структуры, проведенные на основе “геометрического подхода” [22], свидетельствуют о том, что доля мицелл, занятых наночастицами золота, составляет менее 0.1%. Поэтому дальнейшая задача заключается в отделении мицелл с наночастицами

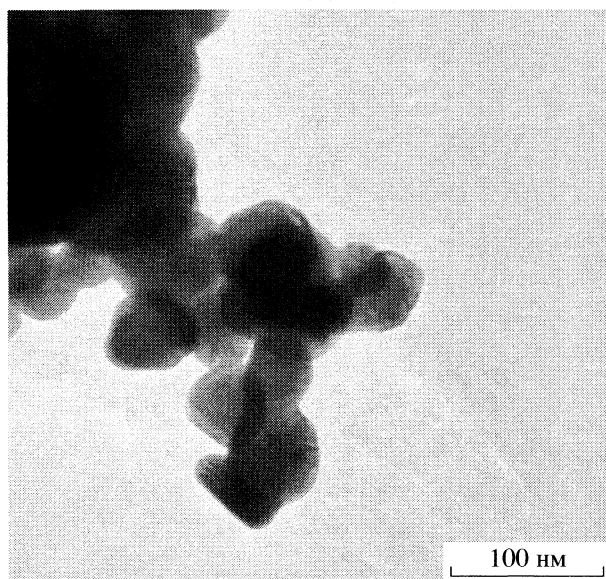


Рис. 5. Фото коагуляционного осадка Au(0), выделенного из обратных мицелл (электронный просвечивающий микроскоп JEM 2010, ИК СО РАН).

от “пустых”. Это даст дополнительный, более чем 1000-кратный выигрыш абсолютного концентрирования и позволит, с одной стороны, значительно понизить предел обнаружения золота (III) в растворах, с другой – использовать для синтеза препаратов наночастиц более разбавленные растворы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05–03–32308).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin C.R., Mitchell D.T.* // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. № 9. P. 322.
2. *Бухтияров В.И., Слинко М.Г.* // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
3. *Сергеев Г.Б.* // Там же. 2001. Т. 70. № 10. С. 915.
4. *Lazarides A.A., Schatz G.C.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 3. P. 460.
5. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / Под ред. О.Е. Звягинцева. М.: Наука, 1965. 314 с.
6. *Mirkin C.A.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 11. P. 2258.
7. *Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Краснов Я.М. и др.* // *Коллоид. журн.* 2002. Т. 64. № 6. С. 745.
8. *Schmid G., Corain B.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. № 17. P. 3081.
9. *Сумм Б.Д., Иванова Н.И.* // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. № 11. С. 995.
10. *Булавченко А.И., Татарчук В.В., Булавченко О.А., Арымбаева А.Т.* // *Журн. неорган. химии.* 2005. Т. 50. № 5. С. 862.
11. *Меретуков М.А.* Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1985. 222 с.
12. *Паддефет Р.* Химия золота. М.: Мир, 1982. 259 с.
13. *Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Арымбаева А.Т.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 5. С. 904.
14. *Булавченко А.И., Батищева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г.* // *Коллоидн. журн.* 1996. Т. 58. № 2. С. 163.
15. *Татарчук В.В., Булавченко А.И.* // *Журн. неорган. химии.* 2004. Т. 49. № 8. С. 1.
16. *Ван де Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. М.: Изд-во иностр. ли-т., 1961. 536 с.
17. *Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 12. С. 2258.
18. *Кройт Г.Р.* Наука о коллоидах. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 538 с.
19. *Мартынов Г.А., Муллер Р.М.* // *Докл. АН СССР.* 1972. Т. 207. № 5. С. 1161.
20. *Clark S., Fletcher P.D.J., Ye X.* // *Langmuir.* 1990. V. 6. № 7. P. 1307.
21. *Бусев А.И., Иванов В.М.* Аналитическая химия золота М.: Наука, 1973. С. 138.
22. *Булавченко А.И., Батищева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г.* // *Коллоидн. журн.* 1998. Т. 60. № 2. С. 173.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА В ДИСПЕРСНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФУЛЛЕРИТАХ

© 2006 г. В. И. Березкин*, В. В. Самонин**, И. В. Викторовский*, В. Ю. Никонова**,
М. А. Яговкина***, Л. В. Голубев***

*Российская академия наук, Научно-исследовательский центр экологической безопасности,
Санкт-Петербург

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

***Российская академия наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
E-mail: v.berezkin@inbox.ru

Поступила в редакцию 28.09.2004 г.

Исследованы сорбционные свойства дисперсных поликристаллических фуллеритов как в виде общей смеси C_{Σ} , так и отдельно C_{60} . Представлены изотермы адсорбции паров бензола. Приведены некоторые данные по поглощению этанола из газовой и жидкой фазы, КОН из растворов в этаноле, а также нафталина из растворов в C_2H_5OH , жидкой и твердой фазы. Показано, что по отношению к бензолу образцы C_{Σ} обладают такой же высокой сорбционной способностью, как и промышленный активный уголь, а фуллериты C_{60} могут быть намного менее продуктивными. Сделан вывод, что дисперсные поликристаллические фуллериты являются пористыми по своей природе сорбентами; сквозная пористость обеспечивается дефектами кристаллической структуры, и чем больше несовершенств в решетке, тем выше адсорбционная емкость.

Адсорбционным свойствам фуллеренов посвящено небольшое число работ, особенно, если сравнивать это количество с общим объемом сведений о данных веществах. Известно, что силикагели, модифицированные фуллеренами C_{60} , улучшают свои адсорбционные свойства по отношению к органическим веществам [1–3]. Имеет место значительный (в 2–5 раз) рост поглощения некоторых тяжелых металлов [4]. Считается, что параметры модифицированных силикагелей определяются в основном адсорбционными свойствами C_{60} на их поверхности.

В ряде работ фуллерены исследовались непосредственно. При концентрировании следов тяжелых металлов в составе комплексов, растворенных в воде, аналитический потенциал C_{60} оценен на уровне активных углей и силикагелей или несколько выше [5]. В [4] отмечена высокая сорбционная способность общей поликристаллической смеси фуллеренов в отношении паров органических веществ, включая бензол и его производные. Согласно [6], сорбционная способность таких образцов по отношению к органическим веществам, растворенным в воде, не ниже, а в некоторых случаях выше способности активного угля и сажи.

Напротив, в [7, 8] показано, что адсорбционная эффективность C_{60} низкая, поскольку удерживаемые объемы различных органических веществ, включая ароматические, много меньше (в некоторых случаях на два порядка), чем в графитированной саже. По одним данным [9], азот

не поглощается C_{60} , а согласно другим [8, 10], адсорбция достаточно заметна, так что соответствующие изотермы измеряются вполне надежно. Кислород кристаллами C_{60} поглощается очень медленно, и достичь равновесных состояний за разумные времена не удастся, а такие же поликристаллические порошки насыщаются им довольно быстро [9].

Общепринятых взглядов на возможные механизмы адсорбции пока не выработано. Одни авторы связывают перспективность фуллеренов с их нанесением на подложки, включая те же силикагели, что должно приводить к увеличению площади поверхности и ее активности. Другие полагают, что сорбция осуществляется путем проникновения веществ внутрь кристаллической решетки. Причем в работе [11], где данный процесс моделируется на идеальной структуре, отмечается, что модельные изотермы показывают одинаковые характеристики как для структуры с дефектами, так и для совершенного C_{60} . Дефекты связываются с вакансиями, присутствие которых сводится лишь к появлению новых адсорбционных мест в решетке. Напротив, авторы [10] считают, что поглощение возможно только при наличии дефектов.

В настоящей работе была поставлена задача уточнить механизмы физической адсорбции на фуллеренах и попытаться выяснить возможные причины резких отличий в экспериментальных данных, получаемых разными авторами. Для этих целей сняты и проанализированы изотермы ад-

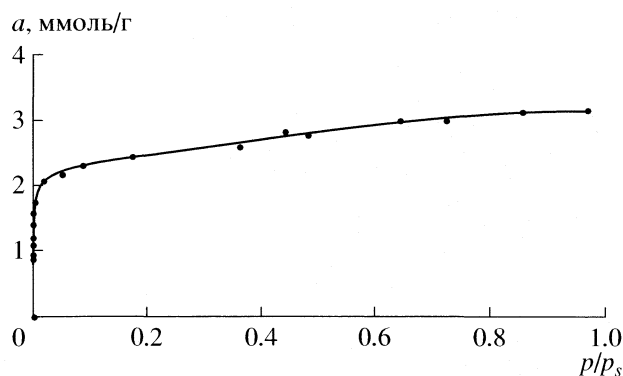


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров бензола на активном угле БАУ-А.

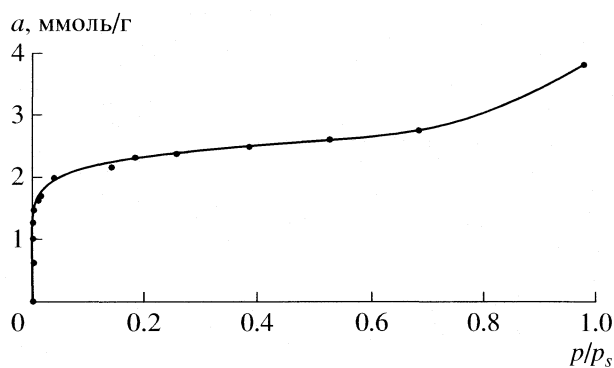


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров бензола на поликристаллическом дисперсном фуллерите C_{Σ} .

сорбции стандартного пара бензола. Исследовано также поглощение некоторых других веществ из газовой, жидкой и твердой фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения, за исключением оговоренных случаев, проведены при комнатной температуре. В качестве сорбентов использовались дисперсные поликристаллические фуллериты, выделенные из электродуговой сажи по стандартной методике [12]. Исследованы образцы как неразделенных смесей C_{Σ} (общий экстракт $C_{60} + C_{70} + C_{76}$ и т.д.), так и фуллеренов C_{60} отдельно. Образцы C_{60} использованы из разных партий – от трех разных производителей. Чистота образцов C_{60} была не хуже 99,5%. Для сравнения использован промышленный активный уголь марки БАУ-А.

В образцах C_{Σ} с помощью лазерного анализатора размеров частиц MicroSizer-201 (фирма VA Instruments, Россия) измерена внешняя удельная поверхность. Обычные поликристаллические фуллериты (после отгонки растворителей) представляют собой смесь разнородных по форме и размерам образований. Одновременно присутствуют микронные частицы и миллиметровые агрегаты. Поэтому для придания большей механической однородности образцы C_{Σ} предварительно перетирались вручную в агатовой ступке до состояния тонкого порошка. Суспензии C_{Σ} в изопропиловом спирте в 50–100 мл измерительных кюветах дополнительно диспергировались ультразвуком. Мощность ультразвукового источника (200 Вт) и время обработки (до 60 с) устанавливались по критерию прекращения роста дисперсности частиц. Все остальные измерения проведены без предварительного измельчения образцов.

Изотермы получены методом гравиметрии. Закрытый объем откачивался и заполнялся парами C_6H_6 до необходимого давления. Помещенный туда сорбент выдерживался до полного насыщения

(до постоянной массы), что контролировалось вакуумными кварцевыми весами Мак-Бена.

Кроме паров бензола, на C_{60} исследовалось также поглощение этанола C_2H_5OH из газовой и жидкой фазы, КОН и нафталина $C_{10}H_8$ из растворов в этаноле (концентрация 2 г/л). В последних двух случаях количество адсорбированного вещества оценивалось по спектрам УФ-поглощения растворов до и после процесса. Для этого использовался двухлучевой спектрофотометр UV-1601PC (Shimadzu, Япония).

Кроме того, нафталин вводился в C_{60} из жидкой и твердой фазы. В первом случае $C_{10}H_8$ в смеси с C_{60} расплавлялся в водяной бане ($100^{\circ}C$). Чтобы избежать растворения C_{60} , компоненты брались в количествах 0.1 г $C_{10}H_8$ и 0.5 г C_{60} , что эквивалентно соотношению молекул $\sim 1 : 1$. В твердом виде нафталин вдавливался в C_{60} . В этом случае механическая смесь C_{60} и $C_{10}H_8$ прессовалась при давлении 6 т/см². Полученные таблетки затем размалывались, размол помещался в этанол, свободный нафталин растворялся и удалялся вместе с раствором.

Для первичных измерений всякий раз брались свежие образцы. Они предварительно выдерживались в вакууме при температуре $100^{\circ}C$ до постоянной массы. Поскольку задача снятия кривых десорбции не ставилась, то перед повторной сорбцией образцы десорбировались при более высокой температуре. Оказалось, что температуру подготовки таких образцов целесообразно повысить до $160^{\circ}C$. Почти во всех исследованных образцах C_{60} методом рентгеновской дифракции контролировались постоянная решетка и размер кристаллитов (дифрактометр Geigerflex D/max-RC, Rigaku, Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 представлены изотермы адсорбции паров бензола на БАУ-А и C_{Σ} как зависимости количества поглощенного вещества a (ммоль/г сор-

бента) от относительного давления p/p_s , где p_s – давление равновесных паров бензола. В обоих случаях удельные количества поглощенного бензола характеризуются близкими значениями, причем величина a при $p/p_s \approx 1$ для C_{Σ} несколько выше и равна 3.80 ммоль/г, что эквивалентно ~ 3 молекулам C_6H_6 на одну молекулу фуллерена; для БАУ-А в той же точке $a = 3.13$ ммоль/г.

Адсорбция в использованных нами образцах C_{Σ} может происходить как на внешней поверхности частиц (характерные размеры ~ 1 мкм), так и в их объеме, если там имеются поры. Анализ зависимости на рис. 2 методами теории Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) дает величину удельной поверхности $s_{уд} = 424$ м²/г, что много больше величины внешней удельной поверхности $s_{уд} = 0.45–1.43$ м²/г (в разных образцах), измеренной нами непосредственно. Учитывая данное обстоятельство, следует предположить, что величина $s_{уд}$, вычисленная по БЭТ, скорее, соответствует внутренней поверхности C_{Σ} .

Молекулы фуллеренов, как хорошо известно, обычно кристаллизуются в плотнейшую упаковку типа гранцентрированной кубической (ГЦК). В таких решетках межмолекулярные пространства обладают тетраэдрической и октаэдрической симметрией [13]. Почти сферические молекулы фуллеренов имеют размеры ~ 1 нм, размеры тетраэдрических пустот в кристалле C_{60} равны 0.23 нм, октаэдрических – 0.42 нм [14]. В регулярной ГЦК-решетке все пустоты закрыты, поскольку октаэдрические и тетраэдрические межмолекулярные пространства чередуются друг с другом.

При некоторых внешних воздействиях ГЦК-решетка может трансформироваться в гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку. Здесь имеются только октаэдрические межмолекулярные пространства, такие же, как и в ГЦК-решетке, при этом они сообщаются сплошными каналами. По каналам в принципе может идти диффузия посторонних примесей. Однако каналы очень узкие (0.15 нм), так что, например, атомы аргона или молекулы азота войти туда не могут. Размеры межмолекулярных пустот позволяют считать их микропорами. Общий объем таких микропор ($w_{кр}$) довольно большой, и, как нетрудно оценить, приблизительно равен 0.16 см³/г в обеих решетках.

В связи с изложенным выше механизм поглощения гетеро веществ кристаллическими фуллеритами может быть рассмотрен с двух точек зрения: 1) эффективная сорбция происходит при высокой степени дефектности упаковки молекул, поскольку только в этом случае может иметь место сквозная пористость; 2) в кристаллическом фуллерите молекулы связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовскими силами, а расстоя-

ния между атомами углерода соседних молекул, как и расстояния d_{002} между атомными слоями в решетке графита, достаточно велики (~ 0.3 нм). Поэтому в решетку могут проникать гетеро вещества, как это происходит при интеркалировании фуллерита, например, атомами щелочных металлов, включая Cs (диаметр атома равен 0.536 нм [15]). Интеркалянты располагаются в октаэдрических и тетраэдрических пустотах [16], и считается, что необходимым условием для осуществления интеркалирования как графита, так и фуллерита является не присутствие структурных дефектов, а наличие развитой системы π -электронов. Интеркалировать полимеризованные фуллеритовые фазы уже не удается [9], поскольку в них молекулы C_{60} связаны между собой ковалентно, а межмолекулярные длины связей (т.е. зазоры между молекулами) уменьшены.

Таким образом, как сами межмолекулярные пустоты, так и дефекты упаковки молекул могут играть роль пористой структуры в адсорбционных процессах. Однако, имея в виду интеркалирование, необходимо помнить, что в C_{60} его обычно проводят при высоких температурах, близких к температурам сублимации кристалла ($\sim 400^\circ C$). Что касается дефектов кристаллической структуры, то в фуллеритах их характер, концентрацию (и, следовательно, занимаемый объем) трудно оценить традиционными методами, например, с помощью ЭПР. Молекулы нейтральны и слабо взаимодействуют друг с другом, и сама по себе дефектность их упаковки не приводит к образованию оборванных связей, поскольку для этого необходимо нарушить целостность молекул. Вместе с этим, критерием качества кристаллической структуры могут служить такие параметры, как постоянная решетки a_0 и размер кристаллитов L . Условно принято считать, что качество специально не легированных образцов C_{60} высокое, если величина $a_0 \leq 14.17$ Å. С ростом дефектности величина a_0 увеличивается, а L может уменьшаться.

На рис. 3 показаны рентгенодифрактограммы C_{60} , где по горизонтальной оси отложен угол дифракции 2θ , по вертикальной – интенсивность I (скорость счета, имп/с). В образцах C_{60} из партии 1 (кривая 1) $a_0 = 14.186 \pm 0.004$ Å, качество дифрактограмм высокое: рефлекс четкие и узкие, соотношения их амплитуд вполне отвечают ГЦК-решетке, интенсивность фонового сигнала небольшая. В партии 2 значение $a_0 = 14.202 \pm 0.004$ Å, дифракционные пики шире, фон несколько выше (кривая 2). В партии 3 (кривая 3) $a_0 = 14.228 \pm 0.004$ Å, наблюдается довольно сильный фон, пики самые широкие, присутствие гексагональной фазы наиболее заметно (плечо с левой стороны пика от кристаллографической плоскости (111)).

Изотермы, снятые на этих образцах, показаны на рис. 4. Оказалось, что значения a в C_{60} много

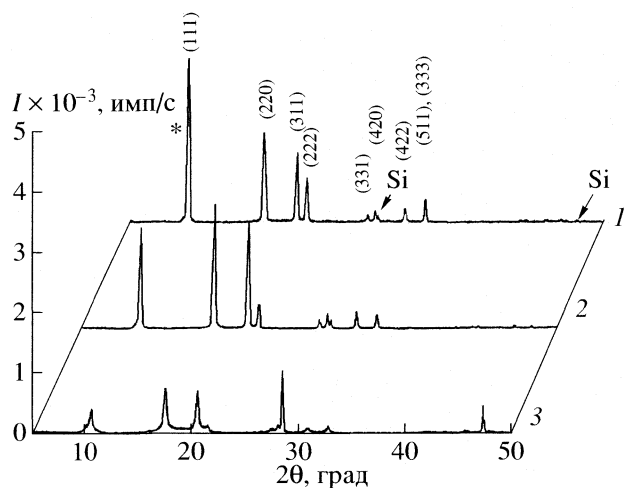


Рис. 3. Картины дифракции рентгеновских лучей на исходных образцах C_{60} из партий 1–3. Стрелками указаны пики от кремния (внутренний стандарт), (*) – особенность от гексагонального C_{60} .

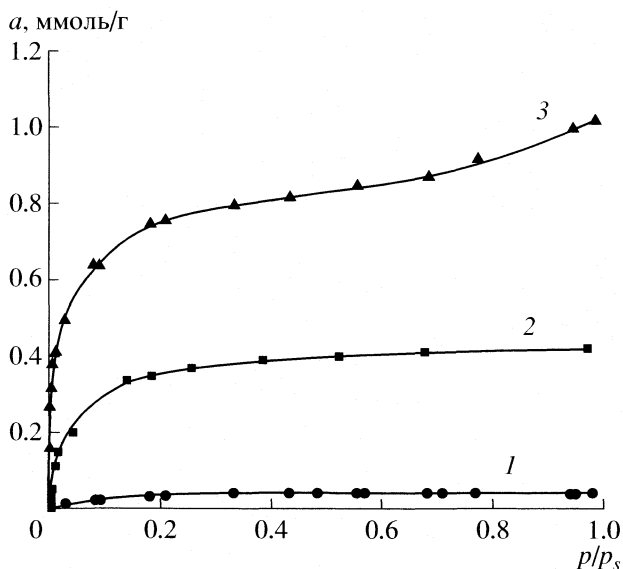


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров бензола на поликристаллических дисперсных образцах C_{60} из партий 1–3.

меньше, чем в C_{Σ} и БАУ-А. А именно в точке $p/p_s \approx 1$ $a = 0.04$ (партия 1), 0.42 (партия 2) и 1.02 ммоль/г (партия 3), что соответствует поглощению $\sim 3, 30$ и 72 молекул C_6H_6 на 100 молекул C_{60} . В табл. 1 и 2 для всех использованных сорбентов приводятся характеристики пористой и микропористой структуры, вычисленные из изотерм по теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), где w_s – предельный объем сорбционного пространства, $v_{ми}$ и $v_{ме}$ – объемы микропор и мезопор, $s_{ме}$ – удельная площадь поверхности мезопор, w_{01} и w_{02} – характеристики уравнения ТОЗМ, соответствующие предельным объемам сорбционного пространства для двух типов микропористой структуры исследуемых образцов, E_{01} и E_{02} соответствующие энергии адсорбции. Хорошо видно, что имеет место корреляция количества поглощенного бензола и качества кристаллической структуры: с ростом параметра ячейки значения a в C_{60} увеличиваются, растут объемы сквозных пор, площади $s_{ме}$, энергии E_{01} .

Если бы все межмолекулярные пустоты регулярной решетки C_{60} играли роль микропор, а роль дефектов структуры сводилась бы к появлению новых адсорбционных мест в решетке, то изотермы на рис. 4 были бы, вероятно, почти одинаковыми, так как величина $w_{кр}$ является константой любой регулярной решетки. Но поскольку в ГЦК-решетке в процессе адсорбции заполняются не все межмолекулярные пространства, а только те, которые становятся доступными благодаря дефектам структуры, то имеем иной результат. Причем он соответствует тому факту, что объемы микропор во всех использованных нами образцах C_{60} много меньше общего объема

межмолекулярных пустот $w_{кр}$ решетки C_{60} без дефектов.

А тот факт, что в C_{Σ} значения w_s и даже $v_{ми}$ (и w_{01}) превышают величину $w_{кр}$ в C_{60} , можно объяснить тем, что C_{Σ} представляет собой гораздо более дефектную структуру, где в дополнение к несовершенствам, традиционным для любого кристалла, присутствуют молекулы C_n , у которых $n > 60$. Вполне допустимо, что с увеличением относительного содержания молекул C_{70} и более тяжелых адсорбционная емкость C_{Σ} может увеличиваться.

Поскольку молекулы фуллеренов имеют большие размеры, то дефекты их упаковки вполне могут порождать и мезопоры. Так, вид изотермы для C_{Σ} позволяет предположить, что в этих образцах наблюдается полимолекулярная адсорбция в мезопорах и некоторая тенденция к капиллярной конденсации (рис. 2, изотерма типа II по классификации Брунауэра). В кристаллах C_{60} из партий 3 и 2 влияние мезопористой структуры выражено слабее (рис. 4, кривые 3 и 2), а в образцах C_{60} из партии 1, где параметр a_0 минимален, эффект ста-

Таблица 1. Параметры пористой структуры использованных сорбентов

Образец	Партия	a_0 , Å	w_s , см ³ /г	$v_{ми}$, см ³ /г	$v_{ме}$, см ³ /г	$s_{ме}$, м ² /г
C_{60}	1	14.186	0.005	0.003	0.002	0.1
C_{60}	2	14.202	0.04	0.03	0.01	5
C_{60}	3	14.228	0.10	0.06	0.04	13
C_{Σ}	–	–	0.33	0.20	0.13	62
БАУ-А	–	–	0.28	0.21	0.07	49

Таблица 2. Параметры микропористой структуры использованных сорбентов

Образец	Партия	w_{01} , см ³ /г	w_{02} , см ³ /г	E_{01} , кДж/моль	E_{02} , кДж/моль
C ₆₀	1	0.003	–	8.0	–
C ₆₀	2	0.03	0.01	11.0	4.9
C ₆₀	3	0.05	0.03	20.0	7.0
C _Σ	–	0.19	0.04	22.6	5.0
БАУ-А	–	0.20	0.03	27.4	5.9

новится незаметным. Здесь, начиная с $p/p_s \approx 0.35$, кривая I идет строго параллельно горизонтальной оси (изотерма типа I), образцы полностью насыщаются бензолом, и адсорбция далее не идет, достигнув очень небольшого значения. Элементарная оценка показывает, что количество адсорбирован-

ного бензола внешней поверхностью образцов в монослой на порядок меньше и такой величины.

Что касается постоянных решетки и размеров кристаллитов, то оказалось, что в процессах адсорбции их величины существенно изменяются, причем в обе стороны (табл. 3). При введении бензола значение a_0 растет, а L – уменьшается (образцы 1, 2, 11, 12), качество исходных рентгенограмм падает, причем наиболее сильно в образцах из партии 3: в образце 12 параметр a_0 самый большой, содержание гексагональной составляющей максимально, здесь самые широкие пики и наиболее высокая интенсивность фонового сигнала.

Иная картина наблюдается при адсорбции этанола как из жидкой, так и из паровой фазы (образцы 5 и 15). Здесь, наоборот, a_0 уменьшается. Уменьшаются также ширина пиков, интенсивность фонового сигнала, т.е. структура кристаллов улучшается. В соответствии с этим, в образце 15 существенно увеличивается L . Поглощение КОН

Таблица 3. Постоянные элементарной кристаллической ячейки, размеры кристаллитов ряда образцов C₆₀ из разных партий и количества поглощенного вещества в некоторых образцах при сорбции–десорбции

№	Образец C ₆₀	a_0 , Å	L , Å	a , г/г
партия 1				
1	Исходный	14.186	–	–
2	Сорбция C ₆ H ₆ (паровая фаза)	14.216	–	0.003
партия 2				
3	Исходный	14.202	500	–
4	Сорбция C ₆ H ₆ (паровая фаза)	–	–	0.033
5	Сорбция C ₂ H ₅ ОН (жидкая фаза)	14.190	500	–
6	Сорбция C ₁₀ H ₈ (раствор в C ₂ H ₅ ОН)	14.194	–	–
7	Сорбция КОН (раствор в C ₂ H ₅ ОН)	14.183	500	–
8	Сорбция C ₁₀ H ₈ (раствор в C ₂ H ₅ ОН) образцом № 7	14.219	500	–
9	Сорбция C ₁₀ H ₈ (жидкая фаза, расплав при 100°C)	14.201	500	–
10	Введение C ₁₀ H ₈ (твердая фаза, давление)	14.228	250	–
партия 3				
11	Исходный	14.228	350	–
12	Сорбция C ₆ H ₆ (паровая фаза)	14.235	300	0.080
13	Десорбция C ₆ H ₆	14.194	350	(0.007)
14	Повторная сорбция C ₆ H ₆ (паровая фаза) образцом № 13	–	–	0.021
15	Сорбция C ₂ H ₅ ОН (паровая фаза)	14.189	600	0.040
16	Десорбция C ₂ H ₅ ОН	14.226	450	(0.006)
17	Повторная сорбция C ₆ H ₆ (паровая фаза) образцом № 16	–	–	0.065

Примечание. В скобках – оставшееся количество поглощенного вещества (десорбция), г/г.

из растворов в C_2H_5OH (образец 7) не оказывает существенного влияния на внешний вид дифрактограмм, хотя величина a_0 уменьшается сильнее, чем при адсорбции этанола. В образец 7, по нашим оценкам, вошло до пяти атомов калия на 10 молекул C_{60} .

Сам по себе эффект уменьшения исходной величины a_0 уже наблюдался при интеркалировании C_{60} щелочными металлами [16]. Здесь имеет место сильная поляризация частиц (атомов, молекул) при их сближении, которая приводит к отрыву электронов. В результате нейтральные атомы металлов, попадая в решетку C_{60} , ионизируются и находятся там в виде положительно заряженных ионов. Можно предположить, что при адсорбции КОН или C_2H_5OH поведение кристалла связано с присутствием зарядов или сильным изменением дипольных моментов. В таком случае существенное перераспределение электронных плотностей может приводить к уменьшению a_0 , а взаимодействия адсорбента и адсорбтива могут выходить за рамки дисперсионных взаимодействий.

Если внедрять нафталин из растворов в C_2H_5OH , то значение a_0 получается несколько большим, чем при адсорбции чистого этанола (образец 6). Еще большее увеличение a_0 наблюдается при введении нафталина в тот образец, куда предварительно внедрен КОН (образец 8). В соответствии с этим, если в образец 6 входит до двух молекул $C_{10}H_8$ на 10 молекул C_{60} , то в образец 8 уже до пяти молекул. В обоих случаях внедрение нафталина незначительно ухудшало дифрактограммы.

Дифрактограммы практически не изменялись при попытке введения расплавленного $C_{10}H_8$ (образец 9). В таких условиях нафталин, по-видимому, не входит в решетку C_{60} . Напротив, относительно большое увеличение a_0 , уменьшение L и существенное ухудшение качества дифрактограмм имели место при вдавлении в C_{60} твердого нафталина (образец 10). Все это, на наш взгляд, свидетельствует о вхождении довольно большого количества молекул нафталина непосредственно в межмолекулярные пространства решетки C_{60} . Сжатие кристаллов C_{60} без добавок приводит, как хорошо известно [9], к обратному эффекту, т.е. уменьшению a_0 .

В процессах десорбции происходит следующее. Остаточные количества поглощенных веществ относительно невелики, поэтому можно считать, что главным образом осуществлялась физическая адсорбция. Десорбция бензола (образец 13) приводит к резким изменениям в картинах дифракции. Фон становится несущественным, амплитуды пиков увеличиваются на порядок, их ширина уменьшается. Постоянная решетки оказывается намного меньше, чем в исходном образце, хотя гексагональная фаза не исчезает полностью,

размеры кристаллитов возвращаются к прежнему значению. В связи с такими изменениями количество поглощенного бензола при повторном его введении уменьшается в несколько раз (образец 14). При десорбции этанола величина a_0 , напротив, возвращается к прежнему значению, а L увеличивается (образец 16). При этом качество рентгенограмм повышается, хотя и не столь существенно, как в образце 13, однако оно становится выше, чем в исходном образце 11. Иными словами, вклад рентгеноаморфной составляющей по сравнению с исходным образцом становится меньше. Соответственно при повторной адсорбции в образец 17 входит также меньшее количество C_6H_6 .

Считается, что в твердых фуллеритах всегда имеется некоторое остаточное количество примесей в виде органических растворителей, которые применяются для экстракции фуллеренов из сажи. Обычно это – толуол или ксилол, и от их присутствия не удается избавиться простым прогревом образцов в вакууме. Только при пересублимации поликристаллов величину содержания растворителей удается вывести за пределы чувствительности аппаратуры [9, 17]. Отметим, что таким же способом обычно выращивают монокристаллы. Например, в работе [18] медленной (6 месяцев) пересублимацией выращен монокристалл C_{60} с размерами $8 \times 6 \times 6$ мм³. Возможно, в нашем случае при десорбции бензола какая-то часть таких примесей уходит вместе с ним (a_0 уменьшается), а при десорбции этанола происходит некоторое упорядочение примесей в решетке (a_0 в итоге не меняется).

Если иметь в виду только бензол (напомним, кинетический диаметр молекул равен 5.270 Å [15]), то из табл. 3 следует, что зависимость поглощательной способности C_{60} от a_0 вполне строгая: при увеличении постоянной решетки имеет место монотонный без нарушений рост a (образцы 1–2 → 13–14 → 3–4 → 16–17 → 11–12). Двумя-тремя циклами сорбции–десорбции бензола нам удалось уменьшить величины a_0 до 14.166 Å в образцах из партии 2 и до 14.177 Å – из партии 3.

В заключение отметим, что в целом наши данные соответствуют результатам исследований адсорбционных свойств дисперсных поликристаллических C_{Σ} и C_{60} , проведенных в [19, 20]. В [19] образцы C_{Σ} предварительно дегазировались в вакууме при 670 К в течение 2 ч. Вид изотермы адсорбции паров бензола примерно такой же, как и на рис. 2, т.е. тип II. С другой стороны, в [19] пологий участок кривой доходит только до значения $a = 0.2$ ммоль/г при $p/p_s = 0.8$, после чего величина a резко возрастает в 5–6 раз при $p/p_s = 1$. Аналогичный пологий участок десорбционной кривой идет на уровне 0.8–1.0 ммоль/г. Энергия адсорбции бензола, вычисленная по изотерме десорбции, $E_0 = 25$ кДж/моль. Авторы считают, что ад-

сорбированные молекулы C_6H_6 располагаются в микропорах, которые образованы фуллереновыми межмолекулярными пространствами. С наших позиций, результаты данной работы можно интерпретировать следующим образом. Тот факт, что величины a в [19] значительно ниже, чем в настоящей работе, обусловлен гораздо меньшей дефектностью образцов C_{Σ} в первом случае в связи с их очень жесткой предварительной термообработкой. Однако по мере вхождения в решетку молекул бензола концентрация дефектов структуры растет, а при $p/p_s > 0.8$ имеет место капиллярная конденсация. Поскольку дефектность возрастает значительно, то адсорбционная емкость увеличивается существенно, и наблюдается сильный гистерезис – почти горизонтальный участок изотермы десорбции ($0.9 > p/p_s > 0.1$) идет гораздо выше аналогичного участка адсорбционной кривой.

В [10] в образцах C_{60} , подобных нашим, удельная поверхность по низкотемпературной сорбции азота оценена как $s_{уд} = 24 \text{ м}^2/\text{г}$. В [20] аналогичный дисперсный C_{60} был подвергнут сублимационной сушке. В результате, хотя и получен высокодисперсный C_{60} (с теплотой адсорбции бензола $E_0 = 26.1 \text{ кДж/моль}$, измеренной методом газо-адсорбционной хроматографии), такая же величина $s_{уд}$ оказалась равной всего лишь $5.5 \text{ м}^2/\text{г}$ и не менялась после прогрева образца при 350°C в течение 3 ч. Однако после отжига в вакууме при 550°C в течение 5 ч произошла перекристаллизация в ГПУ-решетку. Рентгеновские дифрактограммы начальной решетки (ГЦК) и конечной (ГПУ) были в основном идентичны, однако во втором случае рефлексы стали более узкими и интенсивными, а величина $s_{уд}$ оказалась близкой к нулю. Объяснение может быть следующим. Термообработка C_{60} (как и C_{Σ}) в сублимационных условиях ведет к резкому снижению дефектности образцов, так что их сорбционная емкость может уменьшаться вплоть до уровня, когда поглощение некоторых веществ зафиксировать уже не удастся.

Таким образом, дисперсный поликристаллический фуллерит C_{Σ} обладает высокой сорбционной способностью, и по отношению к стандартному пару бензола он ведет себя как эффективный углеродный сорбент с параметрами, сравнимыми с параметрами промышленного активного угля. Дисперсный поликристаллический фуллерит C_{60} может быть намного менее продуктивным.

Значительные сорбционные объемы, которыми обладают кристаллические фуллериты, обеспечиваются пористой структурой. Присутствуют как микро-, так и мезопоры, о чем свидетельствует вид изотерм адсорбции. Микропорами можно считать межмолекулярные пространства, общий объем которых достаточно велик. Однако в регулярной кристаллической решетке типа ГЦК эти

микропоры закрыты. Сквозную пористость обеспечивают дефекты структуры, которые порождают как микро-, так и более крупные поры. Иными словами, присутствие дефектов – необходимое условие для осуществления эффективной адсорбции. С ростом дефектности параметр ячейки растет, размеры кристаллитов уменьшаются, т.е. увеличивается доля аморфной фазы. Существующие закрытые микропоры становятся все более доступными, растет число открытых пор, непосредственно создаваемых дефектами, решетка “разрыхляется”, адсорбционный объем увеличивается. Сорбция на внешней поверхности кристаллов существенного значения не имеет.

Сорбционные процессы в дисперсных поликристаллических фуллеритах имеют сложный характер. Природа поглощаемых веществ (полярных или неполярных, нейтральных или заряженных) может определять характер их взаимодействий с молекулами вмещающей матрицы.

От параметров кристаллической структуры зависит величина адсорбционного пространства. В свою очередь, процессы сорбции–десорбции в C_{60} влияют на параметры кристаллов, причем в указанных процессах качество кристаллической структуры может значительно улучшаться.

Поскольку качество образцов напрямую зависит от конкретных технологических условий их получения, то величины сорбционной емкости в разных образцах C_{60} (и у разных авторов) могут отличаться на порядки. Поэтому цифровые данные, получаемые в результате применения сорбционных методов исследования, могли бы, по нашему мнению, служить некоторой ориентировкой в оценке несовершенств решетки фуллеритов. В этом смысле были бы интересны исследования распределений пор по размерам в различных образцах, в том числе монокристаллических.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04–03–32115).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов В.Я., Рощина Т.М., Филатова Г.Н., Хрусталева Н.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. С. 518.
2. Гуманов Л.Л., Волков Г.А., Шастин А.В., Корсунский Б.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 4. С. 814.
3. Подосенова Н.Г., Седов В.М., Кузнецов А.С., Князев А.С. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 103.
4. Самонин В.В., Маракулина Е.А. // Там же. 2002. Т. 76. С. 888.
5. Gallego M., de Pena Y.P., Valcarcel M. // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 4074.
6. Березкин В.И., Викторковский И.В., Вуль А.Я. и др. // ФТП. 2003. Т. 37. С. 802.

7. Давыдов В.Я., Калашиникова Е.В., Карнацевич В.Л., Лопатин М.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 712.
8. Davydov V.Ya., Kalashnikova E.V., Karnatsevich V.L., Kirillov A.I. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2004. V. 12. P. 513.
9. Sundqvist B. // Adv. Phys. 1999. V. 48. P. 1.
10. Kaneko K., Ishii C., Arai T., Suematsu H. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6764.
11. Tascon J.M.D., Bottani E.J. // Abstr. Int. Conf. Carbon 2003. 6–10 July, 2003. Oviedo, Spain. Grupo Espanol del Carbon, 2003. P. 71.
12. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
13. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984. 375 с.
14. Benning P.J., Martins J.L., Weaver J.H. et al. // Science. 1991. V. 252. P. 1417.
15. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 1. Л.; М.: ГНТИ хим. лит-ры, 1962. 1071 с.
16. Tanigaki K., Hirose I., Ebbesen T.W. et al. // Nature. 1992. V. 356. P. 419.
17. Skokan E.V., Privalov V.I., Arkhangel'skii I.V. et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 2050.
18. Miyazaki Y., Sorai M., Lin R. et al. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 305. P. 293.
19. Фомкин А.А., Ващенко Л.А., Сеницын В.А., Вовк О.М. // Матер. VI Всеросс. симп. "Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза сорбентов". Москва–Клязьма: НИОПИК, 2000. С. 17.
20. Власенко Е.В., Ланин С.Н., Никитин Ю.С. и др. Там же. С. 52.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 66.081.3:661.73

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК ЭФИРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ C_1 – C_4 В СИСТЕМЕ
ГАЗОВАЯ ФАЗА–СОРБЕНТ

© 2006 г. Я. И. Коренман*, Н. Н. Попова*, Т. А. Кучменко*, С. М. Сулейманов**

*Воронежская государственная технологическая академия

**ВНИВИ патологии, фармакологии и терапии РАСХН, Воронеж

E-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Поступила в редакцию 15.08.2005 г.

Изучено влияние морфологии полимерных пленок на распределение легколетучих карбоновых кислот C_1 – C_4 в системе газовая фаза – сорбент. Оценена эффективность сорбции паров муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной кислот на пленках эфиров полиэтиленгликоля различной структуры при их формировании на электродах пьезокварцевого резонатора двумя способами – статического испарения капли и погружения в раствор.

В интенсивно развивающихся сенсорных методах газового анализа наибольшее распространение получили устройства на основе электрохимических, электрических (полупроводниковых), оптических и масс-чувствительных (пьезокварцевые микровесы) преобразователей. Интерес к масс-чувствительным преобразователям (на их долю приходится ~40% всех газовых сенсоров) обусловлен возможностью изменения их чувствительности и селективности за счет направленного модифицирования электродов различными пленками, простотой конструкционного исполнения, экспрессностью получения информации на разных уровнях: тест-оценка (да – нет), количественное определение.

К проблемам современной пьезосенсорики относятся формирование на поверхности пьезокварцевых резонаторов (ПКР) устойчивых пленок с воспроизводимыми сорбционными свойствами; селективность (эта задача частично решается с применением систем типа “электронный нос”); ограничения существующих теорий сорбционного взаимодействия в системе тонкая пленка – газ для прогноза общих закономерностей микровзвешивания паров в сложных смесях. Хроматографические данные о распределении веществ в системе газовая фаза – сорбент не всегда согласуются с экспериментальными результатами, полученными методом пьезокварцевого микровзвешивания. Практическое значение имеет изучение сорбции легколетучих соединений на тонких пленках модификаторов различной природы, разработка способов их нанесения на электроды ПКР.

Цель работы – изучение сорбционного сродства к карбоновым кислотам C_1 – C_4 тонких пленок эфиров полиэтиленгликоля, сформированных способами статического испарения капли и погружения

ПКР в раствор сорбентов. В задачи исследования входит сравнение способов нанесения пленок на поверхность электродов ПКР и обоснование методики формирования пленочного покрытия с воспроизводимой однородной сорбционной поверхностью и свойствами при разработке газовых анализаторов и сенсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Распределение карбоновых кислот C_1 – C_4 изучали на экспериментальной установке, включающей блок питания, ячейку детектирования с жестко закрепленным пьезокварцевым резонатором (электроды ПКР предварительно модифицировали сорбентами), компрессор, электронно-счетный частотомер, регистрирующее устройство [1].

Полимерные пленки на поверхности электродов формировали из растворов сорбентов эфиров полиэтиленгликоля (табл. 1), применяемых в газовой хроматографии в качестве стандартных неподвижных фаз и проявляющих заметное сродство к легколетучим кислотам [2, 3].

Пленки на поверхности электродов ПКР формировали двумя способами – статическим испарением капли (I) и погружением ПКР в раствор сорбента (II) (рис. 1). Способ статического испарения капли часто применяется для формирования пленки сорбента как на наиболее тензочувствительной области электрода, так и на всей поверхности резонатора (кварц и электроды).

При формировании пленок способом I раствор сорбентов в ацетоне микрошприцем наносили на электроды ПКР. Масса пленки зависит от объема раствора сорбента постоянной концентрации, наносимого на поверхность электрода. При формировании пленок способом II массу пленок варьи-

Таблица 1. Модификаторы электродов пьезокварцевых резонаторов, растворитель ацетон [3]

Сорбент	Формула	Определяемые соединения
ПЭГСб	$[-O-CH_2CH_2OOC-(CH_2)_8-CO-]_n$	Метилловые эфиры жирных кислот, метилированные углеводы
ПЭГС	$[-O-CH_2CH_2OOC-(CH_2)_2-CO-]_n$	Метилловые эфиры жирных кислот, эфирные масла
ПЭГА	$[-O-CH_2CH_2OOC-(CH_2)_4-CO-]_n$	Метилловые эфиры жирных кислот, эфирных масел, нитрилов

Обозначения: ПЭГСб – полиэтиленгликоль себацинат (Лак 1R-806), ПЭГС – полиэтиленгликоль сукцинат (Лак 3R-446-728), ПЭГА – полиэтиленгликоль адипинат (Лак 1R-296).

ровали путем приготовления растворов сорбентов в ацетоне разной концентрации. Избыток растворителя из пленок, полученных способами I и II, удаляли в сушильном шкафу (40°C, 20 мин) [1].

Массу пленки ($m_{пл}$, мкг) рассчитывали по уравнению Зауэрбрея, принимая главный постулат его модели для пленок малой толщины и пренебрегая вязко-упругими свойствами материала, наносимого на электроды [4]:

$$m_{пл} = \Delta F_{пл} s / K_f F_0^2, \quad (1)$$

где $\Delta F_{пл} = (F_0 - F_{пл})$ – изменение частоты колебаний резонатора при нанесении пленки, Гц; K_f – градуировочная константа пьезоэлектрических микровесов (при н.у. $K_f = 2.3 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{г}$); F_0 – собственная частота колебаний кварца, МГц; s – площадь электродов резонатора, см^2 .

Ранее установлено, что для эфиров полиэтиленгликоля различия между теоретически вычисленной по уравнению Зауэрбрея величиной отклика сенсора на единицу изменения массы на электродах ($\Delta F/\Delta m$) и соответствующими экспериментальными данными несущественны [5].

Эффективность сорбции оценивали по величине аналитического сигнала ΔF_c^{\max} , Гц (макси-

мальное изменение частоты колебаний сенсора при сорбции) [5]:

$$\Delta F_c^{\max} = F_{пл} - F_c, \quad (2)$$

где $F_{пл}$ и F_c – частоты колебаний сенсора до сорбции и в момент установления сорбционного равновесия в системе сорбат – сорбент, Гц.

Такая оценка справедлива только для результатов, полученных на одной пленке с различными сорбатами. В этих условиях возможна оценка влияния природы кислот гомологического ряда на эффективность и кинетику взаимодействия с пленкой сорбента, однако рассчитывать величину адсорбции некорректно из-за вариантности этой характеристики, в том числе зависимости от $m_{пл}$.

Для расчета величины адсорбции предложено [6] применять сорбционную емкость пленочного покрытия a :

$$a = \Delta F_c^{\max} / \Delta F_{пл}. \quad (3)$$

Сорбционную емкость рассчитывали по результатам эксперимента, полученным в равновесных условиях.

Микроструктуру пленок изучали на биологическом микроскопе “Эрговал” (фирма ZEÜSS, Германия). Фотографии сделаны с применением фотонасадки той же фирмы (кратность увеличе-

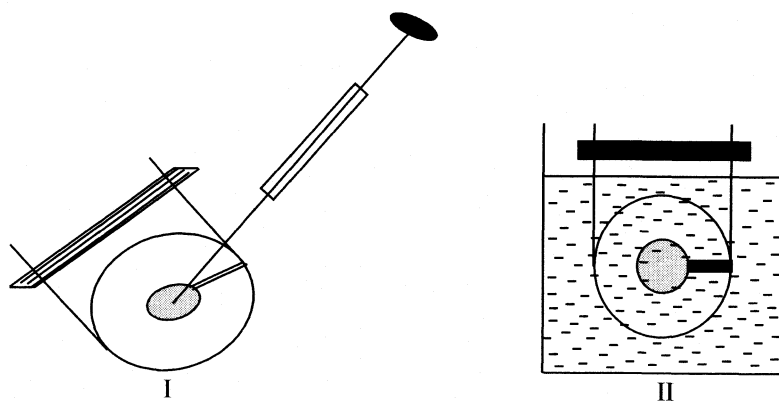


Рис. 1. Способы формирования пленок на электродах пьезокварцевого резонатора – статическое испарение капли (I), погружение пьезокварцевого резонатора в раствор сорбента (II).

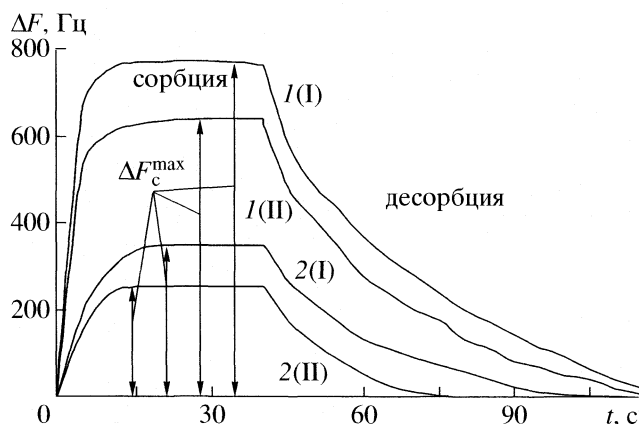


Рис. 2. Хроночастотограммы сорбции муравьиной (1) и уксусной (2) кислот на пленках полиэтиленгликоль адипината, сформированных способами I и II, $m_{пл} = 20 \pm 2$ мкг.

ния в 3.2 и 40 раз). Для фотографирования пленок необходимо наносить их способами I и II на обезжиренное стекло с тонированием препаратом родамином 6Ж. Поскольку стекло имеет другую структуру, чем электроды ПКР, то массы пленок, при которых формируется однородная поверхность на стекле и на электродах, различаются, но в задачи данного исследования не входит расчет глубины и диаметра пор, а также установление минимальной массы, при которой формируется однородная пленка.

На стадии нанесения пленок на электроды ПКР различными способами рассчитывали метрологические характеристики сорбции: воспроизводимость ($S_{\Delta F_{пл}}^2$), доверительный интервал ($\bar{X} \pm \Delta X$) и относительную погрешность измерения сигнала ($\Delta, \%$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Способ нанесения сорбента на электроды ПКР влияет на равномерность распределения пленки по поверхности электрода, при этом формируются разные поры в пленке, что в свою очередь отражается на сорбционной емкости пленок. Чем однороднее поверхность пленки, тем выше и воспроизводимее аналитический сигнал.

Метод пьезокварцевого микровзвешивания широко применяется для изучения сорбционных свойств систем газ – сорбент вследствие высокой чувствительности пьезовесов (10^{-9} г). Известно [6], что значительное влияние на чувствительность пьезовесов и воспроизводимость получае-

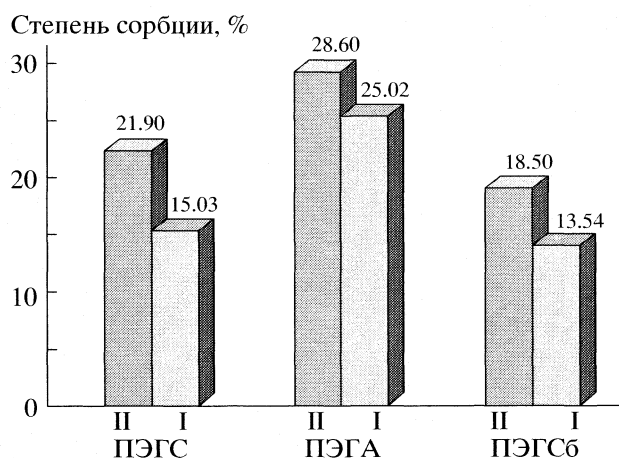


Рис. 3. Зависимость степени сорбции муравьиной кислоты на эфирах полиэтиленгликоля при нанесении пленок на электроды пьезокварцевого резонатора способами I и II.

мых результатов оказывает масса и однородность пленки, наносимой на электроды ПКР.

Сорбционные свойства пленок, сформированных разными способами, сравнивали по величине аналитического сигнала, сорбционной емкости пленок и степени сорбции ими карбоновых кислот. Все результаты эксперимента получены в равновесных условиях.

Развитие сорбционного процесса во времени представлено на хроночастотограммах $\Delta F = f(\tau_c)$ (рис. 2). Через 10–15 с (в зависимости от природы сорбента и кислоты) от момента ввода анализируемой пробы в ячейку детектирования величина аналитического сигнала достигает максимального значения и в течение некоторого времени остается постоянной, что свидетельствует о достижении системой равновесного состояния. Затем начинается самопроизвольная десорбция, возникновение которой обусловлено физической природой сорбционного процесса, протекающего в системе сорбент – сорбат и характеризуется дисперсионным, индукционным и ориентационным взаимодействиями [7]. Поскольку величина $d(\Delta F_c)/d\tau_{дес}$ очень мала, то регенерацию пленки сорбента проводили принудительным продуванием ячейки детектирования осушенным лабораторным воздухом (рис. 2) до восстановления исходной частоты ($F_{пл}$, Гц). Характер кинетических кривых свидетельствует об идентичности и высокой скорости сорбции паров карбоновых кислот на пленках эфиров полиэтиленгликоля ПЭГ. Наибольшая скорость сорбции изученных кислот характерна для пленок ПЭГА.

Ранее установлено [8], что гомогенность пленки не достигается при модифицировании электродов ПКР методом статического испарения капли. При неоднородности поверхности моди-

фикатора первоначально происходит сорбция на центрах с большим адсорбционным потенциалом, по мере их заполнения проявляется сорбционная способность с менее активных участков модификатора (способ I) [9, 10]. Сорбционные свойства пленок, сформированных способами I и II, оценивали по степени сорбции (рис. 3). Изучение морфологии пленочного покрытия методом сканирующей микроскопии подтверждает неупорядоченность формирования пор и невозможность ее повторения при новом нанесении [8]. Активные центры распределяются неравномерно, причем близкорасположенные экранируют друг друга, что в свою очередь влияет на степень сорбции. Установлено, что степень сорбции паров карбоновых кислот на пленках, сформированных способом погружения электродов ПКР в раствор сорбента выше, чем на пленках, сформированных способом I, что подтверждается экспериментальными данными (рис. 3).

Изученные эфиры ПЭГ характеризуются различной сорбционной способностью к кислотам в зависимости от числа углеродных атомов в кислотном фрагменте полимера. Если предположить, что пленка на поверхности электродов представляет собой мономолекулярный слой, то количество активных центров на единице площади поверхности пленок эфиров ПЭГ уменьшается в ряду: ПЭГС > ПЭГА > ПЭГСб. Предположение о влиянии числа эфирных групп на сорбцию кислот (на примере сорбции муравьиной кислоты) подтверждается экспериментальными данными (рис. 3). Количество функциональных групп для мономеров ПЭГС и ПЭГА, приходящихся на единицу площади сорбента, одинаково, в то время как длина углеводородной цепи кислотного фрагмента ПЭГС (два атома углерода) меньше, чем ПЭГА (четыре атома углерода). Это приводит к экранированию близко расположенных функциональных групп ПЭГС при взаимодействии кислот C_1-C_4 с сорбентом и уменьшению степени сорбции по сравнению с ПЭГА. Длина углеводородной цепи кислотного фрагмента в молекуле ПЭГСб еще больше (8 атомов углерода), а число функциональных групп, приходящихся на единицу площади, меньше, чем для ПЭГА и ПЭГС. Это объясняет наименьшую сорбционную активность ПЭГСб к легколетучим кислотам. При сопоставлении степени сорбции кислот C_1-C_4 на всех пленках ПЭГ, сформированных разными способами, установлено, что сорбционные свойства пленок, нанесенных на электроды способом II, выше, чем сформированных способом I (рис. 3).

Наиболее информативной и объективной характеристикой влияния массы пленки на распределение кислот в системе газовая фаза – сорбент является сорбционная емкость (a) пленочного покрытия (рис. 4). Параметр a учитывает не только

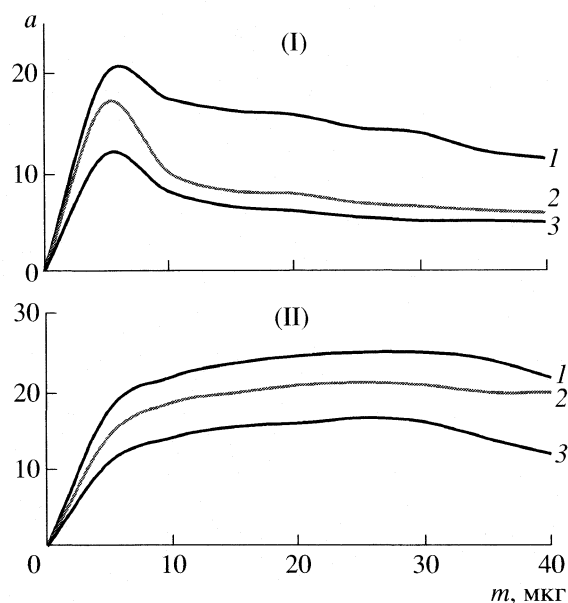


Рис. 4. Зависимости сорбционной емкости (a) от массы пленки эфиров полиэтиленгликоля (m) при ее формировании способами I и II; эфиры полиэтиленгликоля – адипинат (1), сукцинат (2), себацинат (3).

массу адсорбированных молекул газа, но и массу молекул, заполняющих поры:

$$a = a_{\text{ми}} + a_{\text{ме}} + a_{\text{ма}} + \Delta a,$$

где $a_{\text{ми}} + a_{\text{ме}} + a_{\text{ма}}$ – величина адсорбции в микро-, мезо- и макропорах сорбента соответственно; Δa – относительная масса молекул (отнесенная к массе сорбента), заполняющих поры и воспринимаемых резонатором как инерционная масса.

В общем виде Δa – функция частоты колебаний пьезоэлемента $F_{\text{пл}}$, распределения пор по радиусам $\phi(r_i)$, молекулярной массы M , сдвиговой вязкости η и давления газа p , а также ориентации пор в пространстве [5]. Найти теоретическое описание для функции $\Delta a = [F_{\text{пл}}, \phi(r_i), M, \eta, p, n]$ практически невозможно. Однако можно установить нижнюю границу размера пор r , выше которой все вещество “взвешивается” пьезокварцевыми микровесами.

На основании анализа многочисленных экспериментальных данных, приведенных Бельковым В.М. [11], сделан вывод о том, что масса вещества (жидкости или газа) в микро- и мезопорах взвешивается пьезовесами с погрешностью не более 5%. Таким образом, пьезоэлектрический метод построения изотерм сорбции является объемным, реагирующим на все вещество, находящееся в порах адсорбента.

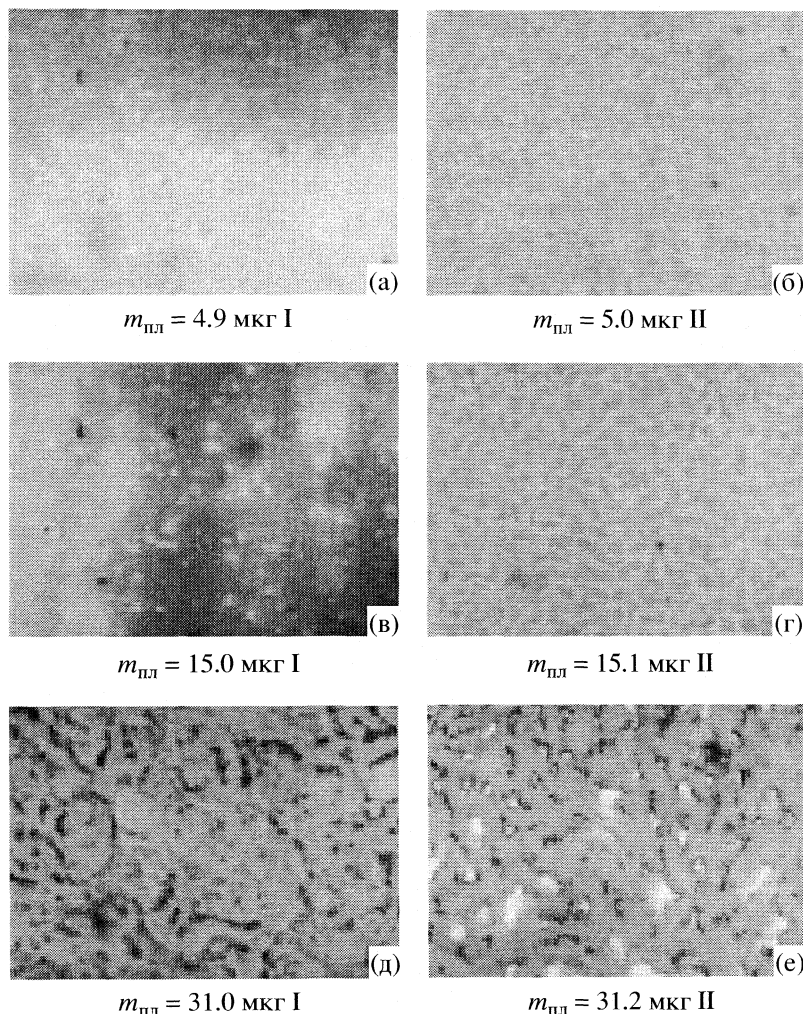


Рис. 5. Фотографии пленок полиэтиленгликоль адипината с различной массой при формировании способами I и II, полученные при кратности увеличения: в 3.2 раза (а–г), в 40 раз (д, е).

При формировании пленок способом I сорбционная емкость возрастает при увеличении массы пленки до 5 мкг, при дальнейшем повышении $m_{\text{плл}}$ параметр a снижается. Однако при этом аналитический сигнал продолжает возрастать, что связано с увеличением сорбирующего объема пленки на электродах. При формировании пленок способом II сорбционная емкость повышается при увеличении массы пленок до 15 мкг. В интервале $m_{\text{плл}} = 15\text{--}30$ мкг параметр a практически не изменяется, при $m_{\text{плл}} > 30$ мкг сорбционная емкость снижается.

Такие различия сорбционной емкости при экспериментировании в идентичных условиях обусловлены микроструктурой пленок, которая зависит от способа их формирования на поверхности электродов ПКР. Для сравнения морфологии пленок полиэтиленгликоль адипината различной массы, сформированных способами I и II, получены их фотографии (рис. 5).

При нанесении сорбента способом статического испарения капли происходит неравномерное распределение полимерной пленки на поверхности электродов (рис. 5а, в, д). При $m_{\text{плл}} < 5$ мкг в центральной (тензочувствительной) области ПКР имеются многочисленные разрывы покрытия или ее отсутствие, напротив, на периферийных областях электродов плотность пленки максимальна (рис. 5а). Резкое увеличение сорбционной емкости пленки в интервале масс 1–5 мкг, вероятно, связано с распределением полимера на поверхности электродов ПКР в виде очаговых структур и постепенным образованием однородной пленки малой толщины при увеличении ее массы. Однако в результате неоднородности распределения сорбента при малых массах полимерного покрытия и максимального смещения сорбционных центров к периферии сорбция характеризуется незначительным аналитическим сигналом. Сигнал сенсора маловоспроизводимый вследствие сильно разли-

Таблица 2. Некоторые метрологические характеристики стадии нанесения пленок на электроды ПКР различными способами ($m_{\text{пл}} = 20 \pm 1.5$ мкг), $n = 3$, $p = 0.95$

Сорбент	Способ I			Способ II		
	$\bar{X} \pm \Delta X$	S_{Xi}^2	$\Delta, \%$	$\bar{X} \pm \Delta X$	S_{Xi}^2	$\Delta, \%$
ПЭГА	21.22 ± 1.42	0.47	6.69	20.01 ± 0.25	0.03	1.25
ПЭГС	20.28 ± 0.85	0.38	4.19	19.84 ± 0.25	0.03	1.26
ПЭГСб	19.52 ± 1.15	0.68	5.0	20.09 ± 0.33	0.06	1.64

Обозначения: \bar{X} – среднее значение аналитического сигнала $\Delta F_{\text{пл}}$.

чающихся свойств сорбирующей поверхности пленки и невозможности достижения повторяемости геометрии.

С увеличением массы полимерного покрытия на электродах ($m_{\text{пл}} = 10\text{--}20$ мкг) формируются более структурированные пленки не только на периферии, но и в центре электрода (рис. 5в). В результате возрастает аналитический сигнал пьезовесов, однако в пленке появляется свободный объем полимера, который гасит генерируемую кварцем акустическую волну (рис. 4). Это объясняет непропорциональное увеличение аналитического сигнала пьезовесов при возрастании массы сорбента. При $m_{\text{пл}} > 20$ мкг сорбционная емкость модификатора практически не изменяется, пленка утолщается на всех участках электрода (в центре и на периферии), доля свободного объема сорбента, не участвующего в сорбции кислот, возрастает (рис. 5д). Это приводит к снижению аналитического сигнала и воспроизводимости получаемых результатов, усилению дрейфа нулевой линии. Оптимальная масса пленок на электродах ПКР, сформированных способом I, составляет 15–20 мкг.

Колебательная энергия распределена по пьезоэлементу неравномерно и сосредоточена в основном в центральной подэлектродной области (эффект локализации энергии), степень локализации энергии возрастает с утолщением пленки в центральной области электродов ПКР [12]. При формировании пленок способом II достигается равномерное распределение полимера на поверхности электродов (рис. 5б, г, е). Равномерное распределение пленки и энергии колебаний объемной акустической волны приводит к повышению отклика сенсора на идентичную нагрузку. В результате сорбционная емкость тонких пленок выше, чем пленок, сформированных способом I при одинаковой массе сорбента. Оптимальная масса пленок, сформированных способом II, составляет 20–30 мкг.

Надежность способов формирования пленок на электродах ПКР оценивали по воспроизводи-

мости аналитического сигнала $\Delta F_{\text{пл}}$. Для этого формировали пленки одинаковой массы способами I и II, измеряли равновесный аналитический сигнал и по результатам эксперимента рассчитывали метрологические характеристики стадии нанесения пленок различными способами (табл. 2). Для каждой серии пленок, полученных способами I и II, проводили микроструктурные исследования распределения пленки на поверхности электродов. При каждом последующем нанесении пленки на электроды ПКР способом I невозможно повторить их морфологию. Очаги пленки формируются на любом участке электродов. Поэтому воспроизводимость аналитического сигнала таких пленок неудовлетворительная и характеризуется значительной погрешностью. Напротив, пленки, сформированные способом II, всегда однородны, что подтверждается воспроизводимостью $\Delta F_{\text{пл}}$ (табл. 2).

Таким образом, на примере сорбции паров карбоновых кислот $C_1\text{--}C_4$ установлено, что эффективность сорбции зависит от морфологии сформированных пленок. Сформировать пленки, однородные по толщине, распределению пор и с хорошей воспроизводимостью сорбционных свойств, позволяет способ погружения резонатора в раствор сорбентов. Способ характеризуется и другими преимуществами по сравнению со статическим испарением капли, например, возможностью формирования пленок и инертных подложек мелкодисперсными системами, вязкими растворами. При этом не применяются дорогостоящие микрошприцы, не повреждаются электроды ПКР и не напрягается зрение экспериментатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучменко Т.А., Кудинов Д.А., Коренман Я.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. № 6. С. 1092.
2. Король А.Н. Неподвижная фаза газо-жидкостной хроматографии. Киев: Наукова думка, 1969. 252 с.
3. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. 260 с.

4. *Sauerbrey G.G.* // *Z. Phys.* 1964. Bd. 178. S. 457.
5. *Кучменко Т.А.* Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2001. 280 с.
6. *Кучменко Т.А., Тривунац К.В., Раякович Л.В. и др.* // *Журн. анал. химии.* 1999. Т. 54, № 2. С. 178.
7. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
8. *Туникова С.А.* Определение бензола, толуола и ксилолов в газовых смесях методом пьезокварцевого микровзвешивания: автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб.: Технологич. ун-т, 1997. 18 с.
9. *Фридсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
10. *Korenman Ya.I., Kuchmenko T.A., Tunikova S.A., Bel-skih N.N.* // *X Szkola Fizykochemicznych Metod Rozdzielania Miezanin "ARS SEPARATORIA".* Pieczyska (Poland), 1995. P. 158.
11. *Бельков В.М.* // *Журн. физ. хим.* 1989. Т. 43. № 4. С. 984.
12. *Малов В.В.* Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.128.13+541.127+661.491+541.49

**ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НА ХИМИЧЕСКИЙ ТРАНСПОРТ ОКСИДА
ЦИНКА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

© 2006 г. Г. Л. Григорян, Л. Г. Тадевосян, П. С. Гукасян

Ереванский государственный университет

E-mail: garnikg@yahoo.com

Поступила в редакцию 03.08.2005 г.

Изучена зависимость скорости переноса вещества от парциального давления паров воды для реакции химического транспорта ZnO пероксидом водорода. Установлено двоякое влияние воды на эффективность переноса ZnO. Показано, что в области малых значений $H_2O : H_2O_2$ пары воды оказывают положительное влияние на процесс, а при больших – наоборот, увеличение парциального давления воды приводит к уменьшению скорости переноса. Эти данные проанализированы в рамках уникальных свойств структурированной воды на поверхности твердого контакта.

При взаимодействии паров пероксида водорода с некоторыми кристаллическими соединениями (солями и оксидами) образуются новые соединения, которые частично переходят в объем газа [1–5]. Реакция протекает при весьма низких температурах (в некоторых случаях, начиная с комнатной). Природа и механизм образования этих соединений до конца не выяснены. Это, в основном, связано с низкими значениями их концентраций в газовой фазе ($\sim 10^{10}$ – 10^{11} молек./см³).

Используя кинетический метод накопления при 77 К, удалось изучить некоторые закономерности образования и разложения этих соединений. В частности, показано, что они проявляют достаточную устойчивость в газовой фазе вплоть до 700 К, но легко разлагаются на поверхности твердых контактов, выделяя исходное твердое соединение.

На основании предварительных результатов можно полагать, что эти промежуточные соединения (ПС) могут быть пероксосольватами, несмотря на то, что данные об образовании аналогичных сольватов для изученных нами кристаллических соединений в литературе отсутствуют. Известные пероксосольваты [6] получают в жидкой фазе, где для образования подобных соединений существуют соответствующие благоприятные условия. Вопрос о том, что из себя представляет ПС и как можно представить его образование на поверхности в нашем случае, пока остается открытым. С другой стороны, какую бы природу оно не имело, в процессе его образования важную роль должен играть акт отрыва молекулы твердого вещества или образовавшегося ПС от поверхности.

Результаты предварительных исследований показали, что пары воды играют определяющую

роль в процессе переноса соединений газообразным пероксидом водорода. В настоящей работе впервые представляются данные по влиянию паров воды на кинетические закономерности переноса оксида цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на стеклянной вакуумно-проточной установке. Реактор, схема которого представлена на рис. 1, сконструирован таким образом, что стало возможным проведение реакции как при низких (до комнатной), так и при более высоких температурах. Температуру в реакторе поддерживали постоянной с помощью

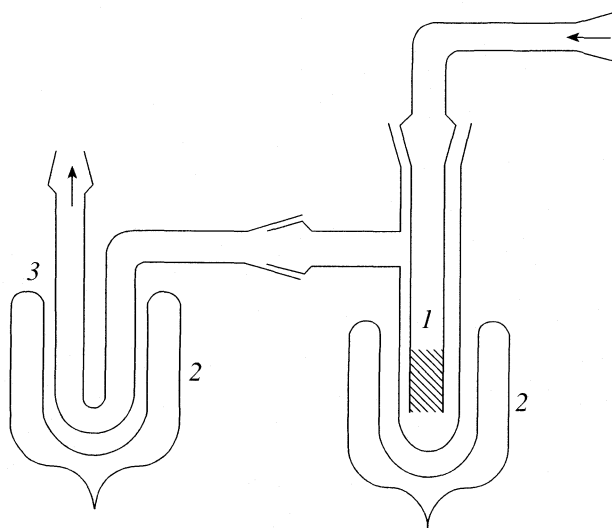


Рис. 1. Схема реактора с узлом накопления продуктов: 1 – оксид цинка, 2 – сосуд Дьюара, 3 – накопитель продуктов.

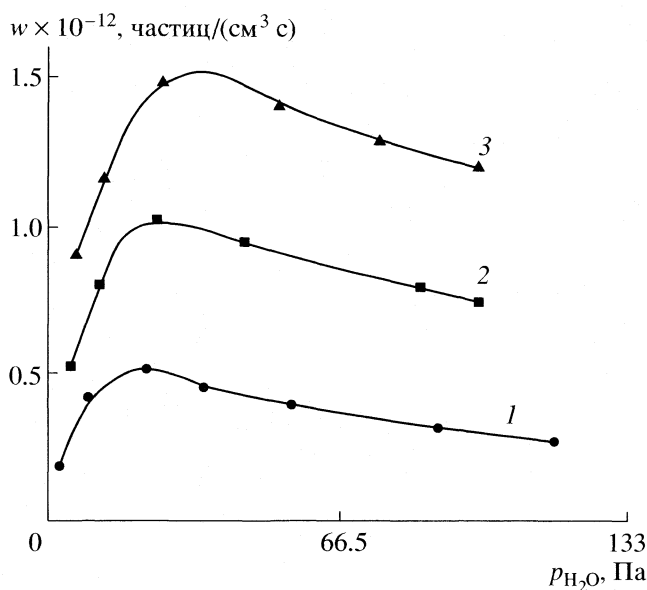


Рис. 2. Зависимости скорости переноса ZnO от давления паров воды при различных значениях p паров H_2O_2 : 4.0 (1), 8.0 (2), 13.3 Па (3).

термостатированной жидкости или электрической печи.

Соотношение паров воды и пероксида в газовом потоке меняли, используя для этой цели различные концентрации водного раствора пероксида водорода. Оксид цинка наносили на поверхность трубки 1 (общая площадь ~ 9.2 см²). Объем реактора составлял ~ 1 см³. Использовали оксид цинка марки “ZnO 99.999 %, Aldrich Chemical Company”, а источником паров H_2O_2 служил водный раствор пероксида марки “ос.ч”, который в ходе эксперимента термостатировался при температуре 273 К.

Проходя через реактор 1 смесь паров H_2O_2 и H_2O взаимодействует с ZnO с образованием на поверхности ПС, которое частично переходит в газовую фазу. Поток газа ПС выходит из реактора и накапливается в U-образной трубке 3, помещенной в сосуде Дьюара с жидким азотом.

Концентрация ПС в объеме реактора определялась косвенно. Для этой цели с помощью атомно-абсорбционного спектрометра определяли количество переносимого за один час оксида цинка, после чего, зная скорость и давление газового потока, рассчитывали концентрацию ПС в потоке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования по влиянию воды на скорость процесса в данной работе проводили на уровне кинетических закономерностей накопления ПС в

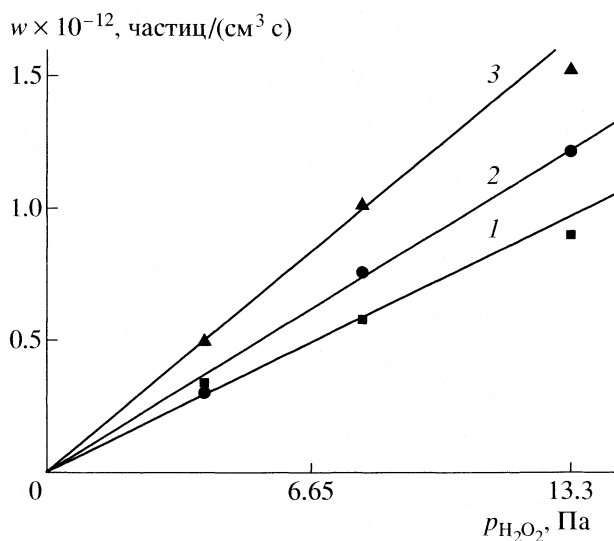


Рис. 3. Зависимости скорости переноса ZnO от давления паров H_2O_2 при различных давлениях паров воды: 6.65 (1), 93.3 Па (2); кривая 3 получена для максимальных значений скорости переноса ZnO (см. рис. 2).

газовой фазе при различных соотношениях паров воды и пероксида ($\alpha = [H_2O]/[H_2O_2]$).

Предварительные данные по кинетике накопления ПС в газовой фазе показали, что процесс переноса ZnO протекает с наибольшей скоростью (w) при времени контакта $\sim 1 \times 10^{-2}$ с и температуре 283 К. Влияние воды на скорость процесса в данной работе изучали в этих условиях при различных значениях α и постоянном общем давлении смеси $H_2O_2 + H_2O$, равном 26.7 Па.

На рис. 2 представлена зависимость w от давления паров воды для трех значений парциального давления пероксида водорода (4.0, 8.0 и 13.3 Па). Как видно из этих данных, повышение давления паров воды в каждом конкретном случае сначала приводит к увеличению скорости процесса до некоторого максимального значения (w_{max}), а затем к ее уменьшению. Любопытно, что увеличение давления пероксида приводит к смещению максимума кривых в сторону больших парциальных давлений паров воды, т.е. с увеличением концентрации пероксида максимум смещается в сторону малых значений α . Так, при $p_{пер} = 4.0$ Па максимальная скорость достигается при $\alpha \sim 5$ (рис. 2, кривая 1), а в случае $p_{пер} = 13.3$ Па значение $\alpha \sim 2.5$. Необходимо учесть, что дополнительно образовавшаяся из разложения пероксида вода при больших давлениях паров H_2O_2 приводит к некоторому увеличению α , но это изменение существенно не влияет на полученную зависимость w_{max} от α .

Зависимость w , рассчитанная по данным рис. 2, от давления пероксида в интервале 4.0–13.3 Па представлена на рис. 3. Кривые 1 и 2 получены при значениях α до и после максимума соответственно, а кривая 3 – для максимальных значений скорости переноса ZnO (w_{\max}). Как и следовало ожидать, во всех трех случаях с некоторой точностью сохраняется прямолинейная зависимость скорости переноса ZnO от давления паров пероксида, однако для каждого случая наклон прямой получается другим. Из полученных закономерностей для скорости переноса можно написать: $w = A[H_2O_2]$.

Судя по тому, что для различных значений α величина наклона кривых рис. 3 меняется, то можно утверждать, что в коэффициент пропорциональности A входит концентрация воды, т.е. вода является основным компонентом реакционной смеси и играет существенную роль в процессе химического переноса ZnO.

Согласно [7], в зависимости от количества воды в реакционной смеси, на поверхности оксидов она может адсорбироваться по-разному. Считается, что при малых количествах вода на поверхностных активных центрах образует отдельные кластеры. С увеличением количества воды число и размеры кластеров увеличиваются и после некоторых значений указанных параметров происходит смыкание кластеров, образуется нанопленка воды. С другой стороны, в литературе все чаще появляются работы [8], где отмечаются уникальные физико-химические свойства таких нанопленок воды. В нашем случае некоторые закономерности влияния воды на процесс химического транспорта веществ можно объяснить с точки зрения свойств наноструктурной пленки воды, образовавшейся на поверхности ZnO в ходе процесса.

Исходя из структурных и энергетических характеристик взаимодействия водного нанослоя с твердой поверхностью можно полагать, что происходит структуризация воды и, как следствие, усиление взаимодействия такой водной пленки с поверхностными частицами кристаллической решетки. Структурирование воды в данном случае подразумевает образование пентагональных ячеек с длиной трансляции ~ 0.26 нм [9]. Каждый следующий слой воды менее структурирован, чем предыдущий, и, начиная с толщины 5–10 нм, можно считать, что структурирование воды больше не происходит.

Расчеты показывают, что выделенная в результате формирования структурной воды энергия (в некоторых случаях достигающая значений ~ 320 кДж/моль) достаточна для разрыхления кристаллической решетки и выхода ее фрагментов в водный нанослой. Одновременно, исходя из особенности пленки [10], молекулы ZnO могут пере-

двигаться в пустотах и выходить на внешнюю поверхность пленки, где и реагируют с “налетающими” из газа молекулами H_2O_2 , образуя ПС. Безусловно, эффективным для нашего процесса будет пленка воды с определенной толщиной. С увеличением количества воды над слоем структурированного покрова образуется слой “чистой” воды.

В результате каких элементарных актов происходит образование молекулы ПС на внешней поверхности структурированной пленки воды и какова его структура, эти и многие другие вопросы являются предметом специальных исследований.

В конце отметим, что влияние соотношений паров воды и пероксида на скорость переноса, наблюдаемое в наших экспериментах, также получает удовлетворительное объяснение с помощью наноструктурной модели воды. Так как структурирование воды происходит у поверхности кристалла ZnO только в тонком слое, где молекулы воды находятся под влиянием энергетического поля кристаллической решетки, то можно полагать, что присутствие малых количеств воды в смеси в нашем случае приводит к образованию такой структурированной пленки воды. Для конкретных значений параметров процесса оптимальное значение количества паров воды в смеси для образования эффективно действующей структурированной пленки, следовательно, и максимального значения скорости переноса будет разным. Дальнейшее увеличение количества воды приведет к увеличению толщины слоя “чистой” воды и, как следствие, ограничению выхода молекул ZnO на поверхность пленки. В результате уменьшится скорость процесса химического переноса соединений, что и наблюдается в наших экспериментах.

Необходимо отметить, что предполагаемая модель отрыва ZnO от кристаллической решетки (и его дальнейшее перемещение в водном слое) не единственно возможная. В частности, приведенные рассуждения относятся только к роли водной пленки. В нашем случае не исключена возможность образования также водно-пероксидной пленки, что, по нашему мнению, будет действовать не менее эффективно, чем это имеет место в случае пленки воды. С помощью модели нанопленки можно понять многие аспекты гетерогенного превращения паров H_2O_2 на поверхности твердых соединений, особенно в тех случаях, когда происходит химический перенос кристаллических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект А-629).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. С. 896.

2. Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2548.
3. Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 5–6. С. 1205.
4. Григорян Г.Л. // Хим. журн. Армении. 1996. Т. 49. № 4. С. 118.
5. Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., Саркисян Н.Я., Григорян Г.С. // Там же. 1998. Т. 51 № 3–4. С. 240.
6. Титова К.В., Никольская В.П., Буянов В.В. Координационные соединения пероксида водорода. Черногловка, 2000. 148 с.
7. Кисилев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 256 с.
8. Русанов А.И. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 12. Вып. 4. С. 532.
9. Высоцкий В.И., Корнилова А.А. // Вестн. МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 2004. № 3. С. 58.
10. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.183

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА
С ХЛОРИДАМИ МЕДИ И ЦИНКА И СУЛЬФАТОМ МЕДИ

© 2006 г. О. А. Колядина, К. Ю. Муринов, А. Р. Курамшина, Н. Н. Кабальнова,
Ю. И. Муринов

Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии

E-mail: murinov@anrb.ru

Поступила в редакцию 25.11.2005 г.

Методом обращенной газовой хроматографии в области Генри исследованы адсорбционные свойства комплексов хитозана с хлоридами меди и цинка и сульфатом меди по отношению к *n*-алканам (C_6H_{14} – C_9H_{20}) и *n*-спиртам (CH_3OH – C_3H_7OH). Найдено, что способность комплексов хитозана к дисперсионному взаимодействию несколько меньше по сравнению с исходным хитозаном. Показано, что в результате комплексообразования образуются более упорядоченные надмолекулярные структуры, увеличивающие адсорбционную способность комплексов по отношению к *n*-спиртам, а небольшие величины адсорбции объясняются взаимодействием *n*-спиртов со слабоспецифичными ОН-группами; NH_2 -группа вследствие участия в координационной связи с ионом металла недоступна.

В последнее время хитозан (N-деацетилированная форма хитина) привлекает большое внимание своими хелатирующими свойствами по отношению к солям металлов [1, 2]. Высокая комплексообразующая способность хитозана объясняется, во-первых, образованием координационных соединений донорно-акцепторного типа, в которых в роли донора выступают NH_2 - и ОН-группы хитозана, и, во-вторых, гибкой структурой полимерных цепей, что дает возможность хитозану принять подходящую конфигурацию для комплексообразования с ионами металлов [3]. При этом супрамолекулярная структура хитозана, образованная за счет водородного связывания, ван-дер-ваальсовых и гидрофобных взаимодействий между соседними единицами [4], сохраняется даже при его растворении [5].

Выраженные комплексообразующие свойства хитозана, содержащего аминогруппы, обусловили целесообразность и перспективность создания на его основе композиционных материалов различного назначения. Поэтому информация об адсорбционных свойствах комплексов хитозана и его производных с солями металлов, их структуре и механизме взаимодействия с низкомолекулярными веществами представляет интерес и важна для их целенаправленного использования.

Обращенная газовая хроматография – один из методов изучения адсорбционных свойств хитозана и его производных [6, 7]. Ранее этим методом нами были изучены адсорбционные свойства хитозана по отношению к *n*-спиртам C_1 – C_4 [8]. Цель данной работы – изучение изменения структурно-адсорбционных свойств хитозана, модифицированного путем комплексообразования с солями

металлов, а также водорастворимого низкомолекулярного хитозана, на примере адсорбции *n*-алканов (C_6 – C_9) и *n*-спиртов (C_1 – C_3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение комплексов хитозана (ХЗ) с металлами (Cu^{2+} , Zn^{2+}) сорбционным методом. Для работы использовали хитозан, поставленный фирмой Aldrich (99.9%, молекулярная масса 300000, степень деацетилирования 85%, CAS 9012–76–4, №419419–250g). В водный раствор хлорида, сульфата меди (II) или хлорида цинка 3×10^{-2} моль/л при постоянном перемешивании и 20°C добавляли хитозан ($[ХЗ] = 6 \times 10^{-2}$ моль/л, в пересчете на одно элементарное звено). Концентрацию меди и цинка определяли титриметрически по методике [9]. Осадок отделяли фильтрованием, сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Полученные комплексы хитозана измельчали на шаровой мельнице, затем просеивали через сито с размером пор 0.1–0.2 мм. Состав полученных комплексов соответствует одному молю соли к двум элементарным звеньям ХЗ.

Получение водорастворимого низкомолекулярного хитозана. Водорастворимый низкомолекулярный хитозан получали методом окислительной деструкции действием на водную суспензию хитозана избытком пероксида водорода при 70°C ($[ХЗ] = 0.6$ моль/л, $[H_2O_2] = 6$ моль/л). Через 6 ч раствор фильтровали, затем высаживали водорастворимый хитозан ацетоном и фильтровали. Осадок сушили при комнатной температуре до постоянной массы, выход комплекса – 60%. Структура полученного низкомолекулярного хи-

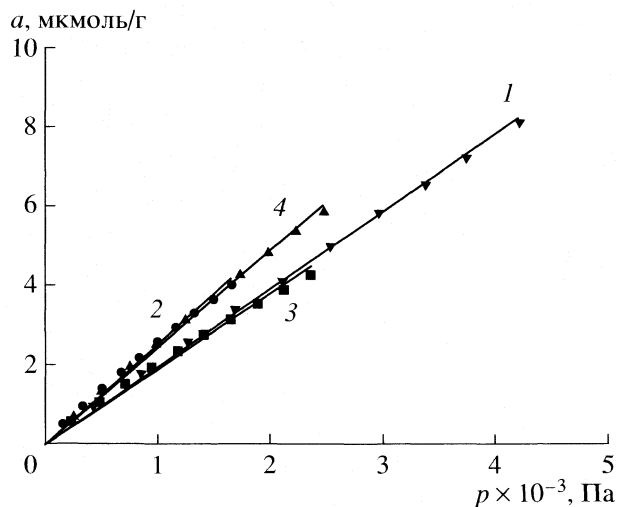


Рис. 1. Изотермы адсорбции гептана при 41°C; 1 – X3; 2 – CuSO₄ · X3; 3 – CuCl₂ · X3; 4 – ZnCl₂ · X3.

тозана подтверждена методами ЯМР ¹³C и ИК-спектроскопии. Показано, что элементарное звено хитозана не претерпевает окислительных трансформаций.

Газовая хроматография. Адсорбционные свойства поверхности образцов хитозана изучали в области температур 41–97°C с использованием хроматографа “Хром-5” (детектор по теплопроводности, газ-носитель – гелий). Расход гелия поддерживали в интервале 3–10 см³/мин.

Фракцию ситового отсева комплексов хитозана с размером частиц 0.1–0.2 мм помещали в стальные колонки длиной 1 м, $d = 0.3$ см и кондиционировали в токе гелия при 150°C в течение 28 ч. Предварительными экспериментами было показано, что характеристики удерживания адсорбатов в данном рабочем интервале не зависели от объемной скорости газа-носителя, что указывает на достижение равновесной области. Вещества, используемые в качестве адсорбатов, имели марку “хроматографически чистые” и применялись без дальнейшей очистки. Расчет параметров адсорбции не отличался от приведенного в работе [10]. Относительная ошибка определения термодинамических параметров адсорбции не превышала 3%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате газохроматографического эксперимента выявлено, что водорастворимый низкомолекулярный хитозан ведет себя по отношению к исследуемым веществам как непористый адсорбент. Время выхода как *n*-алканов, так и спиртов соизмеримо со временем выхода гелия даже при 41°C, поэтому эксперимент при более

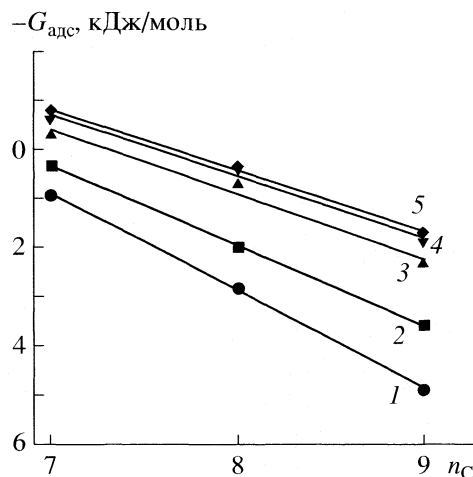


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса адсорбции *n*-алканов от числа углеродных атомов на примере адсорбции *n*-алканов на комплексе X3 с ZnCl₂ при 41 (1), 58 (2), 72 (3), 80 (4) и 87°C (5).

высоких температурах не проводили. Адсорбция *n*-алканов на комплексах хитозана с сульфатом меди и хлоридом цинка, как видно из рис. 1, практически одинакова и несколько выше адсорбции на комплексе с хлоридом меди. Изотермы адсорбции, рассчитанные по известным формулам [11], линейны для *n*-алканов на всех адсорбентах, что указывает на независимость величины удерживания от объема вводимой пробы адсорбата, а константа равновесия представляет константу равновесия Генри адсорбат–адсорбент.

Так как *n*-алканы способны лишь к неспецифическому взаимодействию, то для них суммарная энергия адсорбции представляет энергию дисперсионного взаимодействия, т.е.

$$\Delta G_A = \Delta G_A^D = -RT \ln \Gamma,$$

где Γ – константа равновесия Генри. Дисперсионные взаимодействия обладают свойством аддитивности, поэтому приращение ΔG_A на CH₂-группу определяется тангенсом угла наклона ΔG_A от числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана (рис. 2). Дисперсионные свойства характеризуют способность поверхности полимера взаимодействовать с другим веществом через неполярные межмолекулярные взаимодействия. Как видно из рис. 2, различие в адсорбции *n*-алканов невелико, с увеличением температуры адсорбция уменьшается, а с увеличением числа атомов углерода – растет вследствие усиления дисперсионного взаимодействия с увеличением числа CH₂-групп. С ростом температуры энергия дисперсионного взаимодействия уменьшается, отражая уменьшение адсорбции. В табл. 1 приведены значения вклада энергии Гиббса CH₂-группы в суммарную энергию ад-

сорбции, определенную по рис. 2 из наклона прямых.

Как видно из рис. 3, способность комплексов хитозана к дисперсионному взаимодействию несколько меньше по сравнению с исходным ХЗ, как следует из рассчитанных значений дисперсионной составляющей γ_S^D [10] энергии Гиббса поверхности адсорбентов. Определяющий вклад в дисперсионную составляющую вносит катион металла. В общем случае уменьшение γ_S^D при увеличении температуры объясняется энтропийным вкладом в энергию Гиббса поверхности [12]. Линейность зависимости рис. 3 показывает, что в изученном температурном интервале структура поверхности всех образцов хитозана не претерпевает изменений, а практически одинаковый угол наклона прямых указывает на одинаковый характер изменения дисперсионных свойств. Параметр γ_S^D является фундаментальным свойством поверхности, имеющим практическое значение, так как связан с адгезией и смачиваемостью. Как видно из рис. 3, он отражает различие в свойствах поверхности химически сходных полимеров, а также изменения, происходящие на таких поверхностях под влиянием комплексообразования с солями металлов.

Изотермы адсорбции спиртов на всех образцах нелинейны, поэтому расчет проводили на начальных участках, где выполняется закон Генри. Адсорбционная способность комплексов по отношению к спиртам меньше, чем исходного хитозана, и значительно уступает ранее изученному нами производному хитозана, полученному окислением хитозана хлоритом натрия [10].

Дисперсионная составляющая адсорбции спиртов ΔG_A^D рассчитана методом наименьших квадратов по уравнению

$$\Delta G_A^D = b + (\text{tg } \alpha) t_{\text{кип}}^{\text{спирт}},$$

где b и $\text{tg } \alpha$ – отсечение и наклон прямой зависимости ΔG_A^D от $t_{\text{кип}}$ углеводорода [10]. Специфическую составляющую адсорбции спиртов ΔG_A^S определяли по разности суммарной величины адсорбции и ее дисперсионной части. На рис. 4 приведены изменения энергии дисперсионного и специфического взаимодействий с ростом углеводородной части спирта. Видно, что при постоянной температуре в ряду спиртов на всех образцах хитозана наблюдается рост дисперсионной составляющей энергии Гиббса адсорбции как результат усиления гидрофобного эффекта и уменьшения энергии водородной связи. При малой степени заполнения метанол удерживается сильнее этанола и пропанола на всех комплексах, вероятно, за счет того, что его молекулы, диффундируя в по-

Таблица 1. Вклад группы CH_2 ($-\Delta G_{\text{CH}_2}$, кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции n -алканов на изученных образцах хитозана

Образец	41°C	58°C	72°C	80°C	87°C	92°C	97°C
Хитозан	2.51	2.15	1.74		1.37	1.06	0.88
ХЗ · CuSO ₄	2.14	1.91	1.55	1.23	1.10		
ХЗ · CuCl ₂	2.19	1.89	1.64	1.73	1.03		
ХЗ · ZnCl ₂	1.97	1.63	1.32	1.26	1.26		

лости благодаря небольшим размерам, могут сорбироваться на наиболее специфических центрах адсорбентов, недоступных остальным гомологам.

Для адсорбции n -пропанола на комплексе CuSO₄ · ХЗ аномальный рост специфического связывания, возможно, объясняется влиянием анизотропии ван-дер-ваальсовых радиусов алкильного фрагмента (поперечного и продольного радиусов) вблизи ОН-группы на способность этих групп вписываться в структуру комплекса [12]. Подобная тенденция наблюдается и на комплексе хитозана с хлоридом цинка. Так как, несмотря на специфичность, величины удерживания невелики, то, возможно, взаимодействие осуществляется с участием слабоспецифичных ОН-групп углевода, группа NH₂ недоступна вследствие комплексообразования с катионами металлов.

В исходном хитозане между смежными цепями осуществляется водородная связь атома азота NH₂-группы с водородом ОН-группы при С6 [13]. В ИК-спектрах комплексов Me-хитозан наблюдается интенсивная полоса поглощения при 474 см⁻¹, которая отсутствует в чистом хитозане. Так как хитозан может координировать металл или через

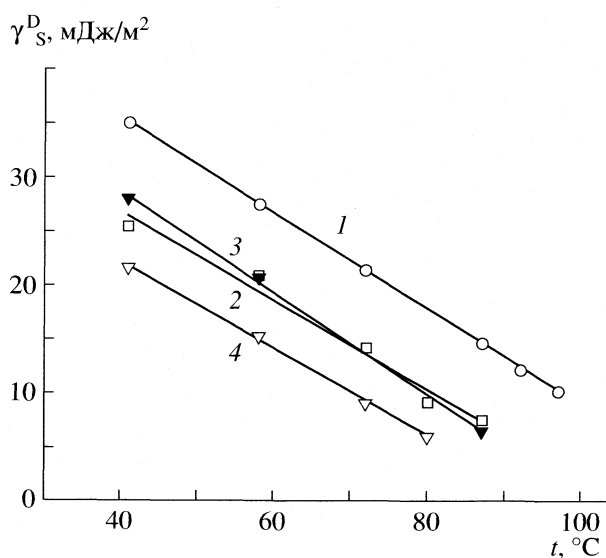


Рис. 3. Температурное изменение дисперсионных свойств поверхности хитозана и его производных: 1–4 – см. рис. 1.

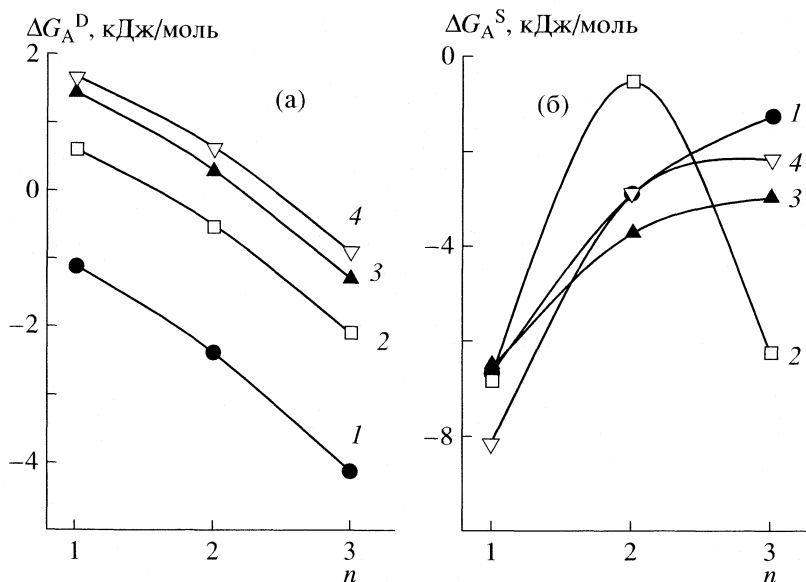
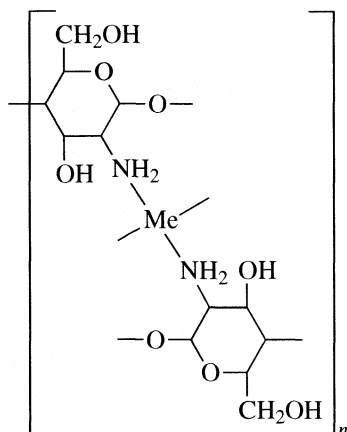


Рис. 4. Зависимости энергии дисперсионного (а) и специфического (б) взаимодействий спиртов от числа атомов углерода при 41°C; 1–4 – см. рис. 1.

аминные группы, или через гидроксильные группы, это должно проявиться в усилении колебаний связей Me–N или Me–O. Отсутствие изменений в интенсивности полос поглощения гидроксильной группы (1400–1300 см⁻¹) показывает, что координация осуществляется через аминогруппы.

Схематически структуру комплексов можно представить следующим образом:



Здесь Me – Cu²⁺ или Zn²⁺.

Как видно из табл. 2, на всех образцах хитозана с увеличением количества CH₂-групп в молекуле спирта энергия специфического взаимодействия уменьшается (экранирование OH-группы), соответственно дисперсионная составляющая увеличивается. Численные значения параметров специфической адсорбции ниже в случае исходного хитозана. Возможное объяснение заключается в том, что возникающие в результате комплексообразования более упорядоченные надмолекулярные структуры увеличивают адсорбционную способность комплексов по отношению к *n*-спиртам, а небольшие величины адсорбции объясняются взаимодействием *n*-спиртов со слабоспецифичными OH-группами, NH₂-группа недоступна. Комплексообразование хитозана с солями металлов приводит к увеличению его гидрофильности.

Таблица 2. Параметры адсорбции метанола (I), этанола (II) и пропанола (III) при 41°C

Адсорбент	I			II			III		
	ΔG_A , кДж/моль			ΔG_A^D , кДж/моль			ΔG_A^S , кДж/моль		
Хитозан	-8.83	-5.32	-5.38	-1.14	-2.40	-4.13	-6.69	-2.92	-1.26
X3 · CuSO ₄	-6.30	-1.12	-8.37	0.57	-0.55	-2.10	-6.87	-0.56	-6.27
X3 · CuCl ₂	-5.11	-3.48	-4.31	1.42	0.27	-1.31	-6.54	-3.75	-3.01
X3 · ZnCl ₂	-6.55	-2.30	-3.01	1.64	0.61	-0.82	-8.19	-2.91	-2.20

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kucherov A.V., Kramareva N.V., Finashina E.D. et al.* // *J. Mol. Catalysis A: Chem.* 2003. V. 198. P. 377.
2. *Jaworska M., Kula K., Chassary P., Guibal E.* // *Poly. Int.* 2003. V. 52. P. 206.
3. *Inoue., Yoshizuka K., Ohto K.* // *Analytica Chimica Acta.* 1999. V. 388. P. 209.
4. *Smirnov O., Ottoy M.H., Anthonsen M.W. et al.* *Advances in Chitin Science. Proc. 7th Intern. Conf. on Chitin, Chitosan and Euchis'97.* Andre, 1988. P. 402–409.
5. *Domard A., Cartier N.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 1992. V. 14. P. 100.
6. *Котельникова Т.А., Агеев Е.П., Смирнов М.А., Вихорева Г.А.* // Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Вып. XX. Ч. 2. С. 226.
7. *Котельникова Т.А., Смирнов М.А., Агеев Е.П.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 2003. Т. 44. № 4. С. 249.
8. *Колядина О.А., Муринов К.Ю., Муринов Ю.И.* // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. № 5. С. 896.
9. *Лурье Ю.Ю.* // *Аналитическая химия промышленных сточных вод.* М.: Химия, 1984. 448 с.
10. *Колядина О.А., Муринов К.Ю., Кабальнова Н.Н., Муринов Ю.И.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 4. С. 729.
11. *Вигдергауз М.С.* // *Расчеты в газовой хроматографии.* М.: Химия, 1978. 184 с.
12. *Badenhoop J.K., Weinhold F.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 14. P. 5422.
13. *Okuyama K., Noguchi K., Hanafusa Y. et al.* // *Int. J. Biological Macromolecules.* 1999. V. 26. № 4. P. 285.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.128

**КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ
В УЗКИХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОРАХ**

© 2006 г. Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов, Д. В. Еремич

*Государственный научный центр Российской Федерации “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва
E-mail: tovbina@cc.nifhi.ac.ru*

Поступила в редакцию 20.12.2005 г.

Исследована зависимость критической температуры капиллярной конденсации адсорбата в цилиндрических порах от диаметра поры. Расчет выполнен в квазихимическом приближении с калибровочной функцией, обеспечивающей для малых диаметров пор согласие с точными результатами фрагментного метода. Проанализирован вклад размерного эффекта, отражающий концепцию квазиодномерного поведения адсорбата в узких порах, в калибровочную функцию как функцию диаметра поры. Рассмотрены случаи разных потенциалов взаимодействия адсорбат–адсорбент.

В настоящее время хорошо известно, что адсорбционный потенциал стенок пор сильно влияет на условия фазовых переходов жидкость–пар для веществ, адсорбированных в узких порах [1–8]. Следствием этого является существенное уменьшение значения критической температуры (T_c) равновесия жидкость–пар для адсорбированных флюидов по сравнению с критической температурой T_c^∞ в объемной макроскопической фазе. Знание зависимости критических температур $T_c(D)$, где D – диаметр поры, представляет также практический интерес, так как явление капиллярной конденсации используется для характеристики пористой структуры адсорбентов [9].

Согласно теоретическим оценкам [3], в случае цилиндрических пор разность $T_c(D) - T_c^\infty$ обратно пропорциональна их диаметру

$$\Delta T(D) = (T_c^\infty - T_c(D))T_c^\infty = \text{const}/D. \quad (1)$$

Аналогичная зависимость получена в работе [10] для щелевидных пор при их ширине больше пяти диаметров молекул (если диаметр заменить на ширину щели).

Экспериментальное определение критической температуры веществ в узких порах стало возможным лишь с появлением адсорбентов, обладающих очень узким диапазоном распределения пор по ширине [11–14]. Наибольший интерес в этом отношении представляют мезопористые системы типа МСМ-41, которые обладают практически монодисперсным распределением пор по размерам и характеризуются большим отношением длины поры к диаметру [15, 16]. Изучение критического поведения молекул в этих системах приобрело большое значение, так как они в мак-

симальной степени позволяют исследовать поведение ансамбля изолированных цилиндрических пор, которые наиболее часто служат моделью пористых тел [17–20]. Для относительно больших диаметров эти исследования в целом подтвердили предположение [3]. Однако в последнее время надежно установлено противоречие между экспериментальными данными [21–24] по исчезновению петель адсорбционного гистерезиса атомов аргона и молекул азота в МСМ-41 системах при $D \sim 4$ нм и теоретическими оценками. Существующие теоретические методы дают следующие оценки значений D , при которых начинается капиллярная конденсация: метод молекулярной динамики 2.0–2.5 нм [25, 26], метод Монте-Карло <1.7 нм [23, 24], метод функционала плотности <1.5 нм [23, 24], модель решеточного газа (МРГ) 1.8 нм для $z = 12$ и 2.3 нм для $z = 6$ [7, 8], где z – число ближайших соседей в МРГ.

Хорошо известно, что петля гистерезиса наблюдается при температурах ниже критической. Отсутствие в эксперименте петель гистерезиса при $D < 4$ нм указывает на такое сильное уменьшение критической температуры, которое не может быть объяснено существующими теоретическими методами. Экспериментальные и теоретические значения D отличаются примерно в два раза, что на порядок превосходит точность формирования и измерения диаметров каналов мезопористых структур (~ 0.2 нм). Для объяснения этого противоречия в [27] была сформулирована гипотеза, что адсорбат при малых диаметрах цилиндрического канала обладает свойствами квазиодномерной системы, в которой невозможны какие-либо фазовые переходы. Эта гипотеза основана на теореме Фробениуса о том, что в ко-

нечно-размерных системах не могут реализовываться фазовые переходы [28].

По мере увеличения диаметра канала адсорбат теряет свойство квазиодномерности и возникают условия для реализации капиллярной конденсации. Эта гипотеза дала удовлетворительное согласие с экспериментальными данными при использовании простейших геометрических оценок. Более детально с использованием разных типов критериев квазиодномерности данная гипотеза проверена в работе [29]. Следствием из концепции квазиодномерности является то, что используемые аналитические методы описания распределения молекул в узких порах недостаточно точно учитывают размерные эффекты, а при использовании численных методов эти эффекты также недостаточно полно учитываются из-за плохой статистики. В то же время аналитические и численные методы хорошо согласуются между собой.

В данной работе исследована зависимость критической температуры перехода жидкость–пар в узких цилиндрических порах в диапазоне D от 1 до 80δ , где δ – межслоевое расстояние в поре: $\delta = \lambda$ (для $z = 6$ и 8) и $\delta = (2/3)^{1/2}\lambda$ (для $z = 12$), $\lambda = 2^{1/6}\sigma_{ff}$ – размер монослоя или средний размер молекулы адсорбата, σ_{ff} – размер твердой сферы молекул в потенциале Леннард–Джонса [30, 31]. Расчет выполнен в МРГ в квазихимическом приближении (КХП) с калибровочной функцией, обеспечивающей для малых диаметров пор согласие с точными результатами фрагментного метода (ФМ) [32–34]. Для учета размерных эффектов в калибровочную функцию для КХП введен дополнительный вклад, величина которого определена из сопоставления с расчетами ФМ. Варьирование энергии связи адсорбент–адсорбат охватывает случаи как сильной, так и слабой адсорбции [35].

Уравнения МРГ. Пространство поры разбивалось на элементарные ячейки согласно методике [36, 37]. Использовалась решетка адсорбционных узлов с числом ближайших соседей $z = 6, 8$ и 12 . Параметр решетки λ считался фиксированным; каждый узел может быть заполнен только одной молекулой адсорбата. Распределение адсорбата в цилиндрических порах описывается следующими уравнениями [38, 39]:

$$\theta(P) = \sum_{f=1}^t \theta_f(P) F_f, \quad (2)$$

$$a_f P = \left(\frac{\theta_f}{1 - \theta_f} \right)^{1+g(f)} \prod_{r=1}^R \prod_{h \in z_f(r)} [1 + t_{fh}(r)x(r)],$$

где P – равновесное давление в объемной фазе, θ_f – мольная доля частиц в узлах типа f , $a_f = a_f^0 \exp(\beta Q_f)$ – локальная константа Генри в узле

типа f , $\beta = (kT)^{-1}$, a_f^0 – предэкспонента локальной константы Генри, $1 \leq f \leq t$, t – число типов узлов; F_f – доля узлов типа f , $\sum_f F_f = 1$; $g(f)$ – калибровочная функция для узлов типа f . Индекс h пробегает соседние узлы всех координационных сфер вокруг центрального узла в слое f внутри радиуса действия латеральных взаимодействий R ; $\varepsilon(r)$ и $z_f(r)$ – параметр латерального взаимодействия и число ближайших соседей узла в слое f на расстоянии r . Выражения для условных вероятностей нахождения частицы в узле h на расстоянии r от “центральной” частицы в узле f имеют следующий вид:

$$t_{fh}(r) = \theta_{fh}^{AA}(r)/\theta_f = 2\theta_h/[\delta_{fh}(r) + b_{fh}(r)],$$

$$\delta_{fh}(r) = 1 + x(r)(1 - \theta_f - \theta_h), \quad (2a)$$

$$x(r) = \exp[-\beta\varepsilon(r)], \quad \beta_{fh}(r) = \{[\delta_{fh}(r)]^2 + 4x(r)\theta_f\theta_h\}^{1/2}$$

($\theta_{fh}^{AA}(r)$ – вероятность нахождения двух частиц в соседних узлах f и h на расстоянии r). Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения: $\theta_{fh}^{AA}(r) + \theta_{fh}^{Av}(r) = \theta_f \equiv \theta_f^A$ и $\theta_{fh}^{vA}(r) + \theta_{fh}^{vv}(r) = \theta_f^v = 1 - \theta_f$ (индекс v означает вакансию); а также $\theta_f^A + \theta_f^v = 1$. Равновесное распределение частиц по узлам разного типа находилось из системы уравнений итерационным методом Ньютона.

Калибровочная функция была введена в КХП уравнения [38, 39], чтобы скорректировать неточность описания эффектов корреляции латерально взаимодействующих молекул вблизи критической области. Параметры калибровочной функции определяются из точной информации о критических параметрах: точные результаты аналитических методов или экспериментальные данные. Была предложена следующая форма калибровочной функции, зависящая от температуры

$$g(\tau) = g_e \begin{cases} (1-A)\exp(-B(\tau_e - \tau)), & \tau^* \leq \tau < \tau_e, \\ 1 - A(\tau - \tau_e)/(\tau_c - \tau_e), & \tau_e \leq \tau \leq \tau_c, \\ (1-A)\exp(-B_1(\tau - \tau_c)), & \tau_c < \tau \leq \tau^*, \end{cases} \quad (3)$$

где A и B – параметры, характеризующие кривизну кривой сосуществования в критической области. Параметр A определяет разрыв данной функции в известной критической температуре T_c^e (чем больше A , тем более плоская кривая сосуществования); $\tau_e = kT_c^e/\varepsilon(1)$ – безразмерная величина точной критической температуры. Параметры τ_* и τ^* определяют область действия калибровочной функции: $\tau_* = (0.7-0.85)\tau_e$ и $\tau^* = 2\tau_c - \tau_e$, где

$\tau_c = kT_c^{\text{КХП}}/\epsilon(1)$ – безразмерная величина критической температуры в КХП. Параметры B и B_1 характеризуют скорость убывания калибровочной функции ниже точной критической температуры и выше критической температуры, рассчитанной в КХП. Величина $B_1 \approx 5/(\tau_c - \tau_e)$ при τ^* отвечает области, в которой КХП дает достаточно точные результаты. Процедура определения параметров A и B проверяется по значению критического показателя β_1 для кривой сосуществования пар-жидкость [39].

Для неоднородных систем калибровочная функция зависит от типа центра $g(f)$ [38]. Кривая сосуществования в узких порах имеет многокупольную структуру, которая определяется поверхностным потенциалом стенок пор. Обычно наблюдаются несколько приповерхностных куполов, отражающих послойное заполнение адсорбатов приповерхностных слоев около стенок, и один “центральный” купол, описывающий заполнение центральной части поры [40, 41].

Указанная выше калибровочная функция используется для описания объемной конденсации адсорбтива в объемной фазе, при адсорбции на плоской открытой поверхности адсорбента и внутри бесконечно протяженных щелеобразных пор разной ширины [38, 39]. Для цилиндрических пор бесконечной протяженности фактор ограниченности размеров реализуется по нормали к оси поры. Концепция квазиодномерного поведения адсорбата качественно согласуется с диаметром пор, для которых наблюдается исчезновение петель гистерезиса [27]. Потому для учета ограниченности размера поры необходимо ввести дополнительный вклад и считать, что $g_e = g_{e1} + g_{e2}$, где первое слагаемое устраняет неточности КХП из-за учета только прямых корреляций в бесконечной области (размерности 2 для поверхностей или 3 для объема), а второе слагаемое учитывает размерные эффекты. Данное разложение g_e , как и формула (3), относится к каждому типу узлов f . Объемные значения калибровочных функций для разных решеточных структур $g_{e1}(z) = 0.072$ ($z = 6$), 0.303 ($z = 8$) и 0.955 ($z = 12$).

Параметры расчетов. Для обсуждения условий реализации фазовых переходов ограничили учетом взаимодействия между ближайшими молекулами адсорбата. Это связано с тем, что согласно скейлинговым представлениям [42, 43] о фазовых переходах главные особенности поведения кооперативного поведения молекул определяются короткодействующим потенциалом. Взаимодействия молекул адсорбата моделировались потенциалом Леннарда-Джонса (12–6) [30, 31], для атомов аргона $\epsilon_{\text{ArAr}} = 1$ кДж/моль.

Потенциал взаимодействия адсорбата со стенками поры моделировался усредненным потенци-

алом взаимодействия этих молекул с атомами стенками поры в виде потенциала (9–3) [30, 31] с учетом реальной кривизны цилиндрических стенок. Основное внимание уделено случаю с $Q_1 = 0$, так как капиллярная конденсация протекает в центральной части поры, в которой отсутствует влияние потенциала стенки. Рассмотрено также влияние на значения калибровочной функции потенциала стенки Q_1 , который для плоской поверхности отвечает поверхности графита ($Q_1 = 9.24\epsilon_{\text{ArAr}}$) и силикагеля ($Q_1 = 3.9\epsilon_{\text{ArAr}}$), а также полимерной матрицы ($Q_1 = 0.5\epsilon_{\text{ArAr}}$). Также рассмотрены промежуточные случаи между слабой (в полимерных системах) и сильной (материалы из графита и силикагеля) связями ($Q_1 = 1.0\epsilon_{\text{ArAr}}$ и $Q_1 = 2.1\epsilon_{\text{ArAr}}$).

ФМ дает точное решение задачи о распределении молекул на конечном числе узлов фрагмента. Он позволяет учесть пространственную неоднородность различных областей поры за счет влияния поверхностного потенциала стенки поры (технические вопросы его реализации описаны в работе [34]). Использовались три решеточные структуры с $z = 6, 8, 12$. Структура $z = 6$ отвечает кубической объемной решетке. Структура $z = 8$ представляет собой параллельные монослои с числом узлов в слое $z_s = 6$ и двумя связями с соседними сечениями поры. Решетка $z = 12$ отвечает повернутой гексагональной структуре, чтобы обеспечить максимальное число узлов, находящихся около стенки поры (рис. 1).

Скейлинговые построения. Традиционно размерные эффекты в теории фазовых переходов учитываются в рамках скейлинговых построений [1–5, 42, 43]. Уравнение (1) является характерным скейлинговым соотношением, однако при $\text{const} \neq 1$ уравнение (1) не согласуется с хорошо известными результатами об отсутствии фазовых переходов для одномерного канала с $D = \delta$. Для одномерного канала уравнение КХП является точным, поэтому для него калибровочная функция $g_e = 0$. Критическая температура также равна нулю $T_c^e(1) = 0$. Для исключения таких ситуаций, когда значения D не удовлетворяют скейлинговым построениям по какому-либо признаку, вместо $1/D$ в уравнениях типа (1) следует рассматривать функции

$$\Delta\tau(D) = F/[1 + (D - D_0)]^\mu, \quad (4)$$

где F и μ – константы, D_0 – размер диаметра, отвечающего области применения скейлинговых построений. Параметр F и показатель μ ранее введены в скейлинговом соотношении работы [2] для щелевидных пор.

Согласно упомянутой выше теореме Фробениуса, прямые расчеты ФМ для малых диаметров показали, что фазовые переходы отсутствуют в цилиндрических порах, как минимум, с диаметром, равным шести молекулярным диаметрам ($D/\delta \leq 6$) [29, 34]. Следовательно, точные расчеты

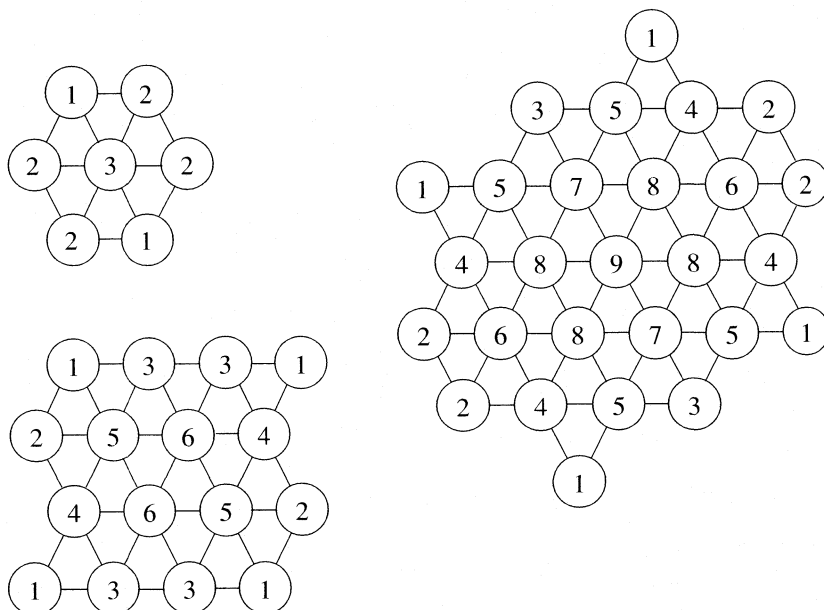


Рис. 1. Сечения цилиндрической поры решеточной структурой $z = 12$ для трех фрагментов, отвечающих диаметрам $D/\sigma_{Ar-Ar} = 3.36, 5.12, 6.61$.

ограничивают использование скейлинговых построений областью с $D/\delta > 6$, и поэтому $D_0 > 6\delta$.

На рис. 2 показаны две кривые $\Delta\tau(D)$, $5 \leq D/\delta \leq 40$, построенные для КХП в отсутствие калибровочной функции (кривая 1) и с учетом калибровочной функции g_{e1} (кривая 2). Видно, что в первом приближении линейная зависимость (1) выполняется на участке $D/\delta > 18$. Для меньших значений диаметров отклонения от линейной связи становятся заметными. С уменьшением диаметра величина $\Delta\tau(D)$ резко увеличивается. Поэтому следует заменить уравнения (1) и (4) на более общее

$$\Delta\tau(D) = F/[1 + G(D - D_0)^n]^\mu, \quad (5)$$

где F и G – постоянные, n и μ – показатели степени. В табл. 1 приведены аппроксимации кривых $\Delta\tau(D)$, тип которых показан на рис. 2, для двух семейств выражений (5): (а) $F = G = 1$, и (б) $\mu = 1$. При $n = 1$ формула (5) для семейства (а) переходит в скейлинговое соотношение работы [2]. Семейство (б) соответствует концепции квазиодномерности флюида, если величина D_0 – превышает максимальный диаметр квазиодномерного поведения молекул.

Хотя ряд зависимостей позволяет получить удовлетворительное описание рассчитанных критических температур с точностью до 1%, однако все формы скейлинговых зависимостей дают нефизические значения $D_0/\delta < 6$ (за исключением вариантов 19 и 20 с фиксированной величиной $D_0/\delta = 14$), что противоречит точным расчетам ФМ. Таким образом, скейлинговые построения не могут быть непосредственно распространены

на нелинейную область зависимости $\Delta\tau(D)$, если основываться на КХП расчетах. Чтобы повысить их точность необходимо использовать информацию данных о точных результатах.

Малые диаметры. Значения $g_{e2}(D)$ для малых диаметров цилиндров можно получить из сопоставления точных результатов ФМ и из уравнений (2) и (3), подбирая значения калибровочной функции. В узких порах не существует капиллярной конденсации – адсорбат находится в сверхкритическом состоянии, поэтому сопоставление

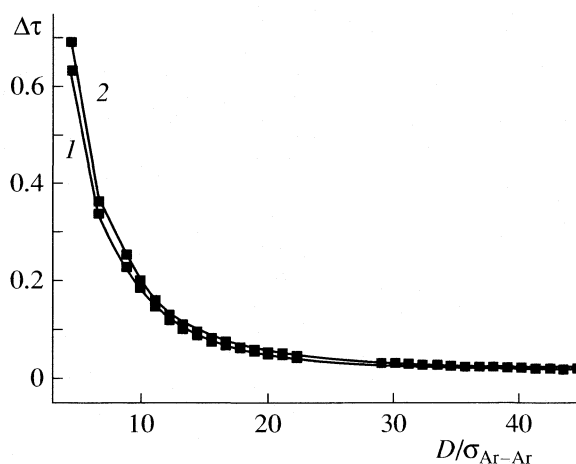


Рис. 2. Зависимости $\Delta\tau(D)$, $5 \leq D/\delta \leq 40$, $z = 12$, построенные для КХП в отсутствие (1) и с учетом калибровочной функции g_{e1} (2). Точки – расчет, линии – их скейлинговые аппроксимации 13 и 14, указанные в табл. 1.

Таблица 1. Аппроксимации кривых $\Delta\tau(D)$ на рис. 2 для двух семейств: (а) $F = G = 1$ и (б) $\mu = 1$ (фиксированные числа даны в круглых скобках)

№	Вид аппроксимационной зависимости	Параметры					Сумма квадратов невязок
		D_0	ν	μ	F	G	
1		2.984	1.670	0.618	–	–	7.35×10^{-3}
2		3.120	1.704	0.588	–	–	9.55×10^{-3}
3	$\nu = \mu = 1$	3.446	(1)	(1)	–	–	1.02×10^{-2}
4	$\nu = \mu = 1$	3.584	(1)	(1)	–	–	1.4×10^{-2}
5	$\nu = 2, \mu = 1$	3.29465	(2)	(1)	–	–	0.16
6	$\nu = 2, \mu = 1$	3.395	(2)	(1)	–	–	0.20
7	$\nu = 0.5, \mu = 1$	3.396	(0.5)	(2)	–	–	5.44×10^{-2}
8	$\nu = 0.5, \mu = 1$	3.95982	(0.5)	(2)	–	–	7.7×10^{-2}
9	$\nu = 0.5$	3.907	(0.5)	1.703	–	–	3.19×10^{-2}
10	$\nu = 0.5$	3.93773	(0.5)	1.6455	–	–	4.13×10^{-2}
11	$\nu = 1$	3.455	(1)	1.010	–	–	1.01×10^{-2}
12	$\nu = 1$	3.568	(1)	0.977	–	–	1.35×10^{-2}
13		1.791	1.648	–	1.128	0.213	7.72×10^{-4}
14		1.784	1.660	–	1.235	0.212	9.20×10^{-4}
15	$\nu = 2$	–1.376	(2)	–	30.679	1.649	8.64×10^{-4}
16	$\nu = 2$	–1.368	(2)	–	30.725	1.514	1.03×10^{-4}
17	$D_0 = 1$	(1)	1.743	–	1.555	0.216	7.82×10^{-4}
18	$D_0 = 1$	(1)	1.744	–	1.696	0.216	9.31×10^{-4}
19	$D_0 = 14$	(14)	1.017	–	0.072	0.130	6.4×10^{-7}
20	$D_0 = 14$	(14)	1.017	–	0.079	0.130	7.6×10^{-7}

Примечание. 1–12 – семейство (а), 13–20 – семейство (б). Четные номера – ККХП, нечетные – КХП.

возможно по углам наклонов изотерм на участке $\tau > \tau_c$ в окрестности точек перегиба на локальных изотермах. На рис. 3 показаны типовые температурные зависимости калибровочных функций

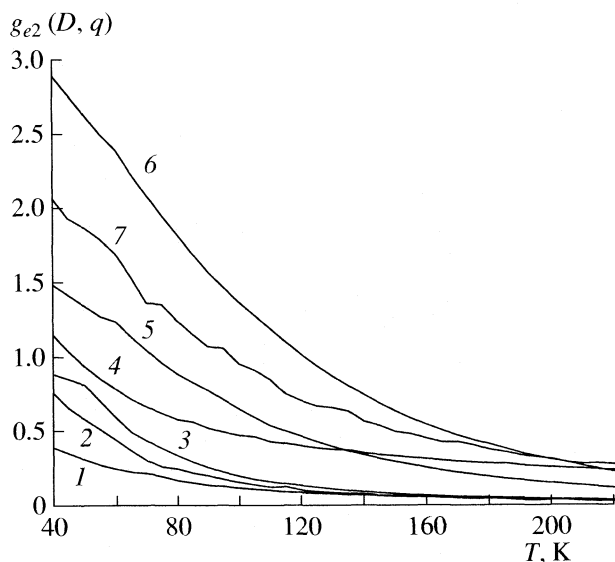


Рис. 3. Температурные зависимости калибровочных функций $g_e(D, q)$ для разных пор при $Q_1 = 0$, где $z = 6$ (1–4) и 12 (5–7), $D/\sigma_{Ar-Ar} = 3.36$ (1, 2, 5, 6), 4.29 (3), 6.13 (4), 6.61 (7); $q = 1$ (1, 5), 2 (2, 3), 3 (6), 5 (4), 7 (9).

$g_e(D, q)$ на участках от 40 до 220 К для разных типов узлов в цилиндрах разного диаметра. Значения потенциала взаимодействия со стенкой поры принималось $Q_1 = 0$, чтобы максимально исключить ее влияние и экстраполировать полученные результаты на большие диаметры. Параметры калибровочной функции принимались при $Q_1 = 0$ для узлов с таким же числом соседних узлов, как в объемной фазе, равными $A = 0.045$, $B = 1$ [39], так как главной целью является центральная область $Q_1 = 0$.

Для приповерхностных узлов реализуются следующие ситуации: узел обязательно имеет двух соседей вдоль оси параллельной оси цилиндра и другие соседние связи, число которых меньше, чем в объемной фазе, $z_q = \sum_p z_{qp} < z$. Для учета влияния структурного фактора на значения калибровочной функции таких узлов введем величину эффективного диаметра такого канала, как функцию от z_q . Будем считать, что минимально возможное число соседей в канале = 2 (что отвечает диаметру одномерного канала, равного величине одного монослоя), а максимально возможное совпадает с соответствующим количеством соседей в объемной фазе (что отвечает диаметру с максимальным значением размерной функции – диаметр D_0 в формуле (5)). Тогда промежуточные значения z_q можно аппроксимиро-

вать в виде линейной зависимости от полного числа соседей. Указанные значения эффективного диаметра приведены в табл. 2.

По найденным температурным зависимостям калибровочных функций найдены экстраполированные значения $g_e(D)$ для нулевых температур, так как для низко-размерных систем фазовый переход возможен только при $T = 0$. Полученные значения $g_{e2}(D) = g_e(D) - g_{e1}(D)$ для $z = 12$ приведены в табл. 3 для разных значений энергии связи адсорбат – адсорбент Q_q с учетом вклада кривизны цилиндрической стенки поры. Значения Q_q учитывают кривизну стенок цилиндрических пор и расстояния r_q в единицах σ_{Ar-Ar} от оси поры до узла q .

Так как результаты ФМ ограничены малыми размерами пор, то для анализа всего диапазона диаметров следует использовать дополнительные условия. Такими условиями являются: 1) Вклад размерного эффекта исчезает при $D \rightarrow \infty$. Будем считать, что размерный вклад в калибровочную функцию отсутствует для таких больших диаметров $D > D^*$, где $\Delta\tau(D^*) = 0.99$. Минимальному диаметру, для которого размерный вклад исчезает, отвечает величина $D^* = D/\delta = 84$ ($z = 6$), 81 ($z = 8$) и 79 ($z = 12$). 2) Система обладает квазиодномерными свойствами [29] при диаметрах $D \leq D_1 = D/\delta$ и теряет их при $D_2 = D_1 + 1$. Как следствие, критическая температура для квазиодномерных систем равна нулю.

Интерполяция. Используя указанные условия, построим интерполяционные соотношения для размерного вклада во всем диапазоне диаметров. С этой целью воспользуемся также подобием зависимости величин $g_{e2}(D)$ и $\Delta\tau(D)$ от D для больших диаметров, чтобы найти искомую зависимость $\Delta\tau(D)$, если построена зависимость $g_{e2}(D)$. Однако, учитывая, что $T_c(D \leq D_1) = 0$, данное подобие отсутствует для малых диаметров, поэтому существует разрывное поведение функции $g_{e2}(D)$, которое естественно связать с областями $D \leq D_1$ и $D \geq D_2$.

В качестве первого шага будем искать аппроксимационную зависимость $g_{e2}(D)$ в виде $g_{e2} = F_d[1 + (D - D_0)^{d-1}G_d]$, где $n = d - 1$ со значениями $d = 3$ для центральной части поры и $d = 2$ для приповерхностных слоевых областей, так как размерные функции отличаются для центральной и приповерхностных частей за счет числа измерений, отличающихся от бесконечной протяженности. Здесь полагается, что понятие квазиодномерности является общим для объема и поверхностей (т.е. оно реализуется при одном и том же значении диаметра). Из равенства $g_{e2}(D_0) = F_d$ при $D = D_0$ имеем верхнюю оценку величины $g_{e2}(D)$. Обе интерполяционные кривые представлены на рис. 4. Им отвечают значения функции $g_{e2}(D(\text{нач}))$ и критических температур $T_c(D_1(\text{нач}))$, приведенные в

Таблица 2. Эффективные значения диаметров для пристеночных узлов со структурой $z = 12$

q	$z_{q,p}P = q - 1, q, q + 1$	$r(q)$	$D(q)$
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 3.36$			
1	0, 2, 5	1.12	2.14
2	2, 3, 2	0.97	2.14
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 4.03$			
1	0, 4, 3	1.46	2.14
2	1, 2, 4	1.22	2.14
3	4, 2, 3	0.93	2.63
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 4.29$			
1	0, 2, 4	1.58	1.89
2	0, 2, 5	1.12	2.14
3	4, 3, 2	0.97	2.63
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 4.83$			
1	0, 2, 3	1.86	1.65
2	0, 2, 4	1.58	1.89
3	4, 2, 5	1.12	3.12
4	5, 3, 2	0.97	2.87
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 5.12$			
1	0, 2, 5	2	2.01
2	2, 2, 3	1.84	2.14
3	2, 4, 3	1.46	2.63
4	4, 2, 4	1.22	2.87
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 6$			
1	0, 3, 4	2.44	2.14
2	0, 2, 5	2.24	2.14
3	2, 2, 5	1.94	2.63
4	4, 2, 3	1.86	2.63
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 6.61$			
1	0, 2, 3	2.74	1.65
2	0, 3, 4	2.44	2.14
3	0, 2, 5	2.24	2.14
4	3, 2, 5	1.94	2.87
5	6, 2, 3	1.86	3.12

табл. 4. Для пристеночных узлов даны значения калибровочной функции в зависимости от эффективного диаметра согласно табл. 2.

В качестве второго шага естественно полагать, что условие потери адсорбатом свойств квазиодномерности соответствует экспериментально найденной величине отсутствия петли гистерезиса. Для атомов аргона такое значение $D_1 = 3.74$ нм для $z = 12$ и 3.81 нм для $z = 6$ и 8. Тогда варьируя параметр G при $n = 2$, получаем нужные значения функции $g_{e2}(D)$ и критических температур $T_c(D_1)$ и $T_c(D_2)$ для разных значений z (табл. 4). Также приведено значение $T_c(D_3)$, где $D_3 = D_2 + 1$.

Таблица 3. Значения $g_{e2}(D)$ при $T = 0, z = 12$ при разных Q_q , полученные из сравнения КХП и ФМ

q	$z_{q,p}P = q-1, q, q+1$	$r(q)$	$g_{e2}(Q_1 = 0.0)$	$Q_q(Q_1 = 1.0)$	$g_{e2}(Q_1 = 1.0)$	$Q_q(Q_1 = 2.1)$	$g_{e2}(Q_1 = 2.1)$	$Q_q(Q_1 = 3.9)$	$g_{e2}(Q_1 = 3.9)$
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 3.36$									
1	0, 2, 5	1.12	3.4	0.376	4.85	0.79	3.19	1.47	3
2	2, 3, 2	0.97	3.69	0.312	5.22	0.656	3.89	1.22	3.29
3	10, 2, 0	0	5.15	0.116	8.02	0.244	7.76	0.454	5.19
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 4.03$									
1	0, 4, 3	1.46	0.768	0.345	1.76	0.724	1.53	1.35	1.29
2	1, 2, 4	1.22	1.87	0.238	2.7	0.501	2.85	0.93	1.88
3	4, 2, 3	0.93	5.36	0.145	7.93	0.305	6.84	0.566	4.22
4	8, 4, 0	0.48	4.65	0.0856	4.68	0.18	6.9	0.334	4.57
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 4.29$									
1	0, 2, 4	1.58	2.14	0.34	2.58	0.714	2.08	1.33	2.05
2	0, 2, 5	1.12	3.57	0.149	4.59	0.312	4.68	0.58	2.77
3	4, 3, 2	0.97	4.84	0.119	6.73	0.25	5.48	0.464	3.8
4	10, 2, 0	0	4.07	0.058	4.22	0.122	6.08	0.226	4.27
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 4.83$									
1	0, 2, 3	1.86	3	0.328	3.69	0.688	2.86	1.28	2.37
2	0, 2, 4	1.58	2.93	0.206	3.55	0.432	3.06	8.02	2.68
3	4, 2, 5	1.12	3.16	0.0891	3.37	0.187	4.85	0.348	3.3
4	5, 3, 2	0.97	4.32	0.0721	3.99	0.151	5.28	0.281	4.18
5	10, 2, 0	0	3.98	0.0401	4.07	0.0842	3.64	0.156	4.29
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 5.12$									
1	0, 2, 5	2	2.57	0.324	3.36	0.68	2.97	1.26	2.07
2	2, 2, 3	1.84	2.85	0.247	3.83	0.519	3.03	0.964	2.34
3	2, 4, 3	1.46	3.35	0.115	5.05	0.241	4.13	0.448	2.76
4	4, 2, 4	1.22	3.34	0.079	2.51	0.166	3.83	0.308	3.23
5	7, 2, 3	0.93	3.55	0.0552	3.61	0.116	4.84	0.215	3.41
6	8, 4, 0	0.48	3.56	0.0381	3.63	0.08	3.73	0.149	3.84
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 6$									
1	0, 3, 4	2.44	2.48	0.309	3.83	0.649	3.11	1.2	2.23
2	0, 2, 5	2.24	2.6	0.216	3.59	0.454	3.68	0.843	2.5
3	2, 2, 5	1.94	3.31	0.117	4.65	0.246	4.5	0.457	3.09
4	4, 2, 3	1.86	3.53	0.0977	4.98	0.205	4.59	0.381	3.39
5	6, 2, 4	1.58	3.43	0.0637	3.74	0.134	5.22	0.248	3.45
6	5, 2, 5	1.12	3.56	0.0344	3.79	0.0722	3.42	0.134	3.54
7	7, 3, 2	0.97	3.56	0.0297	3.96	0.0625	3.58	0.116	3.65
8	10, 2, 0	0	3.57	0.0187	3.57	0.0393	3.6	0.073	2.68
$D/\sigma_{Ar-Ar} = 6.61$									
1	0, 2, 3	2.74	2.17	0.304	2.63	0.638	2.44	1.18	2.06
2	0, 3, 4	2.44	2.16	0.176	3.21	0.371	2.49	0.688	2.08
3	0, 2, 5	2.24	2.6	0.113	3.77	0.237	2.89	0.44	2.31
4	3, 2, 5	1.94	2.53	0.0631	2.39	0.133	3.27	0.246	2.36
5	6, 2, 3	1.86	2.43	0.0557	2.79	0.117	3.43	0.217	2.71
6	6, 2, 4	1.58	2.69	0.0378	2.78	0.0793	2.03	0.147	2.76
7	5, 2, 5	1.12	2.69	0.0226	3.15	0.0375	2.2	0.883	1.89
8	7, 3, 2	0.97	2.7	0.0195	3.13	0.0409	2.48	0.0759	1.93
9	10, 2, 0	0	2.7	0.0129	3.21	0.0271	2.65	0.0503	2.21

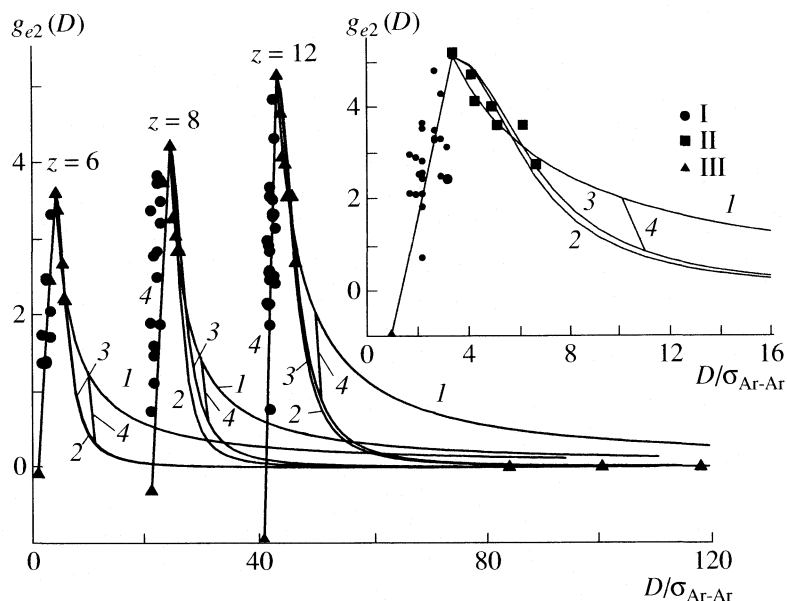


Рис. 4. Интерполяционные кривые для структур $z = 6, 8, 12$ (сдвинуты на 20 единиц) с $n = 1$ и 2. Вставка: участок функции $g_{e2}(D)$ для $z = 12$ при $n = 1$ и 2; I – пристеночные узлы и II – узлы второго и более далеких слоев, точки – расчет фрагментным методом; III – одномерная система. Кривые 1 и 2 относятся к исходной скейлинговой зависимости для $n = 1$ и 2, 3 – к скорректированной скейлинговой зависимости для $n = 2$ (см. также табл. 4), 4 – секущая, соединяющая значения разрывной калибровочной функции $g_{e2}(D)$ между диаметрами D_1 и D_2 .

Из результатов табл. 4 следует, что: 1) Скейлинговая аппроксимация $\Delta t(D)$ для всех структур, хотя и дает разумные значения критических размеров и температур отсутствия петли гистерезиса (менее 10%) согласно [23], но требуются уточнения по экспериментальным данным. 2) Все решеточные структуры дают достаточно близкие значения критических размеров и температур. Для $D_2 = 4.03\text{--}4.2$ нм должна наблюдаться петля гистерезиса, что согласуется с достаточно широким размером поры по данным [22] при 87.3 К. 3) Для поры $D = 4.4$ нм экспериментальная величина критической температуры = 100.0 К, что находится в удовлетворительном согласии с $T_c(D_3)$ [21].

Рассчитанные зависимости критических температур от диаметра поры для разных z представлены на рис. 5а. Они имеют достаточно близкие значения, а кривые для $z = 8$ и 12 практически совпадают. Построенные функции $T_c(D)$ могут быть аппроксимированы в виде скейлинговых функций, аналогичных (5) с $n = 1$ и 2. Результаты такой аппроксимации представлены в табл. 5. Сопоставлены случаи варьирования параметров G или ν , а также их совместное изменение. Видно, что: калибровка под точные оценки для $R = 1$ и под экспериментальное значение в объемной фазе при одинаковом z дает для показателя степени ν значения, отличающиеся менее чем на 8%. Среднее значение показателя степени $\nu = 1.3$ относится ко всем z . Значение параметра G зависит от параметра структуры z .

Таким образом, построенная зависимость критической температуры от диаметра поры $T_c(D)$ учитывает основные особенности узких цилиндрических пор и имеющиеся экспериментальные данные. Полученные значения калибровочных

Таблица 4. Значения параметров функции (5) семейства (б) по интерполяционным соотношениям для $z = 6, 8$ и 12

Характеристики	D , нм	g_{e2}	$T_c(D)$
$z = 6$			
D_1 (нач)	3.81	0.32	88.77
D_1	3.81	0.34	87.3
D_2	4.19	0.26	94.86
D_3	4.58	0.20	101.07
$z = 8$			
D_1 (нач)	3.81	0.35	105.34
D_1	3.81	0.61	87.3
D_2	4.19	0.47	95.2
D_3	4.58	0.37	103.73
$z = 12$			
D_1 (нач)	3.74	0.77	92.58
D_1	3.74	0.89	87.3
D_2	4.05	0.73	95.2
D_3	4.36	0.61	103.57

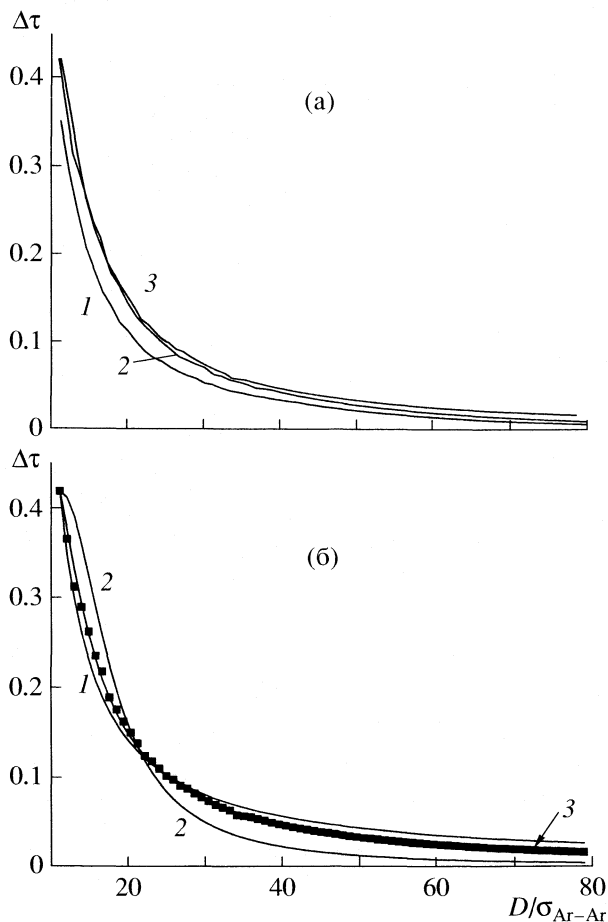


Рис. 5. Результаты ККХП (а) для разных $z = 6$ (1), 8 (2) и 12 (3). Аппроксимация (б) результатов ККХП (точки) для $z = 12$ (кривые 1–3 относится к трем последним вариантам табл. 5 для $v = 1$ (1), 2 (2) и 1.23 (3)).

функций для приповерхностных областей позволяют использовать МРГ для описания адсорбции в порах со стенками разной химической природы.

Таблица 5. Параметры скейлинговых зависимостей для описания кривых $T_e(D)$ для разных z (параметры D_0 и F фиксированы)

z	Параметры				Σ
	D_0	v	F	G	
6	11.2	1.39	0.35	0.096	9.86×10^{-4}
6	11.2	1	0.35	0.252	8.68×10^{-3}
6	11.2	2	0.35	0.025	2.28×10^{-2}
8	11.2	1.31	0.42	0.114	6.88×10^{-4}
8	11.2	1	0.42	0.243	1.37×10^{-2}
8	11.2	2	0.42	0.024	3.03×10^{-2}
12	10.97	1.23	0.42	0.124	9.14×10^{-4}
12	10.97	1	0.42	0.222	1.04×10^{-2}
12	10.97	2	0.42	0.021	4.88×10^{-2}

Обозначение: Σ – сумма квадратов невязок.

В качестве заключения следует отметить, что полученная точность оценок на основе концепции квазиодномерности выше точности расчетов другими теоретическими: методом функционала плотности, Монте-Карло и молекулярной динамики.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проект № 03-03-32072а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher M.E., Nakanishi H. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 5857.
2. Nakanishi H., Fisher M.E. // Ibid. 1983. V. 78. P. 3279.
3. Evans R., Marini Bettolo Marconi U. // Ibid. 1986. V. 84. P. 3276.
4. Tarasova P., Marconi U.M.B., Evans R. // Molec. Phys. 1987. V. 60. P. 573.
5. Bruno E., Marconi U.M.B., Evans R. // Physica A. 1987. V. 141. P. 187.
6. de Kreizer A., Michalski T., Findenegg G.H. // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 1495.
7. Tovbin Yu.K., Votyakov E.V. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 2652.
8. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 287.
9. Плаченев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Ленинград: Химия, 1988. 176 с.
10. Vishnyakov A., Piotrovskaya E.M., Brodskaya E.N. et al. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 4451.
11. Morishige K., Fujii M., Uga M., Kinukama D. // Ibid. 1997. V. 13. P. 3494.
12. Thommes M., Findenegg G.H. // Ibid. 1994. V. 10. P. 4270.
13. Rathousky J., Zukal A., Franke O., Schulz-Ekloff G. // Faraday Trans. 1995. V. 91. P. 937.
14. Ravilovich P., Domhnail S.C., Neimark A.V. et al. // Langmuir. 1995. V. 11. P. 4765.
15. Kresge C.T., Leonowics M.E., Roth W.J. et al. // Nature. 1992. V. 359. P. 710.
16. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10834.
17. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
18. Самгерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
19. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Willey & Sons. 1984.
20. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
21. Morishide K., Shikimi M. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 7821.
22. Kruk M., Jaroniec M. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 222.
23. Neimark A.V., Ravilovich P.I., Vishnyakov A. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62A. P. R1493.
24. Vishnyakov A., Neimark A.V. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 15. P. 7009.

25. *Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M.* // *Rep. Prog. Phys.* 1999. V. 62. P. 1573.
26. *Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A.* // *Langmuir.* 1999. V. 15. P. 5713.
27. *Товбин Ю.К.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 12. С. 2763.
28. *Монтролл Э.* // *Устойчивость и фазовые переходы.* М.: Мир, 1973. С. 92.
29. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 2. В печати.
30. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* *Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях.* М.: Химия, 1975.
31. *Steele W.A.* *The Interactions of Gases with Solid Surfaces.* N.Y.: Pergamon, 1974.
32. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. С. 700.
33. *Tovbin Yu.K.* // *Langmuir.* 1997. V. 13. P. 979.
34. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 7. С. 1310.
35. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. № 1. С. 48.
36. *Товбин Ю.К.* *Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело.* М.: Наука, 1990. 288 с.
37. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 10. С. 1885.
38. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2002. № 9. С. 1531.
39. *Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B.* // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 13. P. 6041.
40. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 10. С. 1875.
41. *Товбин Ю.К., Еремич Д.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. № 4. С. 827.
42. *Стенли Г.* *Фазовые переходы и критические явления.* М.: Мир, 1973. 400 с.
43. *Ма Ш.К.* *Современная теория критических явлений.* М.: Мир, 1980. 298 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
 ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.552.054.1:543.3:546.81

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ СВИНЦА(II):
 КОРРЕЛЯЦИИ В РЯДУ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ
 СОРБЕНТОВ

© 2006 г. Н. Н. Басаргин*, Э. Р. Оскотская**, А. В. Чеброва**

*Российская академия наук, Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
 минералогии и геохимии, Москва

E-mail: basargin.nik@mtu-net.ru

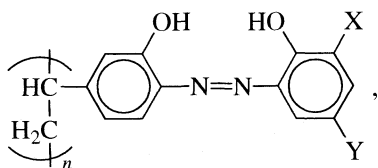
**ГОУ ВПО “Орловский государственный университет”

Поступила в редакцию 27.12.2005 г.

Исследованы сорбционные свойства полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС) – производных полистирол-2-оксиазо-2'-оксибензола – по отношению к иону свинца. Определены следующие параметры сорбционных процессов: оптимальные условия сорбции (кислотность, температура, время), сорбционная емкость сорбентов, возможность десорбции, константы устойчивости полихелатов. Установлены количественные корреляции между pK'_{OH} функциональной группы сорбента (ФАГ) и $\sigma_{o+n(n)}$ для орто- и пара-заместителей, между pK'_{OH} и pH_{50} хелатообразования свинца, между pK'_{OH} и устойчивостью комплексов свинца ($lg \beta$), а также корреляция $\sigma_{o+n(n)} - pH_{50}$ хелатообразования свинца с целью изучения закономерностей влияния особенностей строения и кислотно-основных свойств ФАГ на параметры химической сорбции Pb^{2+} . Показано, что установленные корреляции позволяют осуществлять количественный прогноз физико-химических параметров сорбентов и процесса хемосорбции свинца с целью направленного синтеза, применения ПХС в химии полимерных соединений и в процессах концентрирования.

Цель настоящей работы – исследование химико-аналитических свойств полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС) в процессе концентрирования свинца и установлении закономерных связей между строением и кислотно-основными свойствами функциональной группы сорбента (ФАГ) с физико-химическими параметрами сорбента и процесса хемосорбции. Проведенные ранее исследования указали на существование корреляционной связи между упомянутыми свойствами [1, 2].

В ЦХЛ ИГЕМ РАН был синтезирован новый класс ПХС на основе полистирола с *o*-,*o'*-диоксиазофункциональной аналитической группировкой и заместителями различной электронной природы. Монозамещенные сорбенты имеют во фрагменте один заместитель, при двух заместителях сорбент называется “дизамещенным”. Сорбенты отвечают структурной формуле:



где X и Y – заместители (H, SO_3H , NO_2 , Cl, $COOH$).

Изучение и сопоставление физико-химических свойств сорбентов и параметров сорбции позволили установить количественные корреляции между pK'_{OH} функциональной группы сорбента и электронными константами Гаммета ($\sigma_{o+n(n)}$) для орто- и пара-заместителей, между pK'_{OH} и pH полу-сорбции (pH_{50}) хелатообразования свинца, между pK'_{OH} и устойчивостью комплексов свинца ($lg \beta$), а также корреляция $\sigma_{o+n(n)} - pH_{50}$ хелатообразования свинца. Установленные корреляции можно описать графически и математическими уравнениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный раствор свинца с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точной навески металла в соляной кислоте по методике, приведенной в работе [3]. Рабочие растворы свинца готовили разбавлением исходного раствора.

ПХС, синтезированные в ЦХЛ ИГЕМ РАН и очищенные известными способами, имели квалификацию “х.ч.” Содержание ФАГ (ψ) контролировали элементным анализом на ключевые атомы и определением сорбционной емкости сорбента [2]. Степень вхождения ФАГ находилась в

интервале 0.2–0.4. Шарообразные гранулы сорбента истирали в агатовой ступке до тонкодисперсного состояния, просеивали через сито с порами 200 меш (0.074 мм) Полученный порошок сорбента использовали в исследованиях.

Значения рН растворов измеряли на рН-метре “Иономер И-500” с точностью ±0.05. Контроль концентрации свинца в растворах осуществляли методом инверсионной вольтамперометрии на приборе Экотест-ВА.

Условия сорбции (время, температура, рН_{опт}) исследовали по описанной методике [1]. Опыты по изучению оптимальных условий сорбции проводили в растворах объемом 25 мл, содержащих 25 мкг свинца и 25 мг сорбента. Величины рН₅₀ сорбции определяли графически из зависимости R(%) – рН, где R – степень сорбции. Величину сорбционной емкости сорбента (E) определяли как количество элемента (в мг), сорбированное 1 г сорбента; установление E проводили в подобранных ранее оптимальных условиях сорбции. Константы устойчивости комплексов ионов свинца с ФАГ полимерных хелатообразующих сорбентов определяли потенциометрическим методом по методике [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные сорбенты представляют собой порошки коричневого цвета. Сорбенты не растворяются в воде, кислотах и щелочах, в органических растворителях, не набухают, способны к кислотной регенерации (10–12 рабочих циклов хемосорбции). Установлено, что возможна десорбция иона свинца из фазы сорбента при промывании фильтра 10 мл 3 М HCl и 15 мл 2 М

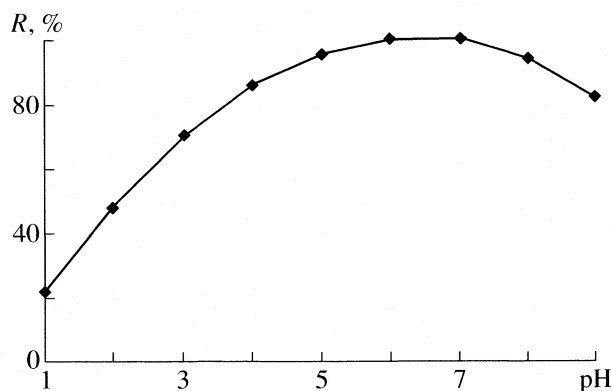


Рис. 1. Влияние кислотности среды на сорбцию свинца сорбентом полистирол-2-оксиазо-2'-оксибензол (№ 1 в таблице).

HNO₃. Экспериментальным путем определены оптимальные условия процесса сорбции свинца: рН, температура и время. Для примера показано влияние кислотности среды на сорбцию полистирол-2-окси-(азо-1)-2'-оксибензолом (рис. 1).

Величины рН₅₀ сорбции элементов сорбентами определены графически (при R = 50%). Данные, приведенные в таблице, получены при 20 ± 2°С. Все исследуемые сорбенты количественно (R = 100%) сорбируют свинец при комнатной (20 ± 2°С) температуре в течение 15–30 мин. Повышение температуры до 60°С сокращает время сорбции незначительно – на 5–10 мин (рис. 2).

Статическую емкость сорбентов определяли в оптимальных условиях сорбции и полного насыщения функциональной группы (мг элемента/г сорбента) по известной методике [2]. Полученные результаты определения величин E показаны

Физико-химические и аналитические характеристики сорбентов и процесса хемосорбции свинца (20 ± 2°С, μ = 1, R = 98–100%, E – сорбционная емкость)

№	Сорбент	рН _{опт}	рН ₅₀	E, мг/г	τ, мин	lgβ	рК'ОН	рКОН
1	Полистирол-2-окси-(азо-1)-2'-оксибензол	5.5–7.4	2.1	19.85	30	8.1	8.30	9.90
2	Полистирол-2-окси-(азо-1)-2'-окси-5'-хлорбензол	5.7–7.1	1.9	21.22	25	7.9	8.10	9.50
3	Полистирол-2-окси-(азо-1)-2'-окси-5'-сульфобензол	5.3–7.7	1.7	20.70	25	7.5	7.75	9.90
4	Полистирол-2-окси-(азо-1)-2'-окси-5'-нитробензол	5.5–7.5	1.4	21.67	15	7.2	7.50	9.00
5	Полистирол-2-окси-(азо-1)-2'-окси-5'-хлор-3'-сульфобензол	5.0–7.3	1.9	25.10	25	7.6	7.90	9.30
6	Полистирол-2-окси-(азо-1)-2'-окси-3',5'-дисульфобензол	6.0–8.0	1.5	25.80	25	7.4	7.70	9.20
7	Полистирол-2-окси-(азо-1)-2'-окси-5'-нитро-3'-сульфобензол	5.3–7.7	1.4	25.40	15	7.1	7.50	9.30
8	Полистирол-2-окси-(азо-1)-2'-окси-3',5'-динитробензол	5.3–7.0	1.2	25.65	15	6.9	7.30	9.10
9	Полистирол-2-окси-(азо-1)-2'-окси-5'-сульфо-3'-карбокисбензол	5.3–7.0	2.2	20.57	30	8.0	8.20	9.50

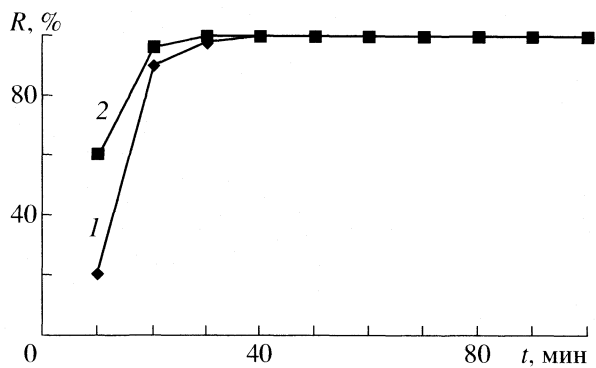


Рис. 2. Влияние времени на процесс сорбции свинца сорбентом полистирол-2-оксиазо-2'-окси-3',5'-динитробензол (№ 8) при 20 (1) и 60°C (2).

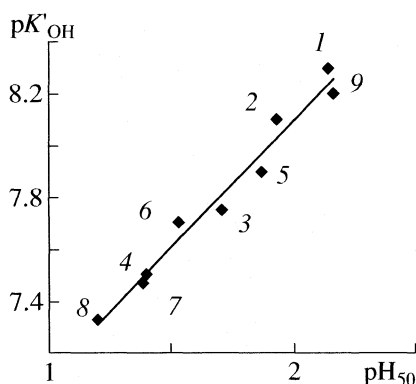


Рис. 3. Корреляции кислотно-основных свойств (pK'_{OH}) ФАГ сорбентов и pH_{50} сорбции свинца.

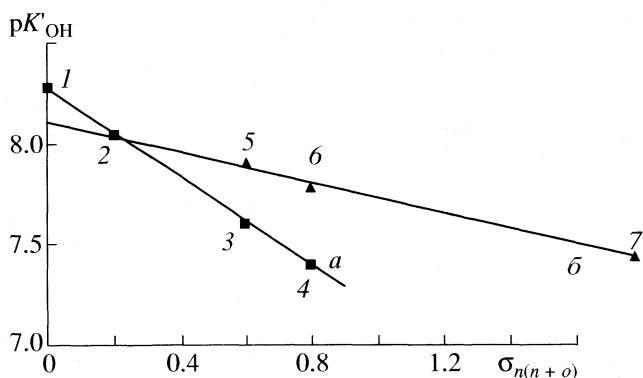


Рис. 4. Корреляции между кислотно-основными свойствами моно- (а) и дизамещенных (б) полимерных хелатообразующих сорбентов и константами Гаммета (1–7 – номера сорбентов, см. таблицу).

ли, что этот параметр находится в интервале 19.85–25.8 мг/г сорбента (таблица). Данный параметр используется при расчете массы сорбента, обеспечивающей полноту извлечения иона металла из природных и технических объектов.

Установлены корреляции между кислотными свойствами (pK'_{OH}) ФАГ сорбентов и параметрами сорбции свинца (pH_{50} , $\lg \beta$):

$$pK'_{OH} = 1.19pH_{50} + 5.95,$$

$$pK'_{OH} = 0.84 \lg \beta + 6.95.$$

(Значения pK'_{OH} были установлены ранее [4]). Увеличение кислотных свойств (pK'_{OH}) сорбентов приводит к сдвигу pH (pH_{50}) сорбции элементов в кислую область. На рис. 3–6 приведены следующие корреляционные зависимости: кислотно-основных свойств (pK'_{OH}) ФАГ сорбентов и pH_{50} сорбции свинца (рис. 3); кислотно-основных моно- и дизамещенных полимерных хелатообразующих сорбентов с константами Гаммета (рис. 4); кислотно-основных свойств (pK'_{OH}) ФАГ сорбентов и констант устойчивости их комплексов ($\lg \beta$) с ионами свинца (рис. 5); констант Гаммета с величинами pH_{50} сорбции свинца (рис. 6).

Приведенные корреляции позволяют осуществлять количественный прогноз параметров сорбции (pH_{50}) исходя из величин pK'_{OH} , которые могут быть рассчитаны по установленной корреляции $pK'_{OH} - \sigma_{o+n(n)}$ (рис. 4):

$$pK'_{OH} = 8.29 - 0.29\sigma_n$$

(для монозамещенных сорбентов),

$$pK'_{OH} = 8.11 - 0.38\sigma_{o+n}$$

(для дизамещенных сорбентов).

Таким образом, исходя из структурного параметра $\sigma_{o+n(n)}$ для заместителя, можно количественно рассчитать pK'_{OH} ФАГ сорбента и величину pH_{50} сорбции.

Пример прогноза. В изучаемом ряду сорбентов отсутствует сорбент с арсонозаместителем (AsO_3H_2). По данным [5] для данного заместителя $\sigma_n = 0.460$. По установленной корреляции Гаммета (рис. 4) находим, что для данного сорбента $pK'_{OH} = 8.29 - 0.29 \times 0.6 = 8.16$. Подставив это значение в уравнения корреляций, рассчитываем величины pH_{50} и $\lg \beta$:

$$pH_{50} = (8.16 - 5.95)/1.19 = 1.86,$$

$$\lg \beta = (8.16 - 6.95)/0.84 = 1.44.$$

Таким образом, расчетные данные свидетельствуют о том, что прогнозируемый сорбент не превосходит уже синтезированный динитрозамещенный по величине pH_{50} сорбции, и его синтез

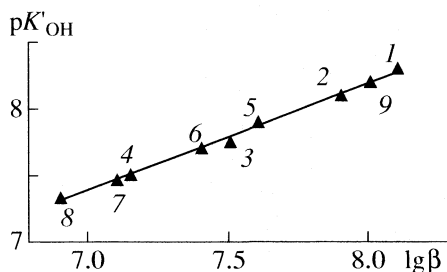


Рис. 5. Корреляция кислотно-основных свойств (pK'_{OH}) ФАГ сорбентов и констант устойчивости их комплексов ($lg\beta$) с ионами свинца (1–9 – см. таблицу).

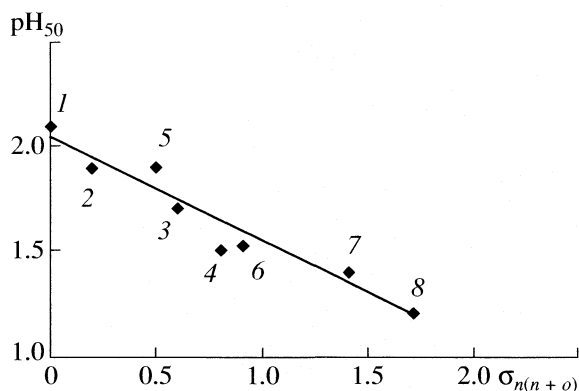


Рис. 6. Корреляция констант Гаммета с величинами pH_{50} сорбции свинца. 1–8 – номера сорбентов, см. таблицу).

для дальнейшего использования при разработке нового метода концентрирования нецелесообразен с учетом труднодоступности исходного продукта.

Некоторые сорбенты из изученного класса были использованы для разработки методов выделения и концентрирования свинца из природных и сточных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Волченкова В.А. и др. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1980. 190 с.
2. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Голосницкая В.А. и др. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М.: Наука, 1986. 200 с.
3. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 311 с.
4. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., Симакова О.Е., Розовский Ю.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. № 2. С. 46.
5. Басаргин Н.Н. Исследования в области корреляционных зависимостей и прогнозирования аналитических свойств органических фотометрических реагентов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1975. 242 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183: 547.458.82

СОРБЦИЯ АММИАКА И АЗОТА НА АЦЕТАТЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2006 г. И. В. Воротынцев*, П. Н. Дроздов**, Г. М. Мочалов**,
Н. Н. Смирнова*, С. С. Суворов***

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: vlad@vorotyn.nnov.ru

**Нижегородский государственный технический университет,
E-mail: drozdovpn@mail.ru

***ООО "Фирма "ХОРСТ", Москва

Поступила в редакцию 08.02.2006 г.

Методом обращенной газовой хроматографии в интервале температур 303–333 К определены изотермы сорбции аммиака и азота ацетатом целлюлозы. Установлено наличие специфического взаимодействия аммиака с полимерной матрицей сорбента. Экспериментальные данные описаны в рамках квазихимической модели сорбции паров Лаатикайнена–Линдстрема. Определены энтальпии сорбции и их зависимости от концентрации аммиака и азота в сорбенте.

Механизм трансмембранного переноса молекул газов включает в себя сорбцию газа материалом мембраны. Знание термодинамических характеристик процесса сорбции (изотермы сорбции, теплоты сорбции) облегчает решение проблемы выбора селективно-проницаемой мембраны для разделения и глубокой очистки веществ, обеспечивающей необходимый разделительный эффект для реализации технологического процесса [1, 2].

Особый интерес представляет изучение сорбционных характеристик полимерных материалов для пенетрантов, активно взаимодействующих с полимерной матрицей, которые могут иметь особенности, оказывающие влияние на реализацию технологического процесса во временном интервале [3, 4]. Одной из таких систем является аммиак – ацетат целлюлоза, для которой известно изменение разделительных свойств мембраны с течением времени [5].

В [6] сформулирован подход к изучению полимеров газохроматографическим методом, заключающийся в том, что полимерные материалы рассматриваются как носители неоднородного сорбционного поля, для которых характеристики удерживания сорбатов особенно сильно зависят от степени заполнения сорбента. Для описания сорбционных свойств полимера было предложено использовать хроматографические характеристики удерживания аммиака и азота. В данной работе экспериментальные значения сорбционных характеристик аммиака и азота для ацетата целлюлозы были получены газохроматографическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали ацетат целлюлозы крупной дисперсности, хлопьевидный, мар-

ки А, из которого получали стеклообразные газоразделительные мембраны [5]. Величина связанной уксусной кислоты составляла 57%, удельная вязкость 0.34 (ОАО НТЦ "Владипор"). После перетирания полимера и отсеивания на ситах фракции 0.2–0.5 мм им набивали насадочную колонку из нержавеющей стали размером 1 м × 3 мм. Масса адсорбента составляла 3.0 ± 0.1 г.

Опыты проводили на газовом хроматографе "Цвет-800" в изотермическом режиме с детектором по теплопроводности. Ток моста составлял 70 мА. Точность термостатирования в ходе эксперимента составляла ± 0.1 К. В качестве газа-носителя использовали гелий (содержание основного компонента 99.995%). Замеры расхода гелия проводили автоматические расходомеры, входящие в комплект хроматографа. Расход гелия составлял 30 мл/мин. Подбор скорости газа-носителя осуществляли экспериментально, чтобы обеспечить работу в равновесной области. Сорбат вводили в колонку при помощи вакуумной системы напуска. Время удерживания газа-носителя определяли по подсадке в колонку несорбирующегося компонента. Объем пробы в опытах составлял 3 мл, что соответствовало 124.7 мкмоль. Сорбцию исследовали в интервале температур 303–333 К. Среднестатистическое отклонение времен удерживания аммиака в пяти параллельных опытах не превышало 15.7%, а азота в 15 параллельных опытах не превышало 1.6%.

Запись хроматограммы, представляющей временную зависимость величины сигнала детектора, вели с частотой 24 измерения в секунду при помощи компьютерной программы "Цвет-Аналитик" (версия 1.03). Массив экспериментальных данных получали по нисходящей ветви хроматограммы, отвечающей процессу десорбции и ха-

рактически обратимость процесса. Затем его разбивали на 50–100 интервалов, и для каждого интервала рассчитывали равновесное давление пара сорбата p_i и его равновесную концентрацию в полимере a_i (на 1 г полимера) [7, 8]:

$$p_i = \frac{\nu RT}{\omega s_{\text{п}}} h_i, \quad (1)$$

$$a_i = \frac{\nu}{g s_{\text{п}}} s_{a_i}, \quad (2)$$

где ν – количество сорбата, моль; s_{a_i} – площадь части хроматограммы между моментом выхода несорбирующегося компонента и частью правой ветви хроматограммы для данной величины сигнала детектора h_i (мА), мА с; $s_{\text{п}}$ – площадь пика хроматограммы, мА с; ω – скорость газа-носителя, м³/с; g – масса полимера в колонке, г; R – универсальная газовая постоянная, Дж моль/К; T – абсолютная температура, К.

Для обработки такого большого массива экспериментальных данных была разработана специальная компьютерная программа. Каждая хроматограмма нормировалась по средней площади пика данного компонента. В результате компьютерной обработки были получены изотермы сорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость величины адсорбции азота (a_i) от его равновесного давления над сорбентом (p_i) для различных температур является линейной (рис. 1). Это свидетельствует о том, что сорбция азота происходит за счет процесса его растворения в полимерной матрице ацетата целлюлозы. Таким образом, адсорбция азота ацетатом целлюлозы – физический процесс, и между азотом и ацетатом целлюлозы отсутствуют специфические взаимодействия. Сорбция азота подчиняется закону Генри.

Константы Генри для азота в ацетате целлюлозы, определенные методом наименьших квадратов, приведены ниже:

T, K	303	313	323	333
$K_{\text{Г}} \times 10^9, \text{ моль г}^{-1} \text{Па}^{-1}$	2.64 ± 0.02	2.57 ± 0.06	2.50 ± 0.08	2.25 ± 0.01

Как видно, растворимость азота невелика, что подтверждается измерениями проницаемости, выполненными различными авторами [5, 9–11].

Изотермы сорбции аммиака (рис. 2) имеют явно выраженный нелинейный характер. Описание экспериментальных данных по сорбции аммиака провели в рамках квазихимической модели сорбции полярных молекул набухающими полимерными сорбентами [12, 13], к которым относится ацетат целлюлозы, являющийся криптогетерогенным материалом [14]. В рамках данной моде-

$a, \text{ мкмоль/г}$

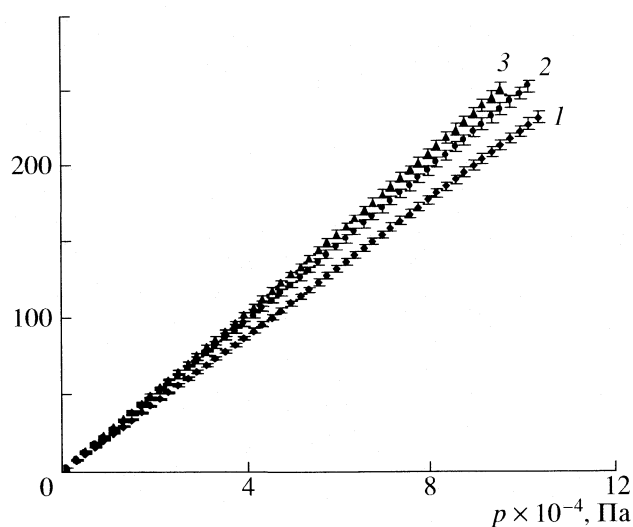


Рис. 1. Изотермы сорбции азота на ацетате целлюлозы при 303 (1), 323 (2) и 333 (3).

ли можно рассчитать концентрации молекул сорбата, связанного активными центрами ($a_{\text{ц}}$) и в кластерах ($a_{\text{к}}$) с использованием уравнений вида:

$$\begin{aligned} a &= a_{\text{ц}} + a_{\text{к}} = a_m \frac{a_p p}{(1 + (a_p - \beta_p)p)} + \\ &+ a_m \frac{a_p \beta_p p^2}{(1 - \beta_p p)(1 + (a_p - \beta_p)p)} = \\ &= a_m \frac{a_p p}{(1 - \beta_p p)(1 + (a_p - \beta_p)p)}, \end{aligned} \quad (3)$$

где a_m – “ленгмюровская” емкость полимера (суммарная концентрация доступных для сорбата первичных сорбционных центров, моль/г); p – давление сорбата, Па; a_p и β_p – параметры, Па⁻¹.

Применимость данной модели, апробированной на большом массиве экспериментальных данных по сорбционному равновесию водяной пар – набухающий полимер, для случая сорбции аммиака ацетатом целлюлозы обусловлена тем, что вода и аммиак близки по своим химическим свойствам и являются полярными молекулами. Сорбция полярных молекул на данном полимере должна носить локализованный характер и может реализовываться на активных центрах полимерной матрицы ацетата целлюлозы, которыми являются группы –ОН и –С=О; затем процесс сорбции осуществляется за счет растворения аммиака в полимерной матрице с образованием кластеров.

Естественно, что для небольших значений равновесного давления отношение $a_{\text{к}}/a_{\text{ц}}$ мало, но с ростом равновесного давления над сорбентом все большее количество аммиака сорбируется в кластерах. Этим фактом можно объяснить неболь-

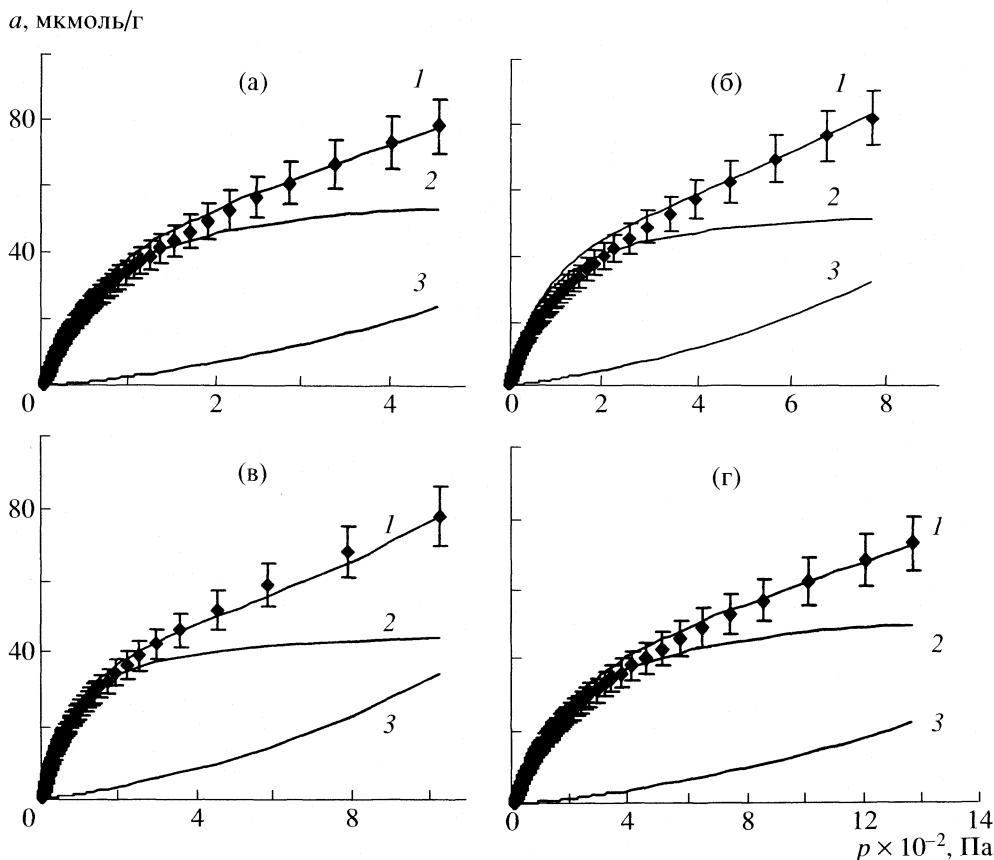


Рис. 2. Изотермы сорбции аммиака на ацетате целлюлозы при 303 (а), 313 (б), 323 (в) и 333 К (г). Точки – экспериментальные данные, рассчитанные из хроматограммы по уравнениям (1) и (2); 1 – изотерма сорбции, рассчитанная по уравнению (3); 2 – изотерма сорбции аммиака на активных центрах; 3 – изотерма сорбции аммиака в кластерах.

шой излом на изотерме сорбции аммиака, более выраженный для 333 К (рис. 2д). Это может указывать на то, что происходит ассоциация молекул аммиака, растворенных в полимере. Из рис. 2 видно, что, когда $a_k = a_c$, сорбция происходит лишь за счет кластеризации, т.е. начинает увеличиваться вклад полимолекулярной сорбции [15]. Как следует из уравнения (3), случай $a_k = a_c$ соответствует значению давления, равному $0.5\beta_p^{-1}$.

Такой процесс также возможен при разупорядочении структуры ацетата целлюлозы [16]. Но в нашем случае процесс сорбции обратим и не изменяет необратимо надмолекулярную структуру ацетата целлюлозы. Это подтверждается воспроизводимостью результатов после продувания полимера инертным газом, а также тем, что даже при изменении степени замещения гидроксильных групп на ацетильные остатки у гомогенных ацетатов целлюлозы в условиях постоянства температуры и давления среды, при более высоких значениях давления газообразного аммиака, физическое состояние сорбента не изменяется [17].

Для расчета изостерической энтальпии сорбции строили изостеры сорбции в координатах $\ln p - 1/T$

(где давление p соответствовало определенному значению a). По тангенсу угла наклона линейных участков изостер рассчитывали энтальпию сорбции [18]:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)}\right)_a = \Delta H/R. \quad (4)$$

Для малого интервала температур и давлений член $\Delta H/R$ можно принять приблизительно постоянным [18]. Для азота изостерическая энтальпия сорбции постоянна (-4.2 ± 0.6 кДж/моль) и находится между значениями энтальпии кристаллизации (-0.781 кДж/моль) и энтальпии конденсации (-5.586 кДж/моль) азота. Постоянство изостерической энтальпии также указывает на то, что специфические взаимодействия азота с полимерной матрицей отсутствуют.

Изостерическая энтальпия сорбции аммиака сильно зависит от концентрации молекул сорбата (рис. 3, линия 1). Данная зависимость носит восходящий нелинейный характер, значения энтальпии сорбции аммиака также находится между значениями энтальпии кристаллизации и конденсации (линии 2 и 3 соответственно). Температурная зависимость энтальпии конденсации аммиака была

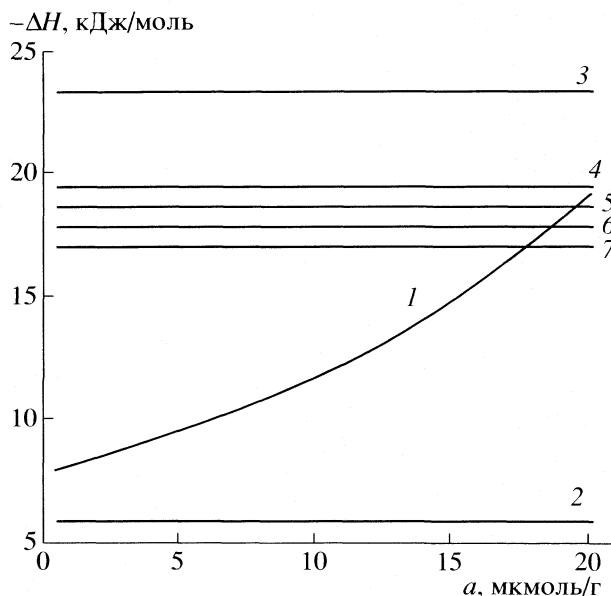


Рис. 3. Энтальпия сорбции аммиака (1), энтальпия кристаллизации аммиака (2), энтальпия конденсации аммиака при температуре кипения (3) и при 303 (4), 313 (5), 323 (6), 333 (7), рассчитанные по (5).

рассчитана с использованием соотношения Ватсона [19]:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 \left(\frac{1 - T_{rT}}{1 - T_{r0}} \right)^{0.38}, \quad (5)$$

где ΔH_T и ΔH_0 – энтальпия конденсации аммиака при температуре T и T_0 соответственно, Дж/моль; $T_{rT} = T/T_c$; $T_{r0} = T_0/T_c$; T_c – критическая температура аммиака, К.

Значения энтальпии конденсации аммиака, соответствующие температурному интервалу проведения экспериментов (303–333 К), приведенные на рис. 3 (линии 4–7), пересекают линию изостерической энтальпии сорбции аммиака. Подобный эффект при сорбции воды на поливинилтриметилсилане авторы [20] объясняли тем, что релаксационный переход структуры полимера изменяет ее таким образом, что для молекул сорбата облегчается доступ к активным центрам. Кроме того, для сорбата с увеличением подвижности цепей полимера уменьшается энергия, затрачиваемая на работу преодоления сил притяжения этих цепей, и энергия растворения может менять знак [20]. В нашем случае релаксационные переходы могут возникать под воздействием аммиака на полимерную матрицу сорбента. Из анализа зависимости энтальпии от концентрации аммиака в сорбенте можно предположить, что аммиак сначала сорбируется на его поверхности, а потом, раздвигая цепи, образует в нем дополнительную сорбционную емкость [20].

Таким образом, сорбция аммиака является обратимым процессом и не вызывает видимых структурных изменений в полимерной матрице ацетата целлюлозы. Установленный механизм сорбции аммиака ацетатом целлюлозы объясняет как уменьшение величины проницаемости с течением времени, так и возможность регенерации мембраны с достижением практически первоначальных значений проницаемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дургарьян С.Г., Ямпольский Ю.П., Платэ П.А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 974.
2. Крыкин М.А., Тимашев С.Ф. // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30. А. № 1. С. 21.
3. Setenova S.I., Smirnov S.I., Ohyu H. // J. Membrane Sci. 2000. V. 172. P. 75.
4. Воробьев А.В., Бекман И.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 2. С. 262.
5. Воротынец И.В., Дроздов П.Н., Карякин Н.В. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 3. С. 273.
6. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Высокомолекуляр. соединения. 2002. Т. 44. Б. № 8. С. 1433.
7. Виндергауз М.С., Измайлов Р.И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М.: Наука, 1970. 159 с.
8. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1975. 302 с.
9. Mersea P.V. // Rev. Chem. 1992. V. 43. № 3–4. P. 121.
10. Pauly S. // Polymer Handbook. 3d ed. / Ed. by J. Brandrup and E.Y. Immergut. N.Y.: John Wiley and Sons, 1989. P. VI/411.
11. Seard G.A. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by H.F. Mark et al. N.Y.: Wiley-Intersci., 1985. V. 3.
12. Laatikainen M., Lindstrom M. // Acta Polytechn. Scand. Chem. Technol. and Met. Ser. 1987. № 178. P. 105.
13. Ключев Л.Е., Гребенников С.Ф. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2053.
14. Синицына Г.М. // Успехи коллоидной химии / Под ред. акад. П.А. Ребиндера и Г.И. Фукса. М., 1973. С. 331.
15. Котельникова Т.А., Смирнов М.А., Агеев Е.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 4. С. 249.
16. Бочек А.М., Калужная Л.М. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 6. С. 1007.
17. Кособуцкая А.А., Наймарк Н.И., Тараканов О.Г. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25Б. № 1. С. 18.
18. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 784 с.
19. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие / Пер с англ. под ред. Б.И. Соколова. 3-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 362 с.
20. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 2076.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.34:544.344.015.5.081.7+546.131+661.11

ПАРАМЕТРЫ РАЗДЕЛЕНИЯ
В РЕАКЦИЯХ ЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНИДОВ С ВОДОРОДОМ

© 2006 г. А. С. Юшин

НИИХимии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

E-mail: yk066@mail.ru

Поступила в редакцию 27.10.2005 г.

Получены выражения для вычисления коэффициента и фактора разделения в реакциях летучих галидов с водородом на основе констант равновесия соответствующих реакций и исходных концентраций реагирующих веществ. Введено понятие предельной концентрации примеси. Проведен расчет указанных величин для реакций восстановления летучих хлоридов водородом.

Летучие галиды наряду с летучими гидридами и элементоорганическими соединениями (ЭОС) находят все новые области применения в производстве многих высокочистых простых и сложных веществ, используемых в полупроводниковой технике, микроэлектронике, атомной промышленности, волоконной оптике и других современных областях науки и техники [1].

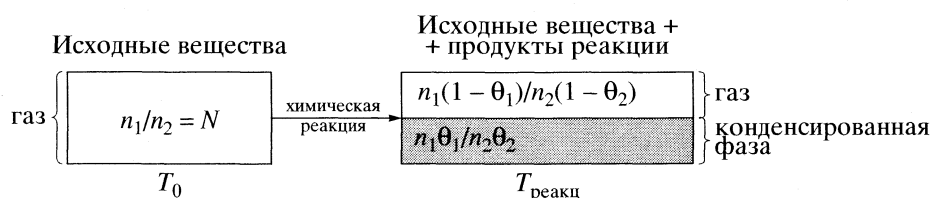
Несмотря на высокую химическую активность, они до сих пор остаются наиболее чистыми по сравнению с другими летучими соединениями, используемыми в CVD-технологиях [2], и поэтому по возможности применяются везде, где вопрос о конечной чистоте выделяемого вещества является определяющим.

Во многих случаях на заключительной стадии используются реакции летучих галидов с водородом, в связи с чем вопрос о поведении оставшихся в них микропримесей на этой стадии является актуальным.

Понятия коэффициента и фактора разделения в физико-химических фазовых методах (дистилляционных, кристаллизационных и др.) давно определены и общеприняты, связь между ними – тоже (см., например, [3]). Для гетерогенных химических реакций общепринятых понятий и определений пока не существует.

В [4] автором была предложена методика расчета обеих величин на примере реакций термического разложения летучих неорганических гидридов. В данной работе предлагаемая методика распространяется на реакции летучих галидов с водородом.

В соответствии с [4] всякая химическая реакция, приводящая к выделению в конденсированную фазу какого-либо вещества из его летучего соединения, может быть схематически изображена следующим образом:



Здесь n_1 , n_2 , θ_1 , θ_2 – количества основного и примесного летучего соединения в исходной смеси (моли) и степени их превращения в зоне реакции соответственно; $N = n_1/n_2$, $n_1(1 - \theta_1)/n_2(1 - \theta_2)$, $n_1\theta_1/n_2\theta_2$ – мольные соотношения между основным и примесным веществами в исходной смеси и в газовой и конденсированной фазах в зоне реакции соответственно.

По аналогии с физико-химическими фазовыми методами коэффициент разделения гетеро-

генной химической реакции может быть определен следующим образом [3]:

$$\alpha = \frac{[\theta_1 n_1 / \theta_2 n_2]_{\text{конд}}}{[(1 - \theta_1) n_1 / (1 - \theta_2) n_2]_{\text{г}}} = \frac{[\theta_1 / \theta_2]_{\text{конд}}}{[(1 - \theta_1) / (1 - \theta_2)]_{\text{г}}} \quad (1)$$

Однако с практической точки зрения более важно знать величину

$$F = \frac{[\theta_1 n_1 / \theta_2 n_2]_{\text{конд}}}{[n_1 / n_2]_{\text{г}}} = \theta_1 / \theta_2. \quad (2)$$

Величина F имеет смысл фактора разделения, очевидно,

$$F = \alpha(1 - \theta_1) / (1 - \theta_2).$$

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что согласно данным определения коэффициента и фактора разделения они, как в дистилляции или кристаллизации, в явном виде не зависят от исходной концентрации примеси: соотношение n_1/n_2 не фигурирует в выражениях (1) и (2). Существующая же на самом деле зависимость, имеющая важное теоретическое и практическое значение, появляется благодаря зависимости равновесной степени превращения основного вещества, и особенно примеси, от их соотношения в исходной смеси. Речь идет, естественно, о реакциях, имеющих общие (одинаковые) исходные вещества и/или продукты реакции, например, H_2 и HCl при взаимодействии хлоридов с водородом.

Проанализируем численные значения величин α и F и эффект разделения при различных значениях θ_2 и его соотношениях с θ_1 .

При $\theta_2 = \theta_1$: $\alpha = 1$, $F = 1$ – основное соединение и примесное реагируют в одинаковой степени – разделения нет.

При $\theta_2 > \theta_1$: $\alpha < 1$, $F < 1$ – примесное летучее соединение реагирует лучше основного, происходит обогащение конденсированной фазы примесью. Однако так как на практике подбирают условия проведения реакции, при которых $\theta_1 \cong 1$, то θ_2 тем более близка к единице, т.е. $\theta_1 \cong \theta_2 = 1$ и фактически $\alpha = F = 1$ – разделения нет.

При $\theta_2 \rightarrow 1$: $\alpha \rightarrow 0$, $F \rightarrow \theta_1$ – примесное соединение реагирует полностью; если и основное – полностью, то $\theta_2 = \theta_1 = 1$ – разделения нет. В этом случае, как и в предыдущем, с точки зрения достижения оптимальной очистки целесообразно предварительно осадить часть основного вещества вместе с большей частью примеси, а затем уже выделить его полностью в другой пространственно разделенной зоне. Такой вариант известен под названием “термоочистки”.

При $\theta_2 < \theta_1$: $\alpha > 1$, $F > 1$ – основное соединение реагирует лучше примесного, разделение есть, тем большее, чем больше α и F отличаются от единицы.

При $\theta_2 \rightarrow 0$: $\alpha \rightarrow +\infty$, $F \rightarrow +\infty$ – разделение практически полное (примесное соединение почти совсем не реагирует и поэтому не выделяется в конденсированную фазу).

Таким образом,

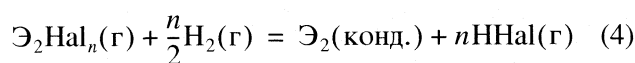
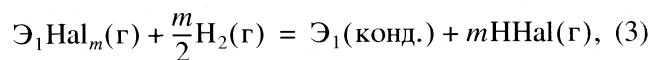
при $\theta_2 \geq \theta_1$ или $\theta_2 \rightarrow 1$: $0 \leq \alpha \leq 1$, $0 \leq F \leq 1$ – разделения нет;

при $\theta_2 < \theta_1$ или $\theta_2 \rightarrow 0$: $1 < \alpha \leq +\infty$, $1 < F \leq +\infty$ – имеет место разделение, тем большее, чем больше α и F по сравнению с единицей.

Таким образом, зная степень превращения основного и примесного вещества, можно рассчитать эффект разделения гетерогенной химической реакции.

МЕТОДИКА ВЫЧИСЛЕНИЙ

Восстановление основного (Э_1) и примесного (Э_2) элементов из их летучих галидов водородом происходит согласно уравнениям:



с константами равновесия

$$K_1 = p_{\text{HHal}}^m / p_{\text{Э}_1\text{Hal}_m} p_{\text{H}_2}^{m/2} \quad \text{и} \quad K_2 = p_{\text{HHal}}^n / p_{\text{Э}_2\text{Hal}_n} p_{\text{H}_2}^{n/2}.$$

Обозначим соответственно: a_1, a_2, a_3 – числа молей галида основного элемента, галида – примеси и водорода в исходной смеси; θ_1 и θ_2 – степени восстановления основного и примесного элементов из их галидов при достижении истинного термодинамического равновесия в зоне осаждения.

Примем также:

$$P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}, \quad a_1/a_2 = N \geq 10^3, \quad (5)$$

$$a_3 = B a_1, \quad \gamma_{1,2,3,4} \cong 1,$$

где $P_{\text{общ}}$ – общее давление, $1/N$ – исходная концентрация примесного галида в основном, B – избыток водорода по отношению к основному галиду в исходной смеси, $\gamma_{1,2,3,4}$ – коэффициенты активности газообразных реагентов.

Выразим: $p_{\text{Э}_1\text{Hal}_m}, p_{\text{Э}_2\text{Hal}_n}, p_{\text{H}_2}, p_{\text{HHal}} = f(a_1, a_2, a_3, \theta_1, \theta_2, m, n)$.

С использованием принятых условий и обозначений выражения для константы равновесия реакций (3) и (4) запишутся следующим образом:

$$K_1 = \frac{(m\theta_1)^m}{(1 - \theta_1)(B - \theta_1 m/2)^{m/2} A^{m/2 - 1}}, \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{N(m\theta_1)^n}{(1 - \theta_2)(B - \theta_1 m/2)^{n/2} A^{n/2 - 1}}, \quad (7)$$

где $A = 1 + B + \theta_1(m/2 - 1)$.

Они позволяют по известным или заданным значениям K_1, K_2, m, n, B и N вычислить равновесные степени превращения основного и примесного галидов θ_1 и θ_2 и далее по уравнениям (1) и (2) рассчитать коэффициент и фактор разделения.

Из выражения (7) видно, что степень восстановления примесного элемента (θ_2) зависит от исходной концентрации примесного галида в основном ($1/N$).

С практической точки зрения целесообразно рассмотреть аналитически наиболее важный частный случай, когда

$$\theta_1 \cong 1, \text{ но } 1 - \theta_1 \neq 0,$$

т.е. степень восстановления основного элемента близка к единице, но не равна ей. Прием также для упрощения конечных выражений $B = 100$.

В этом случае уравнения (6) и (7) преобразуются к виду:

$$K_1 \cong \frac{m^m}{(1 - \theta_1) \times 10^{2(m-1)}},$$

$$K_2 \cong \frac{Nm^n}{(1 - \theta_2) \times 10^{2(n-1)}}.$$

Выразив из них θ_1 и θ_2 и подставив их в (1) и (2), получим формулы для расчета коэффициента и фактора разделения:

$$\alpha = N \left(\frac{K_1}{K_2} \right) m^{n-m} \times 10^{2(m-n)} F, \quad (8)$$

$$F = \frac{1 - m^m K_1^{-1} \times 10^{2(1-m)}}{1 - Nm^n K_2^{-1} \times 10^{2(1-n)}}. \quad (9)$$

Концентрацию примеси, при которой α и F устремляются к бесконечности, можно назвать *предельной*.

Исходя из (8) и (9), она равна

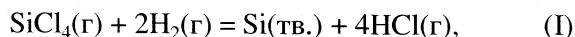
$$c_{\text{пред}} = N_{\text{пред}}^{-1} = K_2^{-1} m^n \times 10^{2(1-n)}. \quad (10)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описанная выше методика вычислений *коэффициента и фактора разделения* позволяет рас-

четным путем определить или, во всяком случае, оценить эффект очистки основного галидобразующего элемента на стадии его выделения от примесей других элементов, содержащихся в виде своих летучих галидов в основном. Можно также для каждого из основных галидов рассчитать *предельную концентрацию* любого из примесных.

В табл. 1 и 2 приведены результаты таких расчетов для реакции:



широко использовавшейся на практике для осаждения эпитаксиальных пленок кремния. Необходимые для этого значения констант равновесия реакции восстановления различных примесных летучих хлоридов водородом заимствованы из [5, 6].

Из табл. 1, 2 видно, что наиболее "опасными" примесями в тетрахлориде кремния являются тетрахлориды германия, олова и ванадия, треххлористые сурьма и висмут, пентахлориды ниобия, тантала, молибдена. *Предельная концентрация* последнего чрезвычайно мала ($\sim 10^{-16}$ мол. %), так что очистке SiCl_4 от этой примеси, если она присутствует, надо уделять особое внимание. Для эффективной очистки кремния от примесей германия, сурьмы, висмута, ванадия и тантала концентрации их хлоридов в тетрахлориде кремния должны быть по крайней мере ниже приведенных в табл. 2. В противном случае они практически полностью будут переходить в получаемый кремний.

Аналогичные вычисления можно провести и для любого другого галида, получив при этом важные исходные данные о необходимом уровне его очистки от тех или иных примесей и тем самым сознательно, обоснованно и рационально подойти к выбору, последовательности и комбинации методов, используемых обычно для очистки летучих галидов.

В табл. 3 представлены данные, которые, с одной стороны, отражают степень восстановления водородом основных летучих хлоридов элементов III–VI групп Периодической системы при оп-

Таблица 1. Зависимость фактора разделения реакции (I) от концентрации примесных хлоридов ($T = 1300 \text{ K}$, $B = 100$, $\theta_1 = 0.85$)

a_2/a_1 , мол. %	BCl_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , TiCl_3 , ZrCl_4 , HfCl_4	GeCl_4	SnCl_4	SbCl_3	BCl_3	VCl_4	NbCl_5	TaCl_5	MoCl_5
10^{-1}		0.85	0.85	0.88	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
10^{-2}		0.85	0.85	1.06	0.85	0.86	0.85	0.86	0.85
10^{-3}	F	0.86	0.85	F	0.88	0.91	0.85	1.01	0.85
10^{-4}		1.01	0.86	F	1.24	2.30	0.85	F	0.85
10^{-5}		F	0.91	F	F	F	0.89	F	0.85

Примечание. Фактор F определяется сорбцией летучего хлорида примесного элемента матрицей основного вещества или их химическим взаимодействием; если ими можно пренебречь, то $F \rightarrow +\infty$.

Таблица 2. Величина предельной концентрации примесных хлоридов в четыреххлористом кремнии

MeCl _n	c _{пред} , мол. %	MeCl _n	c _{пред} , мол. %
GeCl ₄	2 × 10 ⁻⁵	VCl ₅	6 × 10 ⁻⁵
SnCl ₄	6 × 10 ⁻⁷	NbCl ₅	5 × 10 ⁻⁷
SbCl ₃	2 × 10 ⁻³	TaCl ₅	2 × 10 ⁻⁴
BiCl ₃	3 × 10 ⁻⁵	MoCl ₅	1 × 10 ⁻¹⁶

Примечание. В случае хлоридов В, Al, Ga, Ti, Zr, Hf величина c_{пред} > 10⁻¹ мол. %.

тимальных температурах, с другой – определяют интервалы *предельных концентраций* в них возможных летучих хлоридов – примесей.

Из табл. 3 видно, что примесные хлориды можно разделить на три группы.

Первая – хлориды, *предельная концентрация* которых < 10⁻⁸ мол. %. Они практически не удаляются на стадии выделения основного вещества ($F \cong 1$). От них наиболее тщательно необходимо избавляться на стадии глубокой очистки хлорида, до проведения его реакции с водородом. К числу таких хлоридов относится пентахлорид молибдена.

Вторая группа – хлориды, *предельная концентрация* которых лежит в интервале от 10⁻² до 10⁻⁸ мол. %. Конкретные численные значения *предельных концентраций* для них могут быть рассчитаны по описанной методике. Для достижения эффекта очистки на стадии взаимодействия с водородом удаление их из основного хло-

рида должно проводиться до концентрации по крайней мере равной или меньшей *предельной*.

Наконец, третья группа – хлориды, *предельная концентрация* которых достаточно высока по современным понятиям о глубокой очистке веществ: > 10⁻² мол. %. Присутствие их в качестве примесей с точки зрения термодинамики гетерогенной реакции восстановления примесного элемента не представляет опасности для загрязнения основного вещества. При этом уровень очистки (*фактор разделения*) будет определяться уже не этой реакцией, а сорбцией летучего соединения примесного элемента матрицей основного вещества или их химическим взаимодействием.

Таким образом, достижение уровня *предельных концентраций* является термодинамически необходимым, хотя и не всегда достаточным, условием эффективной очистки основного вещества на стадии его восстановления из галида.

Прогнозируемое по результатам данной работы существенное возрастание *коэффициента* и *фактора разделения* при приближении к области *предельных концентраций* убедительно подтверждается экспериментальными данными, полученными авторами работы [7], исследовавшими вопросы очистки ниобия от алюминия, галлия, тантала и вольфрама в процессе восстановления NbCl₅ водородом. Отмеченное ими anomальное поведение примеси галлия может быть связано, например, с особенностями взаимодействия его хлорида с ниобием в зоне осаждения.

Во всех других работах, посвященных поведению отдельных примесей в процессе восстановле-

Таблица 3. Поведение основных и примесных летучих хлоридов в процессе их восстановления водородом

Основной хлорид	ΔT , К	$\theta_1(B = 100)$	Хлориды примесных элементов		
			c, мол. %		
			< 10 ⁻⁸	10 ⁻⁸ –10 ⁻²	> 10 ⁻²
BCl ₃	1100–1500	0.8–0.99	} MoCl ₅	} *	} *
GaCl ₃	1300–1500	0.8–0.95			
SiCl ₄	1300–1500	0.85–0.99			
GeCl ₄	1100–1200	≈ 1			
SnCl ₄	1000–1200	≈ 1			
SbCl ₃	900–1000	≈ 1			
BiCl ₃	1000–1300	≈ 1			
VCl ₄	1200–1500	≈ 1			
NbCl ₅	1300–1500	≈ 1			
TaCl ₅	1300–1500	≈ 1			
MoCl ₅	1100–1500	≈ 1			

Обозначения: ΔT – интервал температур восстановления, θ_1 – равновесная степень восстановления основного хлорида, c – предельная концентрация примесного хлорида; * – исключая основной хлорид, ** – с учетом реакции $CCl_4(g) + 4H_2(g) = CH_4(g) + 4HCl(g)$ в условиях большого избытка водорода.

ния летучих галидов водородом, концентрационная зависимость α и F специально не исследовалась. Их авторы, как правило, ограничиваются лишь констатацией факта о значительной очистке (на порядок и более) выделяемого вещества либо, наоборот, об ее практическом отсутствии, что и должно наблюдаться в областях концентраций примесных галидов соответственно ниже и выше их *предельных концентраций* или при заметном химическом взаимодействии основного вещества с примесным галидом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.Ю., Репинский С.М. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 5. С. 452.
2. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка – коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
3. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. 320 с.
4. Юшин А.С. // Теорет. основы хим. технологии. 1979. Т. 13. № 4. С. 596.
5. Юшин А.С., Осипова Л.И., Зверева В.И. // Получение и анализ веществ особой чистоты. Материалы IV Всесоюз. конф. Горький. 1972. Горький: ИХАН СССР–ИРЕА, 1974. С. 97.
6. Девярых Г.Г., Юшин А.С., Осипова Л.И. // Гидриды, галиды и металлоорганические соединения особой чистоты / Под ред. Г.Г. Девярых. М.: Наука, 1976. С. 55.
7. Абрамов В.В., Петрусевич И.В., Фирсов В.И. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 1. С. 34.

РЕЛАКСАЦИЯ ИНДУЦИРОВАННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРЯДКА

© 2006 г. Т. А. Ротинян, Е. И. Рюмцев, А. В. Лезов

Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
E-mail: lezov@paloma.spbu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2005 г.

Исследовано влияние сильного электрического поля на изотропные расплавы 6-цианобифенила и гребнеобразного полиакрилата с мезогенными боковыми группами. Установлено, что электрическое поле индуцирует фазовый переход изотропная жидкость – нематический жидкий кристалл в расплавах этих соединений. Впервые обнаружен релаксационный процесс, характеризующий разрушение вызванного электрическим полем нематического упорядочения в веществе. Установлено, что время, в течение которого вещество переходит из упорядоченной в изотропную фазу, для полимерного жидкого кристалла на несколько порядков больше, чем для низкомолекулярного.

Исследование фазовых переходов и предпереходных эффектов в расплавах низкомолекулярных и полимерных жидких кристаллов представляет интерес для формирования общих представлений о критических явлениях в веществе. В большом числе работ для изучения поведения жидких кристаллов в окрестности температуры перехода из изотропного в нематическое состояние использован метод электрического двойного лучепреломления [1–6]. Применение этого метода позволяет исследовать не только равновесные электрооптические характеристики вещества, но и динамику флуктуаций ориентационного параметра порядка в предпереходной области.

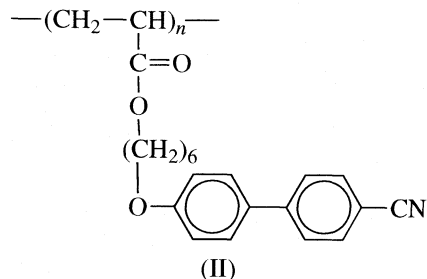
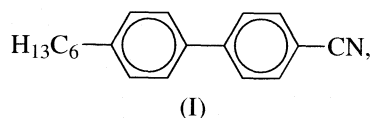
В последние годы электрооптический метод широко используется для изучения влияния внешних полей на фазовые переходы в жидких кристаллах. В работах [7–11] обнаружено, что сильное электрическое поле, приложенное к изотропному расплаву алкилцианобифенилов (ЦБ), вызывает переход вещества в жидкокристаллическое состояние. При этом величина напряженности электрического поля, необходимая для перевода вещества в нематическую фазу, была тем меньше, чем ближе температура расплава к критической. Теория, описывающая влияние сильного электрического поля на фазовый переход изотропная жидкость – нематический жидкий кристалл была развита в работе [11]. Согласно этой теории сдвиг температуры фазового перехода пропорционален квадрату напряженности приложенного поля.

Настоящая работа посвящена изучению релаксации жидкокристаллического упорядочения, вызванного воздействием сильного электрического поля на изотропный расплав 6-цианобифе-

нила и гребнеобразного полимера, в молекулах которого мезогенные цианобифенильные фрагменты присоединены к основной цепи гибкими алифатическими спейсерами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили *para*-гексилцианобифенил (6ЦБ) с температурой перехода из изотропной в нематическую фазу $T_c = 29.5^\circ\text{C}$ и гребнеобразный полимер полиакрилового ряда с цианобифенильными боковыми группами, которые присоединяются к основной цепи гибкими алифатическими цепочками (ПА-6). Молекулярная масса полимера $M = 30 \times 10^3$, температура перехода в нематическую фазу $T_c = 128^\circ\text{C}$ [4]. Химическая структура молекул 6ЦБ (I) и повторяющегося звена ПА-6 (II) приведены ниже:



Измерения электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ) расплавов 6ЦБ и ПА-6 проводили в поле специальной формы. Электрический импульс имел экспоненциально нарастающий

фронт и резкий срез, постоянная времени которого не превышала 1 мкс. Максимальная амплитуда электрического поля достигала 1.2 кВ.

Регистрацию ЭДЛ проводили с использованием поляризационно-оптической схемы, состоящей из источника света, которым служил He–Ne лазер с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм, поляризатора, ячейки Керра с длиной оптического пути 0.2 см и с зазором между электродами 0.007 см, анализатора, скрещенного с поляризатором, и фотоэлектронного умножителя [12]. Электрический импульс и оптический сигнал через двухканальный АЦП с тактовой частотой 11 МГц и разрядностью канала 8 бит поступали на компьютер. Температуру образца поддерживали с точностью до 0.01°C. Такой способ измерения ЭДЛ позволяет избежать нагрева вещества и получить зависимость вынужденного двойного лучепреломления от величины приложенного поля, используя единственный импульс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приложение электрического поля к оптически изотропному расплаву жидкого кристалла приводит к возникновению двойного лучепреломления (Δn), равного разности показателей преломления, для обыкновенной и необыкновенной волны. Регистрируемая в опыте величина интенсивности светового потока (I) пропорциональна квадрату двулучепреломления (Δn). Применение импульсных электрических полей позволяет исследовать динамику установления и спада двойного лучепреломления в расплавах жидких кристаллов.

На рис. 1а представлены зависимости приведенной интенсивности светового потока I/I_0 , наблюдаемые в расплавах 6ЦБ при включении и выключении электрического импульса с амплитудой $U_{\max} = 200$ В. Возрастание амплитуды электрического поля приводит к возникновению в оптически изотропном расплаве двойного лучепреломления, что проявляется в появлении максимумов и минимумов светового потока, соответствующих разности хода между обыкновенным и необыкновенным лучами кратной π [9, 11]. После выключения электрического поля происходит релаксация установившегося ЭДЛ, которая может быть описана экспоненциальной функцией [13]:

$$I/I_0 = \exp\{-2t/\tau\}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность светового потока, соответствующая установившемуся (равновесному) ЭДЛ.

Постоянная времени τ определяет скорость исчезновения индуцированного полем ориентационного параметра порядка. Величина τ , рассчитанная из экспериментальных данных по формуле (1), оказалась равной 1.6 мкс, что в пределах

погрешности эксперимента соответствует времени релаксации, полученному для 6ЦБ в работе [14].

При увеличении амплитуды электрического импульса до $U_{\max} = 800$ В наблюдается уменьшение интенсивности света, прошедшего через ячейку (рис. 1б). Причиной исчезновения светового потока является рассеяние света, вызванное образованием в веществе макроскопических упорядоченных областей, размер которых сопоставим с длиной волны падающего света. В работах [9–11] установлено, что для 6ЦБ при $\Delta T = T - T_c = 0.2^\circ\text{C}$ переход в нематическое состояние происходит при напряженности электрического поля $E \approx 10^5$ В/см, что в пределах погрешности эксперимента соответствует величине E , при которой исчезает световой поток в расплаве исследованного нами жидкого кристалла (рис. 1).

После выключения электрического импульса наблюдается увеличение интенсивности светового потока. Этот процесс занимает 12 мкс и не зависит от напряженности поля, при котором произошел переход в упорядоченное состояние. Можно предположить, что нарастание светового потока вызвано уменьшением размеров макроскопических упорядоченных областей. После восстановления прозрачности расплава наблюдается уменьшение интенсивности светового потока, вызванное релаксацией флуктуаций ориентационного параметра порядка в изотропной фазе жидкого кристалла. При этом время релаксации ориентационного параметра порядка τ в пределах погрешности опыта соответствует измеренному при амплитуде электрического поля $U_{\max} = 200$ В.

На рис. 2а представлены осциллограммы электрического импульса и оптического сигнала, измеренные в расплаве ПА-6. Как и в случае 6ЦБ, при приложении к образцу электрического импульса с амплитудой $U_{\max} = 200$ В наблюдается нарастание интенсивности светового потока I , а после выключения поля релаксация электрооптического эффекта. Постоянную времени τ , характеризующую релаксацию индуцированного полем ориентационного параметра порядка в расплаве ПА-6, рассчитывали из экспериментальных данных по формуле (1). Ее величина оказалась равной 1.1 мс, что на три порядка превосходит τ для 6ЦБ. Различие во временах релаксации ЭДЛ для расплавов 6ЦБ и ПА-6 обусловлено, в первую очередь, разной вязкостью низкомолекулярного и полимерного расплавов.

Увеличение амплитуды электрического поля до $U_{\max} = 500$ В вызывает, как и в случае 6ЦБ, уменьшение светового потока практически до нуля (рис. 2б). Это показывает, что электрическое поле индуцирует в изотропном расплаве полимерного нематика переход в упорядоченное состояние. Следует отметить, что переход ПА-6 в жидкокристаллическую фазу происходит при на-

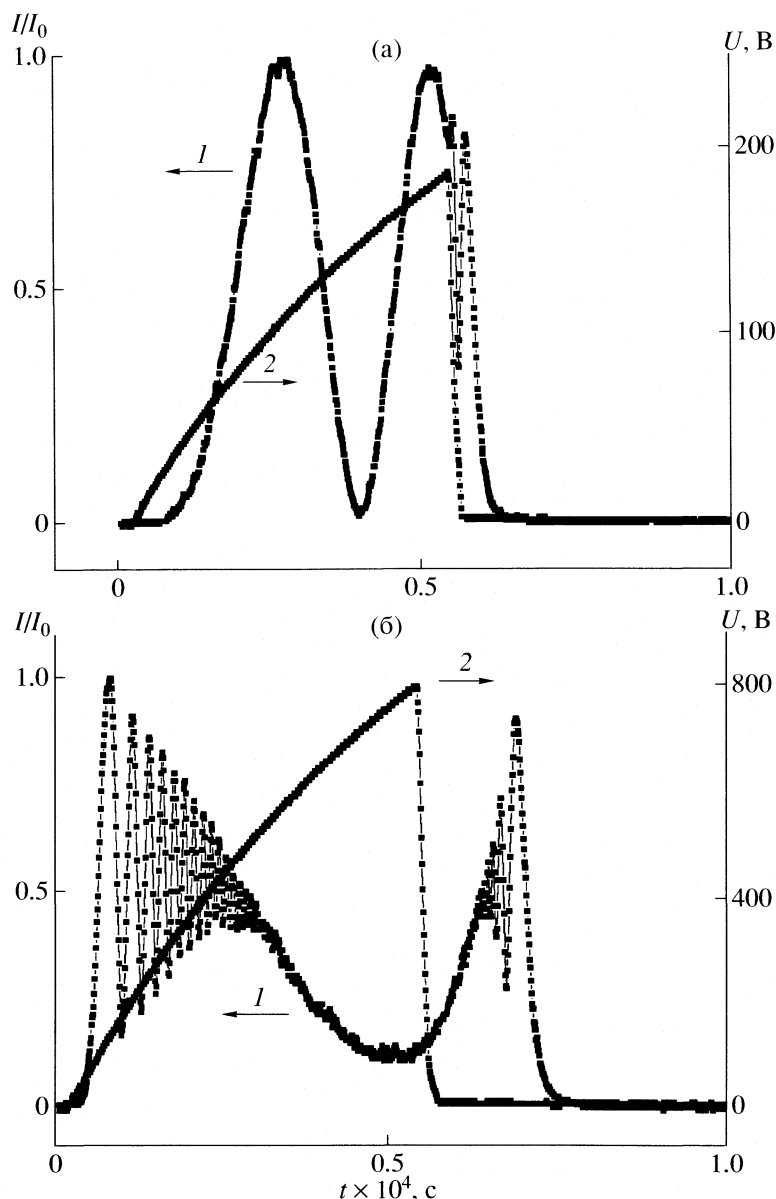


Рис. 1. Зависимости приведенной интенсивности светового потока I/I_0 (1) и амплитуды электрического импульса U (2) от времени t для расплава 6ЦБ при $\Delta T = 0.21^\circ\text{C}$; $U_{\text{max}} = 200$ (а), 800 В (б).

пряженности электрического поля, даже несколько меньшей, чем у 6ЦБ. При этом длительность электрического импульса, необходимая для того, чтобы индуцировать фазовое превращение в расплаве ПА-6, оказалась на три порядка больше, чем для 6ЦБ. Это свидетельствует об ориентационной природе перехода вещества в упорядоченную фазу под действием электрического поля.

Выключение электрического поля не приводит к восстановлению прозрачности расплава ПА-6, по крайней мере, в течение 20 мс (рис. 2б). Таким образом, время релаксации жидкокристаллического упорядочения в расплаве ПА-6 заметно превосходит время релаксации ориентацион-

ного параметра порядка, измеренного в слабом поле при той же температуре.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что электрическое поле, приложенное к изотропному расплаву низкомолекулярного или полимерного вещества, вызывает в нем фазовый переход в нематическое состояние. Напряженность электрического поля, необходимая для индуцирования фазового перехода в низкомолекулярном и в полимерном веществе, имеет близкое значение. Длительность электрического импульса, который вызывает фазовый переход полимерного вещества в нематическое состояние, на три порядка больше, чем у низко-

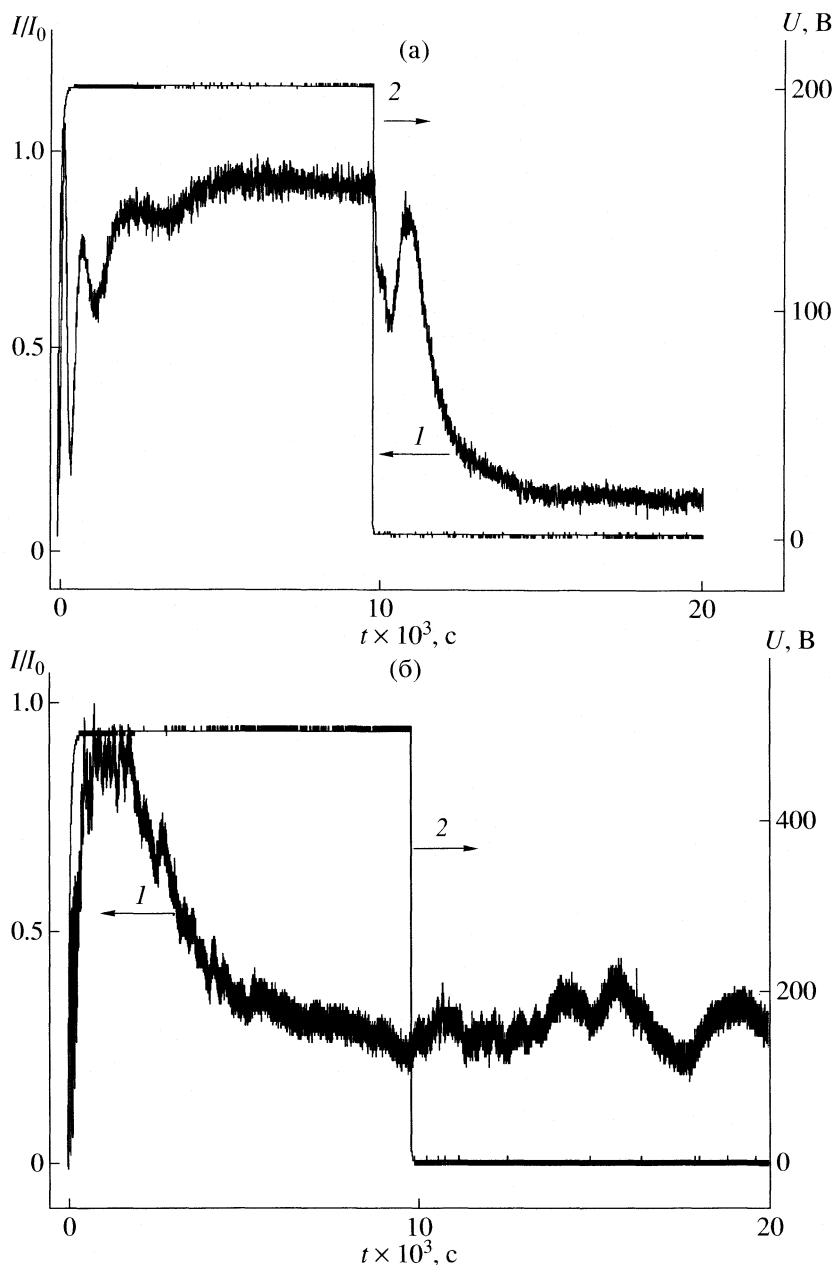


Рис. 2. Приведенная интенсивность I/I_0 (1) и амплитуды U (2) электрического импульса в зависимости от времени t для расплава ПА-6 при $\Delta T = 0.15^\circ\text{C}$; $U_{\text{max}} = 200$ (а), 500 В (б).

молекулярного. После выключения электрического поля наблюдается переход из упорядоченного в изотропное состояние. Время этого перехода для расплава ПА-6 на несколько порядков превосходит соответствующее время для 6ЦБ. Это свидетельствует о том, что время разрушения жидкокристаллического упорядочения контролируется вязкостью расплава, которая значительно выше для полимерного вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований

(код проекта 06-03-32826) и Федеральной программы "Университеты России" (проект УР06.01.319).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. // ЖЭТФ. 1944. Вып. 1–2. С. 35.
2. The Molecular Dynamics of Liquid Crystals / Ed. by G.R. Luckhurst and C.A. Veracini. L.: Kluwer Academic Publishers, 1994.
3. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1980.

4. Рюмцев Е.И., Агафонов М.А., Цветков Н.В. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1091.
5. Eich M., Ulrich K., Wendorf J.H., Ringsdorf H. // Polymer. 1984. V. 25. P. 1271.
6. Полушин С.Г., Мельников А.Б., Полушина Г.Е. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2002. Т. 43. № 5. С. 817.
7. Helfrich W. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. P. 201.
8. Stegemeyer H., Porch F. // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. № 6. P. 3369.
9. Ротинян Т.А., Рюмцев Е.И., Язиков С.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Вып. 8. С. 331.
10. Lelidis I., Durand G. // Phys. Rev. Lett. E. 1993. V. 48. № 5. P. 3822.
11. Rjuntsev E.I., Osipov M.A., Rotinyan T.A., Yevlampieva N.A. // Liquid Cryst. 1995. V. 18. № 1. P. 87.
12. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченко А.С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
13. Fredericq E., Houssier C. Electric dichroism and electric birefringence. Oxford: Clarendon press, 1973.
14. Coles H.J. // Molecular Cryst. & Liquid Cryst. 1978. V. 49. P. 67.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НА “БЕСКОНЕЧНО БОЛЬШОЙ ЧАСТОТЕ”

© 2006 г. Ю. А. Любимов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет
Поступила в редакцию 07.12.2005 г.

Рассмотрен метод определения параметра ϵ_∞ (фигурирующего во всех статических и динамических теориях диэлектрической проницаемости) на основе аддитивности поляризаций межатомных связей в молекуле исследуемого вещества. Усовершенствован метод, разработанный (независимо) Бойер-Донзелло (Франция) и В.В. Левиным. Дано сравнение результатов расчета ϵ_∞ для различных химических соединений.

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НА “БЕСКОНЕЧНО БОЛЬШОЙ ЧАСТОТЕ”

В классических теориях как статической, так и динамической диэлектрической проницаемости фигурирует параметр, называемый “диэлектрической проницаемостью на бесконечно большой частоте” ϵ_∞ [1–4]. Этот параметр обусловлен необходимостью учета деформационного механизма (ДМ) электрической поляризации, связанного со смещениями положительных и отрицательных зарядов в молекуле или атоме из их равновесных положений под действием приложенного электрического поля.

Однако непосредственное измерение вклада ДМ оказывается затруднительным и недостаточно точным. Более того, в разное время различные авторы вкладывали в само понятие ϵ_∞ далеко не одинаковый смысл. Так, Коул [5] определяет ϵ_∞ как “диэлектрическую постоянную при бесконечной частоте, создаваемую только индуцированной поляризацией.” Иманов [6] предлагает находить ϵ_∞ из молекулярной рефракции с 30%-ной поправкой на атомную поляризацию, что представляется малооправданной и произвольной процедурой, не учитывающей индивидуальные характеристики различных веществ. Линденберг [7] рекомендует находить ϵ_∞ , исходя из статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и дипольного момента μ_0 (“в вакууме”).

Легко видеть, что большинство упомянутых способов нахождения ϵ_∞ носит “рецептурный” характер и не обосновано надежными физическими соображениями. К тому же они совершенно не учитывают специфику строения и свойств исследуемых веществ.

Начиная с 50-х годов прошлого века получил широкое распространение способ нахождения ϵ_∞

путем экстраполяции значений диэлектрической проницаемости, измеренных на различных частотах, на “бесконечно большую частоту” [8]. Такая процедура предполагает справедливость дисперсионной теории Дебая с одним временем релаксации. Несмотря на распространенность этого метода, его нельзя признать совершенным по ряду причин. Во-первых, всякая экстраполяция, особенно в достаточно широкой области, чревата значительными погрешностями; во-вторых, здесь предполагается справедливость дисперсионных соотношений теории Дебая. Следует иметь в виду, что теория Дебая оперирует только с ориентационным механизмом релаксации поляризации, принципиально не учитывая возможность существования иных вкладов, например, от либраций молекул или связанных с взаимодействием вращательных и поступательных степеней свободы у молекул.

По сути, именно с этим связаны сомнения в возможности приписывания одинакового смысла величине ϵ_∞ в теории диэлектрической постоянной в далекой ИК-области и в соотношениях, описывающих релаксационные процессы (формулы Дебая и сходные с ними) [9]. Мы еще вернемся к вопросу о допустимости использования экстраполяции для нахождения ϵ_∞ , а также проведем сравнение ее результатов с данными при применении других методов расчета ϵ_∞ .

РАСЧЕТ ϵ_∞ НА ОСНОВЕ АДДИТИВНОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЯЗЕЙ ПО БОЙЕР-ДОНЗЕЛЛО

В 1970 г. Бойер-Донзелло (Франция) [10–13] предложила метод нахождения ϵ_∞ , исходя из предельного определения деформационных поляризуемостей связей (ДПС), которые для краткости будем называть “поляризациями связей”, выражая их в см³/моль. Соответственно через ДП

будет обозначаться деформационная поляризация. Принцип вычисления ДПС, образуемых некоторыми двумя атомами А и В (одинаковыми или различными), сводится к выбору неполярного соединения, в котором содержатся атомы А и В, причем все связи между А и В можно считать идентичными (при этом связи могут быть простыми, двойными, тройными и т.д.). Указанное предположение об одинаковости связей реализуется выбором подходящего соединения, позволяющим знать его структурную формулу, вид молекулярных орбиталей, длину связей и проч. Тогда путем простого деления молекулярной поляризации P_M данного вещества на число связей находят искомую ДПС, образуемую атомами А и В (P_{A-B}).

Далее предполагается, что деформационная молекулярная поляризация некоторого другого, но уже полярного соединения также может быть вычислена путем сложения всех входящих в него ДПС, если последние, разумеется, предварительно рассчитаны только что изложенным способом. Очевидно, такое утверждение предполагает, во-первых, что все свойства связей между атомами, образующими соединение, для которого вычисляется P_M , одинаковы (или хотя бы близки) к свойствам связей веществ, использованных в расчете требуемых ДПС. Во-вторых, при этом вводится предположение об аддитивном характере образования P_M соединения из отдельных поляризаций входящих в него связей между атомами.

Само собой разумеется, что оба эти допущения являются приближениями. Действительно, свойства связей зависят не только от образующих их атомов, на них влияют и соседние связи. Изменение характера расположения связей, их геометрии приводит к большим или меньшим нарушениям справедливости первого предположения.

Точно также приближенным является положение об аддитивном характере образования поляризации соединения из отдельных поляризаций входящих в него связей между атомами. Известно, что такая аддитивность по связям применительно, например, к рефракции соблюдается не всегда (см. [14]). Очевидно, чем больше различия в структуре молекул вещества, используемого для расчета ДПС, и молекул, для которых вычисляется P_M (исходя из найденных ДПС), тем значительнее будут расхождения между вычисленными и действительными величинами P_M . В рамках рассматриваемых методов определения P_M из ДПС (см. ниже) этот вопрос, в основном, решается выбором достаточно близких по структуре соединений. Желательно, разумеется, в дальнейшем проанализировать данное обстоятельство более подробно.

Рассмотрим теперь конкретно схему расчета. В работе [10] вычисления начинаются с определения ДПС $C_{sp^3-C_{sp^3}}$ и C_{sp^3-H} , для чего использу-

ются экспериментальные данные по P_M для нормальных алканов, для которых обычно (исключая, возможно, один-два низших гомолога):

$$P_{C_nH_{2n+2}} = (n-1)P_{C_{sp^3-C_{sp^3}}} + (2n+2)P_{C_{sp^3-H}} \\ (n = 3, 4, 5 \dots).$$

Это позволяет, взяв два значения P_M , например, для гексана (29.9 см³/моль) и гептана (34.5 см³/моль) получить

$$\Delta P = 4.6 \text{ см}^3 = P_{C_{sp^3-C_{sp^3}}} + 2P_{C_{sp^3-H}},$$

откуда

$$P_{C_{sp^3-C_{sp^3}}} = 4.6 \text{ см}^3 - 2P_{C_{sp^3-H}}.$$

Подставляя это значение в выражение для поляризации n -гексана, получим $P_{C_{sp^3-H}} = 1.72 \text{ см}^3$,

$P_{C_{sp^3-C_{sp^3}}} = 1.16 \text{ см}^3$. Затем определяется ДПС между двумя углеродами sp^3-sp^2 , входящими в непредельные соединения алкенового ряда. При этом Бойер-Донзело делает предположение, что поскольку длина связи С-С между двумя углеродами sp^3-sp^3 и двумя углеродами sp^3-sp^2 одинакова (о неточности этого предположения см. ниже) и равна 1.54 Å, то им можно приписать одинаковое значение ДПС (1.16 см³). Далее, используя два углеводорода этиленового ряда: этилен ($P_M = 10.72 \text{ см}^3/\text{моль}$) и транс-3-гексен ($P_M = 30.19 \text{ см}^3/\text{моль}$), аналогичным образом получаем выражения: для этилена

$$P_M = 4P_{C_{sp^2-H}} + P_{C=C},$$

для транс-гексена

$$P_M = P_{C=C} + 2P_{C_{sp^2-H}} + 2P_{C_{sp-C_{sp^2}}} + 2P_{C_{sp^2}} + 10P_{C_{sp^3-H}}.$$

Решение этой системы позволяет найти ДПС двойной связи С=C связи и связи C_{sp^2-H} :

$$P_{C=C} = 5.98 \text{ см}^3, \quad P_{C_{sp^2-H}} = 1.18 \text{ см}^3.$$

В свою очередь, используя диметил 2,3-бутадиен ($P_M = 31.0 \text{ см}^3$), удается найти ДПС содержащейся в нем С-С-связи вида sp^2-sp^2 , причем

$$P_{C_{sp^2-C_{sp^2}}} = 1.66 \text{ см}^3.$$

Следующим шагом является вычисление ДПС между углеродом бензольного кольца (используя бензол: $P_M = 26.64 \text{ см}^3$ и пара-ксилен: $P_M = 36.6 \text{ см}^3$): $P_{C_{ar-H}} = 1.48 \text{ см}^3$ и $P_{C_{ar-C_{ar}}} = 2.94 \text{ см}^3$. Аналогичным образом затем рассчитываются и остальные виды углерод-углеродных и углерод-водородных связей. Для удобства обозрения мы представили эти данные в виде табл. 1, 2. Сходным способом нахо-

Таблица 1. Значения деформационных поляризацій углерод–углеродных связей по данным: I – [10–13], II – [15, 16], III – нашего расчета

Связь	I	II	III	Вещество
$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	1.16		1.18 ± 0.02	<i>n</i> -гексан ($P_M = 29.9$)
$C_{sp^3}-C_{sp^2}$	1.16		1.18 ± 0.02	[10]
$C_{sp^2}-C_{sp^2}$	1.66		1.60 ± 0.5	сопряженные диены
$C_{sp^3}-C_{sp}$	1.74	1.22	–	То же
$C_{sp^2}-C_{sp}$	1.93		–	»
$C_{sp}-C_{sp}$	2.28		–	»
$C_{sp^3}-C_{ar}$	1.30		1.18 ± 0.02	»
$C_{ar}-C_{ar}$	2.94	2.74	3.19 ± 0.04	бензол ($P_M = 26.64$)
$C=C$	5.98	5.00	6.0 ± 0.2	этилен, <i>транс</i> -3-гексен ($P_M = 10.72$; $P_M = 30.19$)
$C \equiv C$	9.41	10.40	–	ди- <i>n</i> -бутилацетилен ($P_M = 50.81$)

Примечание. Указаны неполярные вещества, используемые для определения ДПС в [10–13]; сопряженные диены – в предположении линейности длин связей и ДПС. Все числовые значения ДПС и P_M (здесь и далее) даны в $\text{см}^3/\text{моль}$.

дятся различные виды углерод-галоген связей (см. [10], табл. 1).

В дальнейшем расчеты ДПС были распространены [13] на простые связи углерода с бором, азотом, кислородом, кремнием, серой, цинком, галлием, германием, оловом, ртутью, таллием. Особенно подробно были рассмотрены, кроме того, различные виды углерод-азотных связей [12, 13].

ВАРИАНТ МЕТОДА АДДИТИВНЫХ СВЯЗЕЙ ПО В.В. ЛЕВИНУ

Принципиально подход В.В. Левина [15, 16] аналогичен методу Бойер-Донзело. Следует, однако, отметить ряд частных, но существенных отличий. Прежде всего, в [15, 16] не различаются состояния гибридизации орбиталей атома углерода; поэтому деформационные составляющие поляризации простых С–С-связей полагаются такими же, как и в соединении, для которого требуется найти ϵ_∞ . Разумеется, и здесь требуются значения молекулярной массы и плотности (при соответствующей температуре).

В статьях Бойер-Донзело [10–13] приводятся многочисленные данные по поляризации одинарных, полуторных (бензольное кольцо), двойных и тройных связей. Примерно такие же сведения можно найти в публикациях Левина [15, 16] – см. табл. 1. Имеющиеся незначительные расхождения обусловлены различиями (и, возможно, методами обработки) в исходных табличных значениях диэлектрической проницаемости и плотности.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИЙ СВЯЗЕЙ

Как можно видеть из табл. 1, ДПС, рассчитанные двумя предложенными вариантами аддитивного метода, существенно отличаются. Это может приводить к различиям между расчетными значениями P_M и ϵ_∞ для некоторых органических соединений. Например, значения P_M хлорэтана, рассчитанные по данным [10–13] и [15, 16], равны соответственно 17.08 и 16.76 $\text{см}^3/\text{моль}$.

К сожалению, в работах [10–13, 15, 16] не рассматриваются расчетные ошибки ДПС; поэтому оценить получаемые расхождения в значениях P_M и выбрать наиболее надежное не представляется возможным. Отметим, что в [16] проведено сравнение экспериментальных и расчетных значений P_M для ряда органических соединений, при этом расхождения не превышают 4%.

Очевидно, что соседние связи и молекулы оказывают влияние на ДП любой рассматриваемой связи. С этой точки зрения метод, предложенный в [10–13], предпочтительнее его варианта [15, 16], поскольку в нем применяется более подробная классификация связей.

В методе Бойер-Донзело, однако, существует принципиальная трудность: нельзя рассчитать поляризации всех связей, исходя только из экспериментальных данных о поляризациях органических соединений. Поэтому используется гипотеза о том, что ДП связи пропорциональна уменьшению длины этой связи. Именно так рассчитана, например, ДП связи $C_{sp^3}-C_{ar}$. При этом в предположении равенства длин, а следовательно, и ДП

Таблица 2. Значения деформационных поляризаций связей углерода с другими атомами

Связь	I	II	III	Вещество
$C_{sp^3}-H$	0.30		–	ди- <i>n</i> -бутилацетилен и ацетилен ($P_M = 50.81$ и 9.41)
$C_{sp^2}-H$	1.18	1.70	1.18 ± 0.06	этилен и <i>транс</i> -3-гексен
$C_{sp^2}-H$	1.72		1.715 ± 0.009	<i>n</i> -гексан и <i>n</i> -гептан ($P_M = 29.9$ и 34.5)
$C_{ar}-H$	1.48		1.32 ± 0.04	бензол и дюрен ($P_M = 26.64$ и 46.56)
$C_{sp^3}-O$	2.10	2.15	2.13 ± 0.03	<i>n</i> -диоксан ($P_M = 24.5$)
$C=O$		7.46	–	гексаметилен ($P_M = 41.0$)
$C_{sp^3}-N$	1.70	1.72	–	пиразин ($P_M = 24.5$)
$C_{ar}-N$	3.18	3.06	–	фураронитрил ($P_M = 29.8$)
$C \equiv N$	8.80	9.50		
$C_{sp^3}-F$	2.64	2.48	2.63 ± 0.02	<i>n</i> -перфторгептан ($P_M = 49.2$)
$C_{ar}-F$	2.52	2.48	2.3 ± 0.2	1,4-дифторбензол ($P_M = 28.6$)
$C_{sp^3}-Cl$	7.32	7.04	7.35 ± 0.04	гексахлорэтан ($P_M = 45.1$)
$C_{sp^2}-Cl$	7.32	7.04	6.23 ± 0.07	<i>транс</i> -дихлорэтилен ($P_M = 23.0$)
$C_{ar}-Cl$	6.92	7.04	6.7 ± 0.2	1,4-дихлорбензол ($P_M = 37.4$)
$C_{sp^3}-Br$	11.97	9.93	–	<i>транс</i> -1,4-дибромциклогексан ($P_M = 48.1$)
$C_{sp^3}-I$	17.3	15.0	–	<i>транс</i> -1,4-диiodциклогексан ($P_M = 58.8$)
$C_{sp^3}-S$	4.68	4.69	–	дитиан ($P_M = 34.8$)

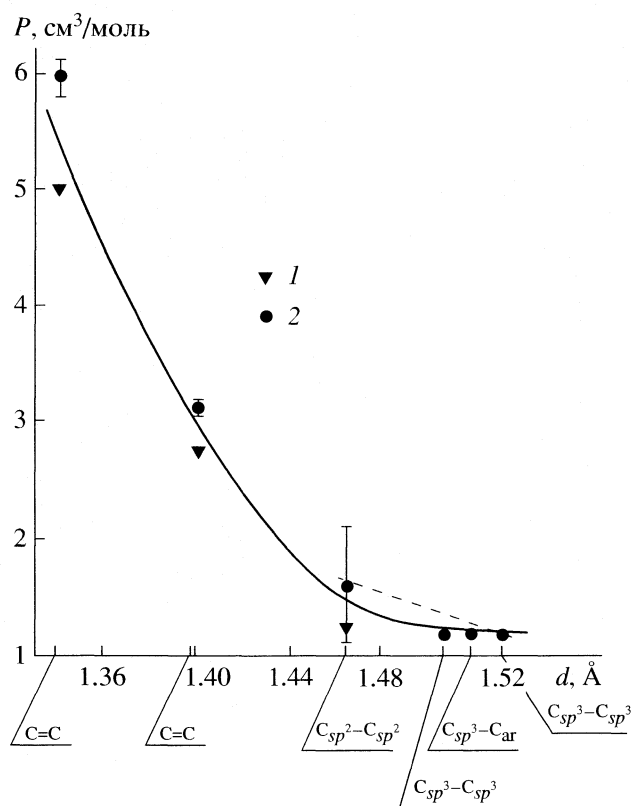
связей $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ и $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ определяется ДП связи $C_{sp^2}-C_{sp^2}$, а затем из соотношения длин и ДП связей $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ и $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ определяется ДП связи $C_{sp^3}-C_{ar}$. Такой расчет обладает заметным недостатком, поскольку, согласно современным данным [17], длины связей $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ и $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ равны не 1.54 \AA , а соответственно 1.534 ± 0.004 и $1.508 \pm 0.004 \text{ \AA}$. Наконец, отметим сомнительность гипотезы Бойер-Донзело о линейном увеличении ДП связи при уменьшении ее длины. Это следует из графика зависимости поляризации углерод-углеродных связей от их длины (рисунок), построенного на основании вычислений [15, 16], а также наших расчетов (в которых упомянутое предположение Бойер-Донзело не используется).

Рассмотренные недостатки побудили нас попытаться усовершенствовать метод нахождения ДПС, определив среднеквадратичные ошибки расчетных значений ДПС и проведя подробную проверку метода путем сравнения расчетных значений P_M органических соединений с надежными экспериментальными величинами [18]. При этом используется классификация связей, предложен-

ная в [10–13], однако гипотеза об обратной пропорциональности между увеличением ДП углеродных связей и уменьшением их длин не применяется. Поскольку различия в длинах связей $C_{sp^3}-C_{sp^3}$, $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ и $C_{sp^3}-C_{ar}$ малы, и возможные расхождения ДП этих связей (см. рисунок) незначительны, мы делаем предположение о равенстве ДП этих связей:

$$P_{C_{sp^3}-C_{sp^3}} = P_{C_{sp^3}-C_{sp^2}} = P_{C_{sp^3}-C_{ar}}$$

Фактически и в методе Бойер-Донзело $P_{C_{sp^3}-C_{sp^3}} = P_{C_{sp^3}-C_{sp^2}} = 1.16 \text{ см}^3$, $P_{C_{sp^3}-C_{ar}} = 1.30 \text{ см}^3$. При определении ДПС исходными являются поляризации связей $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ и $C_{sp^3}-H$, определяемые по экспериментальным значениям P_M алканов. Естественно поэтому, что получаемые затем результаты будут существенно зависеть от надежности значений поляризации этих двух связей. Данные Смайса [19] для *n*-гексана и *n*-гептана, используемые в [10–13] для определения ДП этих связей, представляются сейчас не вполне точными. Поэтому ДПС $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ и $C_{sp^3}-H$ определялись нами с использованием значительного массива наи-



Зависимость поляризаций углеродных связей от их длин; 1 – данные [15, 16], 2 – наши результаты.

более надежных данных по нормальным алканам (см. подробности в [18]).

Как известно, начиная, по крайней мере, с пропана, значение P_M алканов увеличивается от одного члена ряда к последующему на постоянную величину

$$a = P_{C_{sp^3}-C_{sp^3}} + 2P_{C_{sp^3}-H},$$

так что поляризация оказывается линейной функцией номера n алкана:

$$P_M(n) = an + b \quad (n = 3, 4, 5 \dots)$$

Это обстоятельство позволило нам обработать затем значения поляризаций n -алканов по методу наименьших квадратов.

Заметим попутно, что хотя в работе Левина [16] также применялась обработка по методу наименьших квадратов, но при этом, во-первых, значения плотности брались не из оригинальных работ, где приводились одновременно и результаты измерений ϵ_s , а из справочников. Это, естественно, увеличивало ошибку в определении ДПС. Кроме того, не были учтены некоторые надежные данные [20, 21].

В связи с этим нами были использованы экспериментальные значения P_M для каждого n -алкана от C_5H_{12} до $C_{16}H_{34}$ по данным всех известных авто-

ров (подробную библиографию см. [18]). Обработка собранных данных по методу наименьших квадратов позволила определить значения коэффициентов: $a = 4.611 \pm 0.009$ и $b = 2.25 \pm 0.04$, что дает величины ДПС для $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ и $C_{sp^2}-H$ совместно с их среднеквадратичными ошибками.

По той же схеме (см. [18]) находились поляризации связей C=C и ряда других (табл. 1, 2). ДПС для бензольного кольца (“полуторные связи”) и связей C_{ar}-H, входящих в ароматические соединения; нами, как и в [10–13], использовались экспериментальные значения P_M для бензола и n -ксилола. Однако, в отличие от Бойер-Донзело, мы снова привлекли большое число достаточно надежных и точных результатов измерений соответствующих поляризаций. Это позволило, как мы надеемся, минимизировать случайные ошибки и получить значения P_M для бензола (26.63 ± 0.01) и n -ксилола (36.65 ± 0.03).

При определении ДП углерод-галогенных связей и C–O-связи мы использовали ту же классификацию, что и для C–H-связи. Таким образом, мы различаем ДПС, у которых атом углерода имеет различные состояния гибридизации. Для удобства сопоставления и практического использования результатов расчета поляризаций различных углерод-углеродных связей, выполненных разными авторами, данные соответствующих вычислений сведены в табл. 1. Аналогичные сведения для углерод-водородных связей с различным состоянием гибридизации и некоторые иные ДПС углерода с другими атомами представлены в табл. 2.

Отметим, что в табл. 1, 2 в ряде случаев нет результатов наших расчетов; мы не проводили вычислений этих ДПС в основном по причине малой точности измерений либо вследствие недостатка экспериментальных данных. При необходимости соответствующие данные могут быть взяты из работ [10–13].

Проверить надежность проведенных расчетов ДПС можно только путем вычисления по ним P_M различных неполярных веществ и их сравнением с экспериментальными значениями P_M (найденными путем измерения ϵ_s и ρ по формуле Клаузиуса–Моссотти). При этом мы также стремились использовать наиболее надежные литературные данные с одновременной оценкой соответствующих погрешностей (табл. 3). Одновременно такое сопоставление позволяет судить о постоянстве элементарных поляризаций связей из независимости от соседних молекул и от изменения межмолекулярного взаимодействия; при этом проверяется также предположение об аддитивности ДПС. Заметим, что в табл. 3 намеренно оставлялись “избыточные” знаки после запятой для большей наглядности. В случаях веществ, когда усреднение не оправдано, приводятся два экспериментальных значения.

Таблица 3. Сравнение расчетов молекулярной поляризации (P_m , см³/моль) неполярных веществ с экспериментальными данными

Вещество	Эксперимент	Расчет по [10–13]	Расчет по [15, 16]	Наш расчет
Метан	6.52 ± 0.03	6.88	6.80	6.86 ± 0.04
Этан	11.21 ± 0.03	11.48	11.42	11.47 ± 0.06
Изопентан	25.5 ± 0.1	25.28	25.28	25.30 ± 0.13
Циклогексан	27.49 ± 0.03	27.60	27.72	27.66 ± 0.16
Этилен	10.71 ± 0.04	10.70	11.80	10.72 ± 0.3
<i>Транс</i> -3-Гексен	31.3 ± 0.1	30.18	30.28	30.23 ± 0.26
<i>Транс</i> -4-октен	39.62 ± 0.08	39.38	39.52	39.45 ± 0.3
<i>Транс</i> -5-децен	48.7 ± 0.1	48.58	48.76	48.67 ± 0.33
Бензол	26.63 ± 0.01	26.52	26.64	26.64 ± 0.34
<i>пара</i> -Ксилол	36.65 ± 0.03	36.20	35.88	36.65 ± 0.3
1,3,5-Триметилбензол	41.6 ± 0.2	41.04	40.50	41.66 ± 0.3
Дифенил	52.0 ± 0.2	51.67	51.10	51.82 ± 0.6
1,3,5-Триэтилбензол	55.5 ± 0.2	55.26	54.36	55.49 ± 0.3
Гексаметилбензол	55.8 ± 0.4	56.40	54.40	56.67 ± 0.3
CCl ₄	28.17 ± 0.04	29.28	28.16	29.40 ± 0.16
Перхлорбутан	77.0 ± 0.4	76.68	74.06	77.04 ± 0.4
1,4-Дихлорбензол	37.4 ± 0.3	37.40	37.32	37.4 ± 0.5
1,3,5-Трихлорбензол	42.8 ± 0.3	42.84	42.66	42.78 ± 0.7
Гексахлорбензол	57.3 ± 0.3	59.16	58.68	58.92 ± 1.2
Тетрафторметан	10.15 ± 0.06	10.56	9.92	10.52 ± 0.08
Гексафторэтан	17.0 ± 0.3	17.00	16.10	16.96 ± 0.1
Октафторциклобутан	26.0 ± 0.5	25.76	24.72	25.76 ± 0.2

Во многих случаях, как видно из табл. 3, значения P_m , вычисленные по данным Левина, занижены по сравнению с экспериментом и с двумя другими расчетами. Особенно заметно это занижение для ароматических углеводородов. Этот факт свидетельствует о недостатке метода, предложенного в [15, 16], в котором используется простейшая классификация связей. При этом большее значение имеют расхождения в ДП не углеродных связей, а связей С–Н (так же, как и С–Cl, С–F и т.п.). Действительно, согласно табл. 1, 2, расхождения в ДП связи $C_{ar}-C_{sp^3}$ и даже связи $C \equiv C$ не более 10–15%, а ДПС связи $C_{ar}-H$, рассчитанная в [15, 16], отличается от значений, полученных двумя другими способами, на 25–30%.

Таким образом, сопоставление с экспериментальными данными значений ДП некоторых органических соединений, вычисленных по [10–13] и [15, 16], позволяет сделать вывод, что метод расчета ДПС, предложенный Бойер-Донзело, более точен, чем способ Левина. При определении ДП неполярных органических соединений по нашим данным можно считать, что расчетные значения P_m отличаются от экспериментальных либо

на среднеквадратичную ошибку расчета, либо не превышают 2%. При нахождении P_m и ϵ_∞ хлор- и фторзамещенных метана следует использовать соответствующие значения ДПС, полученные в [15, 16].

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМНЫХ ПОЛЯРИЗАЦИЙ

В ряде случаев не хватает экспериментальных данных для надежного определения необходимых поляризаций связей, либо просто отсутствуют требуемые неполярные вещества для таких определений. Кроме того, зачастую представляется удобным иметь значения поляризаций, отнесенные к атомам, а не к связям.

По аналогии с методом вычисления “атомных рефракций” [22] можно предложить способ нахождения “атомных поляризаций”¹. Сейчас это стимулируется точными измерениями диэлектрической постоянной ряда жидкостей вдоль кривой

¹ Очевидно, что под атомной поляризацией подразумевается часть деформационной поляризации, приходящаяся на соответствующий атом.

Таблица 4. Атомные поляризации некоторых элементов ($P_{\text{ат}}$, см³/моль)

Атом	$P_{\text{ат}}$	Вещество
H	1.033	газообразный водород [34]
C–	2.593	бутан, пентан, гептан усредненные данные [31–33, 36–38]
C _{ар}	3.415	бензол [39]
C=	3.320	этилен [40]
O	1.977	кислород [41]
N	2.20	азот [42]
Cl	6.0	хлор [43]

Примечание. Указаны вещества и литературные данные, используемые при расчете.

сосуществования, включая сжиженные водород, кислород, азот, метан, этан и др. [23–28].

Для нахождения атомных поляризаций простых веществ непосредственно используется соотношение Клаузиуса–Моссотти. Однако это представляется затруднительным или даже невозможным для таких объектов, как сера, кремний или углерод.

За отправную точку расчета принято определение атомной поляризации (АП) водорода. Вообще говоря, в предлагаемом способе вычисляются АП для жидкой фазы при 293 К. Однако неполнота и некоторая противоречивость данных по температурному ходу плотности жидкого водорода [23] затрудняют такой расчет. Поэтому АП водорода определяется из значения молекулярной поляризации газообразного водорода (при 20°C), приводимого в [29] (с некоторой поправкой на современное значение молекулярной массы); получена атомная поляризация водорода $P_{\text{H}} = 1.033$.

Следующий шаг – нахождение атомной поляризации углерода, точнее, АП применительно к характеру связи, им образуемой (это имеет свою аналогию в определении соответствующих атомных рефракций, см. [30]). АП углерода P_{C} , образующего простые C–H-связи (предельные углеводороды), несколько изменяются при переходе к последующим членам гомологического ряда нормальных парафинов. Оказывается, однако, что величина P_{C} асимптотически приближается к значению 2.593, которое и принимается для дальнейших расчетов.

Атомные поляризации углерода, участвующего в “полуторных” или в двойных связях, вычисляются с использованием соответственно молекулярных поляризаций жидкого бензола и этилена, а также АП водорода. Для нахождения АП углерода, образующего тройную связь, берется ацетилен. Атомные поляризации кислорода и

азота получаются при использовании достаточно надежных и точных данных по ДП этих веществ в жидком состоянии [25, 26] (с введением необходимых поправок на температурную зависимость функции Клаузиуса–Моссотти).

Следует заметить, что допустимо, конечно, использование и других неполярных веществ для определения необходимых атомных поляризуемостей. При этом, однако, возможны некоторые расхождения в результате, вызванные влиянием квадрупольных моментов молекул, их анизотропией поляризуемости и т.п. В табл. 4 приведены вычисленные нами АП для некоторых элементов, часто встречающихся в органических соединениях.

По аналогии с указанным выше проверим пригодность предлагаемого метода путем сопоставления вычисленных с его помощью величин $P_{\text{м}}$ некоторых неполярных соединений с соответствующими экспериментальными данными, а также с нашими с результатами наших расчетов $P_{\text{м}}$, приведенными в табл. 5. В табл. 5 приведены также соответствующие отклонения (в %) от экспериментальных значений $P_{\text{м}}$ (принимаемых за 100%).

Можно видеть, что в большинстве случаев метод определения $P_{\text{м}}$ по атомным поляризациям дает отклонения от эксперимента, сравнимые с получаемыми при использовании усовершенствованного метода нахождения ДПС. Это обстоятельство свидетельствует о возможности практического применения предложенного метода с использованием АП. Его точность в ряде случаев может быть повышена путем проведения соответствующих операций усреднения экспериментальных данных, используемых для расчета АП, а также внесением при этом необходимых поправок в соотношение Клаузиуса–Моссотти. Последнее обстоятельство особенно существенно ввиду применения значений $P_{\text{м}}$, определяемых при низких температурах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ϵ_{∞} ВОДЫ

Методы определения ϵ_{∞} на основе аддитивности поляризаций связей рассмотрены выше. К сожалению, ввиду отсутствия в литературе ясного изложения методов нахождения поляризации O–H-связи, возникают затруднения при практическом вычислении деформационной составляющей диэлектрической проницаемости гидроксилосодержащих соединений (вода, спирты и пр.).

Нами было обращено внимание на возможность определения поляризации O–H-связи при использовании неполярного *n*-диоксибензола [31]. Деформационная поляризация воды при этом оказывается равной $P = 8.5$ см³/моль. Заметим,

Таблица 5. Сравнение молекулярных поляризаций (P_m , см³/моль), определенных экспериментально (I), рассчитанных по ДПС (II) и из атомных поляризаций (III)

Вещество	I	II	III	$\delta_{\text{ДПС}}, \%$	$\delta_{\text{ат}}, \%$
Метан	6.52 ± 0.03	6.86 ± 0.04	6.73	5.2	3.1
Этан	11.21 ± 0.03	11.47 ± 0.06	11.38	2.3	1.6
Пропан	16.07	16.08	16.04	0.06	0.2
<i>n</i> -Пентан	25.3	25.28	25.36	0.8	0.2
Изопентан	25.5 ± 0.1	25.30 ± 0.13	25.36	0.8	0.5
<i>n</i> -Декан	48.4	48.32	47.66	0.2	1.5
Циклогексан	27.49 ± 0.03	27.66 ± 0.16	27.95	0.6	1.7
<i>транс</i> -3-Гексен	30.1 ± 0.1	30.23 ± 0.26	28.68	3.4	8.3
<i>транс</i> -4-Октен	39.62 ± 0.08	39.45 ± 0.3	38.0	0.4	4.1
<i>транс</i> -5-Децен	48.7 ± 0.1	48.67 ± 0.33	47.32	0.06	2.7
<i>пара</i> -Ксилол	36.65 ± 0.03	36.65 ± 0.3	36.01	0.0	1.7
1,3,5-Триметилбензол	41.6 ± 0.2	41.66 ± 0.3	41.70	0.1	0.2
1,3,5-Триэтилбензол	55.5 ± 0.2	55.49 ± 0.3	54.64	0.02	1.5
Гексаметилбензол	55.8 ± 0.4	55.67 ± 0.3	54.64	1.6	2.1
Перхлорбутан	77.0 ± 0.4	77.0 ± 0.4	70.37	0.05	8.6
1,4-Дихлорбензол	37.4 ± 0.3	37.4 ± 0.5	36.62	0.0	2.1
1,3,5-Трихлорбензол	42.8 ± 0.3	42.8 ± 0.8	41.6	0.05	2.7
Гексахлорбензол	57.3 ± 0.3	58.9 ± 1.2	56.5	2.8	1.4

Примечание. Для пропана, *n*-пентана и *n*-декана данные I и II взяты из [10]. За 100% приняты экспериментальные значения P_m . Величины отклонений (δ) даны по модулю.

что эта величина хорошо согласуется со значениями поляризации льда.

Указанное обстоятельство подсказывает возможность независимого нахождения ϵ_∞ (H₂O). Действительно, при достаточно низких температурах диэлектрическая поляризация полярных веществ будет определяться исключительно механизмом деформационной поляризуемости, поскольку в этих условиях происходит “замораживание ориентационной поляризации” (ниже так называемой температуры “ориентационного плавления”). Для его реализации можно использовать измерения ДП обычного, а также тяжелого льда в области 2–270 К [32, 33]. Отсутствие коэффициента диэлектрических потерь на 1 МГц позволяет рассматривать соответствующие значения ДП как непосредственно экспериментально найденные величины ϵ_∞ . С помощью соотношения Клаузиуса–Моссотти эти последние величины были пересчитаны на значения деформационной поляризации (в расчете на моль). Полученные величины поляризации согласуются с найденными по аддитивной схеме расчета поляризации с использованием *n*-диоксибензола (см. выше).

Ввиду особой важности изучения физико-химических, в том числе диэлектрических свойств обычной и тяжелой воды приведем сравнительные данные по температурной зависимости ϵ_∞ ,

полученные методом аддитивности поляризаций связей, атомных поляризаций и из низкотемпературных измерений диэлектрической проницаемости льда (табл. 6).

СООТНОШЕНИЕ КЛАУЗИУСА–МОССОТТИ И ПРЕДЕЛЫ ЕГО ПРИМЕНИМОСТИ

В заключение целесообразно напомнить соотношение Клаузиуса–Моссотти (КМ), справедливое, как принято считать, с достаточно хорошим

Таблица 6. Значения ϵ_∞ воды

$t, ^\circ\text{C}$	[10–13]	[15, 16]	[18]	[28, 29]	[43]
0	4.02	4.17	3.68	3.34	5.68
5	4.02	4.17	3.68	3.34	5.69
10	4.02	4.17	3.68	3.34	5.54
20	4.01	4.16	3.67	3.34	5.62
25	4.00	4.15	3.67	3.33	5.16
30	4.00	4.15	3.66	3.33	4.89
40	3.98	4.12	3.64	3.31	3.91
50	3.95	4.10	3.62	3.30	4.00
60	3.92	4.07	3.60	3.27	4.19

приближением для неполярных веществ [1–4]. Как известно, оно имеет вид:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = P_m.$$

Здесь M – молекулярная масса, ε и ρ – соответственно диэлектрическая проницаемость и плотность рассматриваемого вещества.

Уже давно было выяснено, как теоретически, так и экспериментально, что это соотношение является приближенным. В частности, с увеличением плотности наблюдаются постепенно возрастающие отклонения от формулы КМ (см., например, [3, 4]). Однако если применять это соотношение в достаточно узком интервале температур (порядка нескольких десятков градусов) и при умеренных плотностях, то можно считать его справедливым. Во всяком случае, соответствующие погрешности будут иметь величины того же порядка, что и обусловленные ошибками измерения плотности и диэлектрической постоянной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Böttcher C.J.F.* Theory of Electric Polarization. V. I. Dielectrics in static fields Amsterdam; L.; N.Y.: Elsevier Scientific Publishing Comp., 1973.
2. *Böttcher C.J.F.* Theory of Electric Polarization. V. II. Dielectrics in time-dependent fields. Amsterdam; L.; N.Y.: Elsevier Scientific Publishing Comp., 1978.
3. *Браун В.* Диэлектрики. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
4. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
5. *Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1938. V. 6. № 7. P. 385.
6. *Иманов Л.М.* // Тр. ин-та физ. и мат. АзССР 1956. Т. 8. № 1. С. 45.
7. *Lindenberg A.B.* // Compt. Rend. Ac. Sci. (Paris) 1966. Т. С 262. № 21. P. 1504.
8. *Scholte Th.G.* // Physica. 1949. V. 15. № 5–6. P. 450.
9. *Kestemont E., Hermans F.* // Infrared Phys. 1978. V. 18. № 5–6. P. 855.
10. *Boyer-Donzelot M.* // Bull. de la chem. de France. 1970. № 2. P. 425.
11. *Boyer-Donzelot M.* // Compt. Rend. Ac. Sci. (Paris) 1970. Т. С270. № 18. P. 1481.
12. *Boyer-Donzelot M.* // Ibid. 1971. Т. С273. № 1. P. 8.
13. *Boyer-Donzelot M.* // Bull. de la chem. de France. 1971. № 4. P. 1172.
14. *Волькенштейн М.В.* Молекулярная оптика. М.; Л.: ГИТТЛ, 1951.
15. *Левин В.В.* // Физика и физикохимия жидкостей. Вып. 1. М.: Изд-во МГУ, 1972. С. 176.
16. *Левин В.В., Верещагина Л.Н.* К системе деформационных поляризаций химических связей. М., 1976. 13 с. – Деп. в ВИНТИ 22.06.76, № 2872–76.
17. *Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Садова Н.И.* Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978.
18. *Любимов Ю.А., Набоков О.А.* Методы нахождения деформационной поляризации жидкостей и расчета высокочастотной диэлектрической постоянной. М., 1984. 47 с. – Деп. в ВИНТИ 13.12.84, № 271–84.
19. *Dornste R.W., Smith C.P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1930. V. 52. № 9. P. 3546.
20. *Andaley A., Goss F.R.* // J. Chem. Soc. 1950. № 11. P. 2989.
21. *Scaif W.G.S.* // J. Phys. A: Gen. Phys. 1972. V. 5. № 6. P. 897.
22. *Younglave B.A.* // J. Res. Nat. Bur. Stand.(USA). 1972. V. 76A. № 1. P. 37.
23. *Evy James P., Straty G.C.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 4. P. 1480.
24. *Singh S.P., Miller R.C.* // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. № 4. P. 395.
25. *Weber L.A.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 1. P. 446.
26. *Watson H.E., Ramaswany K.L.* // Proc. Roy. Soc. 1936. V. A156. № 887A. P. 144.
27. *Любимов Ю.А., Набоков О.А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 9. С. 2230.
28. *Gough S.R.* // Canad. J. Chem. 1972. V. 50. № 18. P. 3048.
29. *Johari G.P.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 10. P. 3998.
30. *Бацанов С.С.* Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976.
31. *De Vos F.C.* // Rec. trav. chem. 1950. V. 69. № 9/10. P. 1157.
32. *Scholte T.G., De Vos F.C.* // Ibid. 1953. V. 72. № 7. P. 625.
33. *Andaley A., Goss F.R.* // J. Chem. Soc. 1950. № 11. P. 2989.
34. *Пауков В.В., Лобко М.П.* // Физика низк. температур. 1979. Т. 5. № 5 С. 426.
35. *Kogan V.S., Milenko Yu.A., Grigorova T.K.* // Physica. 1971. V. 53. № 1. P. 125.
36. *Scaif W.G.S.* // J. Phys. A: Gen. Phys. 1971. V. 4. № 3. P. 413.
37. *Scaif W.G.S.* // Ibid. 1972. V. 5. № 6. P. 897.
38. *Mopsik F.I.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. (USA). 1967. V. 71A. № 4. P. 287.
39. *Mecke R., Klingenberg G., Mecke W.* // Z. Electrochem. 1962. Bd. 66. № 6. S. 514.
40. *David H.G., Hamman S.D., Pearse J.F.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. № 12. P. 1491.
41. *Kemp M.L., Le Fevre R.J.W.* // J. Chem. Soc. 1965. № 5. P. 3463.
42. *Kaatze U., Uhlendorf V.* // Z. Phys. Chem. (Neue Folge). 1981. B. 126. № 1. S. 151.
43. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М.: Изд-во МАИ, 1999.

УДК 546.48'22+541.64+544.023.522+535.343.2+535.37+539.211

ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН + CdS: ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ

© 2006 г. И. В. Клименко*, Е. П. Криничная*, Т. С. Журавлева*, С. А. Завьялов**,
Е. И. Григорьев**, И. А. Мисуркин**, С. В. Титов**, Б. А. Логинов***

*Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

**ГНЦ РФ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

***Московский институт электронной техники (Технический университет), Москва

E-mail: zhur@deom.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 02.12.2005 г.

Для пленок нанокomпозитов поли-*n*-ксилилен-CdS, полученных методом твердофазного криохимического синтеза, исследованы изменения оптических спектров, фотолюминесценции и топографии поверхности в зависимости от концентрации CdS. Обнаружено, что наиболее значительные изменения происходят в области концентраций $c \sim 5-8$ об. %: сдвиг полосы экситонного поглощения на ~ 1 эВ, увеличение шероховатости поверхности (разброс высот $h_{\max} - h_{\min}$ профиля поверхности). По положению максимума экситонного поглощения определен средний размер наночастиц: $2R_{np} \leq 3$ нм для $c \leq 5$ об. % и $2R_{np} \geq 5-7$ нм для $c \geq 10$ об. %. Наличие частиц с размером ≤ 3 нм при малых c подтверждает обнаруженная экситонная фотолюминесценция с максимумом при 370 нм. Для образцов с $c \geq 10$ об. % экситонная люминесценция не наблюдалась, но для всех значений c обнаружена фотолюминесценция с максимумами при ~ 520 нм и ~ 570 нм, которая обычно связывается с межъядельными атомами S и Cd, соответственно, а также слабое излучение с максимумом при 545 нм неизвестной природы.

В последнее время интенсивно исследуются полупроводниковые и металлические наночастицы [1–3], которые по своим размерам занимают промежуточное место между атомами (молекулами) и объемными (кристаллическими или аморфными) материалами. Одно из наиболее интересных свойств таких материалов – способность изменять фундаментальные электронные и оптические свойства в зависимости от размера наночастиц, что делает их очень перспективными для практического использования в разных областях – оптоэлектронике, фотонике, катализе и т.д. Кроме того, такие материалы являются интересными объектами экспериментальных и теоретических исследований в качестве низкоразмерных систем [4].

К настоящему времени разработан ряд физических и химических методов получения наночастиц определенного размера и их стабилизации: молекулярно-лучевая эпитаксия [5], золь-гель технология [6], метод Ленгмюра–Блоджетт [7–9] и др. (см., например, [4]). Представляет большой интерес использование полимеров для стабилизации наночастиц, так как при этом образуются материалы с новыми свойствами – механическими свойствами полимеров и электронными свойствами наночастиц [4].

В данной работе для пленок нанокomпозитов поли-*n*-ксилилен-CdS с разным содержанием CdS

были исследованы оптические спектры в области собственного поглощения наночастиц и топография поверхности. Сульфид кадмия является одним из технологически важных классов материалов, для которого был обнаружен ряд удивительных эффектов – размерное квантование, нелинейные оптические характеристики, необычная флуоресценция и т.д. (см. [10, 11] и ссылки оттуда). Нанокomпозиты были получены методом твердофазного криохимического синтеза, основное преимущество которого состоит в том, что он позволяет создавать нанокomпозиты, которые нельзя получить другими методами [12, 13]. Наиболее подходящей матрицей для такого синтеза оказались мономеры параксилена. Основное внимание в наших исследованиях было обращено на динамику изменения электронных спектров и топографии поверхности пленок в зависимости от концентрации наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки поли-*n*-ксилилена (ППК) с наночастицами CdS получали соконденсацией паров мономера (параксилена) и паров CdS на охлаждаемую (77 К) кварцевую подложку в вакуумных условиях. Пары мономера являлись продуктом пиролиза парациклофана при температуре 600°C. Пары CdS получались термическим испарением

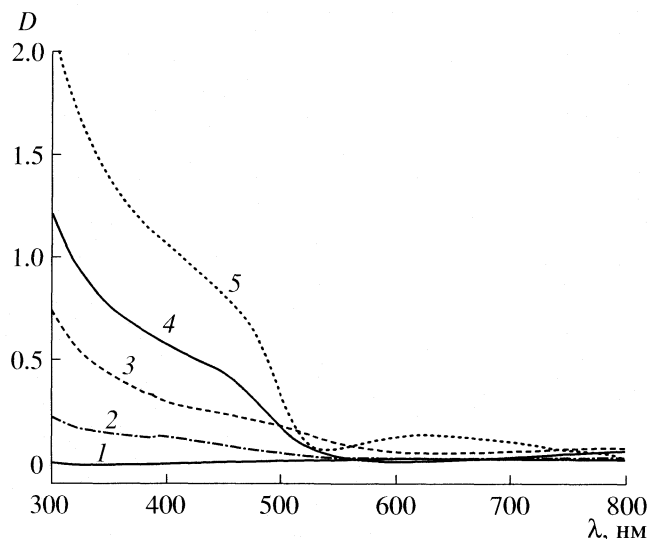


Рис. 1. Спектры поглощения пленок полимерных нанокомпозитов ППК + CdS с разными концентрациями CdS: 1 – 5, 2 – 8, 3 – 10, 4 – 13.5, 5 – 100 об. %; D – оптическая плотность.

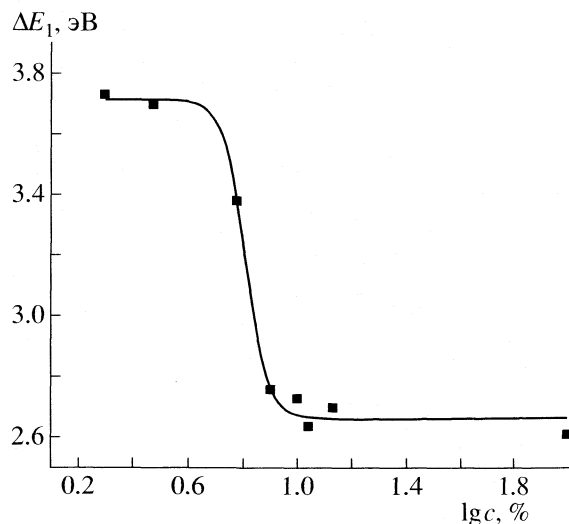


Рис. 2. Зависимость энергии ΔE_1 первого максимума экситонного поглощения пленок ППК + CdS от концентрации CdS.

порошка CdS Sigma-Aldrich из танталовой лодочки при 650°C [14]. При разогреве соконденсата до комнатной температуры происходила полимеризация *n*-ксилилена и агрегация молекул CdS. В результате формировалась поли-*n*-ксилиленовая пленка, содержащая наночастицы CdS. Подробное описание экспериментальной установки и синтеза дается в [12, 15]. Содержание CdS в полимерной пленке зависело от температуры разогрева испарителя и менялось от 0 до 100 об. %. Навеска CdS и время испарения были постоянными. Концентрацию CdS оценивали по температурной зависимости электропроводности в вакууме.

Спектры оптического поглощения регистрировались на спектрофотометре TU-1901 фирмы "Люмэкс". Для исследования спектров люминесценции в области 350–620 нм использовали спектрофлуориметр ФЛЮОРАТ-02 ПАНОРАМА той же фирмы со специальными выносными приставками. Анализ плохо разрешенных спектров поглощения и люминесценции проводили на основе определения второй производной спектра и разложения его на гауссианы. Поверхностная морфология пленок исследовалась методом сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью мульти-микроскопа СММ-2000 (Россия) в режиме контактной моды высокого разрешения с использованием особо отобранных кантиллеров из нитрида кремния марки MSCT-AUHW фирмы "Veeco" с радиусом закругления иглы ~4 нм. Обработка данных по АСМ производилась по специальным программам.

Все измерения выполнялись на пленочных образцах на воздухе при комнатной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптические спектры поглощения. На рис. 1 приведены спектры поглощения пленок полимерных нанокомпозитов ППК + CdS в области 300–800 нм в зависимости от концентрации (c) CdS. Коротковолновой предел спектрального диапазона определялся тем, что сама полимерная матрица обладает интенсивными полосами поглощения в области 200–300 нм, где форма спектра сильно искажается из-за рассеяния света на наночастицах; длинноволновой предел определялся аппаратными возможностями прибора. Чтобы не загромождать рисунок, показаны спектры для нескольких концентраций CdS: 5, 8, 10, 13.5 и 100 об. %. Для $c > 10$ об. % в спектрах поглощения наблюдаются две полосы: малоинтенсивная ($\lambda > 520$ нм) и интенсивная ($\lambda < 520$ нм) с хорошо выраженным плечом на длинноволновом спаде полосы. С уменьшением концентрации от 10 до 0 об. % слабая полоса пропадает, а положение интенсивной полосы сдвигается в коротковолновую область. Длинноволновую полосу обычно приписывают поглощению поверхностных состояний CdS, а коротковолновую – собственному поглощению CdS [16]. Экситонное поглощение CdS находится на низкоэнергетическом краю спектра собственного поглощения, обычно плохо разрешено и проявляется в виде небольших всплесков на длинноволновом спаде полосы поглощения.

На рис. 2 приведено положение первого максимума ΔE_1 экситонного поглощения, определенное по второй производной небольших всплесков спектра поглощения, при разных концентрациях CdS. В зависимости $\Delta E_1(c)$ на рис. 2 можно выделить две области: с максимумами при ~3.7 эВ

(~336 нм) для композитов с $c \leq 5$ об. % и с максимумами при 2.73–2.61 эВ (457–472 нм) для образцов с $c \geq 10$ об. %. Область концентраций 5–8 об. % является переходной, где происходит скачок в положении максимума линии на ~1 эВ. Ширины линий спектров поглощения нанокompозитов ППК + CdS на полувысоте довольно большие, 20–40 нм, так как линия является огибающей линий, соответствующих оптическим переходам в подобных, но не в идентичных наночастицах [17]. Положение максимума линии определяется наночастицами такого размера, который при данной концентрации является преобладающим. Коротковолновый сдвиг полосы экситонного поглощения при уменьшении c связан с квантово-размерным эффектом, когда размер наночастиц CdS становится меньше размера экситона Ванье–Мотта ($2R_{\text{exc}} \sim 5\text{--}6$ нм) в очень большом кристалле [18].

По положению максимума экситонного поглощения наночастиц можно оценить их размер. Для такой оценки мы воспользовались зависимостями энергии первого максимума экситонного поглощения от размера частицы, приводимыми в работах [18–20]. Поглощение при 3.7 эВ можно приписать наночастицам с размером $2R_{\text{np}} \sim 3$ нм [18, 19], 1.9 нм [20], 1.5 нм [19], а при 2.6–2.7 эВ – наночастицам с размером не менее 5–7 нм [18–20]. Оценки размера больших наночастиц совпадают по данным разных авторов. В то же время для наночастиц малого размера мы получили разброс величин. Оценка размера наночастиц ~3 нм получена при использовании приближения эффективных масс для электрона и дырки в экситоне Ванье–Мотта и для сферических частиц с кристаллической кубической структурой типа цинковой обманки в предположении следующих значений для эффективной массы электрона и дырки, $m_e \sim 0.19m_0$ и $m_h \sim 0.53m_0$, и диэлектрической проницаемости среды $\epsilon = 5.5\epsilon_0$ [18, 19]. Этот метод оценки наиболее простой и распространенный, хотя он дает хорошее соответствие с экспериментом лишь для наночастиц большого размера. Оценка размера наночастиц $2R_{\text{np}} \sim 1.5$ нм (для $\lambda_{\text{max}} \sim 336$ нм) получена на основе расчетов по методу сильной связи для стабильной гексагональной (вюрцитной) кристаллической структуры CdS [19]. Этот метод расчета лучше описывает экспериментальные данные по сравнению с методом эффективных масс. Авторы [20] разработали метод синтеза моноразмерных наночастиц CdS и для шести образцов с размером наночастиц в пределах от 1.3 до 3.9 нм, определили положение первого максимума экситонного поглощения и оценили размеры частиц, используя малоугловое рентгеновское рассеяние и электронную микроскопию (ТЕМ). Поэтому оценка размера наночастиц $2R_{\text{np}} \sim 1.9$ нм (при $\lambda_{\text{max}} \sim 336$ нм), полученная при использова-

нии экспериментальных данных [20], представляется нам наиболее реалистичной.

Таким образом, можно сделать вывод, что при изменении концентрации CdS в нанокompозите ППК + CdS при концентрациях $c \sim 5\text{--}8$ об. % происходит резкое изменение среднего размера наночастиц, дающих основной вклад в экситонный спектр поглощения.

Величина квантово-размерного эффекта зависит также от кристаллической структуры и формы наночастицы. В [21] методом электронной микроскопии высокого разрешения было показано, что для наночастиц CdS размером <4 нм наблюдается кубическая кристаллическая структура типа цинковой обманки, а для наночастиц размером более 6 нм – гексагональная вюрцитная структура. Авторы [20] считают, что для наночастиц CdS размером <2 нм кристаллическая структура отличается от структуры, характерной для объемных образцов. Фазовый переход при изменении размера наночастиц наблюдался также для наночастиц ZnS [22]. Это может быть связано с высокой поверхностной энергией наночастиц. Например, для стабилизированных наночастиц CdS величина поверхностной энергии (1.74 Дж/м²) значительно выше величины поверхностной энергии объемных образцов (0.75 Дж/м²) [23]. Давление Лапласа, обратно пропорциональное радиусу наночастицы, в этом случае может достигать значительной величины и приводить к структурным превращениям. Однако экситонная структура кубической кристаллической структуры CdS значительно отличается от экситонной структуры гексагональной решетки [24]. Влияние формы наночастицы CdS (сферическая, четырехгранная) и перехода наночастица–нанопровод на величину квантово-размерного эффекта выявлены в [25, 26].

Спектры фотolumинесценции. Для нанокompозитов ППК + CdS с $c \leq 5$ об. % наблюдалась слабая фотolumинесценция (возбуждение с $\lambda_{\text{excit}} = 325$ нм) с максимумом при ~370 нм (3.38 эВ) и шириной линии ~30 нм. Небольшой длинноволновый сдвиг этой люминесценции по отношению к положению максимума спектра экситонного поглощения наночастиц с размером $2R_{\text{np}} \leq 3$ нм и близость ширин линий в обоих спектрах позволяют приписать полученный спектр экситонной люминесценции наночастиц. В работе [27] наблюдали экситонную люминесценцию для наночастиц CdS с размером 2.8 нм в матрицах из полистирола и полиакрилонитрила в области 400–420 нм. Некоторое расхождение в положении максимума экситонной люминесценции между нашими данными и [27] может быть обусловлено как разными полимерными матрицами, так и различиями в синтезе наночастиц и получении нанокompозитов.

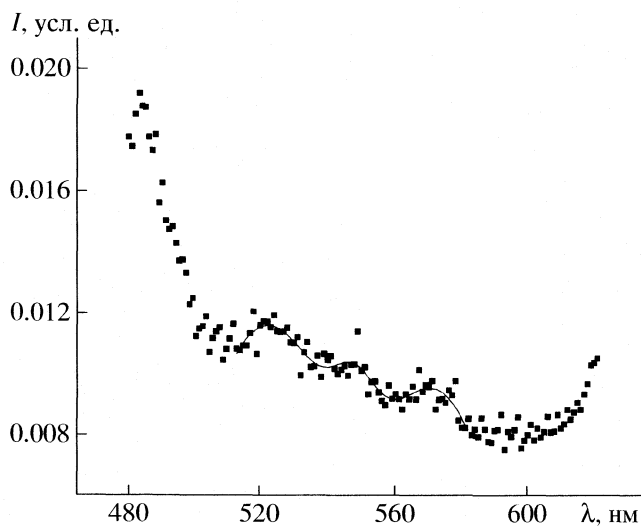


Рис. 3. Спектр примесной люминесценции ($\lambda_{\text{excit}} = 440$ нм) полимерной пленки ППК + CdS ($c = 5$ об. %): точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация спектра с помощью формулы (1); I – интенсивность люминесценции.

Для композитов с $c \geq 8$ об. % при возбуждении с $\lambda_{\text{excit}} = 440$ нм нам не удалось обнаружить экситонную фотолюминесценцию, которая предположительно должна быть расположена в области 470–500 нм [28]. В то же время для всех концентраций CdS наблюдалась люминесценция в спектральной области 510–580 нм, связанная с дефектами кристаллов CdS, или так называемая зеленая, G- (green emission) и желтая, Y- (yellow emission) люминесценция. Центрами G-люминесценции (линия при 520 нм) считаются межузельные атомы серы I_S (interstitial S) [29]. Природа Y-люминесценции (линия при 580 нм) объясняется неоднозначно. В ряде работ наличие Y-люминесценции связывают с кубической структурой CdS типа цинковой обманки [30, 31]. Большинство авторов связывают ее с межузельными атомами кадмия I_{Cd} [31, 32].

На рис. 3 приведен полученный нами спектр примесной люминесценции для образца с концентрацией CdS 5 об. % и его аппроксимация тремя гауссианами с помощью формулы

$$I(x) = \sum_{i=1}^3 \frac{I_i}{(2\pi)^{1/2} \sigma_i} \exp \frac{(-\lambda_i + x)^2}{2\sigma_i^2}, \quad (1)$$

где I_i , λ_i и σ_i – интенсивность линии, положение центра линии и дисперсия i -линии соответственно. Спектры примесной люминесценции для пленок с разной концентрацией CdS очень похожи и отличаются в основном по интенсивности, поэтому мы привели спектр только для одной концентрации CdS. В спектрах можно выделить структуру – три линии с максимумами при ~ 520 ($i = 1$),

~ 545 ($i = 2$) и ~ 570 нм ($i = 3$). Линии с $i = 1$ и $i = 3$ мы связываем с известной G- и Y-люминесценцией, соответственно, тогда как выяснение происхождения слабой линии с $i = 2$ требует дальнейших исследований.

В таблице приведены данные по аппроксимации полосы примесной люминесценции тремя гауссианами в соответствии с формулой (1). При изменении концентрации CdS наблюдаются изменения в интенсивностях G- ($i = 1$) и Y-люминесценции ($i = 3$). Похожая довольно сложная динамика изменений интенсивностей G- и Y-люминесценции ($\lambda_{\text{excit}} = 488$ нм) наблюдалась в [31], где проводился термический отжиг поликристаллов CdS, приготовленных химическим методом осаждения, при разных температурах отжига (ТО). При изменении температур отжига до $TO = 510^\circ\text{C}$ отношение амплитуд $I(G)/I(Y)$ гауссианов менялось немонотонно. В исходном материале $I(G)/I(Y) \sim 4$, затем $I(G)/I(Y) \sim 1/4$ при $TO = 240^\circ\text{C}$ и далее $I(G)/I(Y) \leq 1$ при $TO = 300^\circ\text{C}$; при дальнейшем повышении ТО выше 370°C Y-люминесценция пропадала, а положение максимума G-люминесценции сместилось к 485 нм [31]. Эти изменения авторы [31] связывали с тем, что при отжиге метастабильная кубическая структура CdS (типа цинковой обманки) переходит в более стабильную гексагональную структуру (типа вюрцита), а при этом переходе появляются или исчезают межузельные атомы Cd и S в разных количествах. Соответствующие немонотонные изменения отношения интенсивностей линий с $i = 1$ и $i = 3$ наблюдалось у нас (см. таблицу). Отсюда можно заключить, что значительное количество наночастиц имеют метастабильную кубическую структуру типа цинковой обманки. Как следует из таблицы, интенсивность фотолюминесценции уменьшается с ростом концентрации CdS в нанокompозите. Это может быть обусловлено тем, что для получения большей концентрации повышалась температура возгоняемого CdS и тем самым как бы повышалась температура отжига, что могло приводить к уменьшению межузельных атомов и уменьшению наночастиц CdS в кубической фазе.

Таким образом, спектры люминесценции подтверждают наличие наночастиц CdS с размером $2R_{\text{np}} \leq 3$ нм в нанокompозитах с малой концентрацией CdS и свидетельствуют о существовании наночастиц с кубической кристаллической структурой типа цинковой обманки.

Топография поверхности пленок, полученная методом АСМ. Поверхности пленок полимера ППК и CdS имеют гранулярную морфологию с максимальным размером гранул 50 и 100 нм, соответственно. Анализ кривой профиля поверхности показал, что крупные гранулы составлены из более мелких. Авторы [33] в пленках ППК, полученных тем же методом, что и в нашей работе, на-

блюдали гранулы такого же размера: 50–500 нм. После внедрения наночастиц в ППК топография поверхности полимерной пленки меняется – появляются впадины, разделяющие поверхность пленки на полосы; глубина впадин и ширина полос изменяется с изменением концентрации CdS. На рис. 4 показана поверхность пленок полимерных наноконкомпозитов для концентраций CdS 5 и 10 об. % (размер кадров 2×2 мкм). Исследование поверхности наноконкомпозитов показало, что изменение разброса высот вдоль некоторого профиля поверхности ($h_{\max} - h_{\min}$) с ростом концентрации CdS происходит немонотонно: с увеличением концентрации до $c \sim 6$ об. % наблюдается возрастание разброса с последующим его уменьшением и выходом на плато при $c \geq 13$ об. % (для кадров 2×2 мкм²). Т.е. концентрация ~ 5 –6 об. %, ниже которой размер наночастиц < 3 нм, оказывается такой же критической для модификации поверхности пленок, как и для оптических спектров.

Таким образом, размер наночастиц CdS, стабилизированных в матрице полипараксилилена, зависит от их концентрации. Оценки на основе исследования спектров поглощения пленок наноконкомпозитов ППК + CdS, полученных методом криохимического синтеза, дают следующие значения среднего размера наночастиц: $2R_{\text{np}} \leq 3$ нм для $c \leq 5$ об. % и $2R_{\text{np}} \geq 5$ –7 нм для $c \geq 10$ об. %. Наличие наночастиц CdS с размером $2R_{\text{np}} \leq 3$ нм в композитных пленках с $c \leq 5$ об. % подтверждается также обнаруженной экситонной люминесценцией ($\lambda_{\max} \sim 370$ нм). В пленках наноконкомпозитов ППК + CdS обнаружен квантоворазмерный эффект, проявляющийся в коротковолновом сдвиге на ~ 1 эВ первого максимума экситонного поглощения, когда размер наночастиц становится порядка 3 нм.

В спектральной области 510–580 нм обнаружена люминесценция с максимумами при ~ 520 и ~ 570 нм, которую обычно связывают с межузельными атомами S и Cd и называют G- и Y-люминесценцией, соответственно. Интенсивность этих

Аппроксимация спектров примесной люминесценции пленок ППК + CdS с разной концентрацией CdS тремя гауссианами по формуле (1)

c , об. %	i	I_i , отн. ед.	I_1/I_3	$I_1 + I_2 + I_3$	λ_i , нм	σ_i , нм
2	1	0.907	1.7	1.454	517	27
	2	0.009			544	6
	3	0.538			578	23
3	1	0.632	1.6	1.059	520	22
	2	0.028			547	6
	3	0.399			573	18
5	1	0.607	2.2	0.928	517	25
	2	0.039			547	8
	3	0.282			576	15
6	1	0.439	1.1	0.884	518	19
	2	0.025			545	8
	3	0.420			569	24
8	1	0.364	0.7	0.873	515	18
	2	0.017			545	7
	3	0.492			569	28
11	1	0.484	1.0	0.959	519	22
	2	0.011			545	6
	3	0.464			575	26
100	1	0.338	0.9	0.785	518	16
	2	0.066			545	8
	3	0.381			573	22

Обозначения: i – номер линии, I_i – интенсивность i -линии, λ_i – положение максимума i -линии, σ_i – дисперсия i -линии.

полос люминесценции монотонно уменьшается с увеличением размера наночастиц, т.е. с ростом c . Для однозначной интерпретации происхождения этих полос люминесценции требуются дальнейшие исследования. В топографии поверхности пленок полимерных наноконкомпозитов происходят значи-

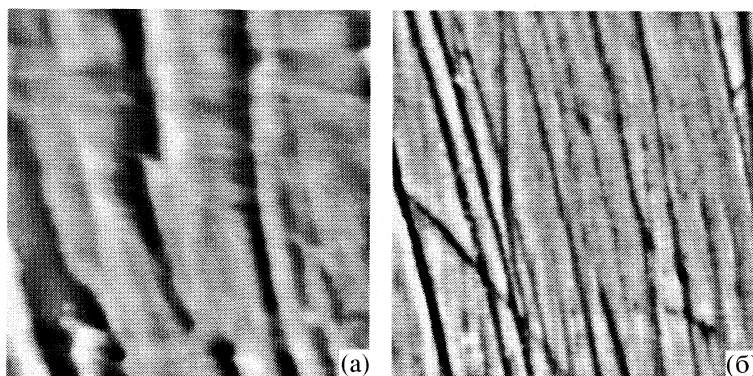


Рис. 4. Топография поверхности пленок полимерных наноконкомпозитов ППК + CdS для двух концентраций CdS: а – 5 об. % и б – 10 об. % (размер кадров 2×2 мкм).

тельные изменения при тех же критических концентрациях наночастиц CdS, при которых наблюдается сдвиг на ~1 эВ пика экситонного поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03–03–32162, 05–03–33118, 05–03–32896) и МНТЦ (грант 2207). Экспериментальные данные по топографии поверхности получены на оборудовании, поставленном по программе поддержки приборной базы Роснаукой в 2004 году.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brus L.E. // Appl. Phys. A. 1991. V. 53. P. 465.
2. Belleza J., Voliotis V., Grousson R. et al. // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 71. P. 2481.
3. Gammon D., Snow E.S., B.V. Shanabrook et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 3005.
4. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 264.
5. Leonard D., Krishnamurthy M.K., C.M. Reeves et al. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 3203.
6. Kamat P.V., Meisel D. Semiconductors Nanoclusters. V. 103. Elsevier. N.Y., 1996.
7. Kotov N.A., Meldrum F.C., Wu C., Fendler J.H. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 2735.
8. Xu J., Mao H., Du J. // J. Vac. Sci. Technol. 1997. V. B15. P. 1465.
9. Nabok A.V., Ray A.K., Hassan A.K. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. P. 3.
10. Wang Y. // Acc. Chem. Res. 1991. V. 24. P. 133.
11. Alivisatos A.P. // Science. 1996. V. 271. P. 933.
12. Nikolaeva E.N., Ozerin S.A., Grigoriev E.I. et al. // Mater. Sci. and Eng. 1999. V. C 8–9. P. 217.
13. Alexandrova L.N., Sochilin V.A., Gerasimov G.N., Kardash I.E. // Polymer. 1997. V. 38. P. 721.
14. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссел, Р. Гленг. М.: Советское радио, 1977. 94 с.
15. Zavyalov S., Pivkina A., and Schoonman J. // Solid State Ionics. 2002. V. 147. P. 415.
16. Екимов А.И., Онущенко А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. С. 337.
17. Alivisatos A.P., Harris A.L., Levinos N.J. et al. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 4001.
18. Wang Y., Herron N. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 525.
19. Lippen P.E., Lannoo M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 10935.
20. Vossmeier T., Kotsikas L., Popovic I.G. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 96. P. 7665.
21. Ricolleau C., Audinet L., Gandais M., Gacjin T. // Thin Solid Films. 1998. V. 336. P. 213.
22. Qadri S.B., Skeleton E.F., Hsu D. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 9191.
23. Goldstein A.N., Eche C.M., Alivisatos A.P. // Science. 1992. V. 256. P. 1425.
24. Cardona M., Weinstein M., Wolff G.A. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. P. 633.
25. Fonoberov V.A., Pokatilov E.P., Balandin A.A. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 085310.
26. Muljarov E.A., Zhukov E.A., Dneprovskii V.S., Masumoto Y. // Ibid. 2000. V. 62. P. 7420.
27. Tamborra M., Striccoli M., Comparelli R. et al. // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. 240.
28. Orii T., Kaito S., Matsuishi K. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 9743.
29. Zhao X.S., Schroeder J., Persans P.D., Bideau T.G. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 12580.
30. Venkateswaran U., Chandrasekhar M., Chandrasekhar H.R. // Phys. Rev. B. 1965. V. 31. P. 6574.
31. Lozada-Morales R., Zelaya-Angel O., Torres-Delgado G. // Appl. Phys. A. 2001. V. 73. P. 61.
32. Kulp B.A. // Phys. Rev. 1962. V. 125. P. 1865.
33. Бузин А.И., Бартоломе Д.С., Маилян К.А., Пибалк А.В., Чвалун С.Н. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2004. № 12. С. 2053.

УДК 541.183

ТЕПЛОТЫ СОРБЦИИ ЯДЕРНЫХ СПИНОВЫХ ИЗОМЕРОВ ВОДЫ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

© 2006 г. А. А. Великов, С. В. Григорьев, А. В. Чуйкин

E-mail: vel2@ipc.tsc.ru

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии нефти, Томск

Поступила в редакцию 13.12.2005 г.

Использован классический хроматографический метод для расчета теплот сорбции *орто*-*пара*-спиновых изомеров воды на активированном угле СКТ с помощью неселективного хроматографического детектора по теплопроводности. На основе экспериментов и расчетов получены следующие значения теплот сорбции: $Q_{орто} = -38.9$ кДж/моль, $Q_{пара} = -46.8$ кДж/моль. По литературным данным установлено, что оценочные значения теплот сорбции воды как единого вещества лежат в диапазоне 40–45 кДж/моль.

Исследователи из Института общей физики РАН показали, что при динамической сорбции водяного пара на активированном угле (вариант фронтальной хроматографии) наблюдается эффект спин-селективной адсорбции воды. Сначала из колонки преимущественно выходит *орто*-, затем *пара*-форма. Удалось получить обогащенные фракции *орто*- и *пара*-изомеров воды. Для регистрации использовалась техника субмиллиметровой спектроскопии в диапазоне 36–38 см⁻¹ с использованием ламп обратной волны (ЛОВ) [1, 2]. Эти измерения уникальны и практически не могут быть воспроизведены в другой лаборатории. Каких-либо оценок по расчету термодинамических характеристик сорбции фракций воды в опубликованных работах произведено не было. В данной работе показано, что эксперимент по контролю за разделением фракций воды можно существенно упростить и сделать его доступным практически в любой лаборатории.

Действительно, в соответствии с квантовой теорией, молекула воды, включающая два одинаковых атома, ядра которых имеют ненулевые спины, может существовать в виде спиновых изомеров. Различная ориентация спинов в молекуле приводит к тому, что полный ядерный спин может быть равен нулю (*пара*-форма) или единице (*орто*-форма). По спектральным данным показано, что в условиях равновесия соотношение *орто*- и *пара*-форм воды равно 3 : 1 (75% *орто*- и 25% – *пара*-изомера). Поскольку переходы между *орто*- и *пара*-состояниями молекулы запрещены, водяной пар является, по существу, смесью независимых *орто*- и *пара*-фракций (можно сказать, веществ), которые могут быть разделены хроматографически. При этом объемы удерживания и, следовательно, времена выхода для этих веществ должны быть различными, что дает возможность

рассчитать для каждого теплоту сорбции, одну из основных термодинамических величин, характеризующую взаимодействие адсорбат – адсорбент. В этом случае может быть применен любой неселективный хроматографический детектор, например, детектор по теплопроводности.

Считается, что анализ воды хроматографическим методом затруднен из-за сильной адсорбции (несимметричные пики). Согласно механизму адсорбции паров воды, предложенному в [3], на углеродных адсорбентах могут образовываться *n*-мерные кластеры из координированных водородной связью молекул воды, сложным образом взаимодействующих с адсорбционными центрами. Особенности адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах обсуждаются также в недавних работах [4–6], в основном, с точки зрения свойств поверхности адсорбентов. Отметим, что молекулы воды в настоящее время чаще всего используются в качестве основного адсорбционно-энергетического зонда на активные центры поверхности дисперсных твердых тел.

Для эксперимента использовался модифицированный хроматограф ЛХМ-80. Активированный уголь марки СКТ, торфяной, газовый, фракции 0.2–0.3 мм с объемом микропор 0.45–0.56 см³/г и суммарным объемом пор 0.85 см³/г заполнял колонку из нержавеющей стали длиной 3 м и диаметром 3 мм. Газ-носитель – гелий с расходом 30 см³/мин. Температура испарителя – 210°C. Температура детектора – 200°C. Температура колонки варьировалась в диапазоне 110–150°C. Перед началом эксперимента адсорбент стабилизировали в токе газа-носителя в течение 5 ч при 150°C. Объем вводимой пробы воды – 2 мкл. Пример записи приведен на рис. 1, где показаны хроматограммы воды при 110 и 120°C. Как видно из рис. 1, хроматограммы можно представить как

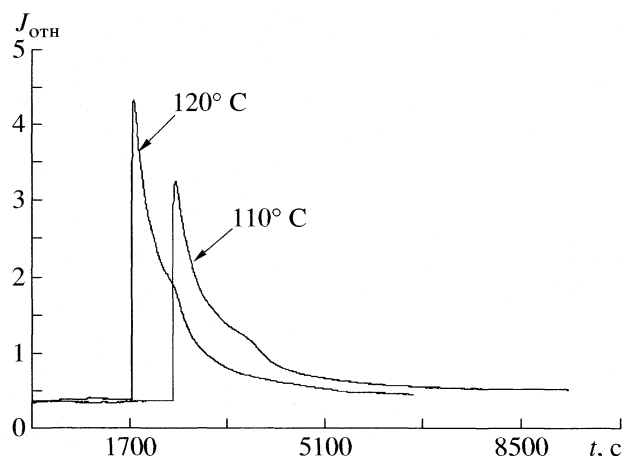


Рис. 1. Хроматограммы воды. Условия эксперимента см. текст.

наложение двух перекрывающихся пиков. Принимая во внимание работы [1, 2], мы соотнесли их со спиновыми *орто*- и *пара*-изомерами воды. При температуре $>150^{\circ}\text{C}$ пики сливаются в один узкий пик, а при температуре $<100^{\circ}\text{C}$ пики сильно размываются, при этом детали хроматограммы как в том, так и в другом случае исчезают. Для определения времени удерживания обоих компонентов при данной температуре хроматограмма дифференцировалась с целью нахождения точек перегиба. Найденные таким образом времена удерживания (исправленные на время удерживания несорбирующегося в данных условиях H_2) использовались далее в расчетах теплот сорбции согласно [7].

На рис. 2 показаны температурные зависимости времен удерживания *орто*- и *пара*-изомеров воды в координатах $\ln(t_R) = f(1000/T)$. Расчеты показывают, что теплоты сорбции для различных фракций воды равны: $Q_{\text{орто}} = -38.9$ кДж/моль, $Q_{\text{пара}} = -46.8$ кДж/моль, что хорошо согласуется с оценками теплот сорбции воды в 40–45 кДж/моль для углеродных материалов, приведенными в работе [6]. Показательно также, что найденные нами величины теплот сорбции для *орто*- и *пара*-изомеров приблизительно равны по величине теплоте конденсации воды (~ 44 кДж/моль). Для *орто*-изомера найденная теплота несколько меньше теплоты конденсации воды, для *пара*-изомера больше. В работе [3] аналогичные по величине тепло-

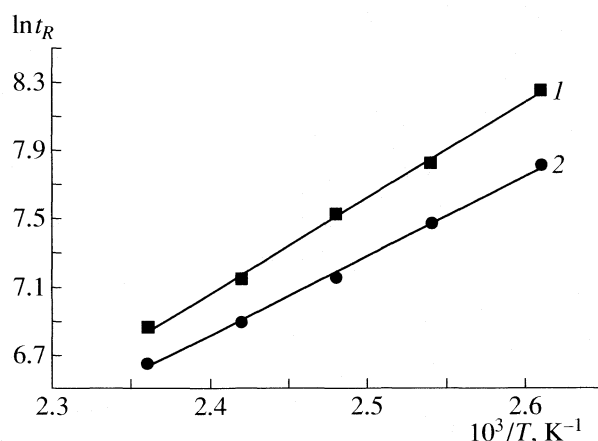


Рис. 2. Зависимости $\ln(t_R)$ от $1/T$ для *пара*- (1) и *орто*-модификаций (2) воды на активированном угле; $R^2 = 0.998$ (1), 0.997 (2).

ты обсуждаются с точки зрения особенностей образования водой водородных связей и дисперсионных взаимодействий при различных степенях заполнения поверхности адсорбента.

Таким образом, исходя из полученных нами результатов, значительная часть экспериментальных данных по адсорбции воды может быть, по видимому, скорректирована с учетом того, что вода является, по существу, смесью независимых *орто*- и *пара*-модификаций с соответствующими энергиями взаимодействия с поверхностью твердых тел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tikhonov V.I., Volkov A.A. // Science. 2002. June 28. V. 296. P. 2363.
2. Вигасин А.А., Волков А.А., Тихонов В.И., Щелушкин Р.В. // Докл АН. 2002. Т. 387. № 5. С. 1.
3. Вартапенян Р.Ш., Волощук А.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055.
4. Гогелашвили Г.Ш., Вартапенян Р.Ш., Ладычук Д.В. и др. // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 5. С. 595.
5. Гогелашвили Г.Ш., Вартапенян Р.Ш., Ладычук Д.В. и др. // Там же. 2004. Т. 66. № 3. С. 310.
6. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И. // Теорет. и эксперим. химия. Т. 40. № 2. С. 120.
7. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ $\text{LaCoO}_3(\text{к})$

© 2006 г. С. Н. Соловьев, А. Я. Дупал, К. И. Шаталов

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

E-mail: snsol@muctr.ru

Поступила в редакцию 31.01.2006 г.

В калориметре с изотермической оболочкой измерены энтальпии реакций $\text{LaCoO}_3(\text{к})$, $\text{LaCl}_3(\text{к})$ и $\text{CoCl}_2(\text{к})$ с $2m$ соляной кислотой. По полученным величинам с привлечением литературных данных рассчитана стандартная энтальпия образования $\text{LaCoO}_3(\text{к})$ при 298.15 К ($\Delta_f H^\circ = -1232 \pm 6$ кДж/моль).

Кобальтаты лантаноидов представляют интерес как эффективные катализаторы ряда процессов. Термодинамические характеристики большинства из них не исследованы. В данной работе приведены результаты экспериментального определения стандартной энтальпии образования $\text{LaCoO}_3(\text{к})$ при 298.15 К.

Измерение энтальпий реакций проводили в калориметре с изотермической оболочкой [1, 2], имевшем термометрическую чувствительность 1.3×10^{-4} К, калориметрическая чувствительность составляла ~ 0.1 Дж. В результате калибровки полупроводникового термометра сопротивления по образцовому термометру установлено, что температуре 298.15 К соответствует сопротивление 7400 Ом, изменение температуры на 1 К ведет к изменению сопротивления термометра на 370 Ом.

Тепловое значение калориметра определялось электрическим способом с систематической погрешностью не более 0.1%. Надежность работы установки проверялась путем измерения энтальпии растворения KCl в воде; полученное при этом значение 17.60 ± 0.12 кДж/моль (моляльность раствора 0.053) совпадает в пределах погрешности со справочной величиной [3] 17.50 ± 0.05 кДж/моль.

Использованные в калориметрических опытах образцы $\text{CoCl}_2(\text{к})$ и $\text{LaCl}_3(\text{к})$ были получены обезвоживанием соответствующих кристаллогидратов марки “х.ч.” в токе осушенного хлороводорода. Содержание воды в полученных образцах не превышало 0.03 мас. % (точность определения 0.01 мас. %). Препараты безводных солей хранились в сухом боксе над открытой поверхностью P_4O_{10} . С целью дополнительной проверки качества полученных образцов $\text{LaCl}_3(\text{к})$ и $\text{CoCl}_2(\text{к})$ были измерены энтальпии их растворения в воде. Найденные при этом величины -79.3 ± 0.7 (моляльность раствора CoCl_2 $m = 0.009$) и -136 ± 1 кДж/моль (моляльность раствора LaCl_3 $m = 0.0014$) в пределах погрешности совпадают со справочными дан-

ными [3]: -79.6 ± 0.3 и -136.4 ± 0.4 кДж/моль соответственно.

Образец $\text{LaCoO}_3(\text{к})$ был получен методом высокотемпературного синтеза из нитратов и оксидов соответствующих металлов [4]. Данные химического анализа показали, что состав соединения соответствует стехиометрическому с точностью $\pm 1.5\%$. Рентгенофазовый анализ образца $\text{LaCoO}_3(\text{к})$, использованного в калориметрических опытах, показал его однофазность.

Результаты измерения энтальпий реакций $\text{LaCoO}_3(\text{к})$; $\text{CoCl}_2(\text{к})$ и $\text{LaCl}_3(\text{к})$ с большим избытком ($2m$) соляной кислоты представлены в таблицах 1–3, где приняты следующие сокращения: R_0 – сопротивление термометра при начальной температуре главного периода опыта; δ – поправка на теплообмен; ΔR – исправленное изменение температуры; g – навеска вещества; Q – количество теплоты в опыте за счет взаимодействия; ΔH – энтальпия реакции; σ – стандартное отклонение среднего результата; $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента.

Таблица 1. Результаты измерения энтальпии реакции $\text{LaCoO}_3(\text{к})$ с $2m$ соляной кислотой при 298.15 К

R_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R$, Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
7328.44	3.20	14.24	0.04479	42.2	232
7440.55	1.40	25.89	0.07976	76.9	237
7392.82	2.28	17.46	0.05377	51.9	237
7401.78	1.75	34.52	0.10792	103.4	235
7363.22	-4.02	36.52	0.11564	109.0	232
7374.22	6.05	44.02	0.14010	131.0	227

Примечание. Значение $\Delta H_{\text{ср}} = -233$ кДж/моль, $\sigma = 2$ кДж/моль, $\sigma'_{0.05} = 4$ кДж/моль.

Таблица 2. Энтальпия растворения $\text{CoCl}_2(\kappa)$ в $2m$ соляной кислоте при 298.15 К

R_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R$, Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
7395.84	0.15	11.69	0.06534	34.7	69.0
7382.21	-0.18	11.51	0.06498	34.2	68.3
7398.36	0.24	11.67	0.06454	34.6	69.7
7392.58	0.20	11.64	0.06506	34.6	69.0

Примечание. Значение $\Delta H_{\text{cp}} = -69.0$ кДж/моль, $\sigma = 0.3$ кДж/моль, $\sigma'_{0.05} = 1.0$ кДж/моль.

Таблица 3. Энтальпия растворения $\text{LaCl}_3(\kappa)$ в $2m$ соляной кислоте при 298.15 К

R_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R$, Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
7399.15	0.27	19.66	0.12352	58.4	116
7388.29	0.34	19.93	0.12297	59.2	118
7393.66	0.16	19.80	0.12115	58.8	119
7395.74	0.39	19.46	0.12322	57.8	115
7395.74	0.39	18.59	0.12084	55.2	112

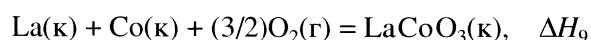
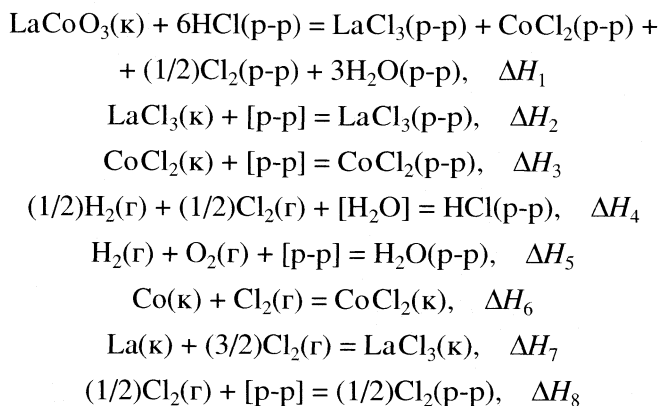
Примечание. Значение $\Delta H_{\text{cp}} = -116$ кДж/моль; $\sigma = 1$ кДж/моль, $\sigma'_{0.05} = 3$ кДж/моль.

Таблица 4. Энтальпии (ΔH_i , кДж/моль) реакций (i) термохимического цикла

i	$-\Delta H_i$	i	$-\Delta H_i$
1	233 ± 4	5	285.83 ± 0.05
2	116 ± 3	6	310 ± 2
3	69.0 ± 1.0	7	1071.1 ± 0.8
4	164.0 ± 0.2	8	25 ± 2

Как видно из табл. 1, энтальпия реакции $\text{LaCoO}_3(\kappa)$ с $2m$ соляной кислотой не зависит от навески вещества. Последующие вычисления выполнены для 5×10^{-4} моль этого соединения, что соответствует навеске 0.12 г LaCoO_3 . Навески $\text{CoCl}_2(\kappa)$ и $\text{LaCl}_3(\kappa)$ для calorиметрических опытов подбирались максимально близкими к 5×10^{-4} моль.

Для определения энтальпии образования $\text{LaCoO}_3(\kappa)$ был использован следующий термохимический цикл:



$$\begin{aligned} \Delta H_9 &= -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - 6\Delta H_4 + \\ &+ 3\Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8. \end{aligned}$$

Во всех реакциях слово [p-p] относится к состоянию раствора соответствующих соединений в большом избытке $2m$ соляной кислоты. Согласно данным справочника [4], растворимость хлора в $2m$ соляной кислоте составляет ~5 г на 1 л раствора. В условиях calorиметрических опытов выделялось не более 0.02 г хлора в 170 г раствора, следовательно, весь хлор находился в растворенном состоянии. Для оценки полноты протекания реакции растворы, полученные после calorиметрических опытов, анализировали на содержание хлора. Для этого 10 мл раствора нейтрализовали до pH 5–7, добавляли 1–2 мл концентрированного раствора иодида калия. Далее полученный раствор титровали тиосульфатом натрия, точность определения составила $\pm 0.2\%$. В результате было найдено, что не менее 98% хлора, получающегося в реакции, находится в растворе.

Одновременно результаты этих аналитических определений косвенно подтвердили полноту протекания реакции в соответствии с написанными выше уравнениями не менее, чем на 98%.

Величина энтальпии растворения хлора в соляной кислоте в литературе не обнаружена, поэтому мы ориентировались на энтальпию растворения хлора в воде. В справочнике [3] приводится энтальпия растворения хлора в воде, равная -26.8 кДж/моль. В справочнике [5] дана величина стандартной энтальпии растворения хлора в воде, равная -23.4 ± 1.7 кДж/моль. На основании этих данных мы приняли энтальпию растворения хлора в соляной кислоте, равной -25 ± 2 кДж/моль.

Все остальные термохимические величины взяты из справочника [3]. В расчетах пренебрегали различием в энтальпиях образования HCl в исходном растворе и растворе после calorиметрических измерений, оно не превысило 0.2 кДж/моль; энтальпию образования воды в растворе принимали равной стандартной энтальпии образования

жидкой воды; энтальпию смешения растворов CoCl_2 и LaCl_3 в 2*m* соляной кислоте принимали равной нулю. В табл. 4 приведены энтальпии реакций термохимического цикла.

В результате стандартная энтальпия образования $\text{LaCoO}_3(\kappa)$ при 298.15 К найдена равной $-1232 \pm \pm 6$ кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хезвани Ф., Соловьев С.Н. Термохимия растворов иодоводорода в смесях диметилформамид–вода, диметилсульфоксид–вода. М., 1990. 12 с. – Деп. в ВИНТИ 05.01.90? № 82–90.
2. Утарбаев С.С., Супоницкий Ю.Л., Соловьев С.Н. Энтальпии разбавления водных растворов некоторых галогенидов лантаноидов, иттрия, скандия, индия и меди при 298.15 К. Сообщение 1. М., 1998. 10 с. – Деп. в ВИНТИ 12.02.98, № 446-В98.
3. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
4. Справочник по растворимости / Под ред. В.В. Кафарова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1969. Т. 3.
5. Наумов Г.Б., Рьженко В.Н., Ходановский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.

УДК 541.11

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3(\text{к})$

© 2006 г. С. Н. Соловьев, К. К. Власенко, К. А. Минасян

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

E-mail: snsol@muctr.edu.ru

Поступила в редакцию 08.02.2005 г.

В калориметре с изотермической оболочкой измерены энтальпии реакций $\text{CeCl}_3(\text{к})$ и $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3(\text{к})$ ($x = 0.80, 0.85, 0.90, 0.95$) с $2m$ соляной кислотой. По полученным величинам с привлечением литературных данных рассчитаны стандартные энтальпии образования $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3(\text{к})$ при указанных значениях x .

Кобальтаты РЗЭ перспективны как катализаторы различных процессов, в частности дожигания продуктов сгорания моторных топлив. Ранее [1, 2] нами были определены стандартные энтальпии образования $\text{La}_2\text{CoO}_4(\text{к})$ и $\text{LaCoO}_3(\text{к})$. В настоящей работе приводятся результаты определения стандартных энтальпий образования $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3(\text{к})$; $x = 0.80, 0.85, 0.90$ и 0.95 .

Образцы соединений $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3$ получали методом высокотемпературного синтеза из нитратов и оксидов соответствующих металлов. Химический анализ синтезированных образцов показал, что их состав соответствует стехиометрическому с точностью $\pm 2\%$. Рентгенофазовый анализ образцов соединений, использованных в калориметрических опытах, показал их однофазность. Образцы $\text{CeCl}_3(\text{к})$ получали из кристаллогидрата этой же соли марки “х.ч.” обезвоживанием при нагревании на воздухе, затем – при пониженном давлении и на последней стадии – в токе осушенного хлороводорода. Последний получали действием концентрированной серной кислоты на кристаллический хлорид натрия.

Газообразный хлороводород перед подачей в реакционный сосуд пропускали через концентрированную серную кислоту. После выполнения указанных операций образцы $\text{CeCl}_3(\text{к})$ еще раз нагревали до 100°C при пониженном давлении (~ 50 мм рт.ст.) в течение 0.5 ч. Препараты $\text{CeCl}_3(\text{к})$ хранили в сухой камере с открытой поверхностью P_4O_{10} , где и брали навески для калориметрических опытов. Для проверки качества полученных образцов CeCl_3 измеряли энтальпию растворения в воде этого соединения. Полученная величина (-142.5 ± 1.5 кДж/моль при моляльности раствора 0.001) в пределах погрешности

совпадает со справочными данными [3]: -143.2 ± 0.4 кДж/моль.

Энтальпии реакций измеряли в калориметре с изотермической оболочкой, основные характеристики которого приведены в работе [4]. Калориметрический сосуд был покрыт изнутри парафином, в серии специальных опытов было показано, что материал сосуда за время проведения калориметрического опыта не взаимодействует с раствором кислоты.

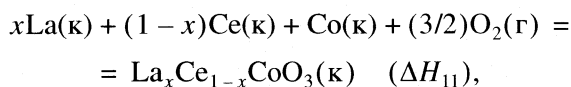
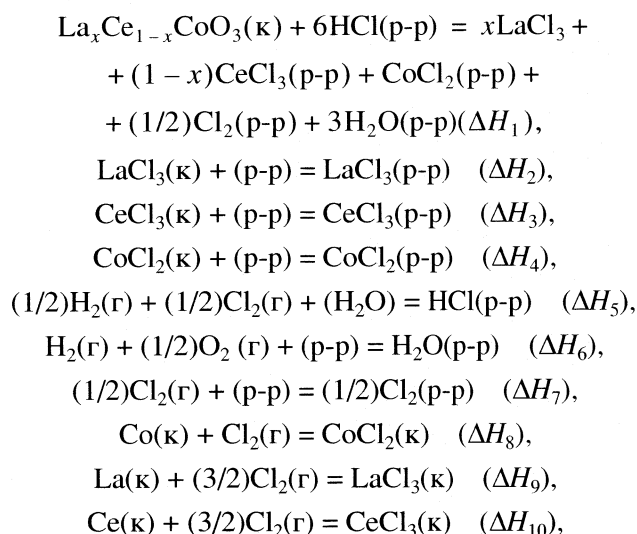
Результаты измерения энтальпий взаимодействия $\text{CeCl}_3(\text{к})$ и $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3(\text{к})$ с $2m$ раствором соляной кислоты приведены в табл. 1, 2, где приняты следующие сокращения: R_0 – сопротивление термометра при начальной температуре опыта, δ – поправка на теплообмен, ΔR – исправленное изменение температуры, g – навеска вещества, Q – количество теплоты в опыте за счет взаимодействия, ΔH – энтальпия реакции, σ – стандартное отклонение среднего результата, $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента.

Таблица 1. Результаты измерения энтальпии растворения $\text{CeCl}_3(\text{к})$ в $2m$ соляной кислоте при 298.15 К

R_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R$, Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
7356.78	0.87	3.93	0.02298	11.6	124
7374.96	1.45	5.66	0.03411	16.6	120
7340.80	0.54	2.05	0.01190	6.00	125
7329.24	0.11	0.51	0.00298	1.50	124
7365.57	-0.28	1.07	0.00631	3.15	123

Примечание. Значение $\Delta H_{\text{cp}} = -123$ кДж/моль, $\sigma = 1$ кДж/моль; $\sigma_{t_{0.05}} = 3$ кДж/моль.

Для определения энтальпий образования использовали следующий термохимический цикл:



$$\begin{aligned} \Delta H_{11} &= -\Delta H_1 + x\Delta H_2 + (1-x)\Delta H_3 + \Delta H_4 - \\ &- 6\Delta H_5 + 3\Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8 + \\ &+ x\Delta H_9 + (1-x)\Delta H_{10}. \end{aligned}$$

Во всех реакциях (p-p) – состояние раствора соответствующих соединений в 2*m* соляной кислоте. Согласно данным справочника [5], растворимость хлора в 2*m* растворе составляет ~5 г/л раствора. В условиях калориметрических опытов выделялось не более 0.02 г хлора в 170 г раствора, следовательно, весь хлор находился в растворенном состоянии. Для оценки полноты протекания реакции растворы, полученные после калориметрических опытов, анализировали на содержание хлора. Для этого 10 мл раствора нейтрализовали до pH 5–7, добавляли 1–2 мл концентрированного раствора иодида калия и титровали полученную систему тиосульфатом натрия; точность определения составляла ±0.2%. В результате было установлено, что не менее 98% хлора находится в растворе. Одновременно результаты этих аналитических определений подтвердили полноту протекания процесса в соответствии с написанным уравнением не менее, чем на 98%.

Данные по энтальпиям растворения $\text{LaCl}_3(\kappa)$ и $\text{CoCl}_2(\kappa)$ в 2*m* соляной кислоте были взяты из работ [1, 2]. Величина энтальпии растворения хлора в соляной кислоте в литературе отсутствует, поэтому мы ориентировались на энтальпию растворения хлора в воде. В справочнике [3] приводится энтальпия растворения хлора в воде без указания концентрации раствора, равная –26.8 кДж/моль. В справочнике [6] дана величина стандартной эн-

тальпии растворения хлора в воде, равная –23.4 ± ± 1.7 кДж/моль. На основании этих данных мы приняли энтальпию растворения хлора в 2*m* соляной кислоте, равной –25 ± 2 кДж/моль.

Все остальные необходимые в расчетах термохимические величины взяты из справочника [3]. В расчетах пренебрегали различием энтальпий образования HCl в исходном растворе и растворе после калориметрических измерений, оно не превышает 0.2 кДж/моль; энтальпию образования воды в растворе принимали равной стандартной

Таблица 2. Результаты измерения энтальпии взаимодействия $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3(\kappa)$ с 2*m* соляной кислотой при 298.15 К

R_0 , Ом	δ , Ом	$-\Delta R$, Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
$x = 0.95$					
7388.60	2.16	11.06	0.04864	32.5	164
7372.84	3.39	13.12	0.06049	38.6	157
7422.95	-3.05	10.89	0.05477	32.0	144
7407.25	4.65	12.76	0.05994	37.5	154
7390.79	1.93	12.53	0.05919	36.9	153
$x = 0.90$					
7375.11	1.87	12.13	0.05171	35.7	170
7415.36	2.78	18.12	0.08135	53.3	161
7393.16	1.96	12.96	0.05618	38.1	167
7392.19	-2.18	13.80	0.05972	40.6	167
$x = 0.85$					
7382.19	-2.08	16.16	0.06909	47.5	169
7373.76	0.93	11.77	0.04915	34.6	173
7360.63	0.60	10.25	0.04473	30.2	166
7372.67	1.63	11.41	0.04894	33.6	169
7358.46	1.27	8.73	0.03852	25.7	164
$x = 0.80$					
7396.10	0.31	13.91	0.05771	40.9	174
7284.24	1.36	14.52	0.05713	42.7	184
7270.41	0.41	13.19	0.05623	38.8	170
7417.52	1.51	9.41	0.03759	27.7	181
7405.22	1.92	23.20	0.09930	68.3	169

Примечание. Значение $\Delta H_{\text{cp}} = -154, -166, -168$ и -176 кДж/моль; $\sigma = 3, 2, 2$ и 3 кДж/моль; $\sigma_{t,0.05} = 8, 6, 6$ и 8 кДж/моль для $x = 0.95, 0.90, 0.85$ и 0.80 соответственно.

Таблица 3. Энтальпии (ΔH_i , кДж/моль) реакций термохимического цикла

i	$-\Delta H_i$	i	$-\Delta H_i$
1	154 ± 8, 166 ± 6, 168 ± 6, 176 ± 8	6	285.83 ± 0.05
2	115 ± 4	7	25 ± 2
3	123 ± 3	8	310 ± 2
4	69.0 ± 1.0	9	1071 ± 0.8
5	164.0 ± 0.2	10	1058.1 ± 0.7

Таблица 4. Стандартные энтальпии (кДж/моль) образования соединений $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3(\text{к})$ при 298.15 К

x	$-\Delta_f H^\circ$
0.95	1309 ± 9
0.90	1297 ± 8
0.85	1295 ± 8
0.80	1287 ± 10

энтальпии образования жидкой воды; энтальпию смешения растворов CoCl_2 , LaCl_3 , CeCl_3 в 2*m* растворе соляной кислоты принимали равной нулю; как уже было отмечено, энтальпию растворения хлора в 2*m* соляной кислоте принимали равной энтальпии растворения хлора в воде. В табл. 3

приведены энтальпии реакций представленного выше термохимического цикла, а в табл. 4 – стандартные энтальпии образования четырех исследованных соединений.

Сравнение полученных величин энтальпий образования с энтальпией образования $\text{LaCoO}_3(\text{к})$ (-1232 ± 6 кДж/моль), найденной нами в работе [2], показывает, что замена атомов лантана на атомы церия привела к изменению энтальпии образования на ≈ 70 кДж/моль. Энтальпии образования соединений $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3(\text{к})$ больше по абсолютной величине, чем энтальпия образования $\text{LaCoO}_3(\text{к})$, и незначительно уменьшаются с увеличением содержания церия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев С.Н., Минасян К.А., Корунов А.А. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Соловьев С.Н., Дупал А.Я., Шаталов К.И. // Там же. В печати.
3. Термические константы веществ / Под ред. В.П.Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
4. Соловьев С.Н., Власова И.В., Горячева Т.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 761.
5. Справочник по растворимости / Под ред. В.В. Кафарова. М.: Изд-во АН СССР, 1969. Т. 3.
6. Наумов Г.Б., Рыженко В.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.2

**ПРОЯВЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ОПИКА–ПРАЙСА
В СПЕКТРАХ ЯКР ⁵⁹Co СОЕДИНЕНИЙ R₁R₂R₃SnCo(CO)₄**

© 2006 г. Г. К. Семин, Е. В. Брюхова, А. М. Раевский

Российская академия наук,

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва

E-mail: semin@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 03.02.2006 г.

Определены параметры уравнения связи между константами квадрупольного взаимодействия (e^2Qq_{zz}) и параметрами асимметрии (η) ⁵⁹Co в ряду R₁R₂R₃SnCo(CO)₄, а также соединений сравнения R₁R₂R₃GeCo(CO)₄ и $[(\pi-C_5H_5-nMe_n)Co(CO)_2]_2$. Оценены средние корреляционные времена полного туннельного переноса электронов в области дисперсии электроноядерных движений ($\eta_0 \pm \Delta\eta$).

Как известно [1, 2], конечным результатом измерения частот ЯКР для элементов с ядерным спином $I > 3/2$ является определение константы ядерного электрического квадрупольного взаимодействия (e^2Qq_{zz}) и параметра асимметрии (η).

$$\eta = \left| \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \right|, \tag{1}$$

где eQ – электрический квадрупольный момент ядра (ядерная константа); eq_{zz} – градиент напряженности электрического поля в месте расположения атомного ядра, зависящий, главным образом, от состояния валентных электронов; e – заряд протона или электрона; q_{ii} – главные компоненты тензора градиента напряженности электрического поля

$$q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0, \tag{2}$$

$$|q_{xx}| < |q_{yy}| < |q_{zz}|. \tag{3}$$

Ранее [3–5] было показано, что для сравнительно узких рядов однотипных соединений удается найти уравнение связи между e^2Qq_{zz} и η . Так, если

$$d\eta = \frac{\partial\eta}{\partial q_{xx}} dq_{xx} + \frac{\partial\eta}{\partial q_{yy}} dq_{yy} + \frac{\partial\eta}{\partial q_{zz}} dq_{zz}, \tag{4}$$

то подставляя в (4) частные производные, полученные дифференцированием (1) и вводя произвольное начало координат по оси q_{zz} , можно получить путем несложных преобразований дифференциальное уравнение с разделенными переменными

$$\frac{d\eta}{\eta_0 - \eta} = \frac{dq_{zz}}{q_{zz} - q_{zz0}}, \tag{5}$$

где $\eta_0 = d(q_{xx} - q_{yy})/dq_{zz} = \text{const}$ для данного ряда соединений и $q_{zz0} = \text{const}$ – начало координат по оси q_{zz} для того же ряда.

Решение уравнения (5) после умножения левой и правой частей полученного выражения на e^2Q , выглядит следующим образом

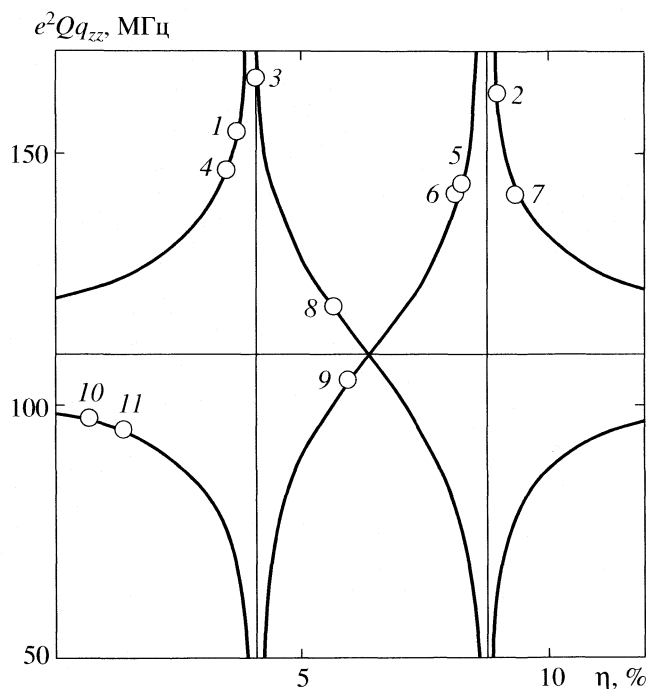
$$e^2Qq_{zz} = e^2Qq_{zz0} + \frac{B\delta}{(\eta_0 - \eta)}, \tag{6}$$

где $\delta = \pm 1$.

Действительно, это уравнение связи хорошо описывает зависимость $e^2Qq_{zz}(\eta)$ в области не слишком близкой к началу координат: e^2Qq_{zz0} и η_0 . Вблизи начала координат наблюдаются большие отклонения от траектории уравнения (6).

Эта трудность может быть преодолена при использовании представлений о туннельных межконфигурационных переходах электронов центрального ЯКР-активного атома [6] и теории стохастической динамики нелинейных колебательных систем [7]. Т.е. если число возможных электронных конфигураций резонансного атома не одно, а несколько и переходы между ними носят туннельный характер, то должно наблюдаться нарушение ограничений Борна–Оппенгеймера, согласно которому квантовые взаимодействия между атомными ядрами и электронами отсутствуют, поскольку времена их характеристических движений различаются на 5–10 порядков. Однако коэффициенты прозрачности при туннелировании электронов в общем случае составляют величины 10^{-5} – 10^{-10} [8], т.е. возникает “медленная” составляющая модуляции электронных движений, обусловленная средним корреляционным временем полного туннельного переноса электронов.

Таким образом, в результате совпадения времен “медленных” модуляций электронных движений и характеристических времен движений атомных ядер можно ожидать появления гибридных электроноядерных состояний и проявления динамики этих взаимодействий в спектрах ЯКР.



Зависимости $e^2Qq_{zz}(\eta)$ согласно уравнению (7) для ряда $R_1R_2R_3SnCo(CO)_4$; светлые кружки отвечают экспериментальным данным; номера приведены согласно табл. 1.

Если число электронных конфигураций велико и велико число различных туннельных переходов, то можно воспользоваться одним из выводов теории стохастической динамики нелинейных колебательных систем. Этот вывод заключается в том, что при возникновении большого числа колебательных степеней свободы появляется спектр низкочастотных флуктуаций, функция плотности которых близка к прямоугольной форме. Поскольку частоты этих флуктуаций существенно выше частот наблюдения ЯКР, то возникает процесс усреднения наблюдаемой константы квадрупольного взаимодействия (e^2Qq_{zz}). Флуктуирующим же параметром является параметр асимметрии η . Полагая тогда, что функция плотности вероятности флуктуаций η имеет прямоугольную форму с шириной $2\Delta\eta$, можно получить простое интегральное усреднение выражения (6):

$$e^2Qq_{zz} = \frac{1}{2\Delta\eta} \int_{\eta-\Delta\eta}^{\eta+\Delta\eta} \left[e^2Qq_{zz0} + \frac{\delta B}{(\eta_0 - \eta)} \right] d\eta = e^2Qq_{zz0} + \frac{B\delta}{2\Delta\eta} \ln \left| \frac{\eta - (\eta_0 + \Delta\eta)}{\eta - (\eta_0 - \Delta\eta)} \right|. \quad (7)$$

Для проверки уравнения (7) были выбраны три ряда соединений кобальта: $R_1R_2R_3SnCo(CO)_4$, $R_1R_2R_3GeCo(CO)_4$ и $[(\pi-C_5H_5-nMe_n)Co(CO)_2]_2$. ЯКР-резонансным атомом в этих соединениях является

атом кобальта, что позволяет вычислять как e^2Qq_{zz} , так и η , поскольку ^{59}Co имеет ядерный спин $I = 7/2$. При этом решались две задачи:

- 1) Существует ли для этих трех рядов соединений уравнение связи $e^2Qq_{zz}(\eta)$ и насколько отличаются их параметры.
- 2) Возможна ли оценка средних корреляционных времен полного туннельного переноса электронов с использованием параметров уравнения (7).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения спектров ЯКР ^{59}Co при 77 К проведены на спектрометре-релаксометре ЯКР ИСШ-2-13 СКБ ИРЭ АН СССР [9]. Ряд спектров уточнен (по сравнению с [10, 11]). Расчеты e^2Qq_{zz} и η проведены с использованием точного решения секулярного уравнения для $I = 7/2$. Точность измерения частот ЯКР ^{59}Co при 77 К составляла 1-3 кГц.

В табл. 1 приведены формальные номера исследованных соединений, их формулы, численные сведения об экспериментально измеренных частотах ЯКР ^{59}Co для переходов (1/2-3/2), (3/2-5/2) и (5/2-7/2), значения e^2Qq_{zz} и η . Табл. 1 содержит сведения о знаке δ в формуле (7) для данного соединения и величины средних корреляционных времен туннельного переноса электронов (см. ниже) в интервале $(\eta_0 \pm \Delta\eta)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подставляя экспериментальные значения величин e^2Qq_{zz} и η в (7) можно получить численные значения параметров уравнения (7) (см. табл. 2). На рисунке представлено графическое изображение уравнения (7) для ряда соединений $R_1R_2R_3SnCo(CO)_4$ (см. № 1-11 табл. 1). Сплошные линии отвечают уравнению (7) с параметрами, приведенными для этих соединений в табл. 2. Светлыми кружками изображены экспериментальные данные для соответствующих пар сравнения, номера которых отвечают номерам, приведенным в табл. 1.

В табл. 1 и 2 приведены также данные для соединений ряда сравнения, в качестве которых выбраны $R_1R_2R_3GeCo(CO)_4$ и метильные производные димеров $[(C_5H_5-nMe_n)Co(CO)_2]_2$. Из табл. 2 видно, что уравнение (7) сохраняет описательную силу, хотя численные значения параметров разнятся чрезвычайно сильно.

Используя параметры уравнения (7) можно оценить средние корреляционные времена туннельного переноса электронов в области дисперсии электроно-ядерных движений $(\eta_0 \pm \Delta\eta)$, т.е. в области усреднения e^2Qq_{zz} внутримолекулярными

Таблица 1. Спектральные параметры ЯКР ^{59}Co при 77 К рядов $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ и $[(\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{Me}_n)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$

№	Соединение	ν_{ij} , МГц			e^2Qq_{zz} , МГц	η , %	δ	$\tau \times 10^{14}$ с
		1/2–3/2	3/2–5/2	5/2–7/2				
1	$\text{I}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$	11.107	22.077	33.139	154.67	3.83	+	
2	$\text{Br}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$	11.854	22.960	34.563	161.42	8.86	–	
3	$\text{Cl}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$	11.836	23.501	35.280	164.67	4.16	+	82
4	$\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnCo}(\text{CO})_4$	10.424	20.735	31.121	145.25	3.60	+	
5		10.513	20.440	30.757	143.63	8.30	–	38
6		10.485	20.386	30.679	143.27	8.29	–	37
7		10.461	20.199	30.417	142.07	9.30	–	
8	$\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCo}(\text{CO})_4$	8.646	17.064	25.633	119.66	5.65	+	10
9	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$	7.626	15.025	22.756	105.39	6.00	–	5
10	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$	6.979	13.956	20.934	97.69	0.70	–	
11		6.825	13.638	20.458	95.47	1.45	–	
12	$\text{Cl}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$	11.938	23.448	35.243	164.50	7.56	+	12
13		11.680	23.180	34.800	162.43	4.31	+	
14	$\text{Br}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$	12.199	23.078	34.831	162.77	11.80	–	
15	$\text{I}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$	11.554	22.946	34.446	160.78	4.11	+	
16	$\text{BrPh}_2\text{GeCo}(\text{CO})_4$	9.335	18.150	27.310	127.54	8.30	+	5
17	$\text{Ph}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$	7.942	15.742	23.636	110.33	4.65	–	
18	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$	14.258	21.624	33.418	157.31	29.2	+	
19	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{CO})_2]_2$	14.643	20.945	32.553	153.63	33.1	+	32
20	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me}_3)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$	15.259	19.676	30.854	146.39	40.0	+	6
21	$[(\pi\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$	15.726	19.344	30.434	144.81	43.2	+	3
22	$[(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$	16.468	19.651	30.976	147.68	45.3	–	9

Таблица 2. Численные значения параметров уравнения (7) для $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ и $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_{5-n}\text{Me}_n)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$

Соединение	e^2Qq_{zz0} , МГц	B , МГц %	η_0 , %	$\Delta\eta$, %	n	δe^2Qq_{zz} , МГц	r
$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$	110.327	67.2673	6.3876	2.3334	11	0.05	0.9999
$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$	137.662	88.884	8.0900	1.3614	6	0.06	0.9999
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_{5-n}\text{Me}_n)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$	145.381	93.3858	42.0515	11.6192	5	0.16	0.9990

Обозначение: r – коэффициент корреляции между экспериментальными и вычисленными значениями e^2Qq_{zz} .

движениями [12.13]. Для этого можно воспользоваться, хотя и весьма грубой, формулой [5]:

$$\left| \frac{\eta - \eta_0}{\Delta\eta} \right| = \frac{\text{th}x}{x}, \quad (8)$$

где $x = \delta E/kT$. Здесь δE – энергия туннельного (инверсионного) расщепления уровней энергии электронов. Тогда среднее корреляционное время полного туннельного переноса электронов [8]:

$$\tau = (\pi\hbar/\delta E) = (\pi\hbar/kT)(1/x). \quad (9)$$

Результаты этих оценок, приведенные в табл. 1., показывают, что для совокупности $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$ и $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ величины τ находятся между 10^{-12} – 10^{-14} с, а для совокупности $[(\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{Me}_n)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ – 10^{-13} – 10^{-14} с, т.е. в области характеристических времен движения атомных ядер.

Таким образом, показано, что между изменениями e^2Qq_{zz} и η может быть найдено уравнение связи как для рядов $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$, так и $[(\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{Me}_n)\text{Co}(\text{CO})_2]_2$. Используя параметры уравнения связи $e^2Qq_{zz}(\eta)$, можно оценить в интервале $(\eta_0 \pm \Delta\eta)$ средние времена полного туннельного переноса электронов, которые совпада-

ют с характеристическими временами движения атомных ядер (10^{-10} – 10^{-14} с).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гречишкин В.С. // Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. С. 15.
2. Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия. 1972. С. 13.
3. Semin G.K., Kuznetsov S.I., Raevsky A.M., Bryukhova E.V. // Z. Naturforsch. Teil A. 1994. V. 49. P. 630.
4. Semin G.K., Kuznetsov S.I., et al. // J. Molec. Struct. 1995. V. 345. P. 65.
5. Semin G.K., Kuznetsov S.I., Bryukhova E.V., Khotsyanova T.L. // J. Organomet. Chem. 1996. V. 508. P. 129.
6. Берсукер И.Б. // Теорет. эксперим. химия. 1969. Т. 5. С. 293.
7. Chirikov B.V. // Phys. Rep. 1978. V. 52. P. 263.
8. Kane E.O. // Tunneling Phenomena in Solids. N.Y.: Plenum Press. 1969. P. 9–24.
9. Павлов Б.Н. // Приборы и оборудование для научных исследований. М. 1983. С. 6–15.
10. Несмеянов А.Н., Семин Г.К., Брюхова Е.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 1936.
11. Семин Г.К., Брюхова Е.В., Хоцянова Т.Л. и др. // Металлоорганич. химия. 1990. Т. 3. С. 391.
12. Opic U., Pryce M.H.L. // Proc. R. Soc. London. Ser. A. 1957. V. 38. P. 425.
13. Born M., Oppenheimer R. // Ann. Phys. 1927. V. 84. P. 457.

ОПЕЧАТКА

В № 7 за 2006 г. в статье “Влияние добавок CrO_3 на электрические и диэлектрические характеристики ZrO_2 ” (авторы Саба Бег, Афак Ахмад, Сарита, Пуджа Варшни) на стр. 1298 следует читать

в подписи к рис. 1: “...6 – 60, 7 – 50, 8 – 100% ZrO_2 ”

в Обсуждении результатов “ $\sigma = ne^2\lambda^2\nu/kT \exp(-\Delta G^*/kT) = \dots$ ”

Сдано в набор 16.06.2006 г.

Подписано к печати 03.10.2006 г.

Формат бумаги $60 \times 88 \frac{1}{8}$

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.0 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 330 экз.

Зак. 1885

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП «Типография “Наука”», 121099, Москва, Шубинский пер., 6