

ISSN 0044-4537

Том 81, Номер 11

Ноябрь 2007



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 81 № 11 2007 Ноябрь

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

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов,
Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский,
Р.З. Сагдеев, 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: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство “Наука”»

© Российская академия наук, 2007 г.
© Редакция “Журнала физической химии” (составитель), 2007 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 81, номер 11, 2007

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Температурная зависимость энтальпии обмена ионов кальция и натрия на полиметакриловых и полиакриловых катионитах

В. А. Иванов, О. Т. Гавлина, Е. А. Илюхина, В. И. Горшков 1927

Теплоемкость и стандартные термодинамические функции кристаллического фосфата $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале от $T \rightarrow 0$ до 664 К

В. И. Петьков, А. В. Маркин, И. А. Щелоков, М. В. Суханов, Н. Н. Смирнова 1932

Поверхностное натяжение в расплавах индий–олово–галлий

Р. Х. Дадашев, Р. А. Кутуев, Д. З. Элимханов, З. И. Бичуева 1938

Энтальпии испарения ряда углеводородов с трехчленными циклами

Л. Л. Пащенко, Т. С. Кузнецова 1942

Термодинамические свойства и сольватация бромида, иодида и нитрата аммония в метилпирролидоне при 298.15 К

А. Н. Новиков, В. А. Василёв, О. Ф. Ленина 1947

Исследование природного цеолита морденитовой группы – дакиардита методом высокотемпературной калориметрии

Л. П. Огородова, Л. В. Мельчакова, И. А. Киселева 1953

Термодинамические функции трихлоридов 4f-элементов в конденсированном состоянии

А. Д. Червонный, Н. А. Червонная 1956

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Kinetics and Mechanism of Bromide Ion-Isotopic Exchange Reaction in Strongly Basic Anion Exchange Resin Duolite A-162 by Application of Radioactive Tracer Technique

R. S. Lokhande, P. U. Singare, P. Karthikeyan 1974

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние изомерии на энтальпии растворения дипирролилметанов

М. Б. Березин, Г. Б. Гусева, А. С. Семейкин, А. И. Вьюгин, А. В. Смирнов 1980

Кластерная структура разбавленных водно-спиртовых растворов и особенности молекулярного рассеяния света в них

Н. П. Маломуж, Е. Л. Слинчак 1983

Топологические и динамические характеристики сеток водородных связей в воде по результатам компьютерного моделирования

В. Е. Петренко, А. В. Боровков, М. Л. Антипова, О. В. Ведь 1989

Physico-Chemical Studies on Binary Mixtures of Commercial Solvent Extractant, Alamine 308 with Benzene at 303.15 K

S. Kamila, S. K. Kamilla, S. K. Singh, B. B. Swain 1995

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние природы электронодонорного растворителя на сольватационное состояние трет-бутилзамещенного дибензолдиизоиндолмакроцикла по данным ЯМР

В. В. Александрийский, М. К. Исляйкин, В. А. Бурмистров 2000

Метод гауссова эквивалентного представления в термодинамической теории самосогласованного поля

Е. А. Ноговицын, Е. С. Горчакова, М. Г. Киселев 2006

Взаимное влияние жидкокристаллической среды и растворенных в ней хиральных добавок 2-арилиденпроизводных 1R,4R- <i>n</i> -ментан-3-она <i>Е. Э. Эльц, А. В. Комолкин, Л. А. Кутуля, Н. С. Пивненко</i>	2011
Исследование строения и таутомерии гидрофосфорильных соединений методом функционала плотности <i>Ю. В. Бабин, Ю. А. Устынюк</i>	2017
Singlet-Triplet Energy Separations in Divalent Seven-Membered Cyclic Conjugated Compounds C ₆ H ₆ C, C ₆ H ₆ Si, C ₆ H ₆ Ge, C ₆ H ₆ Sn and C ₆ H ₆ Pb <i>E. Vessally, N. Chalyavi, A. Rezaei, M. Nikoorazm</i>	2028

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Устойчивость и структура кластеров (N ₂) _j (H ₂ O) _i и (Ag) _i (H ₂ O) _i <i>О. А. Новрузова, О. Р. Рахманова, А. Е. Галашев</i>	2033
---	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Уравнение состояния межфазной границы при адсорбции органических веществ на электроде <i>Р. Н. Куклин</i>	2038
Взаимодействие CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ и CCl ₄ с озоном на поверхности льда в стратосферных условиях <i>Т. А. Высоких, Д. Ф. Мухамедзянова, Т. В. Ягодковская, С. В. Савилов, В. В. Лукин</i>	2046
Равновесная сорбция серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами, синтезированными на основе полиаминов <i>А. В. Мамченко, Т. В. Кушнир</i>	2051
Диффузионная кинетика изотермической эпитаксии твердых растворов Cd _x Hg _{1-x} Te из неограниченного объема жидкой фазы <i>П. П. Москвин, В. В. Ходаковский</i>	2057

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Закономерности экстракции ароматических аминокислот двойными и тройными смесями гидрофильных растворителей <i>Н. Я. Мокшина, О. А. Пахомова, С. И. Нифталиев</i>	2063
Необменное поглощение гистидина низкоосновными анионообменниками <i>О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, О. Н. Бадичка</i>	2067
Вариант круговой тонкослойной хроматографии с принудительным потоком подвижной фазы, создаваемым электроосмотическим насосом <i>В. Г. Березкин, Г. А. Нехорошев</i>	2073

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрические свойства шунгитосодержащих композиций на основе полипропилена и полиэтилена высокой плотности <i>С. С. Рожков, Н. Ф. Кедрина, В. А. Тимофеева, И. А. Чмутин, Н. Г. Рывкина, А. Б. Соловьева</i>	2077
--	------

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Роль межфазной границы в фотопроцессах в гетерофазных фотопроводящих композитах на основе монослоевых дисперсий дисульфида молибдена <i>Б. М. Румянцев, В. И. Берендяев, А. С. Голубь, Н. Д. Лененко, Ю. Н. Новиков, И. В. Клименко, Т. С. Журавлева</i>	2085
Электролюминесценция полимерных ионообменных мембран в набухом состоянии <i>А. П. Бойченко, А. В. Прокопенко, Н. А. Яковенко</i>	2093

Фотоиндуцированное разгорание люминесценции дибензоилметаната дифторида бора в полиметилметакрилате <i>А. Г. Мирочник, Е. В. Федоренко, Д. Х. Гиззатулина, В. Е. Карасев</i>	2096
--	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Сопоставление перегрева кристаллов при плавлении и переохлаждения расплавов при кристаллизации <i>В. Д. Александров, О. В. Соболев</i>	2100
--	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Оценка среднего числа молекул в ассоциатах ароматических соединений <i>Д. А. Бешнова, М. П. Евстигнеев</i>	2104
Фрагменты фазовых диаграмм этиленгликолевых систем в области малых концентраций второго компонента <i>М. Н. Родникова, Д. Б. Каюмова, Ж. В. Доброхотова, А. В. Хорошилов, Т. М. Вальковская</i>	2107

ДИСКУССИИ

О некоторых следствиях принципа транзитивности теплового равновесия <i>В. Ю. Воскресенский</i>	2110
---	------

Contents

Vol. 81, No. 11, 2007

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Temperature Dependence of the Exchange of Calcium and Sodium Ions
on Polymethacrylic and Polyacrylic Cationites

V. A. Ivanov, O. T. Gavlina, E. A. Ilyukhina, and V. I. Gorshkov 1927

The Heat Capacity and Standard Thermodynamic Functions of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ Phosphate
over the Temperature Range from $T \rightarrow 0$ to 664 K

V. I. Pet'kov, A. V. Markin, I. A. Shchelokov, M. V. Sukhanov, and N. N. Smirnova 1932

Surface Tension of Indium–Tin–Gallium Melts

R. Kh. Dadashev, R. A. Kutuev, D. Z. Elimkhanov, and Z. I. Bichueva 1938

The Enthalpies of Vaporization of Some Hydrocarbons with Three-Membered Rings

L. L. Pashchenko and T. S. Kuznetsova 1942

The Thermodynamic Properties and Solvation of Ammonium Bromide, Iodide,
and Nitrate in Methylpyrrolidone at 298.15 K

A. N. Novikov, V. A. Vasilev, and O. F. Lenina 1947

A Study of Dachiardite, a Natural Zeolite of the Mordenite Group

L. P. Ogorodova, L. V. Mel'chakova, and I. A. Kiseleva 1953

The Thermodynamic Functions of 4f Metal Trichlorides in the Condensed State

A. D. Chervonnyi and N. A. Chervonnaya 1956

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Kinetics and Mechanism of Bromide Ion Isotope Exchange Reaction
in Strongly Basic Anion-Exchange Resin Duolite A-162 Determined
by the Radioactive Tracer Technique

R. S. Lokhande, P. U. Singare, and P. Karthikeyan 1974

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Influence of Isomerism on the Enthalpies of Solution of Dipyrrolylmethanes

M. B. Berezin, G. B. Guseva, A. S. Semeikin, A. I. V'yugin, and A. V. Smirnov 1980

The Cluster Structure of Dilute Aqueous–Alcoholic Solutions
and Molecular Light Scattering in Them

N. P. Malomuzh and E. L. Slinchak 1983

The Topological and Dynamic Characteristics of H-Bond Networks
in Water according to Computer Simulation Results

V. E. Petrenko, A. V. Borovkov, M. L. Antipova, and O. V. Ved' 1989

A Physicochemical Study of Binary Mixtures of Commercial Solvent Extractant,
Alamine 308, with Benzene at 303.15 K

S. Kamila, S. K. Kamilla, S. K. Singh, and B. B. Swain 1995

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Influence of the Nature of an Electron Donor Solvent on the Solvation State
of *tert*-Butyl-Substituted Dibenzenediisindol Macroring according to the NMR Data

V. V. Aleksandriiskii, M. K. Islyaikin, and V. A. Burmistrov 2000

The Gauss Equivalent Representation in Thermodynamic Self-Consistent Field Theory

E. A. Nogovitsyn, E. S. Gorchakova, and M. G. Kiselev 2006

The Mutual Influence of a Liquid Crystalline Medium and Chiral Admixtures of 1R,4R- <i>n</i> -Mentane-3-one 2-Arylidene Derivatives Dissolved in It <i>E. E. El'ts, A. V. Komolkin, L. A. Kutulya, and N. S. Pivnenko</i>	2011
A Density Functional Theory Study of the Structure and Tautomerism of Hydrophosphoryl Compounds <i>Yu. V. Babin and Yu. A. Ustynyuk</i>	2017
Singlet-Triplet Energy Separation in Divalent Seven-Membered Cyclic Conjugated Compounds C ₆ H ₆ C, C ₆ H ₆ Si, C ₆ H ₆ Ge, C ₆ H ₆ Sn, and C ₆ H ₆ Pb <i>E. Vessally, N. Chalyavi, A. Rezaei, and M. Nikoorazm</i>	2028

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

The Stability and Structure of (N ₂) _f (H ₂ O) _i and (Ar) _i (H ₂ O) _i Clusters <i>O. A. Novruzova, O. R. Rakhmanova, and A. E. Galashev</i>	2033
--	------

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Equation of State for an Interface during the Adsorption of Organic Substances on Electrode <i>R. N. Kuklin</i>	2038
The Interaction of CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , and CCl ₄ with Ozone on the Surface of Ice under Stratospheric Conditions <i>T. A. Vysokikh, D. F. Mukhamedzyanova, T. V. Yagodovskaya, S. V. Savilov, and V. V. Lunin</i>	2046
The Equilibrium Sorption of Sulfuric Acid by Weakly Basic Polyacrylic Anion Exchangers Synthesized on the Basis of Polyamines <i>A. V. Mamchenko and T. V. Kushnir</i>	2051
The Diffusion Kinetics in Isothermal Epitaxy of Cd _x Hg _{1-x} Te Solid Solutions from an Unlimited Liquid Phase Volume <i>P. P. Moskvina and V. V. Khodakovskii</i>	2057

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

The Extraction of Aromatic Amino Acids with Binary and Ternary Mixtures of Hydrophilic Solvents <i>N. Ya. Mokshina, O. A. Pakhomova, and S. I. Niftaliev</i>	2063
The Nonexchange Sorption of Histidine by Low-Basicity Anion Exchangers <i>O. N. Khokhlova, V. F. Selemenov, and O. N. Badichka</i>	2067
A Variant of Circular Thin-Layer Chromatography with a Forced Flow of the Mobile Phase Produced by an Electroosmotic Pump <i>V. G. Berezkin and G. A. Nekhoroshev</i>	2073

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

The Electrical Properties of Schungite-Containing Compositions Based on Polypropylene and High-Density Polyethylene <i>S. S. Rozhkov, N. F. Kedrina, V. A. Timofeeva, I. A. Chmutin, N. G. Ryykina, and A. B. Solov'eva</i>	2077
--	------

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

The Role of Interface in Photo Processes in Photoconductive Heterophase Composites Based on Monolayer Dispersions of Molybdenum Disulfide <i>B. M. Rumyantsev, V. I. Berendyaev, A. S. Golub, N. D. Lenenko, Yu. N. Novikov, I. V. Klimenko, and T. S. Zhuravleva</i>	2085
Electroluminescence of Ion-Exchange Polymeric Membranes in the Swollen State <i>A. P. Boichenko, A. V. Prokopenko, and N. A. Yakovenko</i>	2093

Photoinduced Strengthening of Luminescence from (Dibenzoylmethanato)Boron
Difluoride in Polymethyl Methacrylate

A. G. Mirochnik, E. V. Fedorenko, D. Kh. Gizzatulina, and V. E. Karasev

2096

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Comparison between Superheating of Crystals in Melting
and Supercooling of Melts in Crystallization

V. D. Aleksandrov and O. V. Sobol'

2100

SHORT COMMUNICATIONS

Estimation of the Mean Number of Molecules in Associates of Aromatic Compounds

D. A. Beshnova and M. P. Evstigneev

2104

Fragments of the Phase Diagrams of Ethylene Glycol Systems
in the Region of Low Second Component Concentrations

M. N. Rodnikova, D. B. Kayumova, Zh. V. Dobrokhotova,

A. V. Khoroshilov, and T. M. Val'kovskaya

2107

DISCUSSIONS

Some Corollaries to the Principle of Transitivity of Thermal Equilibrium

V. Yu. Voskresenskii

2110

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.183.24

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ ОБМЕНА ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И НАТРИЯ НА ПОЛИМЕТАКРИЛОВЫХ И ПОЛИАКРИЛОВЫХ КАТИОНИТАХ

© 2007 г. В. А. Иванов, О. Т. Гавлина, Е. А. Илюхина, В. И. Горшков

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет

E-mail: ivanov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 06.07.2006 г.

Изучено влияние температуры в интервале от 273 К до 400 К на обмен ионов кальция и натрия из растворов с концентрацией 2.3–2.8 г-экв/л на гелевом полиакриловом катионите КБ-2э4, гелевых полиметакриловых катионитах КБ-4П2 и КБ-4 и макропористом полиакриловом катионите Пьюролайт С104. Показано, что на всех катионитах полиакрилового и полиметакрилового типов при повышении температуры одновременно со значительным увеличением селективности к иону кальция линейно увеличивается дифференциальная энтальпия реакции ионного обмена.

Влияние температуры на равновесие ионного обмена и селективность ионообменных материалов детально исследовалось вначале для сульфокислотных катионитов и сильноосновных анионитов, а в последние 15 лет также и для ионитов комплексообразующего типа. Достаточно обширные сведения для ионитов первой группы имеются в монографиях [1, с. 169; 2, с. 79], а для ионитов второй группы – в работах [3, 4]. Но влияние температуры на энтальпию обмена ионов на ионитах до сих пор остается практически неизученным.

В работе [5] изучалось влияние температуры (до 473 К) на энтальпию обмена различных ионов при обмене из разбавленных растворов, в которых один из ионов являлся микрокомпонентом, на сульфокатионите полистирольного типа с 12% дивинилбензола (ДВБ). Величины энтальпии в этой работе рассчитывали по температурным зависимостям исправленных коэффициентов равновесия при фиксированных составах раствора. Поэтому физический смысл полученных таким образом величин не совсем ясен. Кроме того, авторы указали на большие погрешности полученных величин. Тем не менее был сделан вывод, что при обмене однозарядных и двухзарядных ионов оцененные таким образом значения энтальпии увеличивались при повышении температуры.

В работе [6] было обнаружено возрастание с температурой дифференциальной энтальпии обмена ионов натрия и кальция на полиметакриловом катионите КБ-4, рассчитанной по экспериментальным значениям исправленных коэффициентов равновесия при фиксированных составах ионообменника. Но и в этом случае было обра-

щено внимание на то, что из-за больших погрешностей можно было говорить лишь об обнаруженной тенденции возрастания энтальпии.

В настоящей работе влияние температуры на обмен ионов кальция и натрия на полиакриловых и полиметакриловых катионитах изучено с использованием предложенного в предыдущей работе [7] более точного способа нахождения дифференциальной энтальпии реакции обмена ионов на селективных ионитах на основании анализа состава раствора в равновесной системе при двух температурах без анализа фазы ионита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Подготовка ионитов

Исследовали гелевые карбоксильные полиметакриловые катиониты КБ-4П2 и КБ-4 с 2.5% и 6% ДВБ, гелевый полиакриловый катионит КБ-2э4, сшитый 4% диметакрилатом триэтиленгликоля, макропористый полиакриловый катионит Пьюролайт С104 (к сожалению, для последнего катионита производители не сообщают содержание сшивающего агента ДВБ).

Перед проведением экспериментов все иониты регенерировали. Для этого через некоторую порцию ионита в колонке пропускали двойной избыток (по сравнению с емкостью) 0.5 н. раствора HCl, промывали водой, пропускали двойной избыток (по сравнению с емкостью) 0.5 н. раствора NaOH. В результате получали Na-форму ионита. Затем для удаления избытка щелочи из межзеренного пространства колонку промывали небольшим количеством дистиллированной воды

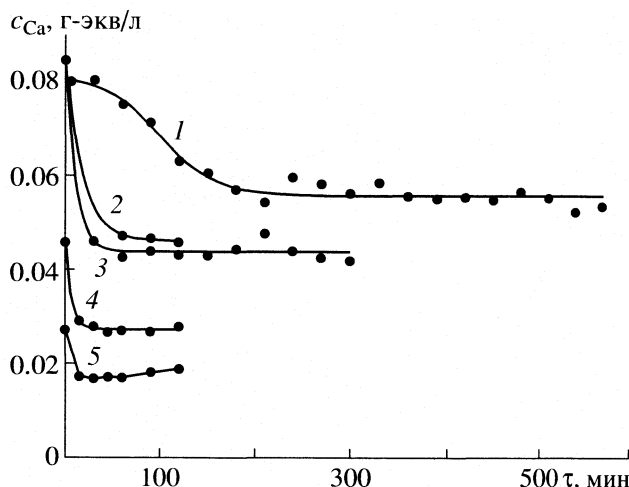


Рис. 1. Изменение концентрации иона кальция в растворе в “статической” системе, включающей полиметакриловый катионит КБ-4П2 в смешанной Са, Na-форме (доля кальция в ионите 0.46) и 2.4 н. смешанный раствор NaCl и CaCl₂, после повышения температуры в интервале 293 – 313 К (1), 293 – 333 К (2), 293 – 333 К (3), 333 – 353 К (4) и 353 – 364 К (5).

или 2.5 н. раствора NaCl с pH ~ 8–9 (приблизительно двухкратный избыток по сравнению с объемом ионита в колонне).

Иониты в смешанной Са, Na-форме с заданной долей кальция готовили двумя путями. В первом способе некоторую часть объема приготовленного катионита в Na-форме помещали в колонку диаметром 0.8–1 см и переводили в Са-форму, пропуская избыток 0.5 н. раствора CaCl₂ со скоростью 1–2 мл/мин. Затем колонку промывали небольшим количеством воды. Порции ионита в Na- и Са-формах выгружали в колбу, используя для этого небольшое количество 2.5 н. раствора NaCl, и перемешивали в течение суток для установления одинакового ионного состава отдельных зерен.

Во втором способе через ионит в Na-форме пропускали избыток смешанного раствора NaCl и CaCl₂ при определенной температуре до установления равновесия.

Методы определения энтальпии ионного обмена

Равновесие обмена ионов на карбоксильных ионитах изучали таким образом, что в результате повышения температуры системы ионит-раствор основное изменение состава происходило в растворе, а состав ионита изменялся слабо. Поэтому энтальпия обмена ионов рассчитывалась только на основании анализа состава раствора в равновесной системе при двух температурах [7].

Статический метод. В колбу с суспензией ионита в смешанной Са, Na-форме заданного состава (объем суспензии ~200 мл) добавляли 150–300 мл приготовленного смешанного 2.3–2.8 н. раствора NaCl и CaCl₂, приблизительно соответствующего равновесию с требуемым составом ионита при температуре T_1 . Колбу помещали в термостат с температурой T_1 , суспензию периодически перемешивали и анализировали концентрацию Ca²⁺ в растворе комплексометрическим титрованием, чтобы убедиться в равновесности системы.

Затем температуру повышали до значения T_2 (на 10–25 К), систему вновь приводили в равновесие и анализировали равновесный раствор. Время достижения равновесия зависит от температуры и варьируется от 3 ч при 298 К до нескольких минут при высоких температурах (при построении кинетических кривых, показанных на рис. 1, использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии). После установления равновесия в растворе также определяли концентрацию Na⁺ методом эмиссионной пламенной фотометрии.

В некоторых из проведенных по данной методике опытов температура была выше 373 К. В этих случаях колбу плотно закрывали тефлоновой крышкой с резиновой прокладкой с тефлоновым перекрывающимся капилляром, один из концов которого погружен в раствор внутри колбы. Давление в колбе повышалось за счет установления равновесного давления паров воды. Повышенное давление обеспечивало истечение раствора через капилляр при отборе проб для анализа.

Затем ионит из колбы быстро выгружали в колонку, водоструйным насосом удаляли раствор из межзеренного пространства и через колонку пропускали избыток 0.5 н. раствора HCl. В фильтрате определяли количества вытесненных ионов кальция и натрия.

При повышении температуры набухаемость полиметакриловых и полиакриловых катионитов несколько уменьшается (изменение объема ионита достигает 18–20% при изменении температуры от 293 до 363 К [8]) и происходит разбавление раствора водой из фазы ионообменника. Однако при небольшом различии температур T_1 и T_2 порядка 20 К изменение концентрации раствора очень невелико.

Динамический метод. Катионит в Na⁺-форме помещали в две термостатируемые колонки № 1 и № 2 (объемы суспензии порядка 40 и 20 мл). Через них при температуре, соответствующей нижней границе эксперимента T_1 , пропускали избыток смешанного 2.3–2.8 н. раствора NaCl и CaCl₂, состав которого соответствует равновесию с

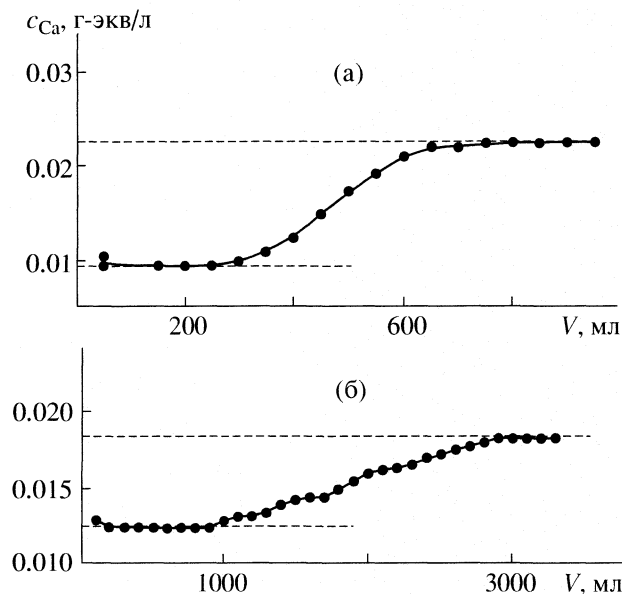


Рис. 2. Выходные кривые в опытах по определению энтальпии ионного обмена на катионите КБ-4П2 динамическим методом (доля кальция в ионите 0.51 (а) и 0.29 (б), изменение температуры в интервалах 333–353 К (а) и 294–313 К (б)).

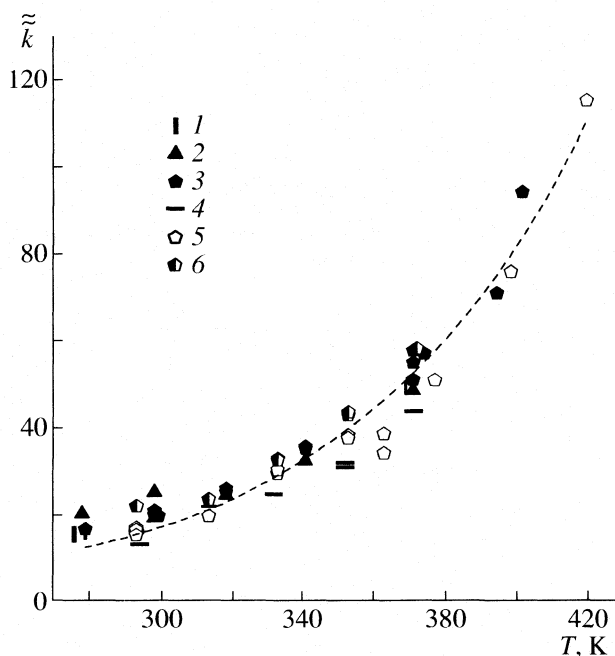


Рис. 3. Зависимости коэффициента равновесия обмена ионов кальция и натрия на катионитах КБ-4 (1–3), КБ-4П2 (4, 5) и КБ-2э4 (6) от температуры при y_{Ca} : 0.20–0.24 (1), 0.30–0.32 (2), 0.50–0.54 (3), 0.46–0.53 (4), 0.20–0.25 (5), 0.52–0.56 (6).

ионитом с заданной долей кальция при выбранной температуре T_1 .

После достижения равновесия в обеих колонках в колонке № 1 температуру увеличивали до верхней температурной границы эксперимента T_2 и пропускали тот же рабочий раствор, а на выходе отбирали аликвоты фильтрата. Состав равновесного раствора при T_2 определяли по первым точкам построенной выходной кривой с приблизительно одинаковыми концентрациями кальция (рис. 2).

В колонке № 2 при температуре T_1 равновесный раствор удаляли с помощью водоструйного насоса и затем пропускали 0.5 н. раствор HCl до полного вытеснения катионов металлов из ионита. В фильтрате анализировали содержание Ca^{2+} и Na^+ для определения состава ионита.

Коэффициент равновесия и дифференциальную энтальпию обмена ионов Ca^{2+} и Na^+ рассчитывали по следующим соотношениям [6, 7]:

$$\tilde{k} = \frac{y_{Ca}^{1/2} c_{Na}}{y_{Na} c_{Ca}^{1/2}}, \quad (1)$$

$$\Delta H_{\bar{n}} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \left[\ln \frac{(c_{Na}/c_{Ca}^{1/2})_{T_2}}{(c_{Na}/c_{Ca}^{1/2})_{T_1}} + \ln \frac{(f_{\pm NaCl}^2 / f_{\pm CaCl_2}^{3/2})_{T_2}}{(f_{\pm NaCl}^2 / f_{\pm CaCl_2}^{3/2})_{T_1}} \right]_{\bar{n}}. \quad (2)$$

В этих соотношениях y_{Ca} и y_{Na} — эквивалентные доли кальция и натрия в ионите, c_{Ca} и c_{Na} — молярные концентрации ионов кальция и натрия в растворе, $f_{\pm CaCl_2}$ и $f_{\pm NaCl}$ — молярные концентрации солей в растворе. Использование молярных концентраций и коэффициентов активности связано с тем, что при записи выражения для химического потенциала иона, использованного при выводе этих соотношений, в качестве стандартного состояния выбран раствор с концентрацией 1 моль/л [9]. Но рассчитываемая величина $\Delta H_{\bar{n}}$ имеет размерность кДж/г-экв в соответствии с записью реакции ионного обмена, которой соответствуют эти соотношения. При расчете энтальпии по соотношению (2) результат будет получаться тот же, если концентрации подставлять в шкале г-экв/л, так как в это выражение входит отношение концентраций.

Вместо молярных коэффициентов активности солей в равновесном растворе $f_{\pm}$ в расчетах использовали средние ионные моляльные коэффициенты активности NaCl и $CaCl_2$, которые находили по эмпирическим уравнениям:

$$\ln \gamma_{\pm CaCl_2} = -2500/T + 54.5 - 8.21 \ln T, \quad (3)$$

$$\ln \gamma_{\pm NaCl} = -2100/T + 44.0 - 6.55 \ln T. \quad (4)$$

Эти уравнения были получены в работе [6] для смешанных 2.5 моляльных растворов NaCl и $CaCl_2$.

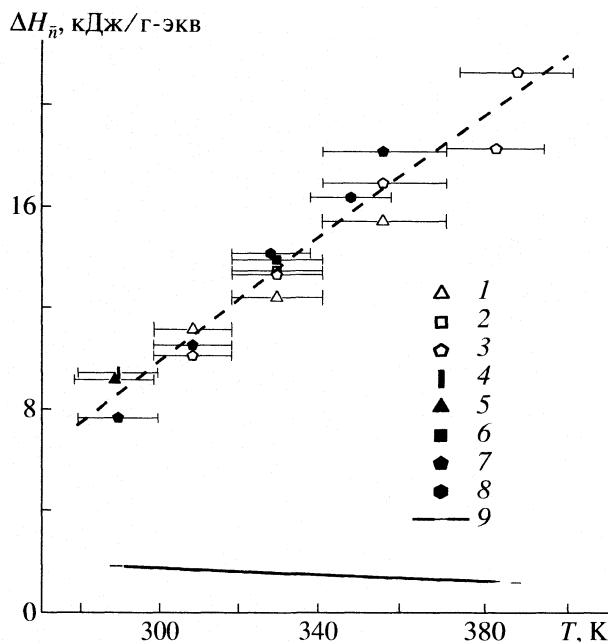


Рис. 4. Зависимости $\Delta H_{\bar{n}}$ (1–8) и $\Delta H_{\bar{n}(f_{\pm})}$ (9) от температуры при обмене ионов кальция и натрия на катионите КБ-4. Доля кальция в ионите y_{Ca} : 0.30 (1), 0.38 (2), 0.50 (3), 0.24 (4), 0.32 (5), 0.37 (6), 0.5–0.54 (7), 0.56 (8), статический метод – 1–3; динамический метод – 4–8.

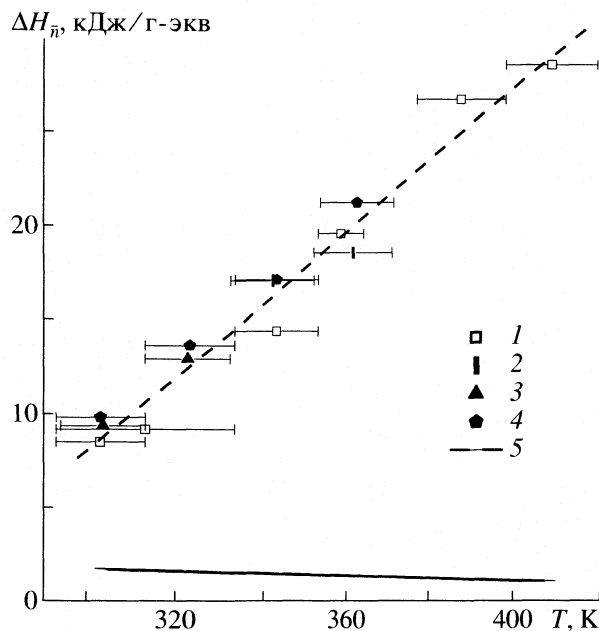


Рис. 5. Зависимости $\Delta H_{\bar{n}}$ (1–4) и $\Delta H_{\bar{n}(f_{\pm})}$ (5) от температуры при обмене ионов кальция и натрия на катионите КБ-4П2. Доля кальция в ионите y_{Ca} : 0.42–0.46 (1), 0.23–0.24 (2), 0.25–0.29 (3), 0.48–0.53 (4), статический метод – 1, динамический метод – 2–4.

когда концентрация $CaCl_2$ мала. Использование моляльных коэффициентов активности $\gamma_{\pm}$ обусловлено отсутствием данных по величинам коэффициентов активности в молярной шкале концентраций $f_{\pm}$. Как было выяснено ранее [6], для рассматриваемых растворов отличие $f_{\pm NaCl}^2 / f_{\pm CaCl_2}^{3/2}$ от $\gamma_{\pm NaCl}^2 / \gamma_{\pm CaCl_2}^{3/2}$ не превышает 3%.

Во всех экспериментах при повышении температуры состав ионита изменялся лишь на 0.5–2%. Так в “динамическом” эксперименте на катионите КБ-4П2, выходная кривая которого приведена на рис. 2б, учитывая долю объема ионита в плотном слое суспензии, равную 0.63, и концентрацию раствора 2.32 г-экв/л, нашли, что доля кальция в ионите изменилась следующим образом

$$y_{Ca}(313 \text{ K}) = y_{Ca}(294 \text{ K}) + \frac{0.63(0.0183 - 0.0125)}{2.32} = 0.287 + 0.00158.$$

Это означает, что при повышении температуры эквивалентный состав ионита изменился лишь на 0.55%. Такое изменение состава ионита нельзя надежно установить аналитическими методами. Можно считать, что в экспериментах хорошо выполнялись условия постоянства состава ионита, при которых допустимо использовать предло-

женные методики определения дифференциальной энтальпии ионного обмена.

Концентрацию иона натрия в растворе при расчете по соотношению (2) считали постоянной, так как во всех проведенных экспериментах при повышении температуры на 12–30 К она изменялась <1.5%. Так в том же рассмотренном эксперименте изменение концентрации натрия составило лишь $(0.0058/2.32) \times 100\% = 0.25\%$, что также нельзя надежно зафиксировать методом пламенной фотометрии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены зависимости коэффициента равновесия обмена ионов $Ca^{2+}-Na^{+}$ на исследованных гелевых полиметакриловых и полиакриловых катионитах от температуры. Эти данные отражают значительный рост селективности катионитов с температурой, который продолжается и при температурах выше 373 К. Оказалось, что коэффициенты равновесия для трех типов слабосшитых гелевых катионитов при различных долях иона кальция ложатся приблизительно на одну и ту же зависимость.

На рис. 4–6 приведены температурные зависимости $\Delta H_{\bar{n}}$ при обмене ионов кальция и натрия на изученных гелевых и макропористом полиметакриловых и полиакриловых катионитах. Гори-

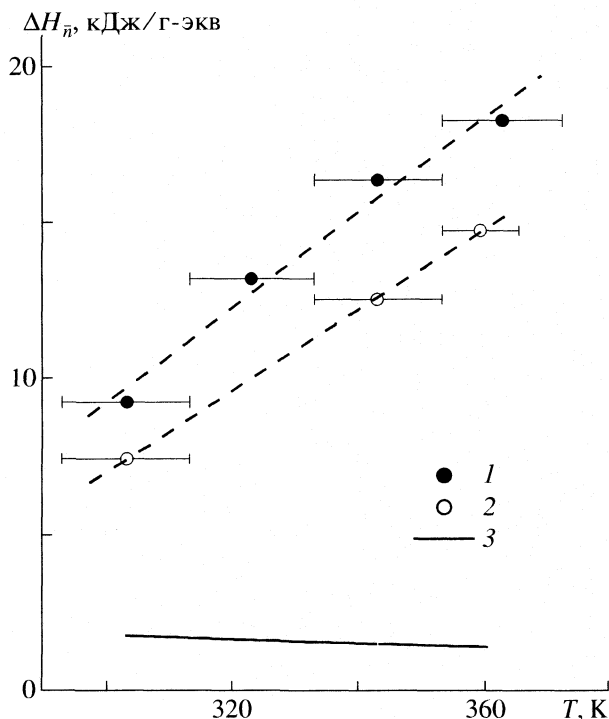


Рис. 6. Зависимости $\Delta H_{\bar{n}}$ (1 и 2) и $\Delta H_{\bar{n}(f_{\pm})}$ (3) от температуры при обмене ионов кальция и натрия на катионитах КБ-2э4 (1) и Пьюролайт С104 (2). Доля кальция в ионите u_{Ca} : 0.52–0.56 (1), 0.60–0.62 (2), динамический метод.

горизонтальными отрезками на этих рисунках показаны интервалы температур T_2-T_1 , к которым относятся показанные точками усредненные значения энтальпии. Также на этих рисунках показаны зависимости

$$\Delta H_{\bar{n}(f_{\pm})} = \frac{RT_1T_2}{T_2-T_1} \left[\ln \frac{(f_{\pm NaCl}^2/f_{\pm CaCl_2}^{3/2})_{T_2}}{(f_{\pm NaCl}^2/f_{\pm CaCl_2}^{3/2})_{T_1}} \right]_{\bar{n}}$$

от средней температуры в интервале T_2-T_1 , отражающие вклады влияния температуры на коэффициенты активности солей в растворе в величину $\Delta H_{\bar{n}}$.

Видно, что величины $\Delta H_{\bar{n}}$, полученные статическим и динамическим методами, не различаются. При этом различие нескольких экспериментальных значений $\Delta H_{\bar{n}}$ при одной и той же температуре не превышает 10%. Вклады влияния температуры на коэффициенты активности солей в растворе ($\Delta H_{\bar{n}(f_{\pm})}$) в величины $\Delta H_{\bar{n}}$ невелики.

Таким образом, возможные неточности в оценке температурных зависимостей коэффициентов активности солей в растворе не могут повлиять на полученные закономерности.

На всех ионитах энтальпия обмена ионов кальция и натрия сильно увеличивается с температурой по приблизительно линейным зависимостям. При этом соотношение ионов в ионите на величину энтальпии существенно не влияет (рис. 4 и 5). На слабосшитых гелевых катионитах КБ-4П2, КБ-4 и КБ-2э значения дифференциальной энтальпии ионного обмена при одинаковых температурах достаточно близки (рис. 4 и 5), а на макропористом катионите Пьюролайт С104 – несколько ниже (рис. 6). Возможно, это связано с тем, что макропористые иониты обычно получают с существенно большим содержанием сшивающего агента. Кроме того, необходимо учитывать, что для макропористых ионитов характерен больший вклад необменной сорбции в системах, включающих растворы высокой концентрации (достигает 30–50% от обменной емкости в случае 2.5 М раствора NaCl), чем для гелевых ионитов (на катионите КБ-4П2 в таком же растворе составляет лишь 5–7%) [10].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-33020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 491 с.
2. Солдатов В. С. Простые ионообменные равновесия. Минск. Наука и техника, 1972, 224 с.
3. Ivanov V.A., Gorshkov V.I., Timofeevskaya V.D., Drozdova N.V. // Reactive and Functional Polymers. 1998. V. 38. P. 205.
4. Иванов В.И., Горшков В.И., Тимофеевская В.Д., Дроздова Н.В. // Теория и практика сорбционных процессов. 1999. Вып.25. С. 21.
5. Kraus K.A., Raridon R.J. // J. Phys. Chem. 1959. V. 65, № 11. P. 1901.
6. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Дроздова Н.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 917.
7. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И. и др. // Журн. физ. химии. 2007. В печати.
8. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Дроздова Н.В., Горшков В.И. // Там же. 2000. Т. 74. № 4. С. 734.
9. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И. // Там же. 2000. Т. 74. № 4. С. 730.
10. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Гавлина О.Т. и др. // Там же. 2006. Т. 79. № 8. С. 1494.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31.031:546.185

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТА $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ В ИНТЕРВАЛЕ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 664 К

© 2007 г. В. И. Петьков, А. В. Маркин, И. А. Щелоков, М. В. Суханов, Н. Н. Смирнова

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского**E-mail: petkov@uic.nnov.ru*

Поступила в редакцию 25.07.2006 г.

Изучена температурная зависимость теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ кристаллического никель-цирконий фосфата в области 6–664 К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ для области от $T \rightarrow 0$ до 664 К. По абсолютному значению энтропии вычислена его стандартная энтропия образования из простых веществ при 298.15 К. По данным о низкотемпературной теплоемкости рассчитана фрактальная размерность $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале 30–50 К и сделан вывод о характере гетеродинамичности структуры фосфата.

Кристаллическое соединение $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ принадлежит к обширному классу фосфатов каркасного строения [1]. Основа кристаллических структур таких соединений – трехмерный каркас $\{[\text{L}_2(\text{PO}_4)_3]^{p-}\}_{\infty}$, где L – октаэдрический катион с преимущественно ковалентным характером связи металл–кислород, p – заряд каркаса. Интерес к данным фосфатам вызван широким набором ценных физико-химических свойств и расширяющейся областью потенциального их применения в качестве полифункциональных керамических материалов [2].

Такие свойства этих фосфатов, как термическая, химическая и радиационная устойчивости, способность практически не расширяться при нагревании, низкая теплопроводность и каталитическая активность, напрямую связаны с особенностями их строения. В фосфате $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ионы циркония и фосфора совместно с кислородом участвуют в образовании каркаса, а катионы никеля статистически распределены по внекаркасным позициям структуры. Он имеет моноклинную ячейку (пространственная группа $P2_1/n$, $a = 12.388(3)$, $b = 8.9269(7)$, $c = 8.8449(7)$ Å, $\beta = 90.55(1)^\circ$, $V = 978.1$ Å³, $Z = 4$) [3].

К настоящему времени накоплен обширный материал по структуре и функциональным свойствам (тепловому расширению, ионной проводимости, каталитической активности и др.) каркасных фосфатов. Становится очевидной необходимость термодинамических исследований представителей указанного семейства. Данные о теплоемкости, температурах плавления и термодинамических функциях позволили бы установить соотношения между структурными, энергетическими и энтропийными характеристиками, выявить термодина-

мические аспекты синтеза веществ этого семейства, разработки и эксплуатации материалов на их основе.

В данной работе, продолжающей исследования термодинамических свойств каркасных фосфатов [4], калориметрическим методом изучена температурная зависимость теплоемкости соединения $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в области от 6 до 664 К, рассчитаны его стандартные термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$, $S^\circ(T)$ и $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ для области от $T \rightarrow 0$ до 664 К, стандартная энтропия образования при 298.15 К, определен характер гетеродинамичности структуры фосфата по данным мультифрактальной обработки низкотемпературной ($T < 50$ К) зависимости теплоемкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики образца. Фосфат $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ получали золь–гель-методом [5]. Исходными веществами для синтеза служили реактивы марки “х.ч.”: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 . При синтезе стехиометрические количества водных растворов хлорида никеля и оксихлорида циркония (для предотвращения гидролиза его растворяли в подкисленной соляной кислотой дистиллированной воде) сливали при постоянном перемешивании при комнатной температуре, затем медленно при перемешивании добавляли раствор ортофосфорной кислоты, взятой также в соответствии со стехиометрией фосфата. Образовавшийся гель высушивали при 353 К, подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха при 873 и 1073 К не менее 24 ч на каждой стадии. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием.

Синтезированный образец представлял собой белый поликристаллический порошок. Состав и строение полученного фосфата подтверждены методами рентгенофазового и электронно-зондового анализов, ИК-спектроскопии.

Рентгенограмму образца записывали на дифрактометре ДРОН-3.0 в CuK_α -фильтрованном излучении. Набор межплоскостных расстояний сопоставляли с данными [3, 5]. На рентгенограмме присутствовали рефлексы отражения, характерные лишь для $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Параметры моноклинной ячейки соединения (пр. гр. $P2_1/n$, $a = 12.385(3)$, $b = 8.924(4)$, $c = 8.840(3)$ Å, $\beta = 90.53(1)^\circ$, $V = 977.0$ Å³, $Z = 4$) определяли по проиндифференцированной рентгенограмме в интервале углов 2θ от 10 до 50 град и уточняли методом наименьших квадратов.

Спектр поглощения образца, приготовленного методом тонкодисперсных пленок на подложке из KBr, записывали на спектрофотометре Specord 75 IR в диапазоне частот от 1400 до 400 см⁻¹. По положению и форме полос поглощения он подобен опубликованному в [6] и типичен для ортофосфатов.

Контроль химического состава и однородности образца осуществляли методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа CamScan MV-2300, оснащенного энергодисперсионным детектором Link INCA ENERGY 200C. Для расчета составов использовали метод PАР-коррекции. Результаты электронно-зондового анализа показали, что образец является однородным, состоит из кристаллитов размером от 1 до 50 мкм (рис. 1), его состав с учетом погрешности метода (± 2 ат. %) отвечает формульному $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Аппаратура и методики калориметрических измерений. Для измерения температурной зависимости теплоемкости C_p° фосфата в области 6–340 К использовали теплофизическую установку БКТ-3.07 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в [7, 8]. Калориметрическая ампула представляла собой тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом 1.5 см³. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ-11-4, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2. По результатам калибровок и проверок калориметра установлено, что погрешность измерения теплоемкости веществ при температурах от 6 до 15 К не более $\pm 2\%$, при повышении температуры до 40 К она уменьшалась до $\pm 0.5\%$ и в области 40–340 К составляла $\pm 0.2\%$. Абсолютная погрешность измерений температуры составляла 5×10^{-3} К в соответствии с МТШ-90. В калориметрическую

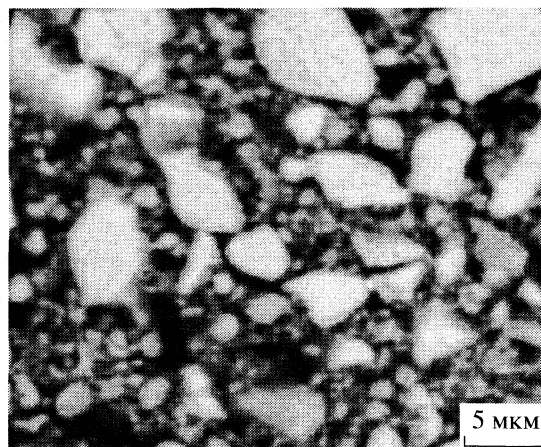


Рис. 1. Микроструктура $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

ампулу адиабатического вакуумного калориметра помещали 0.8922 г исследуемого вещества. Теплоемкость измеренного образца составляла 40–85% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом.

Для изучения теплоемкости фосфата в интервале 330–664 К применяли дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК), работающий по принципу тройного теплового моста [9]. Конструкция калориметра и методика работы описаны в [10]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда и меди особой чистоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. Погрешность определения теплоемкости составляла $\pm 2\%$ во всем интервале температур. В ампулу ДСК помещали 0.5311 г образца.

Поскольку теплоемкость в интервале 330–340 К измеряли также и в адиабатическом вакуумном калориметре с погрешностью $\pm 0.2\%$, а условия измерения в динамическом калориметре подбирали так, чтобы в указанном интервале температуры значения C_p° , полученные на обоих калориметрах, совпадали, то полагали, что при $T > 340$ К величина C_p° определяется с погрешностью 0.5–1.5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость кристаллического $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ изучена в области 6.46–664 К (табл. 1). При измерениях в адиабатическом вакуумном калориметре получено 143 экспериментальных значения C_p° . Измерения теплоемкости в динамическом калориметре проводили в режиме непрерывного нагревания калориметра с веществом при средней скорости нагревания 0.025 К/с. Экспериментальные значения C_p° усредняли с помощью степенных

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) кристаллического $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $M = 496.71$ г/моль

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
Серия 1		86.26	111.7	215.09	237.4	341.21	311.2	409.6	343	495.4	381	581.1	407
6.46	1.13	88.51	115.2	217.99	239.7	Серия 3		411.3	344	497.1	382	582.9	408
6.95	1.22	Серия 2		220.88	242	329.0	305	412.4	344	498.9	383	584.8	408
7.49	1.28	84.17	109.6	223.7	244.1	331.1	306	414.7	346	500.7	383	586.6	409
7.98	1.58	86.81	109.8	226.57	246	333.7	307	416.5	346	502.4	384	588.4	409
8.46	1.78	89.27	113.1	229.43	248.4	335.8	308	417.6	347	504.2	385	590.2	409
8.98	1.96	91.72	113.2	232.3	250.8	339.3	310	419.1	348	506.0	386	592.0	410
9.53	2.21	94.17	116.7	235.16	252.5	341.2	311	422.0	349	507.8	386	593.8	410
10.08	2.45	96.62	119.8	238.02	254.1	342.8	312	423.0	350	509.6	386	595.6	410
10.61	2.63	99.07	122.7	240.86	256	344.3	313	424.6	350	511.4	388	597.4	410
11.13	3.06	101.81	126.1	243.7	257.6	346.4	314	426.5	351	513.3	388	599.2	411
11.63	3.32	104.85	129.7	246.52	259.2	348.4	315	428.9	353	515.1	389	600.9	411
12.13	3.52	107.89	133.5	249.33	260.2	349.9	315	431.4	354	516.9	389	602.7	412
12.77	3.98	110.92	137	252.14	262.5	351.9	317	433.4	355	518.7	391	604.5	412
13.55	4.46	113.95	141.1	254.92	264.4	353.9	318	435.3	356	520.6	390	606.2	412
14.33	4.7	117.07	144.9	257.69	266.4	355.9	319	437.2	357	522.4	391	608.0	412
15.09	5.17	120.01	148.1	260.44	268.2	357.8	320	439.1	358	524.3	392	609.8	413
15.98	5.871	123.03	151.2	263.19	270	359.7	321	441.0	359	526.1	392	611.5	413
16.72	6.217	126.06	154.9	265.92	271.7	361.6	322	442.9	359	527.9	394	613.3	413
17.46	6.776	129.07	158.6	268.49	273.2	363.5	323	444.8	360	529.8	394	615.1	413
18.19	7.52	132.09	162.1	271.21	274.7	365.4	324	446.7	361	531.6	395	616.9	414
18.91	8.18	135.11	165.3	273.91	276	367.2	325	448.5	362	533.4	396	618.7	414
19.63	8.917	138.12	169.1	276.61	277.7	369.0	325	450.4	362	535.3	396	620.5	415
21.37	10.43	141.14	172.2	279.27	279.2	370.7	326	452.3	363	537.1	396	622.3	415
23.12	12.71	144.15	175	282.20	281.0	372.2	327	454.1	364	538.9	397	624.1	415
26.28	15.98	147.15	178.3	284.57	282.2	373.4	328	456.0	364	540.8	397	626.0	416
28.73	19.23	150.15	181.4	287.20	283.8	374.4	328	457.9	365	542.6	398	627.8	416
31.18	22.8	153.15	184.6	289.79	285.0	375.6	329	459.7	365	544.4	399	629.7	417
33.64	26.4	156.14	187.4	292.50	286.6	377.4	330	461.6	366	546.2	399	631.5	417
36.11	29.95	159.14	190.3	294.93	287.8	379.2	330	463.4	367	548.0	399	633.4	417
38.57	33.64	162.12	193.4	297.45	289.4	381.0	331	465.3	368	549.9	400	635.3	417
41.04	37.63	165.11	196.2	299.98	290.5	382.8	333	467.1	369	551.7	400	637.1	418
46.03	45.97	168.08	199.3	302.47	292.0	384.5	333	468.9	369	553.5	401	638.9	418
48.53	49.59	171.06	201.8	304.96	293.2	386.3	334	470.8	370	555.4	402	640.7	418
51.03	53.7	174.04	204.6	307.43	294.6	388.1	334	472.6	371	557.2	402	642.5	419
53.54	57.2	176.98	206.8	309.57	295.9	389.9	335	474.4	372	559.1	402	644.4	418
56.03	61.2	179.94	209.2	312.00	297.1	391.6	335	476.2	373	560.9	403	646.2	419
58.53	65.68	182.9	211.8	314.37	298.3	393.2	337	477.9	374	562.8	403	647.9	418
61.04	70.23	185.85	214.2	316.76	299.6	394.9	337	479.7	375	564.6	403	649.7	419
63.53	75.12	188.8	216.7	319.13	300.5	396.5	338	481.5	375	566.2	404	651.4	419
66.04	78.7	191.75	219.4	322.21	302.4	398.1	339	483.2	376	568.3	405	653.2	419
68.54	83.3	194.68	222	324.52	303.1	399.7	340	484.9	377	570.1	405	655.0	419
70.89	87.65	197.62	224.2	326.79	304.3	401.3	340	486.7	377	572.0	406	656.8	419
74.13	92.37	200.56	226.1	328.91	304.9	403.0	341	488.4	378	573.8	406	658.6	419
76.03	96.43	203.47	228.6	331.12	306.3	404.6	341	490.1	379	575.6	406	660.5	420
78.53	100.4	206.38	230.9	333.71	307.2	406.2	342	491.9	380	577.4	407	662.3	419
81.02	104.1	209.29	233.1	335.83	308.4	407.9	343	493.6	381	579.3	407	664.2	420
83.52	108.3	212.19	235.1	339.30	310.0								

и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от усредненной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости. Так, например, для температурных интервалов 7–22, 200–300 и 480–540 К полиномы имели вид соответственно:

$$\begin{aligned} C_p^\circ(T) &= 1.1808 - 1.2088 \times 10^2 \ln(T/30) - \\ &\quad - 5.1567 \times 10^2 (\ln(T/30))^2 - \\ &\quad - 9.4129 \times 10^2 (\ln(T/30))^3 - 8.8534 \times 10^2 (\ln(T/30))^4 - \\ &\quad - 4.2017 \times 10^2 (\ln(T/30))^5 - 79.676 (\ln(T/30))^6, \\ C_p^\circ(T) &= 5.963482 \times 10^4 - 4.315112 \times 10^4 (T/30) + \\ &\quad + 1.297248 \times 10^4 (T/30)^2 - 2.068583 \times 10^3 (T/30)^3 + \\ &\quad + 1.846763 \times 10^2 (T/30)^4 - 8.754464 (T/30)^5 + \\ &\quad + 0.172185 (T/30)^6, \\ C_p^\circ(T) &= -158.06 - 10.819 (T/30) + 10.226 (T/30)^2 - \\ &\quad - 0.685 (T/30)^3 + 0.0136 (T/30)^4. \end{aligned}$$

В приведенных уравнениях C_p° – в Дж/(К моль), температура – в К.

Все экспериментальные точки C_p° и усредняющая кривая в интервале 6.46–664.2 К приведены на рис. 2. Видно, что теплоемкость фосфата $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ не имеет каких-либо особенностей: она плавно увеличивается с ростом температуры.

Представлялось интересным обработать данные низкотемпературной теплоемкости ($T < 50$ К) с учетом мультифрактальности колебательных состояний атомов и получить значение фрактальной размерности D [11, 12]. Значение D служит опосредованной характеристикой топологии строения и позволяет судить о характере гетеродинамичности структуры твердых тел: в случае тел цепной структуры $D = 1$, слоистой – 2, пространственной – 3. Согласно [13, 14], величину D – показатель степени при T в функции теплоемкости мультифрактального варианта теории теплоемкости твердых тел Дебая – можно оценить исходя из уравнения:

$$\ln C_V = \ln A + D \ln(T/\Theta_{\max}), \quad (1)$$

где A – постоянная величина для конкретного твердого тела, $\Theta_{\max}$ – характеристическая температура и D – фрактальная размерность.

Можно без заметной погрешности допустить, что при $T < 50$ К величина $C_p^\circ = C_V$. Тогда, используя соответствующие экспериментальные данные о теплоемкости, получили $D = 3$ (с погрешностью $\pm 0.6\%$) в интервале 30–50 К, что соответствует пространственной (каркасной) структуре исследуемого фосфата $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Отметим,

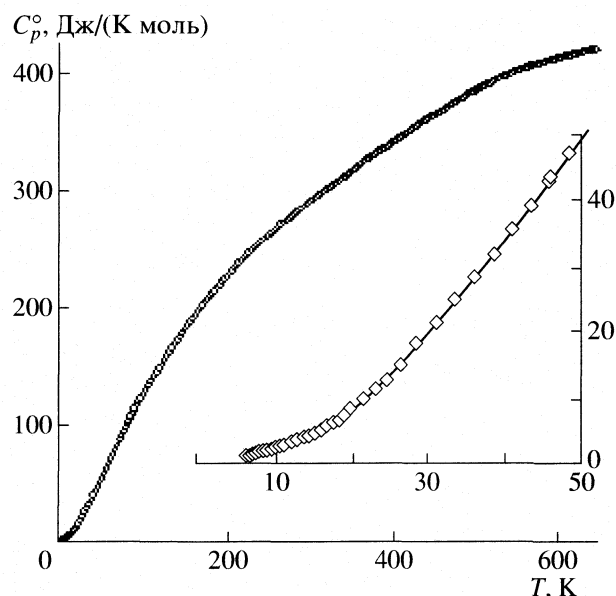


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического фосфата $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

что полученный вывод согласуется с данными структурных исследований $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

При $T < 30$ К вплоть до температуры начала измерений теплоемкость $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ описывается функцией теплоемкости Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T). \quad (2)$$

Характеристическую температуру Дебая Θ_D подбирали по экспериментальным значениям C_p° в интервале 6–11 К при числе степеней свободы $n = 3$. Для $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ получена $\Theta_D = 121.12$ К. Значение Θ_D рассчитывали по уравнению (2) с погрешностью 0.7%, что не превышало погрешности измерения C_p° в указанной области температур.

В табл. 2 для сравнения приведены характеристические температуры Дебая и фрактальные размерности D фосфата $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и изученного ранее [15] $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Численные значения $\Theta_{\max}$, рассчитанные для одинакового интервала температур и приведенные на одно и то же число

Таблица 2. Фрактальные размерности D и характеристические температуры $\Theta_{\max}$

Вещество	T , К	D	$\Theta_{\max}$, К	n	δ , %
$\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	6–11	3	121.12	3	0.7
	30–50	3	207.8	12	0.6
$\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [15]	7–12	3	113.5	3	0.5
	30–50	3	193.9	12	1.7

Обозначения: n – число степеней свободы; δ – погрешность, с которой подбирались D и $\Theta_{\max}$.

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = 496.71$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T), \text{Дж/(К моль)}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж/моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж/(К моль)}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж/моль}$
5	0.436	0.000500	0.147	0.000184
10	2.40	0.00740	1.01	0.00272
20	8.424	0.0573	4.240	0.0275
30	19.92	0.1940	9.627	0.0948
40	33.94	0.4622	17.24	0.2275
50	49.17	0.8781	26.46	0.4450
60	64.44	1.442	36.71	0.7601
70	80.64	2.168	47.87	1.182
80	96.15	3.053	59.65	1.719
100	123.8	5.265	84.21	3.157
120	148.1	7.985	109.0	5.089
140	170.8	11.18	133.5	7.513
160	191.4	14.80	157.7	10.43
180	209.5	18.81	181.3	13.82
200	225.9	23.17	204.2	17.67
220	241.4	27.84	226.5	21.98
240	255.4	32.81	248.1	26.73
260	267.8	38.05	269.0	31.90
280	279.7	43.52	289.3	37.48
298.15	289.6	48.69	307.2	42.90
300	290.6	49.22	309.0	43.47
320	301.0	55.15	328.1	49.84
340	310.3	61.26	346.6	56.59
360	321	67.6	365	63.8
380	331	74.1	382	71.3
400	339	80.8	400	79.1
420	348	87.7	416	87.2
440	358	94.7	433	95.7
460	366	102	449	105
480	374	109	465	114
500	383	117	480	123
520	391	125	495	133
540	397	133	510	143
560	403	141	525	153
580	407	149	539	164
600	411	157	553	175
620	415	165	566	186
640	418	173	580	198
660	419	182	592	209
664	420	184	596	212

степеней свободы позволяют делать некоторые выводы об относительной жесткости молекулярных каркасов сравниваемых фосфатов. Так, как можно видеть из табл. 2, замена стронция на ни-

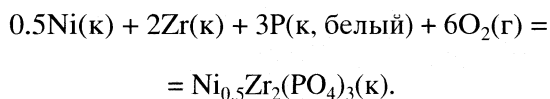
кель в составе фосфата приводит к увеличению жесткости его каркаса, и, как следствие, соответствующие колебания $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ возбуждаются при относительно более высоких температурах.

Это отражается на значениях характеристической температуры Дебая и характеристической температуры мультифрактального обобщения. Следует отметить, что оба сравниваемых соединения, судя по значениям D и данным рентгеноструктурного анализа, имеют пространственную (каркасную) структуру.

Термодинамические функции. Для расчета стандартных термодинамических функций кристаллического фосфата $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (табл. 3) температурную зависимость теплоемкости его экстраполировали от 6 до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая (уравнение (2)) с приведенными выше параметрами. Принимали, что при $T < 6$ К уравнение (2) воспроизводит значения C_p° с приведенной выше погрешностью.

Значения энтальпии [$H^\circ(T) - H^\circ(0)$] и энтропии $S^\circ(T)$ изученного фосфата рассчитывали численным интегрированием соответствующих зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$, функцию Гиббса [$G^\circ(T) - H^\circ(0)$] – по энтальпиям и энтропиям соединения при соответствующих температурах. Полагали, что погрешность расчета функций не вносила существенного вклада в точность их определения, т.е. она не превышала указанной ранее погрешности измерения теплоемкости.

По величинам абсолютных энтропий (Дж/(К моль)) кристаллического фосфата $S^\circ(\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3, \text{к}, 298.15) = 307.2 \pm 1.0$ (табл. 3) и соответствующих простых веществ [16]: $S^\circ(\text{Ni}, \text{к}, 298.15) = 29.87 \pm 0.20$, $S^\circ(\text{Zr}, \text{к}, 298.15) = 38.99 \pm 0.10$, $S^\circ(\text{P}, \text{к}, 298.15) = 41.09 \pm 0.25$, $S^\circ(\text{O}_2, \text{г}, 298.15) = 205.07 \pm 0.01$ рассчитали стандартную энтропию образования изученного соединения $\Delta_f S^\circ(\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3, \text{к}, 298.15) = -1139.21$ Дж/(К моль). Полученная величина соответствует процессу:



Теплоемкость и стандартные термодинамические функции соединения $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ при 298.15 К приведены в табл. 3.

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена изобарная теплоемкость кристаллического фосфата $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале 6–664 К и рассчитаны термодинамиче-

ские функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ в интервале 0–664 К, определена стандартная энтропия его образования из простых веществ при 298.15 К. По данным о теплоемкости рассчитана фрактальная размерность $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в интервале 30–50 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32127).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петьков В.И., Дорохова Г.И., Орлова А.И. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 1. С. 76.
2. Alamo J. // Solid State Ionics. 1993. V. 63. P. 547.
3. Jouanneaux A., Verbaere A., Piffard Y. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1991. V. 28. P. 683.
4. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Markin A.V. et al. // J. Therm. Anal. Cal. 2005. V. 80. P. 695.
5. Петьков В.И., Орлова А.И., Дорохова Г.И., Федотова Л.В. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 36.
6. Петьков В.И., Куражковская В.С., Орлова А.И., Спиридонова М.Л. // Там же. 2002. Т. 47. № 5. С. 802.
7. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
8. Мальшиев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибаккин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
9. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 43. № 6. С. 1620.
10. Kabo A.G., Diky V.V. // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79.
11. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
12. Изотов А.Д., Шебершинева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
13. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
14. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Там же. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.
15. Петьков В.И., Маркин А.В., Быкова Т.А. и др. // Там же. 2007. Т. 81. № 8. С. 1351.
16. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.; Washington: Hemisphere Publ. Co., 1989.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.183

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ В РАСПЛАВАХ ИНДИЙ–ОЛОВО–ГАЛЛИЙ

© 2007 г. Р. Х. Дадашев*, Р. А. Кутуев**, Д. З. Элимханов***, З. И. Бичуева***

*Академия наук Чеченской Республики

**Чеченский государственный университет, Грозный

***Российская академия наук, Комплексный научно-исследовательский институт, Грозный

E-mail: edzhabrail@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2006 г.

Экспериментально изучены термодинамические параметры поверхностного слоя системы индий–олово–галлий.

Выбор системы индий–олово–галлий обусловлен наличием минимума на изотермах поверхностного натяжения (σ) граничной системы индий–олово. Представляет интерес изучение влияния третьего инактивного компонента на вид изотермы. Галлий в данной системе инактивен как на самих металлах (индий и олово), так и на сплавах индий–олово. Кроме того, изотермы σ двойной системы олово–галлий согласно [1] характеризуются сложными кривыми с минимумом и максимумом. Следовательно, сложными могут оказаться и изотермические поверхности σ тройной системы индий–олово–галлий.

Измерения проводились в комбинированном приборе [2] при вакууме 10^{-6} мм рт. ст. от температуры ликвидуса до 773 К. Поверхностное натяжение измеряли методом максимального давления в капле (максимальная погрешность измерения 0.4%), плотность – усовершенствованным ареометром (погрешность – 0.2%). Для приготовления сплавов использованы металлы высокой чистоты. Суммарное количество примесей в этих металлах не превышало 0.0001%.

Проведенные исследования показали, что температурная зависимость плотности всех изученных сплавов – линейная с отрицательным температурным коэффициентом. Плотность 13 сплавов этой системы изучена авторами [3] и получены существенные отклонения молярных объемов от аддитивности в области средних составов. Полученные нами данные не подтверждают этот результат.

Молярные объемы изученных тройных расплавов в пределах погрешности определения совпадают с аддитивными значениями. Аддитивными изотермами молярных объемов характеризуются также и боковые двойные системы: олово–галлий, индий–галлий [1]. На рис. 1 представлены изотермы молярных объемов и концентрационная зависимость σ при изменении состава по лучевым разрезам концентрационного треугольника ($x_{\text{In}} : x_{\text{Sn}} = 1 : 1$).

Из рис. 1 видно, что изотермы поверхностного натяжения передаются гладкими кривыми, вогнутыми к оси составов. При 523 К изотермы имеют точку перегиба при 0.6 мол. долей галлия. С повышением температуры точка перегиба исчезает, что иллюстрирует изотерма при 773 К. Следует отметить, что изотермы σ при разных температурах пересекаются в двух точках (при 0.6 и

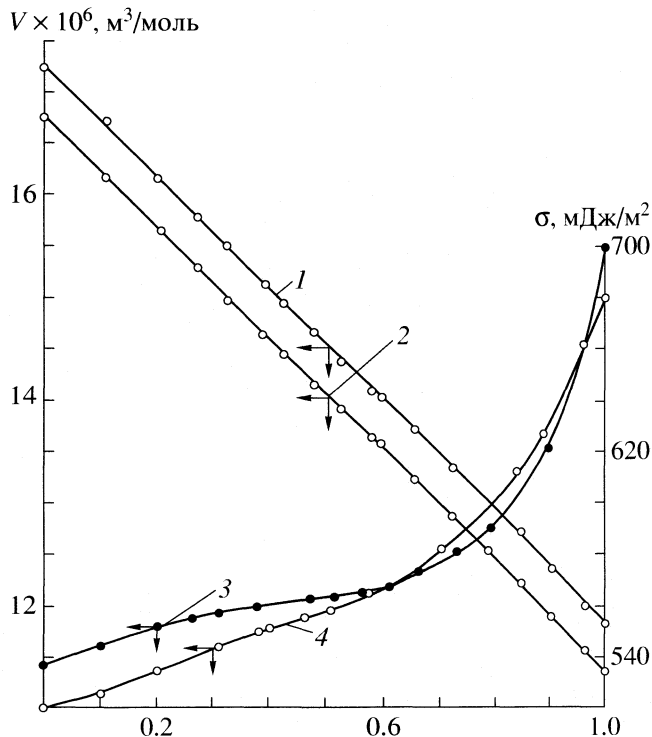


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения (523 К, 773 К) и молярных объемов (473 К, 773 К) в системах индий–олово–галлий: $x_{\text{In}} : x_{\text{Sn}} = 1 : 1$; 1 – 473 К, 2 – 773 К, 3 – 523 К, 4 – 773 К.

0.98 мол. долей Ga). В этих сплавах наблюдается явление концентрационной буферности поверхностного натяжения.

Галлий вызывает повышение σ как чистых металлов индий, олово, так и всех сплавов системы In–Sn. При изменении состава по линиям, с постоянным содержанием галлия на изотермах поверхностного натяжения до 0.4 мол. долей галлия является пологий минимум. При дальнейшем увеличении содержания галлия положение минимума смещается к стороне Ga–Sn и глубина минимума уменьшается.

Температурная зависимость поверхностного натяжения тройных расплавов далека от линейной. При этом нелинейность политерм σ проявляется во всем изученном интервале температур. Нелинейная зависимость поверхностного натяжения от температуры обнаружена как в двойных системах индий–галлий и олово–галлий, так и в тройных индий–олово–галлий при содержании галлия выше 0.25 мол. долей.

Таким образом, изотермические поверхности молярных объемов и поверхностного натяжения изученных тройных систем передаются гладкими кривыми без особых точек. Результаты измерения поверхностного натяжения расплавов данной системы приведены в таблице. По данным о концентрационной зависимости поверхностного натяжения можно найти такие свойства поверхности, как адсорбция, усредненный состав и минимально возможная толщина поверхностного слоя. Методы расчета этих свойств в многокомпонентных системах разработаны в [4]. По этим методам нами проведены расчеты некоторых свойств поверхностного слоя. Результаты расчета изотерм адсорбции компонентов в системе индий–олово–галлий представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что адсорбция галлия в системе In–Sn–Ga отрицательна. Концентрационная зависимость адсорбции неактивного галлия по лучевым разрезам концентрационного треугольника по форме близка к изотермам их адсорбции в боковых двойных системах. В сплавах, обогащенных оловом, адсорбция олова также отрицательна. По мере добавления неактивного галлия адсорбция олова проходит нулевое значение и становится положительной. По мере уменьшения доли олова в разрезе его адсорбция по абсолютной величине уменьшается и перестает зависеть от содержания неактивного компонента – галлия.

Таким образом, адсорбционные явления в изученной системе имеют сложный характер. Обнаружены: явление подавления адсорбции одного компонента адсорбцией другого – более активного, явление концентрационной буферности, когда равна нулю адсорбция одного из компонентов; явление, характеризующее независимость значе-

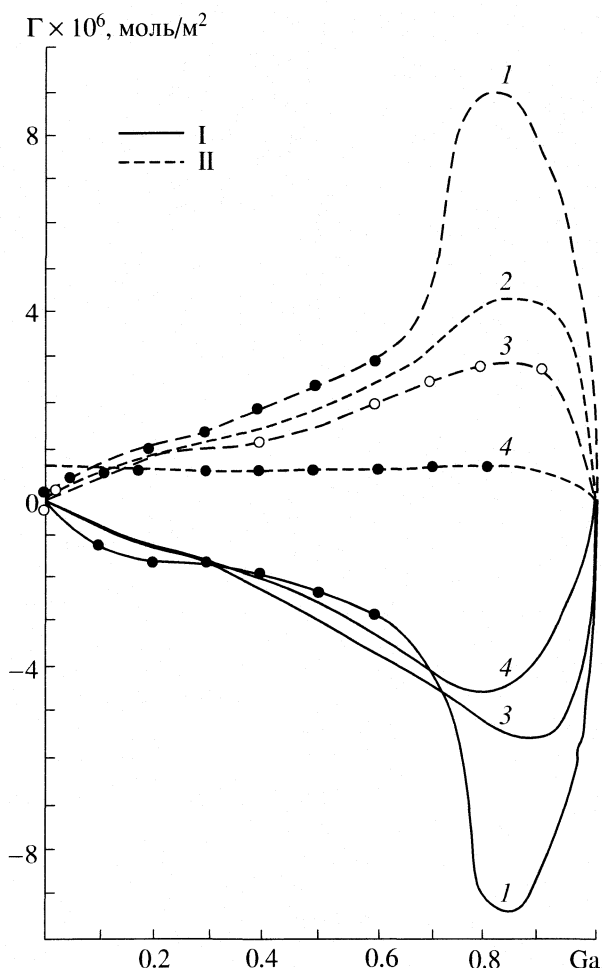


Рис. 2. Изотермы адсорбции галлия (I) и олова (II) в системе индий–олово–галлий при 523 К; (In : Sn = 1 : 9 (1), 1 : 3 (2), 1 : 1 (3), 9 : 1 (4).

ния адсорбции поверхностно-активного компонента от содержания неактивного.

Указанные особенности в изученной системе непосредственно обусловлены поведением компонентов в соответствующих граничных двойных системах, т.е. адсорбционные процессы в тройных системах можно предсказать исходя из изотерм адсорбции в боковых системах. Расчет состава поверхностного слоя показал, что в поверхностном слое содержание галлия меньше, чем в объеме расплава. Максимально это проявляется при 0.9 мол. долях галлия.

По мере увеличения содержания галлия олово в сплавах In–Sn из неактивного переходит в поверхностно-активный. Таким образом, присутствие третьего компонента может качественно изменить состав поверхностного слоя. При изменении состава по лучевым сечениям в изученной системе состав поверхностного слоя изменяется симбатно с составом раствора.

Поверхностное натяжение системы индий–олово–галлий

x_{Ga} , мол. доли	323 К	373 К	423 К	473 К	523 К	573 К	623 К	673 К	723 К	773 К
In : Sn = 1 : 1										
0.96	631	645	653	661	666	667	667	668	667	666
0.90	599	606	614	662	626	628	631	632	633	633
0.85	573	592	599	604	610	610	612	613	614	613
0.78	585	585	587	591	597	597	598	599	598	597
0.72	—	—	578	581	584	584	585	585	584	533
0.65	567	—	572	575	576	578	577	576	576	574
0.64	—	—	—	576	578	580	580	578	—	576
0.59	—	—	566	568	569	570	569	569	569	567
0.56	—	567	570	570	572	573	572	571	569	567
0.52	—	562	563	565	565	565	564	563	562	559
0.48	—	562	564	563	562	563	561	560	558	556
0.42	—	562	563	562	562	561	559	557	555	552
0.39	—	560	560	560	560	558	557	555	552	551
0.31	—	556	556	556	555	554	552	550	547	545
0.27	—	556	556	555	553	551	548	546	542	539
0.20	—	553	552	551	550	548	545	543	540	536
0.11	—	—	547	545	544	542	539	535	531	527
In : Sn = 1 : 9										
0.15	—	—	—	—	543	541	538	536	534	532
0.23	—	—	—	549	548	—	544	541	540	537
0.29	—	—	—	—	551	550	547	545	542	542
0.35	—	—	—	554	553	552	551	549	547	547
0.42	—	—	560	559	558	557	555	553	551	550
0.49	—	—	562	562	562	561	559	559	557	555
0.57	—	—	567	567	567	566	566	563	562	560
0.61	—	—	567	570	571	571	570	569	567	566
0.63	—	—	568	571	572	574	573	573	571	569
0.67	—	—	572	574	576	577	577	577	577	576
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.68	—	—	575	578	580	581	580	580	581	581
In : Sn = 9 : 1										
0.14	—	—	559	556	554	551	549	545	537	—
0.21	—	—	560	559	557	553	551	548	546	542
0.26	—	562	562	561	559	557	554	551	548	—
0.31	—	—	563	562	561	558	557	554	551	549
0.36	—	—	561	560	564	563	560	558	555	553
0.40	—	567	568	567	567	565	564	561	558	555
0.43	—	566	566	568	569	568	566	566	568	566
0.48	568	570	568	570	570	570	569	567	566	567
0.52	568	567	570	572	572	572	572	570	569	569
0.58	573	578	579	580	579	579	578	577	575	—
0.61	575	576	578	578	580	580	581	579	578	—

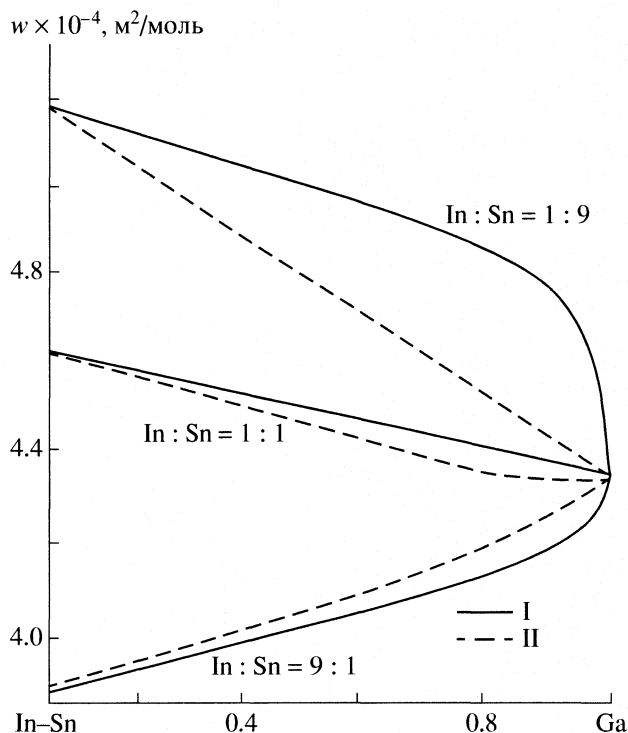


Рис. 3. Зависимости молярной поверхности от содержания галлия в объеме (I) и в поверхностном слое (II).

На рис. 3 представлены изотермы молярной поверхности изучаемой системы. Как видно из рис. 3, если изотерма молярной поверхности по разрезу $x_{\text{In}}-x_{\text{Sn}} = 1 : 9$ характеризуется положительными отклонениями от аддитивной прямой, то, по мере замены в разрезе индия оловом, величина этих отклонений уменьшается ($\text{In-Sn} = 1 : 1$) и при $\text{In-Sn} = 9 : 1$ становится отрицательной.

Выявленные особенности концентрационной зависимости молярной поверхности обусловлены только отличием состава поверхностного слоя от состава объемной фазы. Подтверждением этому

является аддитивность молярных поверхностей относительно состава поверхностного слоя. Расчеты показывают, что в изученной системе зависимость молярной поверхности от состава поверхностного слоя передается аддитивной функцией. Следовательно, парциально-молярные поверхности компонентов равны их молярным поверхностям. В [5] получено уточненное выражение, позволяющее вычислить парциально-молярные поверхности компонентов по объемным свойствам расплава. Расчеты по этому выражению подтвердили полученный результат.

Таким образом, расчеты парциально-молярных поверхностей, проведенные двумя независимыми методами: по свойствам объемной фазы (молярным и парциально-молярным объемам) и по концентрационной зависимости σ дали одинаковый результат: в изученных расплавах парциально-молярная поверхность компонента равна его молярной поверхности.

В результате исследования системы In-Sn-Ga сделан вывод, что изотермы основных термодинамических параметров поверхностного слоя рассмотренной системы характеризуются соответствующими изотермами граничных двойных систем и не содержат по сравнению с ними качественно новых особенностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хоконов Х.Б., Алчагиров Б.Б., Задумкин С.Н. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 4. С. 899.
2. Ибрагимов Х.И., Дадашев Р.Х. // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. Орджоникидзе, 1975. С. 62.
3. Яценко С.П., Кононенко В.И., Данилин В.Н. и др. // Тр. ин-та химии УФ АН СССР. Свердловск, 1966. Вып. 12. С. 66.
4. Дадашев Р.Х. // Расплавы. 1992. № 6. С. 20.
5. Дадашев Р.Х., Попель С.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2076.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.722

ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ РЯДА УГЛЕВОДОРОДОВ С ТРЕХЧЛЕННЫМИ ЦИКЛАМИ

© 2007 г. Л. Л. Пащенко, Т. С. Кузнецова

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

E-mail: paschenko@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 03.08.2006 г.

Калориметрически определены энтальпии испарения четырех соединений с трехчленными циклами: бициклопропила, 1,2-бициклопропилацетилена, 1-циклопропилпентадина -1,3 и 1,2,2-триметилциклопропена. Эбулиометрическим методом установлена температурная зависимость давления насыщенного пара 1,2,2-триметилциклопропена, данные аппроксимированы уравнением $\ln p = A + B/T$, рассчитаны энтальпии испарения и нормальная температура кипения, а также критические параметры и критерий подобия по закону соответственных состояний в варианте Л.П. Филиппова. Обсуждены результаты расчета величин поправок в энтальпию испарения (кДж/моль) на циклопропеновое кольцо при введении в него метильных заместителей в сопоставлении с данными для родственных соединений.

Соединения, содержащие трехчленные углеводные циклы, занимают особое место среди карбоциклических систем. Для них характерны высокая энергия напряжения, специфические спектроскопические и структурные параметры [1]. Они проявляют особые химические свойства, характеризуются способностью к реакциям присоединения и реакциям с открытием цикла.

В течение многих лет наблюдается устойчивый интерес к исследованиям соединений с трехчленными циклами. Это вызвано тем, что углеводороды с малыми циклами и их производные обладают рядом важных для практики свойств: они рассматриваются перспективными в качестве компонентов высокоэнергетических топлив [2].

Теплоты испарения ($\Delta_v H$) являются важными термодинамическими величинами, используемыми во многих расчетах. Они необходимы при проектировании технологических процессов, протекающих с участием исследуемых веществ, широко используются при комплексном термохимическом изучении этих соединений, — для расчета стандартных энтальпий образования в газовой фазе, $\Delta_f H^\circ(g)$ на основе энтальпий сгорания соединений в стандартном состоянии, $\Delta_c H^\circ$. Систематическое накопление надежных термохимических данных необходимо для разработки методов расчета энтальпий образования $\Delta_f H^\circ$ моно- и полициклов, предназначенных для прогнозирования перспективных веществ с заданными свойствами.

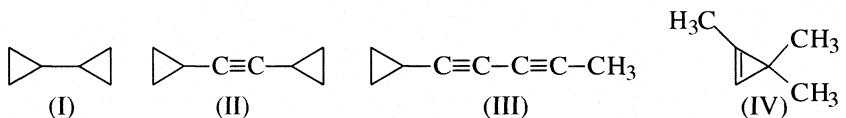
В литературе данные по $\Delta_v H$ производных циклопропана малочисленны. Имеется только значение энтальпии испарения бициклопропила, $\Delta_v H = 33.47 \pm 1.26$ кДж/моль [1, 3]. Метод определения авторами [1] не указан. В работе [4] приведены

данные по термохимическим свойствам для 1,2,2-триметилциклопропена: стандартные энтальпии сгорания, образования, испарения и вычисленные энергии напряжения, E_H . Для определения $\Delta_f H^\circ_{\text{экср}}(\text{газ})$ и E_H использована полученная в настоящей работе величина энтальпии испарения, $\Delta_v H = 26.8 \pm 1.7$ кДж/моль. Прослежено влияние заместителей на энергии напряжения (E_H) циклопропенового кольца, величины которых заметно уменьшаются при появлении трех и четырех заместителей в цикле (на 13.1 и 26.9 кДж/моль соответственно) от энергии напряжения незамещенного кольца, $E_H = 224.7$ кДж/моль. Аналогичное уменьшение E_H происходит и в ряду алкил-циклопропанов (на 28.5 и 16.3 кДж/моль соответственно) по сравнению с энергией напряжения триметиленового кольца, $E_H = 115.5$ кДж/моль (необходимые для расчетов E_H величины $\Delta_f H^\circ$ взяты из [3]). Найденные энергии напряжения производных циклопропана и циклопропена могут быть использованы при расчете энтальпий образования циклических соединений в качестве поправок на циклы.

В настоящей работе прецизионным калориметрическим методом измерены энтальпии испарения трех производных циклопропана: бициклопропила (I), 1,2-бициклопропилацетилена (II), 1-циклопропилпентадина-1,3 (III), а также 1,2,2-триметилциклопропена (IV)¹. Структурные формулы

¹ Авторы выражают благодарность А.И. Дружининой и Р.М. Варущенко за проведение определений p - T -данных для ТМЦП и И.Г. Болесову за синтез циклопропена.

исследованных соединений приведены ниже:



Экспериментальные данные по энтальпиям испарения трех соединений (II–IV) получены впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы веществ I–IV получены и очищены многократной перегонкой (колонка 80 т.т.) на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова. Образец I получен циклизацией винилциклопропана с диазометаном в присутствии хлорида меди в качестве катализатора, согласно методу Гаспара и Роса [5], образец II – двухстадийным синтезом из дициклопропилкетона [6], III – конденсацией циклопропилацетилена с 1-бромпропином [6], IV – разложением тезилгидразона окиси мезитила с помощью метилата натрия в диглиме [7]. Содержание примесей в перечисленных соединениях определялось различными методами: методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ, чувствительность определений ± 0.05 –0.1 мол. %), на хроматографах ХТ-7-ИС и ЛХМ-8-МД и криоскопическим методом (чувствительность ± 0.05 мол. %). В табл. 1 приведены физико-химические характеристики соединений I–IV: нормальные температуры кипения ($T_{\text{н.к.}}$, К), плотности жидкостей (ρ) и чистота исследованных образцов (мол. %).

Для определения энтальпий испарения веществ I–IV калориметрическим методом использованы экспериментальная установка и методика, описанные ранее [9]. Калориметр испарения предназначен для изучения при 298 К веществ с нормальными температурами кипения в интервале 335–470 К (давления насыщенного пара 0.7–266 ГПа при 298 К соответственно). Погрешность измерения $\Delta_v H$ составляет $\leq 0.5\%$. Калориметрический опыт проводили компенсационным методом: теплоту, поглощаемую в процессе испарения 0.02–0.10 г вещества, компенсировали введением в нагреватель калориметра эквивалентного количества электрической энергии, 13–30 Дж. Для ускорения и более равномерного испарения вещества использовали газ-носитель (азот), который пропускали через одну из капиллярных трубок в калориметрическую ячейку. Скорость газового потока и мощность тока подбирали таким образом, чтобы температура калориметрической ячейки в течение опыта оставалась постоянной и равной температуре изотермической оболочки – водяного термостата, $298.15 \pm 3 \times 10^{-3}$ К. В установке данной конструкции отсутствует дифференциальная термопара для регистрации разности температур между калориметром и оболочкой. Поэтому опыт проводили при конвергенционной темпера-

туре, когда ход ее, вызванный теплообменом калориметра с оболочкой, равен нулю. О постоянстве конвергенционной температуры судили по сопротивлению термистора, помещенного в центре калориметра, $R \sim 2$ кОм (температурный коэффициент сопротивления ~ 80 Ом/К). Конвергенционную температуру определяли с пустым калориметром перед началом и после окончания серии опытов с веществом; при этом принимали, что температура водяного термостата остается постоянной с точностью $\pm 3 \times 10^{-3}$ К.

Парциальное давление пара исследуемого вещества в калориметрическом опыте равно давлению насыщения при 298.15 К. Электрическую энергию измеряли потенциометрическим методом с точностью $\leq 0.01\%$, термометрическая чувствительность калориметра составляла 5×10^{-4} К или в пересчете на энергию 8×10^{-3} Дж. Массу испарившегося вещества m (0.02–0.15 г) определяли с точностью $\pm 1 \times 10^{-4}$ г по разности масс калориметрической ячейки до и после опыта. Для уменьшения потерь вещества подготовку калориметра к опыту, включая наполнение его веществом, взвешивание и размещение в латунной оболочке, проводили в воздушном термостате при температуре 298.0 ± 0.2 К. Поправки на потерю вещества при подготовительных операциях определяли в предварительных опытах (табл. 2–4). Сопротивление нагревателя и силу тока измеряли с точностью $\pm 0.01\%$ с помощью прецизионного компаратора напряжения Р-3003; время испарения – хронометром Ф-5080 с точностью ± 0.01 с. Взвешивание калориметра проводили на весах WA-33 (Польша). Энтальпию испарения (Дж/моль) рассчитывали по формуле

$$\Delta_v H = [(J^2 R_{\text{н}} t M) / (m_{\text{вак}} - \Sigma \Delta m)] M, \quad (1)$$

Таблица 1. Физико-химические свойства исследованных углеводородов с трехчленными циклами

Вещество	$T_{\text{н.к.}}$, К	$\rho(293 \text{ К})$, г/см ³	x , мол. %	Метод
I	346	0.8215 [1]	99.98	К
II	425	0.8782 [8]	99.87	ГЖХ
III	453	0.8854 [8]	99.99	ГЖХ
IV	316	0.6902 [4]	99.5	ГЖХ

Примечание. Литературные ссылки относятся к величинам $T_{\text{н.к.}}$ и $\rho(293 \text{ К})$, чистота веществ (x) определена в настоящей работе; К – криоскопический метод. В II и IV примеси – изомеры, близкие по составу к основному веществу; установлено (ГЖХ), что диметилдиацетилен и дициклопропил-ди-ацетилен в качестве примесей не содержатся [4, 8].

Таблица 2. Калориметрическое определение энтальпии испарения бициклопропила (C_6H_{10})

№	q , Дж	τ , с	$m_{\text{вак}}$, г	$\Sigma(\Delta m)$, г	$\Delta_v H'$
1	27.59	898.1	0.0210	0.07412	30.599
2	27.78	902.6	»	0.07374	30.972
3	27.71	900.2	»	0.07133	31.936
4	33.30	1081.8	»	0.08319	(32.903)
5	27.65	898.3	0.0238	0.07100	32.016
6	29.49	958.0	»	0.07624	31.795
7	19.38	629.5	»	0.04769	(33.399)

Обозначения: q – энергия, поглощаемая при испарении, Дж; τ – время испарения, с; $m_{\text{вак}}$ – навеска вещества (в вакууме), г; $\Sigma(\Delta m)$ – поправки на потери вещества, г; $\Delta_v H'$ – энтальпия испарения при 298.15 К без учета поправки на “нулевой эффект”, кДж/моль. Сопротивление нагревателя 49.7210 Ом; $M = 82.1454$ г/моль.

Таблица 3. Калориметрическое определение энтальпии 1,2-бициклопропилацетилена (C_8H_{10})

№	q , Дж	τ , с	$m_{\text{вак}}$, г	$\Sigma(\Delta m)$, г	$\Delta_v H'$
1	11.0	560.51	0.02416	0.00002	48.090
2	25.5	1287.67	0.05680	»	47.731
3	20.2	1020.00	0.04504	»	47.588
4	17.8	900.10	0.03978	»	47.605
5	18.2	920.20	0.0454	0.00001	47.760
6	17.6	888.10	0.03901	»	47.844
7	19.9	996.46	0.04436	0.00002	47.655
8	19.7	998.89	0.04382	»	47.672

Примечание. $M = 106.167$ к/моль.

Таблица 4. Калориметрическое определение $\Delta_v H$ 1-циклопропилпентадина-1,3 (C_8H_8)

№	q , Дж	τ , с	$m_{\text{вак}}$, г	$\Sigma(\Delta m)$, г	$\Delta_v H'$
1	12.95	1795.02	0.02589	0.00002	52.074
2	13.01	1803.99	0.02614	»	51.835
3	7.25	1001.50	0.01447	»	52.201
4	12.73	1762.49	0.02546	0.00001	51.072
5	11.71	1623.27	0.02350	»	51.867
6	13.15	1709.93	0.02635	»	51.950
7	13.08	1706.32	0.02611	»	52.160
8	13.52	1757.35	0.02712	»	51.908

Примечание. $M = 104.1512$ г/моль.

где $J^2 R_{\text{HT}}$ – электрическая энергия, введенная в нагреватель калориметра для компенсации эндотермического эффекта испарения вещества, M – молекулярная масса исследуемого вещества, $m_{\text{вак}}$ – навеска вещества (в вакууме), $\Sigma(\Delta m)$ – поправ-

ки на потери вещества в подготовительных операциях и на насыщение паром пространства, освободившегося в результате испарения жидкости.

Одним из существенных преимуществ этого метода является то, что необходимое количество исследуемого вещества втрое уменьшено по сравнению с методом давления пара [10]. Для проведения серии из шести–восьми опытов требуется 0.5–1.0 вещества. Это дало возможность изучать труднодоступные объекты исследования. Другим важным преимуществом калориметрического метода является существенное увеличение точности определения величин $\Delta_v H$, – втрое по сравнению с методом давления пара. В монографии [11] представлены критический обзор имеющихся в литературе методов и компиляция данных по энтальпиям испарения органических соединений. Используемая в настоящей работе калориметрическая установка упомянута в [11] как “модификация LKB-калориметра” в числе десяти ведущих научных центров по калориметрии испарения в области низких давлений с применением газа-носителя. Точность, достигаемая при определении $\Delta_v H$ ($\pm 0.3\%$) [9], не уступает прецизионности лучших работ (± 0.2 – 0.5%) [11, 12], а количество используемого образца (0.5–1.0 г), зависящее от давления насыщенного пара вещества, сравнимо с соответствующей величиной (0.4–0.9) в [11].

Для проверки надежности работы установки были определены энтальпии испарения эталонных веществ n -нонана и n -ундекана, давления насыщенного пара которых при 298 К близки к соответствующим величинам исследуемых веществ II и III. Анализ чистоты и очистка эталонных веществ проведены во ВНИИ Монокристаллов, при этом найдено, что вышеуказанные вещества содержали ~ 0.03 мол. % органических примесей (хроматографический анализ). Полученные для них значения $\Delta_v H = 46.48 \pm 0.20$ и 56.38 ± 0.36 кДж/моль согласуются в пределах погрешностей с надежно установленными литературными величинами, 46.44 ± 0.04 и 56.43 ± 0.08 кДж/моль – для n -нонана и n -ундекана соответственно [12], что свидетельствует о надежной работе установки. Энтальпии испарения n -нонана, имеющего сравнительно низкую величину давления пара, определяли при двух скоростях испарения: величины скоростей протекания азота через калориметр различались $\sim$ в 20 раз. Полученные значения $\Delta_v H$ n -нонана согласуются между собой в пределах погрешностей, что свидетельствует о достижении давления насыщения при испарении вещества в калориметре. Температуру ячейки испарения измеряли термистором ($R = 2$ кОм). Температуру водяного термостата, в котором находился калориметр в латунной оболочке, поддерживали равной $298.15 \pm 3 \times 10^{-3}$ К.

Таблица 5. Результаты опытов по определению энтальпий испарения исследованных и эталонных веществ

Вещество	$T_{\text{н.кип}}$	$p_{\text{н.п}}$	$m_{\text{вак}}$	q	n	$\Delta_v H$ (298 K)
<i>n</i> -Гексан	341.89	201.6	0.08	26	7	31.38 ± 0.16 31.55 ± 0.04 [12]
Бициклопропил	346	—	0.02	28	7	31.66 ± 0.48
1,2,2-Триметилциклопропен	317.2	510.4	0.09	26	5	27.9 ± 1.4 26.8 ± 1.7 [4]
<i>n</i> -Нонан	423.95	7.6	0.05	18	6	46.48 ± 0.20 46.44 ± 0.04 [12]
1,2-Бициклопропилацетилен	425	—	0.04	18	8	47.64 ± 0.15
<i>n</i> -Декан	447.27	1.9	0.06	17	9	51.35 ± 0.07 [12]
1-Циклопропилпентадин-1,3	453	—	0.02	13	8	51.88 ± 0.13
<i>n</i> -Ундекан	469.04	0.5	0.04	15	5	56.38 ± 0.36
					6	56.43 ± 0.08 [12]

Примечание. В случае величины $m_{\text{вак}}$ и q приведены средние значения для $\tau = 900$ с; $T_{\text{н.кип}}$ – нормальная температура кипения, К; $p_{\text{н.п}}$ – давление насыщенного пара при 298.15 К, ГПа; $m_{\text{вак}}$ – навеска вещества (в вакууме), г; q – энергия, поглощаемая при испарении; Дж; n – число опытов; $\Delta_v H$ (298 K) – энтальпия испарения при 298.15 К; погрешности $\Delta_v H$ рассчитаны по формуле: $\delta = \pm t_{0.05}(k)[\Sigma(x - \bar{x})^2/n(n-1)]^{1/2}$, $t_{0.05}(k)$ – двусторонний критерий Стьюдента для $k = (n-1)$ степеней свободы, член в скобках – стандартное отклонение от среднего.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2–4 приведены результаты опытов по определению энтальпий испарения бициклопропила, 1,2-бициклопропилацетилена и 1-циклопропилпентадина-1,3. Для 1,2,2-триметилциклопропена (табл. 5) имеются значения $\Delta_v H$, полученные двумя методами: вычисленные из предварительных данных по температурной зависимости давления насыщенного пара и определенные прямым калориметрическим методом [4]. Сравнение значений энтальпий испарения, найденных независимыми методами, позволило подтвердить надежность результатов. Указание о характере примесей в I–IV дано в табл. 1.

Вследствие ограниченного количества образца бициклопропила, в конце опытов 4 и 7 (табл. 2) в калориметре оставалось менее 0.01 г вещества. Это привело к перегреву калориметра, в результате чего значения $\Delta_v H$ в этих опытах завышены. Опыты 4 и 7 в случае бициклопропила не учитывались при расчете среднего значения $\Delta_v H$:

$$\Delta_v H(298.15 \text{ K}) = 31.66 \pm 0.48 \text{ кДж/моль.}$$

Погрешность выражена стандартным отклонением.

Полученная нами величина $\Delta_v H$ бициклопропила является более достоверной, чем в [1], так как она определена прямым калориметрическим методом с использованием высокочистого образца (99.98 мол. %). Погрешность $\Delta_v H$ в 2.5 раза меньше приведенной в [1].

В случае C_8H_{10} величина $\Delta_v H_{\text{ср}} = 47.64 \pm 0.15$ кДж/моль.

Среднее значение $\Delta_v H$ (298.15 K) 1,2-бициклопропилацетилена вычислено из результатов восьми

опытов. Погрешность среднего вычислена по формуле:

$$S_x = t_{0.05}[\Sigma(x - \bar{x})^2/n(n-1)]^{1/2}, \quad (2)$$

где $t_{0.05}$ – двухсторонний критерий Стьюдента, равный 2.37 для восьми опытов, а член в квадратных скобках – стандартное отклонение от среднего.

Для C_8H_8 величина $\Delta_v H_{\text{ср}} = 51.88 \pm 0.13$ кДж/моль. Среднее значение $\Delta_v H$ 1-циклопропилпентадина-1,3 вычислено из результатов восьми опытов. Погрешность энтальпии испарения выражена среднеквадратичной ошибкой с 95%-ным доверительным интервалом. К величине $\Delta_v H$, вычисленной по формуле (1), вводилась поправка на “нулевой эффект” – небольшое поглощение теплоты, происходящее при пропускании азота через калориметр при пониженном давлении. Эта поправка находилась в предварительных опытах и составляла 40–150 Дж/моль в зависимости от давления насыщенного пара соединений (табл. 5).

Методика работы прибора с низкикипящими веществами I, IV проверялась на хроматографически чистом образце *n*-гексана ($T_{\text{кип}} = 341.89$ K). По данным ГЖХ-анализа образец *n*-гексана имел чистоту 99.9 мол. %. Полученное для него значение $\Delta_v H$ (табл. 5) согласуется в пределах погрешностей с надежно установленной литературной величиной [12]. Погрешность определения теплоты ~26 Дж, поглощаемой в калориметрическом опыте, составляет 0.05–0.1%. Основной вклад в погрешность величины $\Delta_v H$ вносит ошибка определения массы испарившегося вещества, которая обычно не превышает 0.5%. С такой точностью получена энтальпия испарения *n*-гексана. Вследствие высокой летучести 1,2,2-триметилцикло-

пропена (ТМЦП), погрешность определения $\Delta_v H$ существенно выше, ~6% [4]. Ошибка определения массы испарившегося вещества в опытах с ТМЦП значительно больше, чем для *n*-гексана. Поправка на потерю ТМЦП в подготовительных операциях значительна (составляет до 4.5% от навески) и непостоянна (колеблется от 0.002 до 0.004 г). Этим объясняется большая погрешность энтальпии испарения ТМЦП. Результаты опытов по определению значений $\Delta_v H$ 1,2,2-триметилциклопропена приведены в табл. 5. Погрешности величин $\Delta_v H$ выражены удвоенными квадратичными ошибками средних результатов.

В табл. 5 сопоставлены результаты опытов по определению $\Delta_v H$ исследованных и эталонных веществ, имеющих близкие нормальные температуры кипения: *n*-гексана, *n*-нонана, *n*-декана и *n*-ундекана соответственно. Из данных табл. 5 видно, что разности между энтальпиями испарения эталонных и исследуемых веществ находятся в соответствии с изменением их температур кипения.

Ранее [4] динамическим методом [10] с использованием дифференциального эбулиометра и ртутно-контактного манометра получена предварительная величина энтальпии испарения $\Delta_v H = 28.4 \pm 4.2$ кДж/моль, 1,2,2-триметилциклопропена из недостаточных данных по давлению пара (три точки). Погрешности измерения температуры и давления составляли ≤ 0.006 К и ≤ 13 –26 Па соответственно. В настоящей работе *p*–*T*-данные (ТМЦП) обработаны методом наименьших квадратов по уравнению $\ln p = A + B/T$ (*T*, К; *p*, кПа). Получены постоянные уравнения и их погрешности: $A = 15.5021 \pm 0.0017$, $B = -3449.715 \pm 0.512$. Величина S_p , характеризующая среднеквадратичные отклонения вычисленных значений давления пара от экспериментальных, составляла 0.6 Па. Рассчитаны энтальпия испарения и нормальная температура кипения (табл. 5), а также критические параметры по закону соответственных состояний в варианте Л.П. Филиппова [13]: $T_{кр} = 498$ К, $p_{кр} = 4.41$ МПа, $V_{кр} = 254$ см³/моль. Согласно [14] для расчета $T_{кр}$, $p_{кр}$ и $V_{кр}$ использованы две пары значений *p*–*T* и одно значение плотности (ТМЦП) при 293 К [4]. Также получены: критерий термодинамического подобия $A' = 1.869$ и “псевдокритические” параметры 1,2,2-триметилциклопропена $T^* = 619$ К, $p^* = 16.69$ МПа – исходные величины для расчета теплофизических свойств вещества в широком интервале температур.

Значения $\Delta_v H$, найденные для 1,2,2-триметилциклопропена двумя методами, согласуются в пределах погрешностей определения. В качестве окончательной величины рекомендуется значение $\Delta_v H = 26.8 \pm 1.7$ кДж/моль.

Измеренные в работе энтальпии испарения некоторых углеводородов с трехчленными циклами позволили уточнить величины поправок в эн-

тальпию испарения (кДж/моль) на трехчленный цикл при введении в него –CH₃-групп. В базовой схеме [15] принято одинаковое значение поправки 9.71 ± 1.17 кДж/моль на трехчленный цикл вне зависимости от того, какие атомы входят в цикл. Проведенный анализ величин $\Delta_v H^\circ$ карбоциклических соединений показал, что в рамках схемы следует использовать поправку в энтальпию испарения на CH₃-группу, связанную с трехчленным циклом, равную 5.69 кДж/моль, что согласуется с приведенным в [15] значением 5.88 ± 0.21 кДж/моль для группы CH₃–(C). Величина вклада на трехчленный цикл, при введении в него двух –CH₃-групп, равная 29.62 ± 1.17 кДж/моль [15], по-видимому, является ошибочной, так как приводит к завышенной на 8.7 кДж/моль величине $\Delta_v H$ (ТМЦП), что существенно превышает погрешности определения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beezer A.E., Zuttke W., de Meijere A. and Mortimer C.F. // J. Chem. Soc. B. 1966. V. 7. P. 648.
2. Паушкин Я.М. Жидкие и твердые ракетные топлива. М.: Наука, 1978. 192 с.
3. Cox J.D., Pilcher Y. Thermochemistry of Organic and Organometallic compounds. N.Y.: Acad. Press, 1970. 643 p.
4. Пименова С.М., Домнин И.Н., Лакишин А.М., Тахистов В.В. // Тез. докл. XI Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термодинамике. Новосибирск, 1986. Т. 2. С. 41.
5. Doering W. Von e., Roth W.R. Angew. Chem. 1963. V. 75. P. 27.
6. Эглинтон Г., МакРae В. Успехи органической химии. Т. 4. М.: Мир, 1966. С. 239.
7. Close G.L. A convenient synthesis of some alkylcyclopropenes // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3796.
8. Лукьянова В.А., Пименова С.М. и др. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2031.
9. Варуценко Р.М., Гальченко Г.Л., Медведев В.А. // Там же. 1977. Т. 51. С. 992.
10. Варуценко Р.М., Пащенко Л.Л., Дружинина А.И. // Там же. 1996. Т. 70. С. 228.
11. Majer V., Svoboda V., Pick J. // Heats of Vaporization of Fluids. Praha: Academia, 1989. 344 p.
12. Wadsö J. // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. P. 536.
13. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 119.
14. Варуценко Р.М., Дружинина А.И., Пащенко Л.Л. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2327.
15. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 215 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8:536.6:532.14

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОЛЬВАТАЦИЯ БРОМИДА, ИОДИДА И НИТРАТА АММОНИЯ В МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ ПРИ 298.15 К

© 2007 г. А. Н. Новиков*, В. А. Василёв**, О. Ф. Ленина*

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева

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

E-mail: uroboros@newmsk.tula.net

Поступила в редакцию 21.08.2006 г.

Методами калориметрии и денсиметрии исследованы теплоемкость и плотность растворов бромида, иодида и нитрата аммония в метилпирролидоне (МП) при 298.15 К. Рассчитаны стандартные парциальные молярные теплоемкости и объемы ($\overline{C}_{p_2}^\circ$ и $\overline{V}_2^\circ$) исследованных электролитов в МП.

Определены стандартные значения теплоемкости $\overline{C}_{p_i}^\circ$ и объема $\overline{V}_i^\circ$ нитрат-иона и иона аммония в МП. Рассчитаны координационные числа ионов NH_4^+ и NO_3^- в растворе МП при 298.15 К.

В работах [1–4] была установлена взаимосвязь теплоемкости и объемных свойств растворов галогенидов щелочных металлов в воде и апротонном диполярном растворителе метилпирролидоне (МП). В рамках продолжения исследований растворов на основе МП в настоящей работе предпринята попытка распространить полученные закономерности на электролиты, имеющие в своем составе многоатомные ионы (NH_4^+ , NO_3^-).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромид аммония квалификации “х.ч.” без дополнительной очистки подвергали сушке под вакуумом при 333–343 К в течение 8–10 часов. Иодид аммония квалификации “ч.д.а.” дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды и из абсолютированного этанола, сушили 3–4 ч на воздухе при 343 К, а затем в течение 48 ч под вакуумом при 333 К. Нитрат аммония квалификации “х.ч.” без дополнительной очистки подвергали сушке под вакуумом при 363–373 К в течение 8–10 ч. Очистка и анализ растворителя описаны в [4]. Приготовление растворов проводили в сухой камере, полностью исключающей контакт вещества с влагой воздуха.

Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали калориметрическую установку LKB 8700, подробное описание которой приведено в [5, 6]. Калориметрический сосуд из стекла объемом 100 см³, снабженный нагревателем, термистором и золотой мешалкой, закреплялся на крышке хроми-

рованной латунной калориметрической оболочки и помещался в водяной термостат с точностью поддержания температуры $\pm 1 \times 10^{-3}$ К. Термистор калориметра (при 298.15 К его сопротивление составляло 1967.7815 Ом, температурный коэффициент ~ 80 Ом/К) был включен в одно из плеч моста Уитстона, работающего в комплекте с электронным гальванометром (Hewlett-Packard 419A). Для перевода показаний термистора в термодинамическую шкалу температур была проведена его калибровка по образцовому платиновому термометру сопротивления ТСПН–1. Термометрическая чувствительность установки составляла 5×10^{-5} К. Питание нагревателя осуществлялось калиброванным количеством электрической энергии (мощность источника тока от 20 до 500 мВт, воспроизводимость времени нагрева 1×10^{-3} с).

Падение напряжения на нагревателе калориметра измерялось потенциометром с погрешностью 20 мкВ. Погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 2 \times 10^{-3}$ Дж/(г К). Для исследования плотности растворов (ρ) была использована прецизионная пикнометрическая установка [7], а в области больших разбавлений магнитно-поплавковый денсиметр [8, 9]. Погрешность измерения плотности растворов составляла соответственно $\pm 2 \times 10^{-5}$ и $\pm 3 \times 10^{-6}$ г/см³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений C_p и ρ представлены в табл. 1. Обращает на себя внимание увеличение теплоемкости растворов нитрата аммония в МП с

Таблица 1. Средние значения теплоемкости и плотности растворов бромида, иодида и нитрата аммония в МП при 298.15 К и различных концентрациях

m , моль/кг МП	C_p , Дж/(г К)	m , моль/кг МП	ρ , г/см ³
NH ₄ Br			
0.0000	1.753	0.0000	1.028022
0.1003	1.746	0.0401	1.030598
0.2005	1.740	0.0490	1.031172
0.2996	1.734	0.0998	1.03427
0.4999	1.721	0.2006	1.04033
0.7516	1.712	0.3010	1.04628
1.0005	1.700	0.5040	1.05786
1.2002	1.694	0.7497	1.07144
1.3999	1.689	1.0015	1.08492
		1.5008	1.11025
NH ₄ I			
0.0000	1.753	0.0000	1.028022
0.1002	1.739	0.0384	1.031964
0.1997	1.726	0.0501	1.033142
0.2999	1.715	0.1003	1.03815
0.5000	1.689	0.2002	1.04808
0.7502	1.663	0.3003	1.05780
1.0001	1.639	0.5002	1.07664
1.5001	1.595	0.7513	1.09945
2.0002	1.555	0.9997	1.12118
		1.4998	1.16263
		2.0023	1.20144
NH ₄ NO ₃			
0.0000	1.753	0.0000	1.028022
0.0508	1.754	0.0410	1.029647
0.1007	1.754	0.0629	1.030459
0.2010	1.756	0.0996	1.032312
0.3006	1.758	0.2002	1.03582
0.5019	1.761	0.2997	1.03918
0.7510	1.765	0.4995	1.04569
0.9994	1.769	0.7487	1.05284
1.4992	1.776	1.0029	1.06024
1.9984	1.783	1.4858	1.07342
		1.9885	1.08600

ростом концентрации. Для исследованных галогенидов аммония, как для большинства электролитов, наблюдается уменьшение C_p растворов с увеличением концентрации. На основании экспериментальных данных о C_p и ρ вычислены кажущиеся молярные теплоемкости Φ_c и объемы Φ_v бромида, иодида и нитрата аммония в МП, концентрационные зависимости которых представлены на рис. 1. Для нахождения стандартных парциальных молярных величин $\overline{C}_{p2}^\circ = \Phi_c^\circ$ и $\overline{V}_2^\circ = \Phi_v^\circ$, соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, зависимости $\Phi_c(\Phi_v) = f(m^{1/2})$ аппроксимированы уравнениями вида

$$\Phi = \Phi^\circ + am^{1/2} + bm \quad (1)$$

с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности $\Delta\Phi$ (a, b – эмпирические коэффициенты). Значения $\overline{C}_{p2}^\circ$ и $\overline{V}_2^\circ$ бромида, иодида и нитрата аммония в МП приведены в табл. 2.

В [2] для простых ионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , I^-) и соответствующих солей в растворах МП и H_2O были установлены линейные корреляции (рис. 2, 3), выражающиеся уравнениями:

$$\overline{C}_{p2(i)}^\circ(\text{МП}) = -0.602\overline{C}_{p2(i)}^\circ(\text{H}_2\text{O}), \quad (2)$$

$$\overline{V}_{2(i)}^\circ(\text{МП}) = 0.784\overline{V}_{2(i)}^\circ(\text{H}_2\text{O}). \quad (3)$$

На основании (2) и (3) предложена шкала ионных составляющих $\overline{C}_{p,i}^\circ$ и $\overline{V}_i^\circ$ для растворов электролитов в МП (где $\overline{C}_{p2(i)}^\circ$ и $\overline{V}_{2(i)}^\circ$ – стандартные парциальные молярные теплоемкости и объемы электролитов и ионов в МП и в воде). Вместе с тем в работе [4] установлен факт несоответствия уравнению (3) величин $\overline{V}_{2(i)}^\circ$ галогенидов лития и иона Li^+ . Аномальное в ряду щелочных металлов поведение лития, характеризующегося малыми значениями атомного и ионного радиуса, что, несомненно, должно сказываться в первую очередь на объемных свойствах, нашло отражение в литературе (см., например, [10]).

Полученные для растворов солей аммония в МП значения $\overline{V}_2^\circ$ хорошо согласуются с рассчитанными по уравнению (3) (рис. 3, табл. 2). В случае же значений $\overline{C}_{p2}^\circ$, полученных в данной работе, наблюдается их несоответствие уравнению (2) (рис. 2). Это неудивительно, если принять во внимание установленный ранее факт [12] влияния на величины $\overline{C}_{p2}^\circ$ числа атомов в составе сложного иона (подробнее об этом см. ниже). Вероятно, это

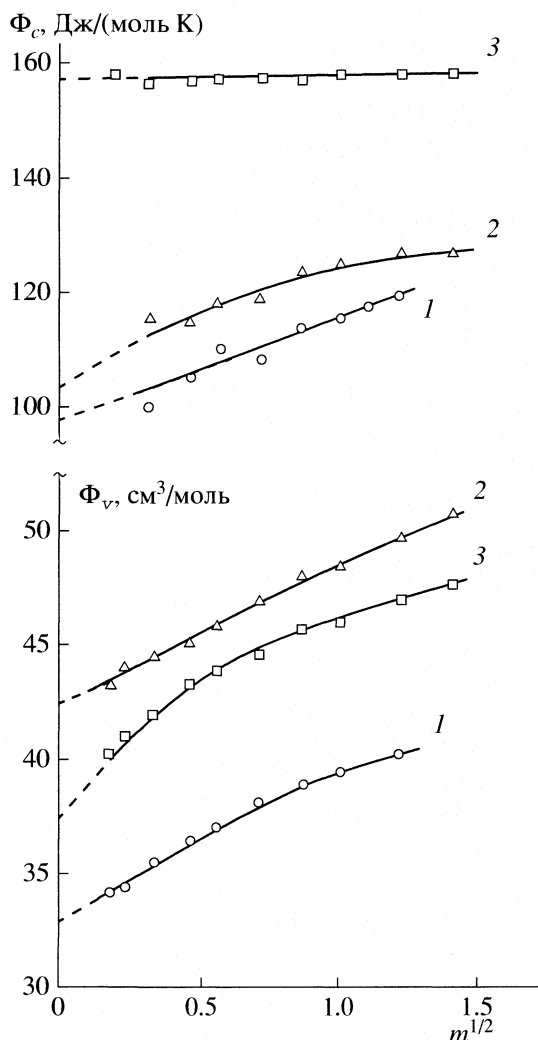


Рис. 1. Концентрационные зависимости кажущихся молярных теплоемкостей и объемов бромид, иодида и нитрата аммония в МП при 298.15 К; 1 – NH_4Br , 2 – NH_4I , 3 – NH_4NO_3 .

несоответствие вызвано и тем, что в отличие от объемных свойств теплоемкость в большей степени чувствительна к эффектам образования и разрушения водородных связей, изменениям структуры растворителя, стерическим эффектам [13, 14]. В воде – протонном, сильно структурированном растворителе, по сравнению с МП – апротонным, менее структурированным растворителем, тем более в случае многоатомных ионов, отмеченные эффекты видимо проявляются сильнее. Отражением специфики взаимодействия многоатомных ионов с растворителем является то, что на рис. 2 появляются две частные линейные зависимости для $\overline{C}_{p2}^\circ$ аммонийных солей и соответствующих им сложных ионов NH_4^+ , NO_3^- .

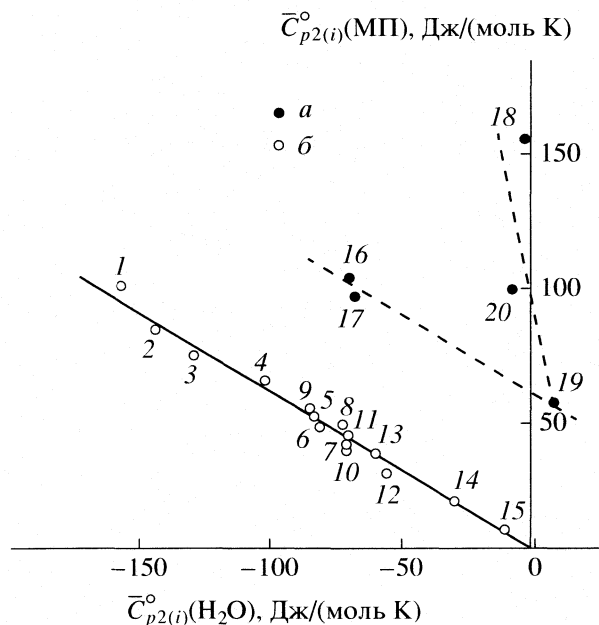


Рис. 2. Зависимости стандартных парциальных молярных теплоемкостей электролитов $\overline{C}_{p2}^\circ$ и ионов $\overline{C}_{pi}^\circ$ в МП от $\overline{C}_{p2}^\circ$ и $\overline{C}_{pi}^\circ$ в воде; 1 – CsI , 2 – RbI , 3 – KI , 4 – NaI , 5 – LiI , 6 – LiBr , 7 – LiCl , 8 – I^- , 9 – Cs^+ , 10 – Rb^+ , 11 – Br^- , 12 – K^+ , 13 – Cl^- , 14 – Na^+ , 15 – Li^+ , 16 – NH_4I , 17 – NH_4Br , 18 – NH_4NO_3 , 19 – NH_4^+ , 20 – NO_3^- ; а – результаты данной работы, б – данные [2, 4].

Разделение величин $\overline{C}_{p2}^\circ$ на ионные составляющие проводили на основании значений $\overline{C}_{pi}^\circ$ (МП) для бромид- и иодид-ионов в МП [2, 4] и исходя из условия аддитивности парциальных молярных величин, а разделение $\overline{V}_2^\circ$ – на основании уравнения (3) и литературных данных о $\overline{V}_i^\circ(\text{H}_2\text{O})$ [12].

Для выявления особенностей взаимодействия ионов NH_4^+ и NO_3^- как с МП, так и с водой, на основании полученных результатов и данных [2, 4, 12, 15, 16] рассчитаны стандартные парциальные молярные теплоемкости $\Delta\overline{C}_{p(\text{пер})}^\circ$ и объемы $\Delta\overline{V}_{(\text{пер})}^\circ$ переноса ионов из воды в МП:

$$\Delta\overline{C}_{p,i(\text{пер})}^\circ = \overline{C}_{p,i}^\circ(\text{МП}) - \overline{C}_{p,i}^\circ(\text{H}_2\text{O}), \quad (4)$$

$$\Delta\overline{V}_{i(\text{пер})}^\circ = \overline{V}_i^\circ(\text{МП}) - \overline{V}_i^\circ(\text{H}_2\text{O}). \quad (5)$$

Перенос ионов из воды в МП сопровождается уменьшением объемов, вследствие больших отрицательных значений электрострикционных

Таблица 2. Стандартные парциальные молярные теплоемкости $\overline{C}_{p2(i)}^\circ$ и объемы $\overline{V}_{2(i)}^\circ$ бромида, иодида, нитрата аммония и ионов в МП и в воде при 298.15 К

Электролит, Ион	$\overline{C}_{p2(i)}^\circ$, Дж/(моль К)		$\overline{V}_{2(i)}^\circ$, см ³ моль ⁻¹		
	МП (опыт)	H ₂ O	МП (опыт)	МП (расчет)	H ₂ O
NH ₄ Br	98 ± 5	-66.9*	32.9 ± 0.3	33.6 ± 0.2	42.9*
NH ₄ I	104 ± 5	-69.0*	42.3 ± 0.3	42.6 ± 0.2	54.4*
NH ₄ NO ₃	158 ± 3	-4.2 [11]	37.5 ± 0.3	37.2 ± 0.2	47.4 [11]
NH ₄ ⁺	58 ± 5	4.2 [12]	18.4 ± 0.3	18.4 ± 0.3	23.5 [12]
NO ₃ ⁻	100 ± 5	-8.4 [12]	18.2 ± 0.3	18.7 ± 0.3	23.9 [12]
Br ⁻	43 ± 2 [4]	-71.1 [15]	14.3 ± 0.3 [4]	—	19.4 [16]
I ⁻	44 ± 2 [4]	-73.2 [15]	24.2 ± 0.2 [2]	—	30.9 [16]

* Получено суммированием ионных составляющих.

вкладов в $\overline{V}_i^\circ$ (МП) [17] и увеличением теплоемкости, обусловленным преобладанием отрицательных вкладов в величину $\overline{C}_{p,i}^\circ$ (H₂O) за счет образования гидратных оболочек ионов и разрушения первичной структуры воды. Молекулы МП, как апротонного растворителя, не способны к самоассоциации по типу водородной связи, энергия универсальных (неспецифических) взаимодей-

ствий между ними значительно меньше энергии Н-связей, поэтому вклад в $\overline{C}_{p,i}^\circ$ (МП) от изменения теплоемкости растворителя за счет разрушения ионом его исходной структуры пренебрежимо

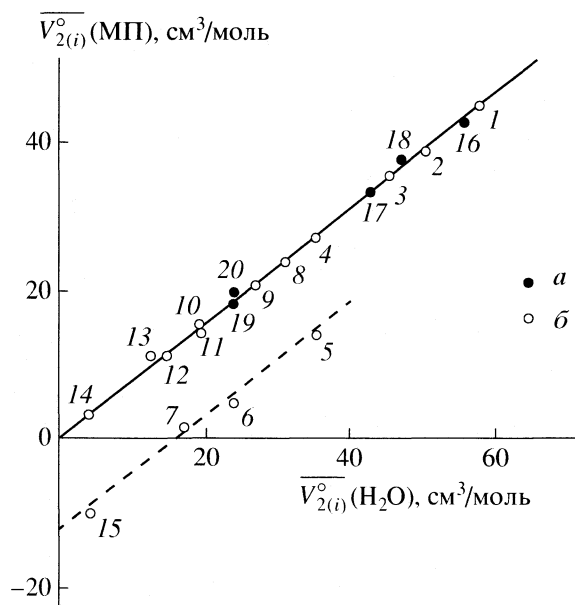


Рис. 3. Зависимости стандартных парциальных молярных объемов электролитов $\overline{V}_2^\circ$ и ионов $\overline{V}_i^\circ$ в МП от $\overline{V}_2^\circ$ и $\overline{V}_i^\circ$ в воде; обозначения см. рис. 2.

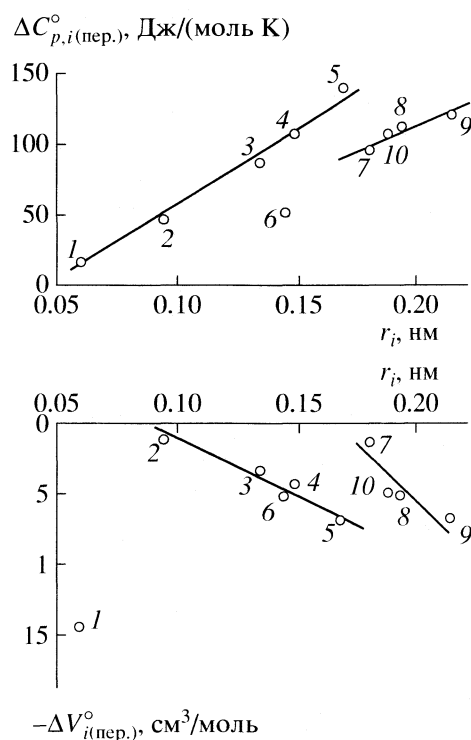


Рис. 4. Зависимости стандартных парциальных молярных теплоемкостей и объемов переноса ионов из воды в МП от радиуса иона (r_i — радиус иона по Полингу); 1 — Li⁺, 2 — Na⁺, 3 — K⁺, 4 — Rb⁺, 5 — Cs⁺, 6 — NH₄⁺, 7 — Cl⁻, 8 — Br⁻, 9 — I⁻, 10 — NO₃⁻.

мал. Образование сольватных оболочек ионов приводит к стабилизации структуры и дает, в отличие от водных растворов, положительный вклад в величину $\overline{C_{p,i}^{\circ}}$ (МП). Этот вывод подтверждается анализом приведенного ниже уравнения (7), в котором, в отличие от водных растворов [12], для МП $Br_{\text{сolv},i} < 0$ (величина $Br_{\text{сolv},i}$ характеризует влияние иона на структуру растворителя).

Далее оказалось, что величины $\Delta C_{p,i(\text{пер})}^{\circ}$ и $\Delta V_{i(\text{пер})}^{\circ}$ как катионов, так и анионов коррелируют с ионными радиусами (рис. 4). Исключение составляют ион аммония (см. зависимость для $\Delta C_{p,i(\text{пер})}^{\circ}$) и ион лития (см. зависимость для $\Delta V_{i(\text{пер})}^{\circ}$), в то время как нитрат-ион не отклоняется от корреляции. Аномальное поведение иона NH_4^+ , отражающееся на теплоемкостных свойствах, установлено и для растворов в диметилформамиде [18]. Особенности, проявляемые объемными свойствами иона Li^+ в МП, рассмотрены нами в [4]. Несомненное соответствие иона NH_4^+ зависимости $\Delta C_{p,i(\text{пер})}^{\circ} = f(r_i)$, возможно, объясняется тем, что при переносе ион NH_4^+ попадает в иные условия: в водных растворах он частично гидролизует, в то время как в растворах МП его сольволиз едва ли имеет место. Гидролиз же вносит положительный вклад в величину $\overline{C_{p,i}^{\circ}}$ [19].

При обсуждении строения растворов привлекают представление о координационных числах сольватации. В работе [3] использованы уравнения (6, 7) [12], связывающие величины $\overline{C_{p,i}^{\circ}}$ и $\overline{V_i^{\circ}}$ одноатомных ионов в МП с такими характеристиками иона, как заряд (Z), координационное число (n_i) и радиус иона в растворе ($r_{\text{сolv},i}$):

$$\overline{V_i^{\circ}} = 4/3\pi r_{\text{сolv},i}^3 N_A - A'Z^2 n_i / r_{\text{сolv},i} + B'r_{\text{сolv},i}, \quad (6)$$

где A' , B' – эмпирические коэффициенты, N_A – постоянная Авогадро,

$$\overline{C_{p,i}^{\circ}} = C_{p,i(\text{собств})} - AZn_i / r_{\text{сolv},i} - Br_{\text{сolv},i}, \quad (7)$$

где A , B – эмпирические коэффициенты, $C_{p,i(\text{собств})}$ – собственная теплоемкость иона в растворе. Для одноатомных ионов принято допущение, что $C_{p,i(\text{собств})} = C_{p,i}$, где $C_{p,i}$ – теплоемкость иона в газообразном состоянии.

Для нахождения значений $C_{p,i(\text{собств})}$ многоатомных ионов в водных растворах в [12] получено эмпирическое уравнение, учитывающее число

атомов в составе этих ионов. В случае метилпирролидоновых растворов для нахождения подобной зависимости данных пока недостаточно. Поэтому в настоящей работе мы осуществили предварительный расчет координационных чисел ионов NH_4^+ и NO_3^- в МП, используя уравнение

(6) и соответствующие данные о $\overline{V_i^{\circ}}$. В итоге получены следующие значения: $n_{\text{NH}_4^+} = 3$ и $n_{\text{NO}_3^-} = 3$.

Равенство координационных чисел ионов NH_4^+ и NO_3^- не случайно. Для этих ионов $|Z|=1$, радиус в растворах МП одинаков и равен 0.166 нм. Укажем также, что ионы NH_4^+ и NO_3^- имеют близкие критерии подобия [20]. Небольшое уменьшение координационных чисел ионов NH_4^+ и NO_3^- в МП по сравнению с водными растворами (координационные числа этих ионов в случае водных растворов равны 4 [12]) видимо объясняется стерическим фактором (радиус молекул МП и воды равен 0.280 и 0.138 нм соответственно).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1387.
2. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1391.
3. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1394.
4. Новиков А.Н., Василёв В.А. // Там же. 2006. Т. 80. № 4. С. 598.
5. Медведев В.А., Ефимов М.Е. // Там же. 1975. Т. 49. № 5. С. 1324.
6. Новиков А.Н. Термодинамические свойства смесей N-метилпирролидон (МП) – вода и растворов иодидов щелочных металлов и ряда ароматических соединений в МП: Дис. ... канд. хим. наук. Москва: МХТИ имени Д.И. Менделеева, 1990. 196 с.
7. Капустинский А.Ф., Стаханова М.С., Василёв В.А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1960. № 12. С. 2082.
8. Санаев Е.С., Василёв В.А., Каранетьянц М.Х. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 7. С. 1812.
9. Воробьев А.Ф., Василёв В.А., Михайлин Б.В., Мальков И.В. // Там же. 1979. Т. 53. № 10. С. 2493.
10. Общая и неорганическая химия. Т. 2. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. А.Ф. Воробьева. М.: Академкнига, 2006. 544 с.
11. Roux A., Musbally G.M., Perron G. et al. // Can. J. Chem. 1978. V. 56. № 1. P. 24.
12. Василев В.А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 4. С. 968.

13. Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. // Там же. 1999. Т. 73. № 12. С. 2154.
14. Pasztor A.J., Criss C.M. // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. № 1. P. 27.
15. Василев В.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 952.
16. Василев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 10. С. 1219.
17. Колкер А.М., Сафонова Л.П. // Объемные свойства, подвижность и ассоциация ионов в неводных растворителях. Ионная сольватация.-М.: Наука, 1987. С. 199.
18. Лебедева Е.Ю. Термодинамика ионной сольватации в разбавленных и концентрированных растворах 1-1 электролитов в диметилформамиде: Автореф. дис. ... канд. наук. Иваново: Институт химии растворов РАН, 1998. 15 с.
19. Латышева В.А. Водно-солевые растворы. Системный подход. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1998. 344 с.
20. Рязанов М.А. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 6. С. 312.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА МОРДЕНИТОВОЙ ГРУППЫ – ДАКИАРДИТА МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2007 г. Л. П. Огородова, Л. В. Мельчакова, И. А. Киселева

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

E-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 17.10.2006 г.

Проведено калориметрическое изучение природного цеолита морденитовой группы – дакиардита состава $(\text{Na}_{2.21}\text{K}_{0.35}\text{Ca}_{0.66}\text{Mg}_{0.10})[\text{Al}_{4.41}\text{Si}_{19.67}\text{O}_{48}] \cdot 11.8\text{H}_2\text{O}$ (Тедзами, Грузия) на высокотемпературном микрокалориметре Тиана–Кальве. Методом расплавной калориметрии растворения определены энтальпии образования изученного минерала из оксидов (-613 ± 45 кДж/моль) и элементов (-26595 ± 50 кДж/моль). На основании полученных экспериментальных и литературных данных рассчитано значение энергии Гиббса образования дакиардита из элементов. Оценены термодинамические свойства гипотетических крайних членов изоморфного ряда $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})[\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Дакиардит – редкий высококремниевый (отношение $\text{Si}/\text{Al} > 5$) цеолит морденитовой группы, встречающийся в гидротермально измененных породах совместно с другими цеолитами (морденитом, гейландитом, клиноптилолитом и др.). Это – сложный по составу алюмосиликат с широко проявленным изовалентным ($\text{Na}-\text{K}$) и гетеровалентным ($\text{Na}-\text{Ca}$) изоморфизмом. Общая формула дакиардита имеет вид: $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_4[\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [1]. Природные находки дакиардита являют полный изоморфный ряд от практически кальциевого до почти натриевого конечных членов, калий присутствует в различных количествах во всех образцах дакиардита (от 0.01 [2] до 1.32% K_2O [3]). Высококальциевые дакиардиты были обнаружены в Италии (5.52% CaO) [3], в Японии (~5% CaO) [4], в США (от 3.08 до 8.12% CaO) [2].

Образец высококремниевого цеолита из Восточных Родопов (Болгария), представленный М. Малеевым [5] как новый минерал – светлозарит, впоследствии был диагностирован Л. Гелленсом с сотр. [6] как кальциевый дакиардит (3.91% CaO) с повышенным содержанием кремнезема ($\text{Si}/\text{Al} \sim 7$), сложным двойникованием и высокой степенью дефектности структуры. Недавно обнаруженный в Аргентине [7] кальциевый дакиардит (4.90–5.47% CaO) отличается полным отсутствием в своем составе натрия и достаточно высоким содержанием калия (~1%). Натриевая разновидность дакиардита была обнаружена в Немецких Альпах с содержанием 4.47% Na_2O [8], в северо-восточной Японии (5.15% Na_2O) [9] и в Канаде (5.18% Na_2O) [10].

Кристаллическая структура дакиардитов была изучена в [6, 8, 11–13]. Было установлено, что дакиардит кристаллизуется в моноклинной сингонии,

пространственная группа $C2/m$. В работе [14] проведены анализ и обобщение этих данных для дакиардитов различного состава и приведены следующие параметры элементарной ячейки: $a = 18.62\text{--}18.73 \text{ \AA}$, $b = 7.49\text{--}7.54 \text{ \AA}$, $c = 10.24\text{--}10.31 \text{ \AA}$, $\beta = 107.87\text{--}108.74^\circ$; авторами обнаружено отсутствие корреляции между параметрами ячейки и отношениями Na/Ca и Si/Al и увеличение угла β с ростом отношения Si/Al . Термические свойства дакиардита исследованы в [5, 9, 15]. Данные по термодинамическим свойствам дакиардита в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – получение методом высокотемпературной микрокалориметрии Кальве первых экспериментальных данных по энтальпии образования из оксидов и элементов природного дакиардита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на природном дакиардите из месторождения Тедзами (Грузия). Образец предоставлен И.А. Белицким, которым и проведена его полная диагностика. Результаты химического анализа исследованного образца (мас. %): 68.10 SiO_2 , 12.94 Al_2O_3 , 2.14 CaO , 0.24 MgO , 3.95 Na_2O , 0.96 K_2O , 12.22 H_2O . Рассчитанная на 48 атомов кислорода кристаллохимическая формула имеет вид: $(\text{Na}_{2.21}\text{K}_{0.35}\text{Ca}_{0.66}\text{Mg}_{0.10}) \cdot [\text{Al}_{4.41}\text{Si}_{19.67}\text{O}_{48}] \cdot 11.8\text{H}_2\text{O}$. По составу этот образец представляет собой промежуточный член изоморфного ряда, являясь преимущественно натриевой разновидностью дакиардита, и в соответствии с современной номенклатурой цеолитов [1], может быть отнесен к дакиардиту-Na.

Все полученные в работе термодинамические константы рассчитаны на приведенную выше фор-

Таблица 1. Калориметрические данные для составляющих дакиардит оксидов, используемые в расчетах энтальпии образования дакиардита (кДж/моль)

Вещество	ΔH	$-\Delta_f H_{el}^\circ (298.15 \text{ K}) [17]$
Na ₂ O(к)	$-111.8 \pm 0.9 [18]$	414.8 ± 0.3
K ₂ O(к)	$-193.7 \pm 1.1 [18]$	363.2 ± 2.1
CaO(к)	-21.78 ± 0.84	635.1 ± 0.9
MgO(к)	36.38 ± 0.59	601.6 ± 0.3
α -Al ₂ O ₃ (к)	107.38 ± 0.59	1675.7 ± 1.3
SiO ₂ (кварц)	39.43 ± 0.21	910.7 ± 1.0
H ₂ O(ж)	$40.9 \pm 2.5 [19]$	285.8 ± 0.1

Примечание. Значения $\Delta H = [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ K})]$ для CaO(к), MgO(к), α -Al₂O₃(к) и SiO₂(кварц) рассчитаны с использованием справочных данных по $[H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K})]$ [17] и экспериментальных значений $\Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ K})$ из [16], [20], [21] и [16] соответственно.

молу ($M = 1745.371 \text{ г/моль}$). Параметры элементарной ячейки изученного дакиардита ($a = 18.703(5) \text{ \AA}$, $b = 7.549(4) \text{ \AA}$, $c = 10.333(3) \text{ \AA}$, $\beta = 108.46(3)^\circ$, $V = 1383.9(9) \text{ \AA}^3$) согласуются с предлагаемыми в [14] интервалами значений этих констант для дакиардитов различного состава. Поведение дакиардита при нагревании было изучено в интервале 25–1000°C на дериватографе Q-1500 D (Венгрия) со скоростью нагрева 20°/мин, масса образца составляла 69.5 мг. Эндотермический эффект на термограмме в интервале температур 50–750°C с максимумом при 120°C связан с удалением 12.3% H₂O, что согласуется с данными химического анализа.

Энтальпию образования дакиардита определяли методом расплавной калориметрии растворения на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Кальве (“Setaram”, Франция) [16]. Для растворения использовали метод “сброса”, позволяющий измерять одновременно тепло-содержание образца и энтальпию его растворения $[H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ K})] = \Delta H$. С этой целью термостатированный при комнатной температуре образец массой 3–10 ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг сбрасывали в расплав-растворитель состава 2PbO · B₂O₃, находящийся в калориметре при $T = 973 \text{ K}$. Калибровку прибора осуществляли также методом “сброса” эталонного вещества – платины, необходимые термохимические данные для которого заимствовали из [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Среднее значение из результатов шести определений величины $\Delta H = [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ K})]$ для изученного цеолита составило $1939.5 \pm 35.3 \text{ кДж/моль}$ (погрешность выражена 95%-ным доверительным интервалом). Расчет эн-

тальпии образования из оксидов и элементов проводился с использованием полученных калориметрических данных для дакиардита и необходимых термохимических величин для составляющих оксидов (табл. 1) по уравнениям:

$$\Delta_f H_{ox}^\circ(\text{дакиардит}, 298.15 \text{ K}) = \sum v_i \Delta H(\text{оксид}_i) - \Delta H(\text{дакиардит}), \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{el}^\circ(\text{дакиардит}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H_{ox}^\circ(\text{дакиардит}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \sum v_i \Delta_f H_{el}^\circ(\text{оксид}_i, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (2)$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении образования дакиардита из составляющих его оксидов, при этом получены следующие величины $\Delta_f H_{ox}^\circ(298.15 \text{ K}) = -612 \pm 45$ и $\Delta_f H_{el}^\circ(298.15 \text{ K}) = -26595 \pm 50 \text{ кДж/моль}$.

Для расчета энергии Гиббса образования изученного цеолита из элементов необходимо значение его стандартной энтропии, отсутствующее в литературе. Нами была проведена оценка этой величины по принципу аддитивности с использованием обменной реакции дакиардита с близким по структуре и составу цеолитом – морденитом (Na_{1.444}Ca_{1.156})[Al_{3.760}Si_{20.240}O₄₈] · 13.872H₂O, значение стандартной энтропии которого определено из экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости $S^\circ(298.15 \text{ K}) = 1946.2 \pm \pm 3.9 \text{ Дж/(K моль)}$ [22]. Необходимые для расчета значения энтропий оксидов заимствованы из [17], энтропийного вклада “цеолитной” воды – из [22] ($54.1 \pm 0.3 \text{ Дж/(K моль)}$). Используя оцененное значение стандартной энтропии цеолита и справочные данные [17], мы рассчитали значение $\Delta_f G_{el}^\circ(298.15 \text{ K})$ природного дакиардита (табл. 2).

Полученные энтальпии образования изученного дакиардита были пересчитаны на идеальные формулы гипотетических конечных членов изоморфного ряда K₄[Al₄Si₂₀O₄₈] · 13H₂O, Na₄[Al₄Si₂₀O₄₈] · 13H₂O и Ca₂[Al₄Si₂₀O₄₈] · 13H₂O, для чего в экспериментальные калориметрические данные были введены поправки на отличие реального состава от теоретического, исходя из соответствующих термохимических данных для составляющих оксидов (табл. 1). Поправка для натриевого дакиардита (15 кДж) благодаря близости составов оказалась существенно ниже погрешности экспериментальных данных, в то время как поправки для кальциевого и калиевого дакиардитов значительно превысили ошибку калориметрических результатов (165 и 180 кДж соответственно). Рассчитанные величины энтальпий образования $\Delta_f H_{el}^\circ(298.15 \text{ K})$ для калиевого, натриевого и кальциевого дакиардитов представлены в табл. 2. С использованием значений стандартных энтропий, оцененных по опи-

Таблица 2. Полученные в работе термодинамические данные для дакиардитов различного состава

Состав дакиардита	$S^\circ(298.15 \text{ K}),$ Дж/(К моль)	$-\Delta_f H_{el}^\circ(298.15 \text{ K}),$ кДж/моль	$-\Delta_f G_{el}^\circ(298.15 \text{ K}),$ кДж/моль
$(\text{Na}_{2.21}\text{K}_{0.35}\text{Ca}_{0.66}\text{Mg}_{0.10})[\text{Al}_{4.41}\text{Si}_{19.67}\text{O}_{48}] \cdot 11.8\text{H}_2\text{O}$	1856 ± 4	26595 ± 50	24663 ± 50
$\text{K}_4[\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	1985 ± 13	26620 ± 180	24617 ± 180
$\text{Na}_4[\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	1947 ± 4	26723 ± 52	24724 ± 52
$\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	1873 ± 4	27164 ± 165	25179 ± 165

санной выше схеме, рассчитаны величины энергий Гиббса этих цеолитов (табл. 2).

Полученные в работе термодинамические константы могут быть рекомендованы для термодинамического моделирования природного минералообразования, синтеза цеолитов и процессов ионного обмена.

Авторы выражают благодарность И.А. Белицкому за предоставленный образец дакиардита и интерес к проведенным исследованиям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coombs D.C., Alberti A., Armbruster T. et al. // *Canad. Mineralogist*. 1997. V. 35. P. 1570.
2. Bargar K.E., Erd R.C., Keit T.E.C., Beeson M.H. // *Ibid*. 1987. V. 25. P. 475.
3. Bonardi M. // *Mineral. Magazine*. 1979. V. 43. P. 548.
4. Nishido H., Otsuka R. // *Miner. J. The Mineral. Soc. Japan*. 1981. V. 10. (8). P. 371.
5. Малеев М.Н. // *Зап. Всес. мин. общ.* 1976. Вып. 4. С. 450.
6. Gellens L.R., Price G.D., Smith J.V. // *Mineral. Magazine*. 1982. V. 45. P. 157.
7. Vattuone M.E., Latorne C.O., Leal P.R. // *Regista Geologica de Chile*. 2006. V. 33. № 1. P. 161.
8. Alberti A. // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1975. V. 49. P. 63.
9. Yoshimura T., Wakabayashi S. // *Sci.Rep.Niigata Univ. Ser. E. Geol. Miner.* 1977. V. 4. P. 49.
10. Bonardi M., Roberts A.C., Sabina A.P., Chao G.Y. // *Canad. Mineralogist*. 1981. V. 19. P. 285.
11. Vessalini G. // *Z. Kristallographie*. 1984. B. 166. S. 63.
12. Quartieri S., Vezzalini G., Alberti A. // *Eur. J. Mineral.* 1990. V. 2. P. 187.
13. Armbruster T., Gunter M.E. // *Natural Zeolites. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Mineralogical Soc. Amer. 2001. V. 45. P. 1–67.
14. Passaglia E., Sheppard R.A. // *Natural Zeolites. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Mineralogical Soc. Amer. 2001. V. 45. P. 69–116.
15. Wise W.S., Tschernich R.W. // *Natural Zeolites* / Ed. by L.B. Sand, F.A. Mumpton. Oxford: Pergamon, 1978. P. 105.
16. Куселева И.А., Огородова Л.П., Тонор Н.Д. и др. // *Геохимия*. 1979. № 12. С. 1811.
17. Robie R.A., Hemingway B.S. // *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1995. N. 2131. 462 p.
18. Kiseleva I., Navrotsky A., Belitsky I., Fursenko B. // *Amer. Mineralogist*. 2001. V. 86. P. 448.
19. Куселева И.А., Огородова Л.П. // *Геохимия*. 1983. № 12. С. 1745.
20. Navrotsky A., Coons W.J. // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1976. V. 40. P. 1281.
21. Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A. et al. // *Thermochim. Acta*. 2003. V. 403. P. 251.
22. Johnson G.K., Flotow H.E., O'Hare P.A.G. // *Amer. Mineralogist*. 1982. V. 67. P. 736–748.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.74

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТРИХЛОРИДОВ 4f-ЭЛЕМЕНТОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

© 2007 г. А. Д. Червонный, Н. А. Червонная

*Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области**E-mail: chad@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 23.12.2004 г.

Из экспериментальных значений низкотемпературной теплоемкости некоторых твердых трихлоридов 4f-элементов установлены закономерности изменения варьируемых параметров в уравнении, описывающем решеточную составляющую теплоемкости в квазигармоническом приближении для всего ряда LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Lu}$). Эти закономерности применены для описания температурных зависимостей теплоемкости в интервале от 0 К до температуры плавления, T_m . По результатам измерения высокотемпературных инкрементов энтальпий GdCl_3 определена корректирующая добавка, учитывающая ограничение квазигармонического описания теплоемкости при $T > \sim 0.5T_m$. Проведен выбор значений температур и энтальпий фазовых переходов. Описана методика оценки теплоемкости жидкого состояния LnF_3 и LnCl_3 . В температурном интервале 298.15 – 2000 К рассчитаны термодинамические функции для конденсированного состояния LnCl_3 . Расчеты выполнены с учетом возбужденных электронных состояний, энергия которых не превышает 10000 см^{-1} .

Термодинамические функции конденсированного состояния рассчитываются на основании предваряющего описания температурной зависимости теплоемкости, $C_p^\circ(T)$, в интересующем интервале температур с учетом имеющихся внутри него фазовых переходов. Как правило, аналитические формы, устанавливающие температурную зависимость этого параметра в интервале от $T = 0$ до T_m (или T_{tr}), где T_m – температура плавления, а T_{tr} – температура фазового перехода, получают отдельно из обработки соответствующих экспериментальных данных [1]. Для этой цели при $T = 0$ –298.15 используются измерения низкотемпературной теплоемкости, а при $T = 298.15$ – T_m (или T_{tr}) – измерения высокотемпературных инкрементов энтальпии.

В [2] апробирован метод расчета теплоемкостей в широком интервале температур, вплоть до точки плавления, базирующийся на анализе экспериментальных значений низкотемпературных теплоемкостей. Высокотемпературные измерения инкрементов энтальпии привлекались для коррекции расчетных значений $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ в области температур $T > \sim 0.5T_m$. Как оказалось, применение такого метода при расчете термодинамических функций трихлоридов 4f-элементов привело к малым разностям в теплосодержаниях и приведенных энергиях Гиббса при их определении из $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ и $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$. Сравнением стандартных энтальпий сублимации, $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$, найденных по II и III законам термоди-

намики, показано, что термодинамические функции обеспечивают адекватное описание равновесий с участием этих соединений. Целью настоящей работы является расчет термодинамических функций трихлоридов 4f-элементов LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Lu}$) с применением метода [2] при определении теплофизических параметров LnCl_3 .

Метод расчета $C_p^\circ(T)$. Представляя [2] температурную зависимость теплоемкости в интервале 0– T_m (или T_{tr}) в виде суммы трех вкладов:

$$C_p^\circ(T) = C_{\text{lat}}^\circ(T) + C_{\text{exs}}^\circ(T) + C_{d, \text{cor}}^\circ(T), \quad (1)$$

в процессе последовательной обработки экспериментальных измерений низкотемпературных теплоемкостей и измерений инкрементов энтальпии при высоких температурах в несколько этапов осуществлялось аналитическое описание двух из них ($C_{\text{lat}}^\circ(T)$ и $C_{d, \text{cor}}^\circ(T)$), третий вклад ($C_{\text{exs}}^\circ(T)$) рассчитывался по классической схеме из выбранных значений энергий электронного возбуждения рассматриваемых соединений.

На первом этапе при необходимости проводилось вычитание из значений низкотемпературной теплоемкости вклада $C_{\text{exs}}^\circ(T)$. Сформированная таким образом последовательность значений $C_{\text{lat}}^\circ(T)$ далее аппроксимировалась методом наименьших квадратов уравнением, описывающим решеточную составляющую теплоемкости в квазигармоническом приближении:

$$C_{\text{lat}}^{\circ}(T) = 3R \left[D(\Theta_D/T) + \sum_{i=1}^{n-1} E(\Theta_{Ei}/T) \right] + 9R^2 \alpha T \left[D(\Theta_D/T) + \sum_{i=1}^{n-1} E(\Theta_{Ei}/T) \right]^2, \quad (2)$$

где $R = 8.31447$ Дж/(К моль) – универсальная газовая постоянная, n – число атомов в молекуле, $D(\Theta_D/T)$ – функция Дебая с характеристической температурой Дебая (Θ_D), $E(\Theta_{Ei}/T)$ – функция Эйнштейна с характеристической температурой Эйнштейна (Θ_{Ei}); α – константа, характеризующая вещество при учете теплового расширения кристалла.

В результате аппроксимации рассчитывались значения варьируемых параметров Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α . Далее устанавливалась в аналитическом виде закономерность изменения этих параметров от мольного объема, V . Это позволяло рассчитать Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α для неизученных соединений.

На втором этапе для каждого соединения в любой интересующей температурной точке или в необходимом интервале температур с заданной

его дискретностью проводился расчет суммы $C_{\text{lat}}^{\circ}(T)$ и $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$.

Описание вклада $C_{d,\text{cor}}^{\circ}(T)$, снимающего температурные ограничения используемой квазигармонической модели для определения $C_{\text{lat}}^{\circ}(T)$, осуществлялось на третьем этапе расчетов. Аналитическая форма $C_{d,\text{cor}}^{\circ}(T)$ находилась из сравнительного анализа $C_{p,\text{cal}}^{\circ}(T)$ и $C_{p,\text{exp}}^{\circ}(T)$. При этом $C_{p,\text{exp}}^{\circ}(T)$ рассчитывались из измеренных высокотемпературных инкрементов энтальпии.

Четвертый (заключительный) этап воспроизводил процедуру расчетов второго этапа, отличающаяся тем, что суммирование выполнялось с учетом трех вкладов, входящих в уравнение (1).

Подобный поэтапный расчет промежуточных и окончательных результатов использован при описании температурной зависимости теплоемкости трихлоридов 4f-элементов. При этом вклад $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$ определялся по уравнениям, приведенным в [2] с использованием значений энергий возбужденных электронных состояний для иона Ln^{3+} в кристаллическом поле лигандов Cl^- и свободного

Таблица 1. Электронные состояния Ln^{3+} в трихлоридах 4f-элементов

Ln	Основное состояние	$\epsilon, \text{см}^{-1}$
La	$1S_0$	0(1)
Ce	$2F_{5/2}$	0(2), 37.5(2), 110(2), 2253(8)
Pr	$3H_4$	0(2), 33.1(1), 96.4(2), 130.2(2), 137.0(1), 199.5(1), 2152.09(11), 4389.09(13), 4996.61(5), 6415.24(7), 6854.75(9), 9921.24(9)
Nd	$4I_{9/2}$	0(2), 115.39(2), 123.21(2), 244.4(2), 249.4(2), 1880(12), 3860(14), 5910(16)
Pm	$5I_4$	0(2), 66.6(2), 84.5(1), 100.1(2), 127.0(1), 240.0(1), 1490(11), 3110(13), 4820(15), 6580(17)
Sm	$6H_{5/2}$	0(2), 40.7(2), 66.1(2), 1080(8), 2290(10), 3610(12), 4990(14), 6290(2), 6470(16), 6540(4), 7050(6), 7910(8), 9080(10)
Eu	$7F_0$	0(1), 370(3), 1040(5), 1890(7), 2860(9), 3910(11), 4940(13)
Gd	$8S_{7/2}$	0(8)
Tb	$7F_6$	0(2), 56.83(2), 90.56(1), 97.22(2), 99.31(2), 104.64(1), 112.80(2), 117.99(1), 2051.6(11), 3314.2(9), 4292.3(7), 4977.9(5), 5431.8(3), 5563.8(1)
Dy	$6H_{15/2}$	0(2), 9.82(2), 9.97(2), 15.65(2), 40.75(2), 80.48(2), 121.65(2), 140.51(2), 3460(14), 5780(12), 7650(22), 8950(10), 9060(8)
Ho	$5I_8$	0(2), 12.51(2), 43.80(1), 66.42(2), 89.92(1), 104.12(2), 118.40(1), 154.21(1), 155.41(2), 203.69(1), 212.78(2), 5050(15), 8550(13)
Er	$4I_{15/2}$	0(2), 37.91(2), 64.27(2), 96.52(2), 113.70(2), 114.61(2), 181.04(2), 229.31(2), 6480(14)
Tm	$3H_6$	0(1), 29(2), 92(2), 121(1), 127(2), 175(2), 188(1), 195(1), 222(1), 5640(9), 8090(11)
Yb	$2F_{7/2}$	0(2), 48(2), 127(2), 253(2)
Lu	$1S_0$	0(1)

Обозначения: ϵ – энергии электронных состояний. Статистические веса даны в скобках.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения $a - bV$ для расчета температуры Дебая, частот колебаний осцилляторов Эйнштейна и α в ряду LnCl_3

Параметр	$\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Tb}$		$\text{Ln} = \text{Dy}, \dots, \text{Lu}$	
	a	b	a	b
Θ_D , К	174.7068	0.46053	174.00673	0.46053
Θ_{E1} , см^{-1}	184.96299	0.45125	184.56299	0.45125
Θ_{E2} , см^{-1}	247.01154	0.91468	246.31146	0.91468
Θ_{E3} , см^{-1}	469.09877	3.78758	468.69877	3.78758
α , моль/Дж	2.1376×10^{-6}	1.28237×10^{-8}	2.11055×10^{-6}	1.28237×10^{-8}

Примечание: Здесь приводится не характеристическая температура Эйнштейна, а частота колебания, что делает более удобным сравнение их с данными, полученными из ИК-спектров и спектров Рамана. Пересчет значений частот к характеристическим температурам осуществляется с помощью множителя, равного 1.43879 К см.

Ln^{3+} , выбор которых обоснован в [3]. Из данных в табл. 1 следует, что в расчетах $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$ учитывалось расщепление полей лигандов только терма основного состояния.

Точность аппроксимирующих расчетов контролировалась по величине параметра χ^2 , определяемого из соотношения:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n [C_p^{\circ}(T_i) - C_{p,\text{est}}^{\circ}(T_i)]^2 / (n-1),$$

где $C_p^{\circ}(T_i)$ – аппроксимируемые данные, $C_{p,\text{est}}^{\circ}(T_i)$ – значения, найденные из аппроксимирующего выражения, n – число аппроксимируемых экспериментальных точек, χ^2 выражается в Дж²/(К моль)².

Обработка экспериментальных данных. В [2] на примере LnF_3 установлено, что характеристические параметры, используемые при описании решеточной составляющей теплоемкости, закономерно изменяются в зависимости от мольного объема соединения. Как оказалось, эта зависимость имеет индивидуальный характер в пределах одного и того же типа кристаллической структуры. Среди соединений LnCl_3 известно формирование при стандартных условиях кристаллических структур трех типов. Гексагональная структура типа UCl_3 с КЧ = 9 (КЧ – координационное число) характерна для трихлоридов от лантана до гадолиния, для трихлорида тербия установлено формирование орторомбической структуры типа PuVg_3 (КЧ = 8), а остальные представители трихлоридов 4f-элементов образуют решетку, подобную моноклинной кристаллической решетке типа YCl_3 (КЧ = 6). Учитывая этот факт, а также результаты [2], поиск закономерностей изменения характеристических параметров у LnCl_3 проводили отдельно в двух группах (гексагональной и моноклинной) в соответствии с методикой, описанной выше. Однако выявленная в процессе обработки эксперимен-

тальных данных противоречивость в расчете характеристических параметров для моноклинной группы соединений стимулировала дополнительный поиск доказательств применимости данных табл. 1 для расчета $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$. Полученные при этом результаты рассмотрены ниже отдельно для каждого ряда соединений с однотипной кристаллической структурой.

Гексагональные трихлориды. Приведенные в табл. 2 линейные зависимости характеристических параметров получены методом наименьших квадратов из значений Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α , найденных при аппроксимации экспериментальных данных [4–7]. Укажем на некоторые особенности применения аппроксимирующих процедур к ряду конкретных результатов.

Расчет характеристических параметров для диамагнитного LaCl_3 проведен совместной обработкой экспериментальных данных, полученных в интервалах 5.63–347.26 К [4], 1.59–4.16 К [6] и 2–20 К [7]. Несмотря на объединение результатов трех различных экспериментов, аппроксимирующая функция характеризуется достаточно низким значением χ^2 ($\chi^2 = 0.03146$). При этом удалось уточнить значение Θ_D .

При обработке экспериментальных данных [5] для EuCl_3 (59 точек в температурном интервале 4.95–346.44 К) значение χ^2 составило 0.02263. Отсутствие расщепления основного уровня 7F_0 и наличие относительно высоко расположенных уровней 7F_1 , 7F_2 и 7F_3 у трихлорида европия дает возможность расчета характеристических параметров по низкотемпературной части данных [5] без предварительного вычитания вклада $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$. Действительно, при определении характеристических параметров при обработке 16 точек в интервале 4.95–24.68 К из результатов [5] получено меньшее значение χ^2 ($\chi^2 = 0.00344$).

Для GdCl_3 значения Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α , укладываемые на соответствующие прямолинейные зависимости от мольного объема, получены при аппроксимации $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ из [5] в интервале температур выше 50 К ($\chi^2 = 0.04569$). Связано это с проявлением фазового перехода из парамагнитного разупорядоченного состояния в ферромагнитное упорядоченное состояние. В соответствии с данными [8], этот переход происходит при 2.20 К. Предполагая, что форма пика на кривой $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ характеризуется коротким температурным интервалом упорядочивания выше точки Кюри, Сомерс и Веструм [5] считали свои первые три значения $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ при самой низкой температуре ошибочными. Расчет энтропийных и энтальпийных инкрементов между 4.2 и 9 К они проводили после объединения собственных измерений и данных [9–11]. Но, вероятно, вышеупомянутый интервал упорядочивания не такой уж и короткий. Авторы [12] при исследовании $\text{Eu}_4\text{Ga}_8\text{Ge}_{16}$ показали, что процесс магнитного упорядочивания Eu^{2+} (который является изоструктурным аналогом Gd^{3+}) простирается вплоть до 35–40 К. Если рассчитать решеточную составляющую теплоемкости GdCl_3 по уравнению (2) с использованием Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α , то полученная расчетная кривая $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ в интервале 4.9–20.83 К лежит ниже экспериментальных данных [5], подтверждая тем самым, что и для GdCl_3 интервал магнитного упорядочивания шире, чем это предполагалось ранее.

Применимость данных табл. 1 для расчета $C_{\text{exs}}^\circ(T)$ в ряду рассматриваемых соединений проверена при обработке данных [4, 5] двумя способами. Во-первых, низкотемпературная часть данных описывалась уравнением:

$$C_p^\circ(T) = 3RD(\Theta_D/T) + 9R^2\alpha T[D(\Theta_D/T)]^2 + C_{\text{exs}}^\circ(T),$$

в котором варьируемыми параметрами являлись Θ_D , α и значения самых близких к нулевому уровню энергий электронных возбужденных состояний. Таким образом установлено, что для PrCl_3 значение этого уровня составляет 28.8 см^{-1} и ниже табличного на 4.3 см^{-1} (при $\chi^2 = 0.00709$). Для NdCl_3 вследствие близости дублетов с энергиями 115.39 и 123.21 см^{-1} в процедуре аппроксимации начального участка варьировалась энергия первого из них, для нее получено 93 см^{-1} при $\chi^2 = 0.09237$.

Во-вторых, аппроксимировалась разность значений $C_{p, \text{exp}}^\circ(T) - C_{\text{lat}}^\circ(T)$ в полном интервале изменений $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ уравнением, описывающим вклад $C_{\text{exs}}^\circ(T)$ (см. уравнение (5) в [2]), в котором варьируемыми значениями являлись некоторые энер-

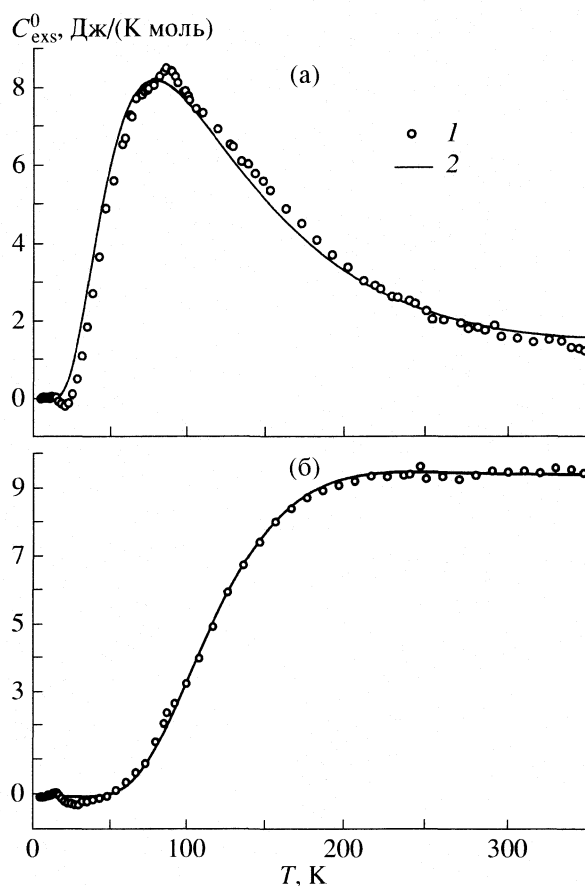


Рис. 1. Избыточный вклад в теплоемкость NdCl_3 (а) и EuCl_3 (б): 1 – рассчитанный по разности экспериментально измеренных значений [4] и значений, найденных по (2); 2 – аппроксимирующая кривая.

гии электронного возбуждения ϵ_i . При этом значения $C_{\text{lat}}^\circ(T)$ рассчитывали по уравнению (2) с использованием характеристических параметров, определенных из данных табл. 2. Например, для трихлорида неодима варьировались значения энергий четырех дублетов состояния $^4I_{9/2}$ (полученное значение $\chi^2 = 0.05695$), а для трихлорида европия – значение энергии триплета состояния 7F_1 (полученное значение $\chi^2 = 0.01775$). Остальные уровни энергии возбуждения оставались неизменными (см. табл. 1). На рис. 1 представлены графики, демонстрирующие результаты применения этой процедуры к данным [4, 5]. В табл. 3 приведены значения ϵ_i , полученные в результате аппроксимации. Нетрудно видеть, что наблюдается достаточно хорошее совпадение между соответствующими данными табл. 1 и табл. 3, особенно у EuCl_3 , где разность в соответствующих значениях составляет всего 0.5 см^{-1} .

Расчет значений $C_p^\circ(298)$ и $S^\circ(298)$ с использованием Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α , определяемых из со-

Таблица 3. Значения энергий возбуждения электронных состояний NdCl_3 и EuCl_3 (в скобках – статистические веса)

Состояние	$\epsilon, \text{см}^{-1}$	Состояние	$\epsilon, \text{см}^{-1}$
NdCl_3		EuCl_3	
$^4I_{9/2}$	0(2)	7F_0	0(1)
	118.9(2)*	7F_1	369.5(3)*
	138.1(2)*	7F_2	1040(5)
	253.9(2)*	7F_3	1890(7)
	254.1(2)*	7F_4	2860(9)
$^4I_{11/2}$	1880(12)	7F_5	3910(11)
$^4I_{13/2}$	3860(14)	7F_6	4940(13)
$^4I_{15/2}$	5910(16)		

Примечание. Звездочкой отмечены варьируемые в процедуре аппроксимации значения энергии возбуждения.

ответствующих уравнений табл. 2, а также данных из табл. 1 проведен для всех гексагональных трихлоридов 4f-элементов и орторомбического трихлорида тербия. Включение в этот ряд TbCl_3 основано на близости значений V_{TbCl_3} и V_{GdCl_3} (см. табл. 4), несмотря на отличающуюся его кристаллическую структуру.

Результаты нашего расчета и экспериментальные данные для значений теплоемкости и энтропии при стандартных условиях сведены в табл. 4. Из их сравнений следует, что предлагаемая схема расчета приводит, в целом, к достаточно близким результатам и для $C_p^\circ(298)$, и для $S^\circ(298)$ в ряду LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Tb}$). Значения соответствующих разностей, как правило, лежат в интервале 0.05–0.82 Дж/(К моль). Только для экспериментального значения энтропии PrCl_3 [4] и оценки энтропии CeCl_3 [4] отличия от расчетных данных больше (~1 Дж/(К моль)).

Таким образом, применение метода расчета $C_p^\circ(T)$ [2] при обработке экспериментальных данных по измерению низкотемпературной теплоемкости у гексагональных LnCl_3 приводит к тем же самым закономерностям изменения характеристических параметров, что и у LnF_3 . При этом из проведенного анализа вытекают две важные его особенности. Во-первых, для каждого из гексагональных трихлоридов 4f-элементов наблюдается следующее соотношение между характеристическими температурами: $\Theta_D < \Theta_{E1} < \Theta_{E2} < \Theta_{E3}$. Во-вторых, по мере роста мольного объема всегда происходит падение каждого из характеристических параметров по линейному закону. Непосредственно перед изложением результатов расчета

Таблица 4. Значения $C_p^\circ(298)$ и $S^\circ(298)$ для трихлоридов 4f-элементов (Дж/(К моль))

Ln	$V, \text{см}^3/\text{моль}$	$S_{\text{exs}}^\circ(298)$	$C_p^\circ(298)$	$S_{\text{lat}}^\circ(298)$	$S^\circ(298)$	$C_p^\circ(298)$	$S^\circ(298)$
Расчеты						Эксперимент	
La	63.74	0	97.81	137.90	137.90	98.03 [4]	137.57 [4]
Ce	62.46	14.716	98.11	137.10	151.83	–	(150.62) [5]
Pr	61.40	17.884	98.46	136.46	154.34	98.95 [4]	153.30 [4]
Nd	60.56	18.312	99.40	135.95	154.25	99.24 [4]	153.43 [4]
Pm	59.99	17.983	98.74	135.61	153.57	–	(154.81) [5]
Sm	59.30	15.255	99.45	135.20	150.47	99.54 [5]	150.12 [5]
Eu	58.64	9.369	106.93	134.81	144.18	106.98 [5]	144.06 [5]
Gd	58.39	17.289	97.42	134.66	151.95	97.78 [5]	151.42 [5]
Tb	57.67	21.165	97.76	134.24	155.38	–	–
Dy	74.89	22.827	98.90	145.76	168.60	100.5 ± 0.2 [13]	169.6 ± 0.5 [13], 176.6 [18]
Ho	73.52	23.093	99.28	144.76	167.86	101.9 ± 0.2 [14]	170.1 ± 0.3 [14]
Er	72.58	22.626	99.15	144.08	166.71	99.78 ± 0.2 [15]	168.1 ± 0.3 [15]
Tm	71.88	20.867	99.23	143.58	164.47	100.0 ± 0.1 [16]	166.5 ± 0.2 [16]
Yb	70.91	16.572	99.49	142.90	159.48	101.4 ± 0.2 [17]	163.5 ± 0.6 [17], 170.3 [18]
Lu	70.69	0	98.23	142.75	142.75	96.62 ± 0.2 [13]	153.0 ± 0.5 [13]

Примечание. Значения $S_{\text{lat}}^\circ(298)$ получены интегрированием отношения $C_{\text{lat}}^\circ(T)/T$ в интервале 0–298.15 К; $C_{\text{lat}}^\circ(T)$ рассчитана по (1) с использованием найденных характеристических параметров. Значения мольных объемов рассчитаны из рентгенографических данных [74].

Таблица 5. Значения характеристической температуры Дебая, частот колебаний осцилляторов Эйнштейна и α для YbCl_3 и LuCl_3

Ln	Θ_D , К	Θ_{E1} , см^{-1}	Θ_{E2} , см^{-1}	Θ_{E3} , см^{-1}	$\alpha \times 10^6$, моль/Дж	Примечание
Y	89.9986 ± 0.70856	110.67927 ± 1.08397	212.23653 ± 3.4889	284.92762 ± 3.78776	1.8394 ± 0.033461	Расчет из данных [37]
Yb	84.39124	110.71848	196.09755	295.00	1.25121	Оценка из данных [13]
	141.35055	152.56485	181.4515	200.12147	1.20405	Принятые значения
Lu	84.53918 ± 0.47736	110.72611 ± 1.0795	197.20166 ± 2.79025	294.3969 ± 3.1172	1.20405 ± 0.04022	Расчет из данных [13]
	141.45186	152.66413	181.65273	200.95474	1.20405	Принятые значения

для моноклинной группы LnCl_3 напомним, что в соединениях LnF_3 установлен [2] скачок значений Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α при изменении структурного типа их кристаллической решетки.

Моноклинные трихлориды. Попытки расчета характеристических параметров для этой структурной группы LnCl_3 проведены при обработке экспериментальных данных [13–18] для DyCl_3 , HoCl_3 , ErCl_3 , TmCl_3 , YbCl_3 и LuCl_3 , полученных в интервале $\sim 8\text{--}300$ К. Однако расчеты по описанной выше схеме из результатов [13–18] привели к противоречивым результатам. Покажем это на конкретных примерах.

В [13] приводятся значения теплоемкостей LuCl_3 , измеренные непосредственно в экспериментальных условиях и сглаженные авторами кубическим сплайном. Нами расчет Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α проведен по всем экспериментальным значениям (за исключением трех точек в интервале 254.24–262.41 К). При относительно низком χ^2 ($\chi^2 = 0.05497$) получены характеристические параметры, приведенные в табл. 5. Их сравнение с соответствующими данными для гексагональных трихлоридов 4f-элементов показывает, что рост мольного объема приводит к незначительному падению α , заметному увеличению Θ_{E2} и Θ_{E3} и к существенному падению Θ_D , Θ_{E1} . Такие метаморфозы с характеристическими параметрами изменяют температурный ход теплоемкости вполне определенным образом, а именно: вследствие низких значений Θ_D и Θ_{E1} теплоемкость при температурах ниже 100 К заметно выше аналогичных значений для LaCl_3 и GdCl_3 .

Такое поведение $C_p^\circ(T)$ при $T < 100$ К не наблюдается у кристаллогидратов трихлоридов 4f-элементов $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [19], у оксидов Ln_2O_3 [20–22], у гидроксидов $\text{Ln}(\text{OH})_3$ [23, 24] и у LnF_3 [25]. Однако в перечисленных примерах мольный объем у всех соединений лютеция ниже, чем у соответствующих соединений гадолиния. Хотя есть пример обратного соотношения мольных объемов – это сульфиды: у $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ – $74.92 \text{ см}^3/\text{моль}$, у $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$ – $66.51 \text{ см}^3/\text{моль}$, а у $\epsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$ – $71.31 \text{ см}^3/\text{моль}$. И это

соотношение мольных объемов Ln_2S_3 (в соответствии с данными [26, 27]) приводит к незначительному превышению теплоемкости $\epsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$ над теплоемкостью $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$ в интервале температур ниже 100 К. При дальнейшем росте температуры теплоемкость $\epsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$ ниже теплоемкости $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$.

Имеющиеся данные по ИК-спектрам и спектрам Рамана для трихлоридов 4f-элементов [28–36] позволяют предположить снижение характеристической температуры Дебая за счет уменьшения частот акустических и низкочастотных оптических колебаний в решетке у моноклинного трихлорида лютеция по сравнению с гексагональными трихлоридами лантана и гадолиния, но не в столь значительной степени, как это наблюдается для результатов [13].

Далее мы решили проверить достоверность характеристических параметров, определяемых из теплоемкости LuCl_3 , расчетом их для изоструктурного YCl_3 , экспериментальные данные для которого получены в [37]. Это соединение имеет приблизительно такой же мольный объем ($74.78 \text{ см}^3/\text{моль}$), что и DyCl_3 . При закономерном изменении значений Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α для YCl_3 и LuCl_3 появлялась бы возможность оценки этих параметров для других моноклиновых трихлоридов 4f-элементов с последующим определением входящего в их теплоемкость $C_{\text{exs}}^\circ(T)$. Оказалось, что экспериментальные данные [37] для YCl_3 аппроксимируются уравнением (2) с низким значением χ^2 ($\chi^2 = 0.05636$). Что касается полученных значений характеристических параметров, то, как следует из данных табл. 5, лишь для Θ_{E1} и Θ_{E3} наблюдается ожидаемое их падение при переходе от LuCl_3 к YCl_3 . Все остальные параметры возрастают. Причем самый заметный рост ($\sim$ в 1.5 раза) зафиксирован для α .

И еще об одном противоречии результатов, полученных для соединений с моноклинной структурой. Авторы [18] доказывали согласованность экспериментальных результатов измерения теплоемкости YbCl_3 [17] и LuCl_3 [13], описывая разность в их теплоемкости уравнением для расчета избыточ-

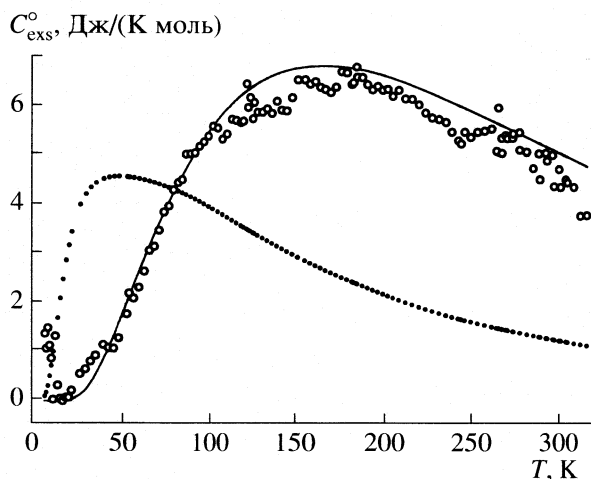


Рис. 2. Избыточный вклад в теплоемкость YbCl_3 : 1 – рассчитанный по разности экспериментально измеренных значений [17] и значений, найденных по (2); 2 – рассчитано по данным табл. 1.; 3 – аппроксимирующая кривая.

ного вклада, обусловленного проявлением аномалии Шоттки в трихлориде иттербия. Авторы утверждали, что вышеупомянутая разность согласуется с расчетной величиной при условии, что терм основного электронного состояния YbCl_3 расщепляется на пять дублетов, имеющих следующие энергии: 0, 160, 320, 450 и 640 см^{-1} .

Однако основное состояние иона Yb^{3+} ($^2F_{7/2}$) расщепляется в кристаллическом поле лигандов всего на четыре дублета, а энергия следующего его возбужденного электронного состояния ($^2F_{5/2}$) составляет 10214 см^{-1} [38]. Предполагая наличие неточности в изложении результатов [18], мы осуществили расчет вклада $C_{\text{exs}}^o(T) = C_p^o(T) - C_{\text{lat}}^o(T)$ в экспериментальные значения [17] теплоемкости YbCl_3 . При этом $C_{\text{lat}}^o(T)$ находили по уравнению (2), подставляя в него значения Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α , которые оценивались в предположении линейной зависимости от мольного объема из характеристических параметров LuCl_3 , полученных обработкой данных [13] (см. табл. 5). Последующие расчеты показали, что этот вклад действительно совпадает с расчетной кривой $C_{\text{exs}}^o(T)$ (см. рис. 2) при условии использования указанных в [18] энергий электронных состояний и их статистических весов. Расчет же $C_{\text{exs}}^o(T)$ по принятым в настоящей работе данным (табл. 1) приводит к заметно отличающейся кривой (рис. 2).

Подобного рода явления наблюдаются при обработке экспериментальных данных [13–16] для DyCl_3 , HoCl_3 , ErCl_3 и TmCl_3 . Как и для YbCl_3 , разностная кривая $C_{\text{exs}}^o(T) = C_p^o(T) - C_{\text{lat}}^o(T)$, найден-

ная из экспериментальных значений $C_p^o(T)$ и расчетных $C_{\text{lat}}^o(T)$, не совпадает с таковой, рассчитываемой согласно классической теории с привлечением данных табл. 1. Как правило, максимумы кривых $C_{\text{exs}}^o(T)$, полученных с привлечением экспериментальных данных, сдвинуты в область более высоких температур, а сами кривые имеют искаженную форму.

Выявленные при аппроксимации данных [13–18, 37] особенности в значениях характеристических параметров моноклинных LnCl_3 и YCl_3 , отличающиеся от установленных для гексагональных LnCl_3 , а также для всего ряда LnF_3 в [2], вероятно, связаны с систематической погрешностью экспериментальных измерений теплоемкости. Поэтому свои дальнейшие расчеты для моноклинных трихлоридов 4f-элементов нам пришлось выполнять на основании следующих оценок.

Мы предположили, что уже установленные закономерности изменения характеристических параметров в зависимости от мольного объема соединения сохраняются и для моноклинных трихлоридов 4f-элементов. Отсюда в первом приближении было принято, что Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , Θ_{E3} и α всего ряда трихлоридов 4f-элементов лежат на одних и тех же прямых в зависимости от мольного объема. Это позволило определить их численные значения, которые, в конечном итоге, легли в основу расчета термодинамических функций. С помощью последних рассчитывались энтальпии сублимации по II и III законам термодинамики из имеющихся в литературе измерений давления насыщенного пара. Проверяться их сходимость. Затем значения указанных характеристических параметров ступенчато снижались для соединений ряда DyCl_3 , ..., LuCl_3 , проводился вновь расчет термодинамических функций с последующим их использованием в расчетах энтальпий сублимации. Эта процедура повторялась до тех пор, пока не минимизировалось совокупная разность между энтальпиями сублимации, найденными, соответственно, по II и III законам термодинамики. Одновременно обращалось внимание на сходимость значений энтальпий сублимации, найденных по III закону, с аналогичной величиной, определенной из других независимых измерений. Отметим, что снижение характеристических параметров оказывает наибольшее влияние на величину стандартной энтропии соединения $S^o(298)$, а следовательно, через величину приведенной энергии Гиббса, на значение энтальпии сублимации, найденной по III закону. Т.е. фактически вышеуказанная сходимость результатов осуществляется, главным образом, за счет снижения $\Delta_{\text{sub}}H^o(298, \text{III закон})$, а не за счет роста $\Delta_{\text{sub}}H^o(298, \text{II закон})$. Полученные методом последовательных приближений аналитические выражения зависимости ха-

рактических параметров от мольного объема для соединений ряда DyCl_3 , ..., LuCl_3 приведены в табл. 2.

Отметим, что проведенная нами оценка характеристических параметров для моноклинной группы соединений привела к более низким их значениям по сравнению с соответствующими данными для гексагональных LnCl_3 . При этом (как и в случае с LnF_3) наблюдается их скачок при изменении кристаллической структуры. В результате оказалось, что отношение $C_{p, \text{cal}}^\circ$ для GdCl_3 и LuCl_3 в области 0–350 К подобно отношению теплоемкостей, рассчитываемому для $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$ и $\epsilon\text{-Lu}_2\text{S}_3$ из [26, 27].

В табл. 4 сведены значения теплоемкости и энтропии для стандартных условий по результатам нашего расчета и экспериментальным данным [13–18]. Отсюда легко устанавливается, что расчетные значения $C_p^\circ(298)$ отличаются от экспериментальных данных для трихлоридов Dy, ..., Yb на ~1–3 Дж/(К моль). Что касается $S^\circ(298)$, то наши расчеты этой величины приводят к значениям, которые ниже на ~1–10 Дж/(К моль), чем в [13–17]. С учетом коррективов [18], внесенных в экспериментальные данные для DyCl_3 [13] и YbCl_3 [17], у этих трихлоридов разница в значениях $S^\circ(298)$ достигает уже ~8–11 Дж/(К моль).

Определение вклада $C_{d, \text{cor}}^\circ(T)$. Для учета систематического занижения высокотемпературной ветви $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ при $T > \sim 0.5T_m$, возникающего за счет использования квазигармонического приближения в расчете решеточной составляющей теплоемкости, сравнивались значения $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ и $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$. Последние получены из экспериментальных высокотемпературных измерений теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии или инкрементов энтальпии методом калориметрии вбрасывания для всего ряда LnCl_3 за исключением PmCl_3 , ErCl_3 , YbCl_3 и LuCl_3 [39–47].

Наименьшая разность между $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ и $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ установлена у GdCl_3 при использовании значений $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$, рассчитанных из зависимости Дворкина и Бредига [42] для $H^\circ(T) - H^\circ(298)$ в температурном интервале 298–875 К. Можно считать этот пример идеальным для демонстрации сходимости расчетных и экспериментальных данных в перекрывающемся интервале температур, так как средняя относительная разность в значениях $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ и $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ при $T = 298.15\text{--}520$ К не превышает 0.1%. В последующем интервале температур рост $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ монотонно опережает анало-

гичный рост $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$. Именно эти данные мы использовали для определения вклада $C_{d, \text{cor}}^\circ(T)$ у всего ряда трихлоридов 4f-элементов. Для этой цели разность $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ и $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ у GdCl_3 при температурах выше ~520 К нормировали по его мольному объему и затем аппроксимировали полиномом вида $a + bT + cT^2$. Полученная зависимость, умноженная на мольный объем LnCl_3 , представляла в аналитическом виде корректирующую добавку $C_{d, \text{cor}}^\circ(T)$ в теплоемкость соответствующего трихлорида 4f-элемента:

$$C_{d, \text{cor}}^\circ(T) = V_{\text{LnCl}_3}(-5.82875 \times 10^{-2} + 5.17212 \times 10^{-5}T + 1.39131 \times 10^{-7}T^2).$$

Ее использовали при расчете теплоемкости по уравнению (1) в полном интервале температур при всех T , для которых $C_{d, \text{cor}}^\circ(T)$ имеет неотрицательное значение.

Сравнение 16-ти измерений высокотемпературных ветвей $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ из данных [39–47] с соответствующими $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$, рассчитанными по уравнению (2), для 11-ти трихлоридов 4f-элементов показывает, что относительная разность между этими величинами не имеет резких выбросов. В совокупности она колеблется даже в более узком интервале значений, чем это наблюдалось для LnF_3 [2]. При 400 К можно найти лишь четыре примера (LaCl_3 [44], CeCl_3 [44], NdCl_3 [44] и EuCl_3 [46]), для которых относительная разность $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ и $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ выше 3%. При $T = T_m$ число таких примеров возрастает до 10-ти, но максимальная относительная разность для них не выше 15%. Как установлено в [2], такие показатели обеспечивают адекватное описание температурной зависимости теплоемкости для использования их в расчете термодинамических функций.

Любопытно отметить, что если бы зависимость характеристических параметров в ряду моноклинных LnCl_3 выстраивалась на основании результатов [13–18], то из-за увеличения Θ_{E2} и Θ_{E3} и, соответственно, падения Θ_D , Θ_{E1} наблюдался бы дополнительный рост $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$ при $T > 0.7T_m$, что привело бы к увеличению относительной разности $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ и $C_{p, \text{cal}}^\circ(T)$.

Температуры и энтальпии фазовых переходов. Значения энтальпий фазовых переходов трихлоридов 4f-элементов определялись многократно. Подборку этих данных можно найти, например, в справочнике [48] или в обзоре Ковача и Конингса [49], в котором одновременно даются и рекомендуемые авторами значения. Эти данные, а также результаты [50, 51], которые не нашли

Таблица 6. Температуры T_{trs} (К) и теплоты фазовых переходов ($\Delta_{\text{trs}}H^\circ$, кДж/моль) для трихлоридов 4f-элементов

Ln	T_{trs}	$\Delta_{\text{trs}}H^\circ$	T_{trs}	$\Delta_{\text{trs}}H^\circ$	T_{trs}	$\Delta_{\text{trs}}H^\circ$	T_{trs}	$\Delta_{\text{trs}}H^\circ$
	[50, 51]		[44–46, 53]		[52]			
La	1147	59.7	1127	55.7	1131	54.392	1135 [71]	55.7
Ce	1105	51.5	1086	55.5	1080	53.137	1090 [49]	55.5
Pr	1072	49.9	1061	52.1	1059	50.626	1061	52.1
Nd	1049	51.2	1032	48.1	1032	50.208	1032	48.1
Pm	–	–	–	–	–	–	994 [49]	47.8
Sm	955	45.0	950	47.6	950	46.024	950	47.6
Eu	906	52.4	894	45.0	897	51.045	894	45.0
Gd	886	60.3	873	40.6	875	40.71	873	40.6
Tb*	793	23.1	790	13.8	783	14.079	783	14.079
Tb	857	31.6	854	20.8	855	19.351	855	19.351
Dy*	929	36.5	611	1.4	924	25.522	611	1.4
Dy			909	22.8			909	22.8
Ho	1014	37.9	–	–	993	30.648	993 [42, 70]	30.543 [42, 70]
Er*	1064	38.5	1025	5.3	1049	32.635	1025	5.3
Er			1046	31.1			1046	31.1
Tm	1110	46.9	1092	35.6	–	–	1092	35.6
Yb	1148, 1156	63.6, 58.1	–	–	–	–	1127 [67–69]	35.982 [67–69]
Lu	1179	59.3	–	–	–	–	1198 [67, 70]	39.33 [67, 70]

Примечание. Звездочкой отмечен переход тв.–тв., в остальных случаях – тв.–ж. Для La–Eu приведены данные [50], для Gd–Lu – [51], для Yb – [50, 51]; [52] – данные, использованные в [52] в расчете термодинамических функций; последний столбец – данные, использованные нами в расчете термодинамических функций.

отражения в [48, 49], сведены в табл. 6. Там же для сравнения приводятся данные [52]. Кроме того, мы сочли необходимым привести результаты недавних систематических исследований параметров фазового перехода Гауне-Эскардом и сотр. [44, 47, 53], которые учтены только в анализе Ковача и Конингса [49].

Отметим особенность работ [50, 51]. В этих исследованиях для предотвращения термического разложения трихлоридов в кварцевые ампулы с образцами помещали кварцевые капилляры с тетрахлоридом углерода. При температуре выше 500°C он разлагался с выделением хлора. Таким образом, фазовые переходы осуществлялись в атмосфере, которая, по мнению авторов, обеспечивала конгруэнтное плавление изучаемых образцов. Полученные данные отличаются систематическим превышением температуры фазового перехода над значениями, полученными в более ранних исследованиях [48]. Среди экспериментальных данных можно увидеть значения температур плавления, разброс которых для одного и того же соединения может достигать $\pm 30^\circ$. Поэтому необходима критериальная оценка, позволяющая осуществить выбор наиболее надежного значения.

О корректности определения и качестве оценок теплоты плавления лучше всего судить по ве-

личине энтропии плавления ($\Delta_m S^\circ$). Еще Дворкин и Бредиг [42] отметили наличие корреляции между кристаллической структурой хлоридов лантаноидов и $\Delta_m S^\circ$ (или суммой энтропий полиморфного превращения и плавления). В соответствии с их данными, для гексагональных LnCl_3 , а также орторомбического TbCl_3 эта характеристика укладывается в интервал 50 ± 4 Дж/(К моль). Что касается моноклинных LnCl_3 , то для них эти же значения приблизительно равны 31 Дж/(К моль).

Сформулированная в [54] взаимосвязь между механизмом плавления, классифицированным на три основных типа, коррелирующих по своему характеру с химической связью в трех различных структурах, была позднее оформлена в аналитическом виде Акденицем и Тоси [55], которые использовали для этой цели выводы [56]. Соотношение, устанавливающее зависимость $\Delta_m S^\circ$ от отношения изменения молярного объема при плавлении к самому молярному объему ($\Delta V/V$), в приемлемом для трихлоридов 4f-элементов виде:

$$\Delta_m S^\circ = R(5.0 \ln 2 + 12.4 \Delta V/V) \quad (3)$$

фактически описывало корреляционные наблюдения Дворкина и Бредига [42].

Исходя из того, что плотность упаковки в кристалле определяется как отношение суммы объе-

Таблица 7. Теплоемкость LnCl_3 в жидком состоянии (Дж/(К моль)) и значения $\Delta V/V$ (%)

Ln	$r, \text{\AA}$	$C_{\text{exs}}^{\circ}(T_m)$	$C_p^{\circ}(\text{liq})$				$\Delta V/V$
				I	II	III	
La	1.032	0	157.74 [40], 196.1 [71]	157.737	157.7	142.50	15.3
Ce	1.010	4.48	165.0 [76]	159.829	161.05	146.27	18.0
Pr	0.990	5.65	133.89 [40], 155.28 [44], 185.2 [71]	133.888	155.3	146.78	20.1
Nd	0.983	6.01	146.44 [40], 149.53 [44], 177.9 [76]	146.44	149.5	146.89	21.9
Pm	0.970	6.83	—	—	(147)	147.26	23.1
Sm	0.958	8.32	145.26 [47]	142.256	144.4	148.30	24.5
Eu	0.947	10.39	155.96 [46]	142.256	(142)	150.00	25.8
Gd	0.938	0	141.00 [41], 139.50 [42], 139.89 [44]	139.515	139.7	139.26	26.4
Tb	0.923	3.76	144.5 [42], 139.27 [45]	144.474	144.47	142.44	27.8
Dy	0.912	1.14	144.77 [42], 159.43 [44]	144.766	144.77	144.77	0.3
Ho	0.901	0.38	147.70 [41], 148.67 [42]	143.511	148.67	143.47	2.9
Er	0.890	0.16	141.00 [41]	141.001	141.00	142.70	4.7
Tm	0.880	0.30	—	—	(141)	142.32	6.0
Yb	0.868	0.11	—	—	(140)	141.50	7.9
Lu	0.861	0	—	—	(141)	141.01	8.3

Примечания. Во второй колонке приведены сглаженные значения [113] кристаллического радиуса для ионов Ln^{3+} (КЧ = 6), $C_{\text{exs}}^{\circ}(T_m)$ – значения избыточного вклада в теплоемкость при температуре плавления; I – из [52] со ссылкой на данные [83]; II – данные, рекомендуемые в [49]; III – данные, рекомендуемые по результатам настоящей работы. Значение для CeCl_3 рекомендуется с учетом результата [119].

мов ионов в составе элементарной его ячейки к величине объема самой ячейки, отметим, что плотность упаковки [57] в кристалле возрастает при переходе от шести координированной по катиону моноклинной структуры к восьми координированной орторомбической структуре через девятикоординированную гексагональную структуру. При плавлении наиболее компактные орторомбическая и гексагональная структуры отличаются наибольшими изменениями мольного объема от моноклинных структур, где они выражены в существенно меньшей степени. Что касается температуры плавления, то для этой характеристики обнаруживается достаточно гладкое ее падение в ряду LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Tb}$) и такой же рост в ряду LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \dots, \text{Lu}$).

Для использования уравнения (3) в расчете энтропии фазового перехода нами на основании экспериментальных значений ΔV в ряду LnCl_3 [58–60] выполнена интерполяция параметра ΔV в зависимости от величины мольного объема V для всех трихлоридов 4f-элементов. Последняя процедура осуществлялась отдельно в рядах $\text{LnCl}_3 = \text{LaCl}_3, \dots, \text{TbCl}_3$ и $\text{LnCl}_3 = \text{DyCl}_3, \dots, \text{LuCl}_3$. Рассчитанные после этого значения $\Delta V/V$ (см. табл. 7) использованы для определения энтропий фазовых переходов, которые стали опорными в процедуре сравнения с аналогичной величиной, найденной из измерения температуры и энтальпии плавления.

При экспериментальном обнаружении двух фазовых переходов (TbCl_3 , DyCl_3 и ErCl_3) здесь и далее учитывалась сумма энтропий этих переходов $\Delta_{\text{trs}}S^{\circ} + \Delta_{\text{m}}S^{\circ}$.

Сравнительный анализ показывает, что все температуры плавления, найденные в работах [50, 51], имеют более высокое значение. Также более высокое значение измерено и для энтальпий плавления у LaCl_3 , EuCl_3 и YbCl_3 в [50] и у всех изученных в [51] соединений. Это в совокупности приводит к тому, что значения энтропии, найденные из данных [50, 51], лежат выше опорных.

Что касается результатов [44, 45, 47, 53], то они, хотя и лежат несколько ниже опорных, тем не менее более предпочтительны по трем причинам. Во-первых, они близки к результатам [52], и, следовательно, согласуются с экспериментальными значениями [40–42, 61–66], которые имелись на момент составления этого справочника. Во-вторых, из последовательности этих данных более явно просматривается закономерность, устанавливаемая с помощью уравнения (3). И, наконец, в-третьих, измерения [44, 45, 53] позволили установить наличие ожидаемого полиморфного перехода у DyCl_3 и ErCl_3 , не наблюдавшегося в [51].

Конечно, приведенное выше уравнение (3) носит приближенный характер и не может быть использовано в численных расчетах энтропии фазового перехода. Оно полезно с точки зрения выбо-

Таблица 8. Теплоемкость LnF_3 в жидком состоянии (Дж/(К моль))

Ln	$C_{\text{exs}}^{\circ}(T_m)$	$C_p^{\circ}(\text{liq})$			
			I	II	III
La	0	337.73 [77]	167.36	135	153.33
Ce	4.26	125.02 [78]	133.88	130.61	154.46
Pr	8.71	130.75 [77]	130.75	130.76	155.93
Nd	7.88	172.76 [77]	172.775	172.82	154.03
Pm	8.21	—	—	—	152.34
Sm	10.05	148.95 [78]	—	148.94	151.26
Eu	9.05	—	—	—	148.45
Gd	0	117.08 [77], 127.82 [78]	127.821	115.20	137.90
Tb	6.41	151.92 [78]	—	151.91	141.73
Dy	3.92	156.90 [78], 137.4 [79]	156.90	156.92	137.30
Ho	1.32	95.98 [77], 138.5 [80]	96.013	135.02	132.71
Er	0.50	139.12 [78]	139.118	146.83	129.85
Tm	1.06	140.33 [78]	140.336	140.32	128.51
Yb	0.17	121.71 [78]	—	121.70	125.29
Lu	0	104.18 [77], 131.8 [81]	—	126.94	123.73

Обозначения: $C_{\text{exs}}^{\circ}(T_m)$ – значения избыточного вклада в теплоемкость при температуре плавления; I – из [52] со ссылкой на данные [83]; II – данные, рекомендуемые в [49]; III – данные, рекомендуемые по результатам настоящей работы.

ра более надежных экспериментальных данных, поскольку показывает тенденцию изменения этого параметра в ряду рассматриваемых соединений. Руководствуясь им, мы отобрали ряд значений характеристик фазовых переходов, отсутствующих в работах [44, 45, 47, 53], из совокупности результатов, приведенных в [48]. Среди них – экспериментальные значения, полученные Дворкиным и Бредигом для TbCl_3 [42], а также для HoCl_3 – $T_m = 993$ К из [67], $\Delta_m H^{\circ} = 30.543$ кДж/моль из [42]; для YbCl_3 – $T_m = 1127$ К из [67, 68], $\Delta_m H^{\circ} = 35.982$ кДж/моль из [69]; для LuCl_3 – $T_m = 1198$ К [70], $\Delta_m H^{\circ} = 39.33$ кДж/моль [69]. Кроме того, мы считаем более приемлемым значение $T_m = 1135$ К [71] для LaCl_3 при $\Delta_m H^{\circ} = 55.7$ кДж/моль [53]. По-видимому, следует согласиться с рекомендацией Ковача и Конингса [49], которые предлагают несколько более высокое значение температуры плавления CeCl_3 (1090 К), а также с их оценкой температуры плавления PmCl_3 (994 К). В то же время предлагаемое нами значение энтальпии $\Delta_m H^{\circ}$ для PmCl_3 несколько выше (48.7 кДж/моль).

Недавно появившиеся сведения о температурах плавления некоторых трихлоридов 4f-элементов (ErCl_3 – 1023, TmCl_3 – 1094, YbCl_3 – 1133, LuCl_3 – 1165 [72] и LaCl_3 – 1145, CeCl_3 – 1104, PrCl_3 – 1062, NdCl_3 – 1037, SmCl_3 – 941, EuCl_3 – 893, GdCl_3 – 878 К [73]) демонстрируют согласие с выбором этого параметра для дальнейших расчетов. Исключение составляют данные для LaCl_3 и CeCl_3 , которые близки к данным Лаптева [50] и

LuCl_3 , температура плавления которого ниже, чем в [51].

Теплоемкость в жидком состоянии. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные для $C_p^{\circ}(\text{LnCl}_3, \text{liq})$ получены либо методом калориметрии вбрасывания на основании измерения $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298)$, либо методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием подходящих эталонов. Оба метода обеспечивают достаточно высокую инструментальную точность (на уровне 1–3%) в определении рассматриваемой характеристики [75]. Тем не менее анализ всего ряда полученных результатов не позволяет выявить закономерности ее изменения в ряду трихлоридов 4f-элементов без привлечения дополнительных сведений о $C_p^{\circ}(\text{LnF}_3, \text{liq})$ и строе-нии формируемой при плавлении жидкой фазы, а также о влиянии на величину теплоемкости избыточного вклада, обусловленного наличием возбужденных электронных состояний молекул.

Действительно, среди имеющихся экспериментальных данных [40–42, 44–47, 71, 76] встречаются значения теплоемкости одного и того же трихлорида, отличающиеся в пределах 25% (см. табл. 7). Аналогичная картина наблюдается и для значений $C_p^{\circ}(\text{LnF}_3, \text{liq})$, найденных по данным [77–81] (см. табл. 8). Даже если не принимать во внимание недостоверное значение теплоемкости LaF_3 [77], которое приблизительно вдвое превышает значе-

Таблица 9. Термодинамические функции трихлоридов 4f-элементов в конденсированном состоянии и коэффициенты уравнения (4)

Ln	A	B	C	D	E	T, K	$H^\circ(298) - H^\circ(0)$, Дж/моль
La	346.1171	86.42884	0.00114	2.65465	170.07812	298.15–1135	20205
	499.77541	142.55921	0	1.27808	0	1135–2000	
Ce	350.37307	83.30722	0.0015	2.56972	208.4023	298.15–1090	20599
	523.23851	146.34709	0	1.4467	0	1090–2000	
Pr	351.19317	82.65885	0.00183	2.53528	215.25062	298.15–1061	20915
	525.6292	146.86222	0	1.74973	0	1061–2000	
Nd	356.6359	84.99197	0.00114	2.64362	208.5988	298.15–1032	21255
	524.93411	146.97144	0	2.03428	0	1032–2000	
Pm	362.51293	88.09704	–0.00047	2.83513	199.65718	298.15–994	20802
	527.82643	147.34198	0	1.96606	0	994–2000	
Sm	369.06718	92.16527	–0.00157	3.02101	187.83878	298.15–950	20417
	531.11021	148.37862	0	1.87592	0	950–2000	
Eu	376.62719	96.42361	0.00049	2.99767	173.3559	298.15–894	21615
	533.77366	150.07235	0	1.92098	0	894–2000	
Gd	363.45291	87.87693	0.00039	2.74003	162.45124	298.15–873	19872
	512.27326	139.332	0	1.94408	0	873–2000	
Tb	354.99473	83.80128	0.00124	2.60042	206.00514	298.15–783	20694
	467.65507	124.27942	0	3.13126	0	783–855	
	516.85429	142.5047	0	2.75691	0	855–2000	
Dy	388.23865	90.39107	0.0005	2.78208	134.50438	298.15–611	21437
	446.1889	112.51964	0	3.53182	0	611–909	
	516.88099	144.84118	0	4.1525	0	909–2000	
Ho	372.78132	84.71484	0.00242	2.52373	177.37692	298.15–993	21782
	515.5917	143.54975	0	3.60966	0	993–2000	
Er	372.16835	84.94536	0.00231	2.53692	175.86492	298.15–1046	21787
	516.30679	142.77903	0	3.06362	0	1046–2000	
Tm	369.59534	84.8045	0.00239	2.5287	176.91489	298.15–1092	21924
	510.63324	142.39355	0	3.18588	0	1092–2000	
Yb	365.79998	85.22767	0.0024	2.53902	174.76648	298.15–1127	21510
	503.64241	141.56787	0	3.10657	0	1127–2000	
Lu	347.30458	84.76252	0.00201	2.55389	177.21281	298.15–1198	20671
	485.69237	141.03782	0	2.841	0	1198–2000	

ния для других трифторидов 4f-элементов, то обращает на себя внимание разброс данных [78, 79] в пределах 14% для DyF_3 , отличие более, чем на 30%, в теплоемкостях HoF_3 [77, 80], или заметная поправка в теплоемкость GdF_3 , внесенная авторами [77] в процессе повторного измерения этой характеристики в [78]. О тенденции трихлоридов подвергаться разложению при высоких температурах (особенно в расплавленном состоянии) мы уже упоминали в [3, 82]. Что касается трифторидов, то для этих соединений хорошо известна их высокая активность к взаимодействию с материа-

лом контейнера в расплавленном состоянии. По нашему мнению, именно эти факторы являются определяющими при формулировании причин большого разброса экспериментальных данных.

Этот разброс порой настолько велик, а сами значения теплоемкостей так противоречивы, что при расчете термодинамических характеристик, рекомендуемых в справочниках, не всегда используются экспериментальные данные, а отдается предпочтение их оценочным значениям. Для подтверждения этого в табл. 7, 8 приведены ре-

зультаты анализа Панкраца [83], использованные Бариним в [52].

Мы считаем, что построение тех или иных корреляционных зависимостей для рассматриваемого параметра необходимо проводить с учетом влияния на величину рассматриваемого параметра вклада избыточной теплоемкости, обусловленного наличием возбужденных электронных состояний. Используя приведенные ранее значения энергий (и их статистические веса) для возбужденных состояний, мы рассчитали зависимость избыточной теплоемкости от температуры в интервале 0–1200 К для LnCl_3 и 0–1700 К для LnF_3 . Полученные кривые при их сходстве между соответствующими членами у обоих рядов, тем не менее внутри самого ряда 4f-элементов имеют особенности, на которые следует указать.

Вследствие характерного для каждого из 4f-элементов разделения по энергии уровней с присутствующими им статистическими весами для соединений первой половины ряда (Ce, ..., Eu) наблюдается появление заметного второго максимума при температурах, близких к температурам плавления рассматриваемых соединений, величина которого растет при переходе от церия к европию. Что касается соединений второй половины ряда (Tb, ..., Yb), то внутри него наблюдается плавное падение величины $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$ при переходе от тербия к иттербию.

Если рассмотреть зависимость теплоемкости твердого соединения при стандартных условиях (298 К) от порядкового номера лантаноида, то можно увидеть, что она фактически представляет собой гладкую кривую в пределах каждой из половин 4f-элементов, обусловленную изменением $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$. И даже заметный выброс для соединений европия определяется именно величиной этого вклада. Мы предполагаем, что при рассмотрении корреляционных соотношений для теплоемкости жидких LnF_3 и LnCl_3 в точке их плавления, эти корреляции также в заметной степени будут определяться величиной $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$. В табл. 7, 8 приведены рассчитанные нами при температуре плавления вклады $C_{\text{exs}}^{\circ}(T_m)$. Дополнительные закономерности изменения теплоемкости жидкого состояния следует искать, опираясь на данные по изучению структуры рассматриваемых соединений в этом состоянии.

Изучение локальной структуры расплавленных трихлоридов 4f-элементов было впервые предпринято в [84] на примере бинарной смеси $\text{LaCl}_3\text{--KCl}$. Сделанный на основании анализа спектров Рамана [84] вывод о существовании в расплаве высокосимметричных структурных единиц был вскоре подтвержден на примере трихлорида иттрия [85], где впервые были высказаны предположения о струк-

туре расплавов. Во-первых, отличающаяся высокой симметрией структурная единица – это октаэдры $(\text{YCl}_6)^{3-}$. И, во-вторых, из сопоставления спектров Рамана жидких и твердых образцов трихлорида иттрия сделан вывод о существовании в расплаве колебаний решеточного типа.

Последующие многочисленные работы, описывающие исследования как чистых трихлоридов, так и разнообразных бинарных смесей методами рентгеновской дифрактометрии [86–90], спектроскопии Рамана [91–95] и дифракции нейтронов [59, 60, 96–98], подтвердили, что локальная структура – это преимущественно вышеупомянутые октаэдры. В глобальном плане октаэдры $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ образуют разреженную сеть, в которой они соединены друг с другом либо одной мостиковой связью, либо двумя такими связями. Этот же вывод следует из измерений электропроводности [58, 99–104], мольных объемов расплавов [105–107] и нашел обоснование в теоретических моделированиях структуры расплава [108–111].

Сформулированное представление о структуре расплава как о своеобразной разреженной решетке, состоящей из отдельных слоев, характеризующихся слабыми межслоевыми взаимодействиями между искаженными октаэдрами, позволяет предполагать, что его теплоемкость в первом приближении может рассматриваться в виде суммы решеточного вклада жидкости $C_{\text{lat}}^{\circ}(\text{liq})$ и вклада избыточной теплоемкости $C_{\text{exs}}^{\circ}(T_m)$. В этом случае для прогнозирования зависимости $C_{\text{lat}}^{\circ}(\text{liq})$ внутри ряда трихлоридов 4f-элементов, а также для его сравнения среди однотипных соединений можно воспользоваться данными о частотах колебания в октаэдрах $(\text{LnX}_6)^{3-}$, для которых согласно выводам [93] в пределах группы однотипных соединений наблюдаются линейные зависимости от поляризующей силы центрального катиона e/r , где e – заряд катиона, r – его радиус.

Действительно, если построить график зависимости измеренных [112] для трифторидов лантана, церия, неодима, самария, диспрозия и иттербия характеристических частот колебания $\nu_1(A_{1g})$ в октаэдре $(\text{LnF}_6)^{3-}$ от обратного ионного радиуса катиона по данным [113], то становится очевидным, что в выбранной системе координат данные могут быть представлены в виде линейных зависимостей, описывающих изменения этого параметра раздельно согласно классификации структур среди LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Pm}$ и $\text{Ln} = \text{Sm}, \dots, \text{Lu}$).

Аналогичные данные для трихлоридов 4f-элементов получены лишь для гексагональных LaCl_3 [114], NdCl_3 [93], SmCl_3 [94]. Для оценки частоты колебания $\nu_1(A_{1g})$ в октаэдрах $(\text{LnCl}_6)^{3-}$, сформированных при плавлении моноклинных LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \dots, \text{Lu}$), могут быть привлечены соответствующие данные для YF_3 [115] и YCl_3 [85].

Из сглаженных полиномом второго порядка величин ионных радиусов [113] следует, что значение ионного радиуса Y^{3+} лежит между значениями аналогичных параметров для Dy^{3+} и Er^{3+} , а величина $\nu_1(A_{1g})$ в октаэдрах $(YF_6)^{3-}$ с хорошей точностью укладывается на прямую, описывающую изменение этой частоты колебания в ряду орторомбических LnF_3 ($Ln = Sm, \dots, Lu$). Исходя из этого можно предположить, что $\nu_1(A_{1g})$ в октаэдрах $(YCl_6)^{3-}$ будет также лежать на прямой, описывающей зависимость этой частоты в октаэдрах $(LnCl_6)^{3-}$ для моноклинных $LnCl_3$ ($Ln = Dy, \dots, Lu$). Соответствующий набор построенных нами прямых показан на рис. 3, откуда следует, что характеристические частоты колебания в расплаве моноклинных $LnCl_3$ (в отличие от таковых для орторомбических LnF_3) ниже по своей величине, чем это наблюдается для гексагональных $LnCl_3$.

Отмеченные выше закономерности изменения $\nu_1(A_{1g})$ от поляризующей силы катиона Ln^{3+} среди жидких трифторидов и трихлоридов 4f-элементов следует ожидать и у других установленных в спектрах колебаний. В качестве доказательства можно привести пример изучения спектров Рамана соединений типа $Cs_2NaLnBr_6$ ($Ln = La, Nd, Gd$) в жидком состоянии [93], в котором показано, что частоты активных в этом спектре внутривибрационных колебаний в октаэдре $(LnBr_6)^{3-}$ $\nu_1(A_{1g})$ и $\nu_3(F_{2g})$, а также решеточного поступательного колебания $\nu_{lat}(F_{2g})$ по мере перехода от соединения, содержащего лантан, к соединению, содержащему гадолиний, монотонно возрастают. Это же можно наблюдать из сопоставления результатов измерения спектров Рамана в соединениях $NdCl_3 \cdot ACl$ ($A = Li, Na, K, Cs$) [93] и $SmCl_3-ACl$ ($A = Li, Na, K$) [94].

Тенденция в вариации частот колебания в октаэдрах $(LnX_6)^{3-}$ должна иметь аналогичный характер для решеточных вкладов $C_{lat}^o(liq)$ в теплоемкость расплава однотипных соединений с той лишь разницей, что $C_{lat}^o(liq)$ падает по мере роста частот. Однако такого рода зависимости при высоких температурах мало заметны и, более того, не должны приводить к отчетливому скачкообразному изменению теплоемкости при переходе от одной полиморфной модификации к другой, что достаточно очевидно при рассмотрении экспериментальных данных в ряду трихлоридов 4f-элементов. Для понимания этого явления рассмотрим дополнительные данные по структуре расплава.

В ряде недавно опубликованных работ приводятся экспериментальные данные, доказывающие, что в расплаве одновременно существуют структурные единицы, имеющие другую координацию. Например, при изучении методом XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) расплава $LaCl_3$

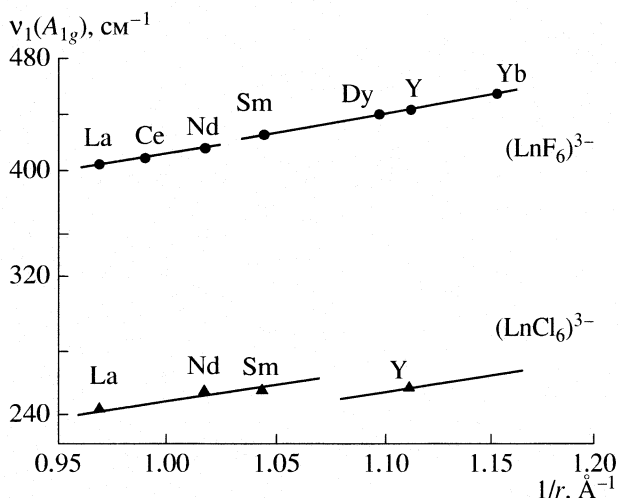


Рис. 3. Зависимость частоты колебания $\nu_1(A_{1g})$ в октаэдрах $(LnX_6)^{3-}$ от обратного ионного радиуса шестикординированного Ln^{3+} .

[116] авторы пришли к выводу о существовании в расплаве $(LaCl_6)^{3-}$, $(LaCl_7)^{4-}$ и $(LaCl_8)^{5-}$. Правда, изучение этим же методом расплавов $NdCl_3$ и $DyCl_3$ [117] вследствие инструментальных трудностей не было столь информативным. Однако в качестве доказательства существования многообразия структурных форм можно привести данные по изучению расплава бинарной смеси $ScCl_3-CsCl$, в которой на основании анализа спектров Рамана обнаружено кроме $(ScCl_6)^{3-}$ также формирование $(ScCl_7)^{4-}$, с КЧ для иона Sc^{3+} , равным 7 [118]. Любопытно отметить, что частота колебания ν_1 в $(ScCl_6)^{3-}$ приблизительно на 6% выше, чем $(ScCl_7)^{4-}$. Именно, на те же 6% наблюдается снижение частоты колебания $\nu_1(A_{1g})$ для расплава трихлорида иттрия в сравнении с расплавами трихлоридов в подгруппе La, ..., Sm (рис. 3).

Появление в расплаве структур, в которых катион имеет более высокое КЧ, несомненно, приведет к скачкообразному росту теплоемкости за счет увеличения числа колебаний. Вероятно, структура расплава действительно имеет сложный состав отдельных структурных единиц, в которых катион обладает различными КЧ. Установить это по спектрам Рамана достаточно сложно вследствие близости частот колебаний и низкого разрешения спектров. Приведенный выше пример анализа колебания $\nu_1(A_{1g})$ для смеси $ScCl_3-CsCl$ [118] — это, фактически, образец удачной регистрации в условиях низкого разрешения дублета, высокочастотное и низкочастотное плечи которого удалось отнести к различным структурным единицам благодаря заметному изменению их концентраций при варьировании экспериментальных условий.

Судя по рис. 3, не следует ожидать заметного изменения соотношения между различными

структурными единицами при плавлении галогенидов 4f-элементов, имеющих одинаковую структуру в твердом состоянии. Заметный скачок этого соотношения похоже проявляется лишь в расплавах трихлоридов 4f-элементов при переходе от гексагональных структур к моноклинным.

Оценка рекомендуемых нами значений теплоемкостей LnF_3 и LnCl_3 в жидком состоянии проведена из их экспериментальных значений [40–42, 44–47, 71, 76–81], рассматривались также данные [83] (см. табл. 7, 8). При этом аналитически обрабатывались зависимости разности $C_{\text{lat}}^{\circ}(\text{liq}) = C_p^{\circ}(\text{liq}) - C_{\text{exs}}^{\circ}(T_m)$ от обратного радиуса катиона Ln^{3+} таким образом, чтобы найти соответствие двум критериям. Во-первых, воспроизвести линейные зависимости $C_{\text{lat}}^{\circ}(\text{liq})$ от обратного ионного радиуса, аналогично изображенным на рис. 3, но с той лишь разницей, что $C_{\text{lat}}^{\circ}(\text{liq})$ тем выше, чем ниже соответствующее значение $v_1(A_{1g})$. Во-вторых, обеспечить минимальное отклонение оценочных значений $C_p^{\circ}(\text{liq})$ от экспериментальных данных.

Полученные в результате такой процедуры значения приведены в табл. 7, 8. Отметим, что при аппроксимации не учитывались данные для LaCl_3 и PrCl_3 [71], CeCl_3 и NdCl_3 [76] и LaF_3 [77]. Для сравнения в табл. 7, 8 внесены также результаты анализа теплоемкостей жидких трифторидов и трихлоридов 4f-элементов Ковача и Кониингса [49], которые считали, что изменение этого параметра может быть скоррелировано с изменением величины $\Delta V/V$.

Выбранная процедура оценки теплоемкости привела к тому, что относительное отклонение рекомендуемых нами значений от соответствующих экспериментальных данных в 10-ти случаях из 17-ти рассматриваемых не превышает 3%-ную инструментальную погрешность ее определения, а в трех случаях – не выше 4%. И лишь в четырех измерениях (LaCl_3 [40], PrCl_3 [40], PrCl_3 [44] и DyCl_3 [44]) относительные отклонения выше и составляют 10.7, 8.8, 5.8 и 10.1% соответственно. Следует отметить, что относительное отклонение экспериментального значения теплоемкости TbCl_3 [42] от нашей оценки лежит также в пределах инструментальной погрешности (1.4%) несмотря на его отличающуюся структуру – орторомбическую в кристаллическом состоянии.

Для трифторидов согласие значительно хуже. Из 16-ти рассматриваемых экспериментальных значений лишь для четырех относительное отклонение лежит в пределах экспериментальной погрешности: это данные для SmF_3 [78], DyF_3 [79], HoF_3 [80] и YbF_3 [78]. Для остальных 12-ти значений относительное отклонение выше: для пяти оно лежит в интервале 7–9%, еще для пяти – 12–16%, а для

двух – слишком большое (19% для CeF_3 [78] и 28% для HoF_3 [77]).

Термодинамические функции. Приведенное выше аналитическое описание зависимости теплоемкости от температуры в интервале $298.15 - T_m$ (в ряде случаев отдельно для интервалов $298.15 - T_{\text{tr}}$ и $T_{\text{tr}} - T_m$), а также значения теплоемкости в жидком состоянии при температурах плавления и энтальпии фазовых переходов (с указанием температуры этих переходов) позволяют рассчитать термодинамические функции для рассматриваемых соединений. Эти расчеты выполнены по известным соотношениям [2] для теплосодержания и энтропии в конденсированном состоянии:

Результаты расчета даны в табл. 9 в виде коэффициентов уравнения:

$$\begin{aligned}
 & -[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(298)]/T = \\
 & = A + B \ln x + Cx^{-2} + Dx^{-1} + Ex,
 \end{aligned} \quad (4)$$

где $x = T \times 10^{-4}$, аппроксимирующего приведенную энергию Гиббса с высокой точностью и представляющего возможность легко рассчитать не только само значение приведенной энергии Гиббса при любой температуре в пределах температурного интервала аппроксимации, но и другие необходимые термодинамические характеристики (теплоемкость, энтропию, теплосодержание).

Среди трихлоридов 4f-элементов полиморфные превращения надежно установлены для TbCl_3 , DyCl_3 и ErCl_3 , для которых значения теплоемкости α полиморфа в области его существования выбраны следующим образом.

Расчет термодинамических функций TbCl_3 в интервале 783–855 К выполнен с учетом значений теплоемкости α полиморфа [42], которые более реально отражают скачок теплоемкости, чем данные [45]. Что касается трихлоридов диспрозия и эрбия, то, учитывая узкий интервал существования α полиморфа и малые значения энтальпии фазового перехода между α и β фазами, мы предпочли, как и в случае трифторидов [2], учесть лишь энтальпию этого перехода и не вводить скачкообразное изменение теплоемкости для α полиморфа.

Приведенные в табл. 10 результаты сопоставления рассчитанных нами термодинамических функций с имеющимися данными [52], а для SmCl_3 , EuCl_3 и TmCl_3 – еще и с аналогичными данными [46, 47], показывают, что их разногласия в значениях теплосодержания $H^{\circ}(298) - H^{\circ}(0)$ колеблются в заметных пределах, достигающих в ряде случаев 10%. Аналогичное несовпадение для приведенной энергии Гиббса, $-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(298)]/T$, ниже. Эта величина может считаться вполне приемлемой (не выше 1.3%) в случаях трихлоридов лантана, церия, празеодима, неодима, самария, и европия по данным [52] и трихлорида самария [47]. В остальных

Таблица 10. Относительная разность (в %) полученных в настоящей работе результатов и данных [46, 47, 52]

Соединение	$H^\circ(T) - H^\circ(298)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(298)]/T$	Ссылка
LaCl ₃	0.52–3.35	0.01–0.91	[52]
CeCl ₃	0.01–11.66	0.07–0.58	[52]
PrCl ₃	0.28–4.09	0.12–0.68	[52]
NdCl ₃	0.02–2.77	0–0.54	[52]
SmCl ₃	0–3.24	0.23–0.89	[52]
SmCl ₃	2.22–4.53	0.23–1.25	[47]
EuCl ₃	0–5.19	0.07–0.54	[52]
EuCl ₃	2.84–11.61	0.06–2.91	[46]
GdCl ₃	3.65–11.14	0.35–3.0	[52]
TbCl ₃	0.03–0.56	1.02–1.47	[52]
DyCl ₃	1.04–5.07	7.46–9.50	[52]
HoCl ₃	2.09–5.68	7.03–9.02	[52]
ErCl ₃	0.9–5.09	7.0–9.16	[52]
TmCl ₃	1.66–6.38	9.87–11.99	[52]
TmCl ₃	0.9–6.46	7.09–9.21	[47]
YbCl ₃	4.55–9.36	7.56–7.98	[52]

случаях она выше и может достигать даже 6.2%, как это наблюдается для TmCl₃ [52].

В следующей нашей работе мы рассмотрим применение термодинамических функций в расчетах гетерогенных равновесий с участием трихлоридов 4f-элементов и уже на основании полученных результатов сможем сделать выводы о возможности использования описанных здесь данных к термодинамическому моделированию.

Авторы выражают благодарность Л.Н. Горохову за полезные критические замечания по обсуждаемым вопросам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gurvich L.V., Veits I.V., Medvedev V.A. et al. Thermodynamic Properties of Individual Substances. V. 1. Moscow: Nauka, 1978.
2. Червонный А.Д., Червонная Н.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10.
3. Червонный А.Д., Червонная Н.А. // Там же. 2004. Т. 78. № 3. С. 389.
4. Sommers J. A., Westrum E. F., Jr. // J. Chem. Thermodynamics. 1976. V. 8. № 12. P. 1115.
5. Sommers J.A., Westrum E.F., Jr. // Ibid. 1977. V. 9. № 1. P. 1.
6. Landau D.P., Doran J.C., Keen B.E. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. № 11. P. 4961.
7. Varsanyi F., Maita J.P. // Bull. Am. Phys. Soc. 1965. V. 10. P. 609.
8. Hovi V., Vuola R., Salmenpera L. // J. Low Temp. Phys. 1970. V. 2. P. 383.
9. Wyatt A.F.G. / Diss. England: Oxford, 1963.

10. Leask M.J. M., Wolf W.P., Wyatt A.F.G. Proceedings 8-th Intern. Conf. Low Temp. Phys. London 1962. P. 230.
11. Marquard C.D. // Proc. Phys. Soc. London. 1967. V. 92. P. 650.
12. Bryan J.D., Trill H., Birkedal H. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 174429.
13. Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 1987. V. 61. № 11. P. 1529.
14. Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., et al. // Ibid. 1990. V. 64. № 4. P. 583.
15. Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al. // Ibid. 1990. V. 64. № 4. P. 5801.
16. Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Goryushkin V.F. // Ibid. 1990. V. 64. № 4. P. 582.
17. Gorbunov V.E., Tolmach P.I., Gavrichev K.S. et al. // Ibid. 1986. V. 60. № 5. P. 789.
18. Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Iorish V.S. // J. Therm. Anal. 1988. V. 33. № 3. P. 845.
19. Spedding V.H., Rulf D.C., Gerstein B.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 4. P. 1498.
20. Justice B.H., Westrum E.F., Jr. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 345.
21. Justice B.H., Westrum E.F., Jr., Chang E., Radebaugh R. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 333.
22. Gruber J.B., Justice B.H., Westrum E.F., Jr., Zandi B. // J. Chem. Thermodynamics. 2002. V. 34. P. 457.
23. Chirico R.D., Westrum E.F., Jr. // Ibid. 1980. V. 12. № 1. P. 71.
24. Chirico R.D., Boeriogoates J., Westrum E.F., Jr. // Ibid. 1981. V. 13. № 11. P. 1087.
25. Flotow H.E., O'Hare P.A.G. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 5. P. 3046.
26. Westrum E.F., Jr., Burriel R., Gruber J.B. et al. // Ibid. 1989. V. 91. № 8. P. 4838.
27. Gruber J.B., Shaviv R., Westrum E.F., Jr. et al. // Ibid. 1993. V. 98. № 2. P. 1458.
28. Murphy J., Caspers H.H., Buchanan R.A. // Ibid. 1964. V. 40. P. 743.
29. Varsanyi F. // Phys. Rev. Letters. 1965. V. 14. P. 786.
30. Cohen E., Moos H.W. // Phys. Rev. 1967. V. 161. P. 258.
31. Cohen E., Moos H.W. // Ibid. 1967. V. 161. P. 268.
32. Cohen E., Riseberg L.A., Moos H.W. // Ibid. 1967. V. 175. P. 521.
33. Asawa K., Satten R.A., Stafsudd O.M. // Ibid. 1968. V. 168. P. 957.
34. Berreman D.W., Unterwald F.C. // Ibid. 1968. V. 174. № 3. P. 791.
35. Basile L.J., Ferraro J.R., Gronert D., Quattrochi A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 3729.
36. Morrison H.G., Assef Z., Haire R.G., Peterson J.R. // J. Alloys Compounds. 2000. V. 303–304. P. 440.
37. Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Goryushkin V. F. // Russ. J. Phys. Chem. 1990. V. 64. № 4. P. 579.
38. Martin W.C., Zalubas R., Hagan L. Atomic Energy Levels. The Rare-Earth Elements. NSRDS NBS60. Washington: National Bureau of Standards. 1978.

39. Walden G.E., Smith D.F. / Technical Report BM-RI 5859. US Bureau of Mines. 1961.
40. Dworkin A.S., Bredig M.A. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 697.
41. Dworkin A.S., Bredig M.A. // Ibid. 1963. V. 67. P. 2499.
42. Dworkin A.S., Bredig M.A. // High Temp. Sci. 1971. V. 3. P. 81.
43. Reuter G., Seifert H.J. // Thermochemica Acta. 1994. V. 237. № 2. P. 219.
44. Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W. // J. Alloys Compounds. 1996. V. 235. P. 176.
45. Rycerz L., Gaune-Escard M. // J. Thermal Analysis Calorimetry. 2002. V. 68. P. 973.
46. Rycerz L., Gaune-Escard M. // Z. Naturforschung, Section A. 2002. B. 57. S. 79.
47. Rycerz L., Gaune-Escard M. // Ibid. 2002. B. 57. S. 215.
48. Gmelin Handbook of inorganic chemistry, 8th Edition, Sc, Y, La–Lu Rare Earth Elements, Parts C4a & C4a, Chlorides. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 1982.
49. Kovács A., Konings R.J.M. / Handbook on Physics Chemistry of Rare Earths. V. 33. Chap. 213. N.Y.: Elsevier, 2003. P. 147.
50. Laptev D.M. / Doctoral Dissertation in Chemistry. Novokuznetsk. 1996.
51. Goryushkin V.F., Zalyмова S.A., Poshevneva A.I. // Zh. Neorg. Khim. 1990. V. 35. № 12. P. 3081.
52. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances, Part I and II, 3rd edition. N.Y.: VCH, 1995.
53. Gaune-Escard M., Rycerz L., Szczepaniak W., Bogacz A. // J. Alloys Compounds. 1994. V. 204. № 1–2. P. 193.
54. Tosi M.P., Pastore G., Saboungi M.L., Price D.L. // Physica Scripta. 1991. V. 39. P. 367.
55. Akdeniz Z., Tosi M.P. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1992. V. 437. P. 85.
56. Tallon J.L., Robinson W.H. // Phys. Lett. A. 1982. V. 87. P. 365.
57. Peterson J.R. // J. Alloys Compounds. 1995. V. 223. P. 180.
58. Iwade Y., Okako N., Koyama Y. et al. // J. Mol. Liquids. 1995. V. 65–66. P. 369.
59. Wasse J.C., Salmon P.S. // J. Phys. Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 1381.
60. Wasse J.C., Salmon P.S. // Ibid. 1999. V. 11. P. 9293.
61. Seifert H.J., Fink H., Thiel G. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 110. P. 139.
62. Seifert H.J., Fink H., Uebach W. // Z. anorg. allgem. Chem. 1987. B. 555. S. 143.
63. Seifert H.J., Fink H., Uebach W. // J. Thermal Anal. 1988. V. 31. P. 1309.
64. Seifert H.J., Fink H., Uebach W. // Ibid. 1988. V. 33. P. 625.
65. Seifert H.J., Sandrock J. // Z. anorg. allgem. Chem. 1991. B. 587. S. 110.
66. Seifert H.J., Sandrock J. // Ibid. 1991. B. 598/599. S. 307.
67. Drobot D.V., Korshunov B.G., Borodulenko G. P. // Zh. Neorg. Khim. 1968. V. 13. № 6. P. 1635.
68. Jantsch G., Skalla N., Jawurek H. // Z. anorg. allgem. Chem. 1931. B. 201. S. 207.
69. Kojima T., Kikuchi K. // J. Electrochem. Soc. Japan. 1953. V. 21. P. 177.
70. Spedding H.F., Daane A.H. // Metallurgical Rev. 1960. V. 5. № 19. P. 297.
71. Savin V.L., Mikhailova N.P., Morozova V.A. // Zh. Fiz. Khim. 1979. V. 53. P. 1410.
72. Büchel D., Seifert H.J. // J. Thermal Anal. Calorimetry. 1999. V. 57. P. 203.
73. Seifert H.J. // Ibid. 2002. V. 67. P. 789.
74. Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A. / XV Russian International Conference on Chemical Thermodynamics. V. 1. Moscow, 2005. 244 p.
75. Jacobson N.S., Putnam R.L., Navrotsky A. / NASA Technical Memorandum. NASA/TM-1999–209385. August 1999.
76. Savin V.L., Mikhailova N.P. // Zh. Fiz. Khim. 1981. V. 55. P. 2337.
77. Spedding F.H., Henderson D.C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2476.
78. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. // Ibid. 1974. V. 60. № 4. P. 1578.
79. Lyapunov K.M., Baginskii A.V., Stankus S.V. // Teplofiz. Aeromekh. 2000. V. 7. P. 1137.
80. Lyapunov K.M., Baginskii A.V., Stankus S.V. // J. Alloys Compounds. 2000. V. 306. P. 17.
81. Lyapunov K.M., Baginskii A.V., Stankus S.V. // Ibid. 2004. V. 372. P. 7.
82. Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2004. V. 78. Supplement. № 1. P. S1.
83. L.B. Pankratz. Thermodynamic Properties of Halides, US Bur. Mines, Bulletin 674, Supt. of Docs. Washington, D.C. 1984.
84. Maroni V.A., Hathaway E.J., Papatheodorou G.N. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 11. P. 1134.
85. Papatheodorou G.N. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2893.
86. Igarashi K., Kosaka M., Ikeda M., Mochinaga J. // Z. Naturforsch. Section A. 1990. B. 45. S. 623.
87. Mochinaga J., Iwade Y., Fukushima K. // Mater. Sci. Forum. 1991. V. 73–75. P. 147.
88. Mochinaga J., Miyagi Y., Igarashi K. et al. // Nippon Kagaku Kaishi. 1993. V. 5. P. 459.
89. Mochinaga J., Ikeda M., Igarashi K., Fukushima K. et al. // J. Alloys Compounds. 1993. V. 193. P. 36.
90. Iwade Y., Iida T., Fukushima K. et al. // Z. Naturforsch. Section A. 1994. B. 49. № 7–8. S. 811.
91. Mochinaga J., Ikeda M., Igarashi K. et al. // J. Alloys Compounds. 1993. V. 193. P. 36.
92. Matsuoka A., Fukushima K., Igarashi K. et al. // Nippon Kagaku Kaishi. 1993. V. 5. P. 471.
93. Photiadis G. M., Børresen B., Papatheodorou G. N. // J. Chem Soc. Faraday Transactions. 1998. V. 94. № 17. P. 2605.
94. Fukushima K., Yamoto H., Iwade Y. // J. Alloys Compounds. 1999. V. 290. № 1–2. P. 114.
95. Chrissanthopoulos A., Papatheodorou G.N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 3709.

96. Wasse J.C., Salmon P.S. // *Physica. B.* 1997. V. 241. P. 967.
97. Wasse J.C., Salmon P.S., Delaplane R.G. // *Ibid.* B. 2000. V. 276–278. P. 433.
98. Martin R.A., Salmon P.S., Barnes A.C., Cuello G.J. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2002. V. 14. P. L703.
99. Fukushima K., Iwadate Y., Andou Y. et al. // *Z. Naturforsch. Section A.* 1991. B. 46. № 12. S. 1055.
100. Mochinaga J., Iwadate Y., Igarashi K. // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138. № 12. P. 3588.
101. Fukushima K., Ikumi T., Mochinaga J. et al. // *J. Alloys Compounds.* 1995. V. 229. № 2. P. 274.
102. Fukushima K., Hayakawa M., Iwadate Y. // *Ibid.* 1996. V. 245. P. 66.
103. Fukushima K., Koseki S., Wakabayashi K. et al. // *Ibid.* 1997. V. 261. № 1–2. P. 198.
104. Iwadate S., Fukushima K., Takagi R., Gaune-Escard M. // *Electrochemistry.* 1999. V. 67. № 6. P. 553.
105. Igarashi K., Mochinaga J. // *Z. Naturforsch. Section A.* 1987. B. 42. № 7. S. 777.
106. Fukushima K., Ikumi T., Mochinaga J. et al. // *J. Alloys Compounds.* 1995. V. 229. P. 274.
107. Iwadate Y., Shirao K., Fukushima K. // *Ibid.* 1999. V. 284. № 1–2. P. 89.
108. Iwadate Y., Yamoto H., Fukushima K., Takagi R. // *J. Molecular Liquids.* 1999. V. 83. № 1–3. P. 41.
109. Takagi R., Hutchinson F., Madden P.A. et al. // *J. Phys., Condens. Matter.* 1999. V. 11. P. 645.
110. Hutchinson F., Rowley A.J., Walters M.K. et al. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. P. 2028.
111. Hutchinson F., Wilson M., Madden P.A. // *Molecular Physics.* 2001. V. 99. P. 811.
112. Dracopoulos V., Gilbert B., Papatheodorou G.N. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. V. 94. № 17. P. 2601.
113. Shannon R.D. // *Acta Cryst.* 1976. V. A32. P. 751.
114. Photiadis G.M., Voyiatzis G. A., Papatheodorou G. N. // *Molten Salts Forum.* 1993/94. V. 1/2. P. 183.
115. Dracopoulos V., Gilbert B., Photiadis G. et al. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. V. 93. P. 3081.
116. Okamoto Y., Shiwaku H., Yaita T. et al. // *J. Molecular Structure.* 2002. V. 641. № 1. P. 71.
117. Matsuura H., Adya A.K., Bowron D.T. // *J. Synchrotron Rad.* 2001. V. 8. P. 779.
118. Zissi G.D., Papatheodorou G.N. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2002. P. 2599.
119. King E.G., Christensen A.L. Rep. Invest. U.S. Bur. Mines. Bulletin 5510. Washington, D.C. 1959.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:54.027

KINETICS AND MECHANISM OF BROMIDE ION-ISOTOPIC EXCHANGE REACTION IN STRONGLY BASIC ANION EXCHANGE RESIN DUOLITE A-162 BY APPLICATION OF RADIOACTIVE TRACER TECHNIQUE

© 2007 R. S. Lokhande, P. U. Singare, P. Karthikeyan

Department of Chemistry, University of Mumbai

E-mail: pravinsingare@vsnl.net

Received October 15, 2006

Abstract – In the present investigation ^{82}Br radioactive isotope was used as a tracer to study the kinetics and mechanism of exchange reaction between the ion exchange resin and the external bromide ion solution. In an attempt to study the reversible bromide ion-isotopic exchange reaction kinetics, it was expected that whether the initial step was the exchange of radioactive bromide ions in the solution in to the ion exchange resin (forward reaction) or from the ion exchange resin to the solution (reverse reaction), the two ion-isotopic exchange reactions should occur simultaneously, which was further confirmed from the experimental values of specific reaction rate 0.130 and 0.131 min^{-1} respectively. The results will be useful to standardize the process parameters so as to bring about the optimum utilization of ion exchange resins in various industrial applications.

There are number of liquid processes and waste streams at nuclear power plants, fuel reprocessing plants and nuclear research centers that require treatment for removal of radioactive contaminants. One of the most common treatment methods for such aqueous streams is the use of ion exchange, which is a well developed technique that has been employed for many years in nuclear industries. The ion exchange process is very effective at transferring the radioactive content of a large volume of liquid into a small volume of solid. Efforts to develop new ion exchangers for specific applications are continuing. In spite of their advanced stage of development, various aspects of ion exchange technologies have been continuously studied to improve the efficiency and economy of their application in radioactive waste management. The selection of an appropriate ion exchange material for the liquid radioactive waste treatment is on the basis of information provided by the manufacturer. However since the selection of the appropriate ion exchange material depends on the needs of the system, it is expected that the data obtained from the actual experimental trials will prove to be more helpful. Generally the selected ion exchange materials must be compatible with the chemical nature of the waste such as pH, type of ionic species present as well as the operating parameters notably temperature. Also while designing an ion exchange processing system it is desirable to have an adequate knowledge of the rate at which the reaction occur. From the reaction rate information it is possible to decide the required contact time, which will further influence the physical size of the radioactive waste processing plant. Although there are different alternative methods available to know the reaction rate, but radioactive isotopic technique is expected to be the most appropriate meth-

od as it offer several advantages such as high detection sensitivity, capability of in situ detection, and physico-chemical compatibility with the material under study. Therefore in the present investigation attempts were made to study the reaction rate of bromide ion – isotopic exchange reactions by application of radiotracer technique using strongly basic anion exchange resin Duolite A-162 under various operational parameters.

Research work on radiochemical applications for characterization of ion exchangers [1–9], their exchange properties in various aqueous, organic medium [10–12], ion exchange equilibrium [13–23], and reaction kinetics [24–39] were performed extensively, however not much work was carried out to study the ion-isotopic exchange reaction [40–45] using these ion exchangers. The radioactive tracer technique used in the present experimental work will provide the valuable information regarding the factors affecting the reaction rate, from the knowledge of which it will be possible to set the operational process parameters like temperature and amount of exchange resin so as to bring about their efficient industrial application. The same radioactive tracer technique can also be applied to study the performance of different industrial grade ion exchange resins under identical experimental conditions. In such case the results will be helpful to understand about the efficiency of these ion exchange resins and to decide on their selection for specific industrial application.

EXPERIMENTAL

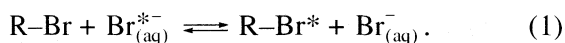
Duolite A-162 as supplied by the manufacturer (Auchtel Products Ltd., India) was a strongly basic quaternary ammonium type-I, macro porous anion exchange resin in chloride form. The particle size of the

resin was 0.3–1.2 mm, its moisture holding capacity was 48–53% and total exchange capacity was 1.15 eq./dm³. For the present investigation, the above conditioned resin was converted to bromide form using 10% potassium bromide solution. The resins in bromide form were dried over P₂O₅ in desiccators at room temperature. The radioactive isotope ⁸²Br used as a tracer in the present experiment was an aqueous solution of ammonium bromide in ammonium hydroxide having radioactivity of 5 mCi, gamma energy 0.55 MeV and half life 36 hours. The study of reversible bromide ion-isotopic exchange reaction kinetics was performed in two sets of experiment.

Kinetics of exchange reaction between radioactive bromide ions in solution and bromide ions in the ion exchange resins (forward reaction)

(A) Labeling of bromide ion solution: 200 cm³ of 0.005 M bromide ion solution was taken in a beaker and the solution was labeled with diluted ⁸²Br radioactive solution using a micro syringe, such that 1.0 cm³ of labeled solution has a radioactivity of around 15000 cpm (counts per minute) when measured on gamma ray spectrometer having NaI (Tl) scintillation detector. Since only about 50–100 μL of the radioactive bromide ion solution was required for labeling, the bromide ion concentration of 0.005 M remained unchanged, which was further confirmed by potentiometric titration against AgNO₃.

(B) Effect of concentration and temperature on bromide ion-isotopic exchange reaction kinetics: The above 0.005 M labeled bromide ion solution of known initial activity was kept in a thermostat adjusted to 27.0°C. The swelled and conditioned ion exchange resins in bromide form weighing exactly 1.000 g were transferred quickly into labeled 0.005 M bromide ion solution which was vigorously stirred by using mechanical stirrer and the activity of 1.0 cm³ of solution was measured in counts per minute (cpm) on gamma ray spectrometer; simultaneously stopwatch was started. The solution was transferred back to the same bottle containing 0.005 M labeled bromide ion solution after measuring the activity. The activity in cpm so measured, represents activity at zero time. Similarly the activity of 1.0 cm³ labeled solutions was measured on gamma ray spectrometer at the fixed interval of two minutes for 30 minutes. After 30 minutes, activity was measured for longer interval of every 10 minutes. To know the activity exchanged at infinite time, the activity of 1.0 cm³ solution was measured after three hours. The activity measured at various time intervals were corrected for background counts. The bromide ion-isotopic exchange reaction can be represented as:



Here R-Br represents ion exchange resin in bromide form; Br* represents ⁸²Br radioactive tracer isotope. Due to the rapid bromide ion-isotopic exchange reac-

tion taking place, the activity of 1.0 cm³ solution decreases rapidly initially and then due to the slow exchange reaction, the activity of the solution decreases slowly and finally remains nearly constant. For the same reason, the activity of 1.0 cm³ of solution was measured at a fixed interval of every 2.0 minutes.

Similar experiments were carried out with labeled bromide ion solution of known initial activity in the concentration range of 0.005 M to 0.100 M at a constant temperature of 27.0°C, keeping the amount of ion exchange resins in bromide form 1.000 g constant. The effect of temperature on bromide ion-isotopic exchange reaction kinetics was studied by keeping the concentration of bromide ion solution 0.100 M constant, by using fixed amount (1.000 g) of ion exchange resin in bromide form, in the temperature range of 27.0–45.0°C.

(C) The effect of amount of ion exchange resin on bromide ion-isotopic exchange reaction kinetics. In this part of experiment, different amount of ion exchange resins in bromide form in the range from 2.000 to 5.000 g were equilibrated with labeled bromide ion solution of 0.005 M concentration, having known initial activity at a fixed temperature of 27.0°C. The decrease in the activity in counts per minute (cpm) of 1.0 cm³ bromide ion solution was measured on gamma ray spectrometer in the same way as explained above.

Kinetics of exchange reaction between bromide ions in solution and radioactive bromide ions in the ion exchange resin (Reverse reaction)

(A) Labeling of ion exchange resins in bromide form with radioactive isotope ⁸²Br: 200 cm³ of 0.100 M bromide ion solution was taken in a beaker and the solution was labeled with diluted ⁸²Br solution, using a micro syringe and the activity of 1.0 cm³ of labeled solution was measured initially. 0.500 g of dry conditioned resins in bromide form was transferred into labeled 0.100 M bromide ion solution. The mixture was allowed to stand for three hours under continuous mechanical stirring, which provides enough time for the radioactive bromide ions in solution to come into equilibrium with bromide ions in the resins. The resins were now separated by decanting 0.100 M bromide ion solution and the activity of 1.0 cm³ solution was again measured. The decrease in the activity of solution represents the activity taken up by the resins. The total activity taken up by the ion exchange resins is equal to decreased in activity of 1.0 cm³ of solution multiplied by the total volume (200 cm³) of the solution; consequently decreased in the activity of 1.0 cm³ solution was proportional to and hence represents the total activity on the resins. The resins were then washed with double distilled water until the washings were free from radioactivity.

The study on effect of temperature on reverse bromide ion-isotopic exchange reaction kinetics was performed in the similar way as explained in first set of experiments by equilibrating 0.500 g of labeled ion ex-

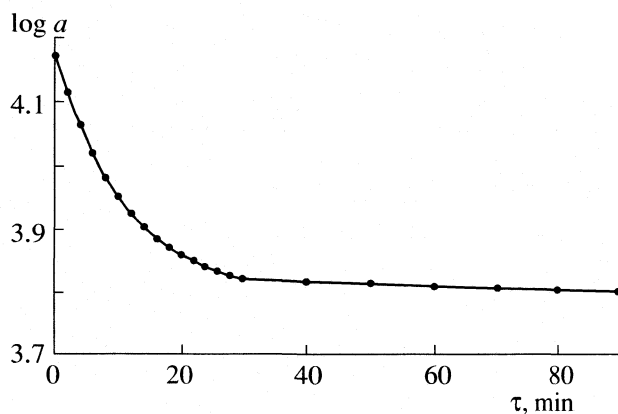
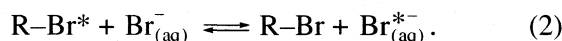


Fig. 1. Kinetics of bromide ion – isotopic exchange reaction (1) in Duolite A-162 ion exchange resin; a – activity. Conditions: 1.000 g of ion exchange resin in bromide form was equilibrated with 200 cm³ of 0.0100 M (2.0 mmol) labeled bromide ion solution at a constant temperature of 27.0°C for three hours.

change resins in bromide form with 200 cm³ bromide ion solution of concentration 0.0025 M in the temperature range of 27.0–45.0°C. The bromide ion-isotopic exchange reaction taking place can be represented as:



Here R-Br^* represents ion exchange resins in bromide form labeled with ⁸²Br tracer isotope; $\text{Br}_{(\text{aq})}^{*-}$ represents radioactive ⁸²Br tracer isotope exchanged into the external aqueous bromide ion solution.

Similarly the experiment on effect of amount of ion exchange resins on reversible bromide ion-isotopic exchange reaction kinetics was performed by using different amount of labeled ion exchange resins in bromide form varying from 0.500 to 1.500 g, at a fixed temperature of 27.0°C and 0.010 M bromide ion solution.

RESULTS AND DISCUSSION

In the first set of experiments, to study the kinetics of exchange reaction between radioactive bromide ions in solution and bromide ions on the ion exchange resins, it was observed that the activity of solution decreases with time due to the rapid exchange of radioactive bromide ions in solution and onto the resin. After certain time interval the exchange reaction rate decreases and slow exchange reaction takes place. Preliminary studies [46–48] have shown that bromide ion-isotopic exchange reaction was of the first order. Therefore logarithm of activity was plotted against time, to give a composite curve in which the activity initially decreases sharply but later on very slowly (Fig. 1), evidently rapid and slow exchange reactions were occurring simultaneously. The specific reaction rate for the rapid process was obtained by resolving the composite curve in a manner similar to the determination of the decay constants of radioactive isotopes in a

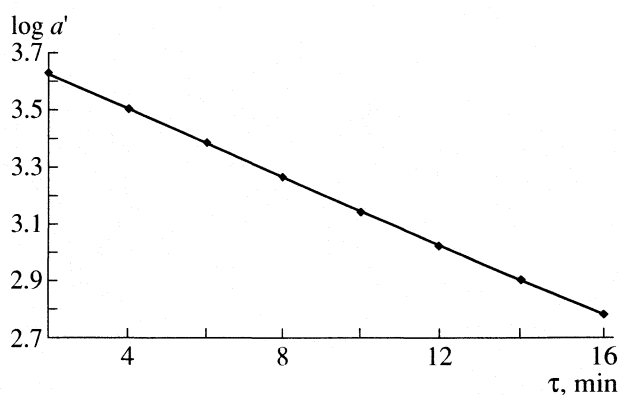


Fig. 2. Variation of logarithm of activity after resolution (a') vs time for bromide ion-isotopic exchange reaction (1) in Duolite A-162 ion exchange resin; conditions see Fig. 1.

mixture. The rapid process undergoes completion in a short interval of time however the slow process continues over a much longer interval of time. At this later stage, since the slow exchange was the only reaction taking place, the logarithm of activity (cpm) against time curve was a straight line. Now this straight line was extrapolated back to zero time. The extrapolated portion represents the contribution of slow process to the total activity, which now includes rapid process also. The activity due to slow process was subtracted from the total activity at various time intervals. The difference was the activity due to rapid exchange process only. The logarithm of this activity after resolution was plotted against time which also gives a straight line graph with negative slope; from the slope of this graph the specific reaction rate of rapid ion-isotopic exchange was evaluated (Fig. 2).

In the second set of experiments, the kinetics of exchange reaction between the radioactive bromide ions in the resin and bromide ions in solution was performed. It was observed that the activity of the solution (cpm) sharply increased with time due to the rapid bromide ion-isotopic exchange reaction and then increased slowly, which further remained nearly constant due to slow bromide ion-isotopic exchange reaction. Therefore the graph of logarithm of corrected activity against time (min), gives a composite curve in which the activity initially increases sharply but later on increases slowly (Fig. 3). The specific reaction rates for rapid and slow exchange were obtained by resolving the composite curve. Since the rapid process undergoes completion in about 15–20 minutes, but the slow process continues over a much longer interval of time and at this later stage since the slow process was the only reaction taking place, the logarithm of activity against time curve gives nearly a straight line. This straight line was extrapolated back to zero time. The activity yet unexchanged due to rapid ion-isotopic exchange at any time was obtained by deducting the observed activity at that time from the activity given by extrapolated line at the

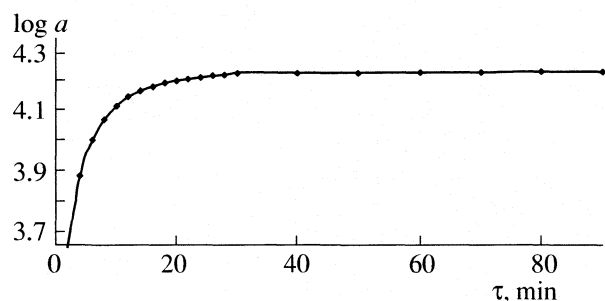


Fig. 3. Kinetics of bromide ion-isotopic exchange reaction (2) in Duolite A-162 ion exchange resin. Conditions: 1.000 g of labeled ion exchange resin in bromide form was equilibrated with 200 cm³ of 0.0100 M (2.0 mmol) bromide ion solution at a constant temperature of 27.0°C for three hours.

same time. The logarithm of this activity unexchanged due to rapid ion-isotopic exchange was plotted against time (min), which also gives a straight line graph with negative slope.

From the slope of this line, the specific reaction rate for rapid ion-isotopic exchange was obtained (Fig. 4). In this kinetic experiment, it was expected that whether the initial step was the exchange of radioactive bromide ions from the solution onto the ion exchange resin or from the ion exchange resin into the solution (equations (1), (2)), the two bromide ion-isotopic exchange reactions should occur simultaneously, which was further confirmed from the values of specific reaction rate (min⁻¹) for rapid exchange process. Thus for example in two sets of experiments for 1.000 g of ion exchange resin in bromide form at 27.0°C using 0.010 M bromide ion solution, the values of specific reaction rates were calculated to be 0.130 and 0.131 min⁻¹ respectively (Tables 1, 6).

From the measurement of specific reaction rate of rapid exchange for fixed amount of ion exchange resin

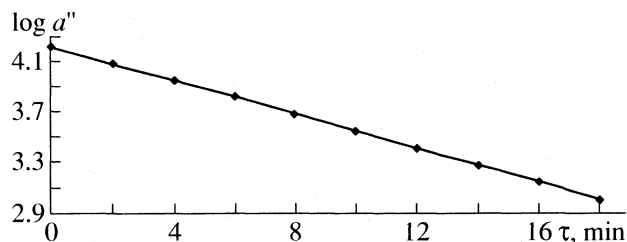


Fig. 4. Variation of logarithm of activity (a'') unexchanged due to rapid process vs time for bromide ion-isotopic exchange reaction (2) in Duolite A-162 ion exchange resin; conditions see Fig. 3.

in bromide form and for different bromide ion concentrations in the range of 0.0025 M to 0.100 M, it was observed that in both sets of experiments the specific reaction rate of rapid exchange process remains nearly constant for the same temperature (27.0°C), even though the bromide ion concentration was varied (Tables 1, 2). *With a rise in temperature the resin matrix becomes more flexible and also the thickness of liquid film surrounding the resin particle is reduced [49] thus allowing the faster migration of ions to or from the resin surface.* Hence it was observed that for the same bromide ion concentration, the specific reaction rate of rapid exchange process increases with rise in temperature from 27.0°C to 45.0°C (Tables 3, 4).

Also with increase in amount of ion exchange resin the number of exchangeable ions on the resin participating in the exchange reaction increases hence the specific reaction rate also increases [50]. Hence it was observed that with increase in amount of ion exchange resin from 0.500 to 5.000 g, there was a pronounced increase in values of specific reaction rate of rapid process even though the concentration of bromide ion solution and temperature were kept constant at 27.0°C (Ta-

Table 1. Effect of bromide ion concentration on kinetics of bromide ion-isotopic exchange reaction (1) in Duolite A-162 ion exchange resin

c^* , M	w_1 , min ⁻¹	w_2 , min ⁻¹	c_1^* , mmol	c_2 , mmol	W_0 , mmol/min
0.005	0.126	0.0010	1.0	0.574	0.072
0.010	0.130	0.0012	2.0	1.356	0.176
0.020	0.132	0.0015	4.0	2.363	0.311
0.040	0.134	0.0019	8.0	4.429	0.593
0.100	0.138	0.0024	20.0	11.650	1.607

Notes: c^* is the concentration of labeled bromide ion solution; w_1 and w_2 is the specific reaction rate of rapid and slow process; c_1^* is the amount of bromide ions in 200 cm³ of labeled solution; c_2 is the amount of bromide ions exchanged; W_0 is the initial rate of bromide ion exchange. Conditions: 1.000 g of ion exchange resins in bromide form was equilibrated with 200 cm³ labeled bromide ion solutions of different concentrations at a constant temperature of 27.0°C for three hours.

Table 2. Effect of bromide ion concentration on kinetics of bromide ion-isotopic exchange reaction (2) in Duolite A-162 ion exchange resin

c , M	w_1 , min ⁻¹	w_2 , min ⁻¹	c_1 , mmol	c_2 , mmol	W_0 , mmol/min
0.0025	0.103	0.0010	0.500	0.198	0.020
0.0050	0.105	0.0013	1.000	0.442	0.046
0.0100	0.107	0.0015	2.000	1.310	0.150
0.0200	0.110	0.0018	4.000	1.785	0.196

Notes: c is the concentration of bromide ion solution; c_1 is the amount of bromide ions in 200 cm³ of solution; w_1 , w_2 and c_2 – see Notes of Table 1. Conditions: 0.500 g of labeled ion exchange resin in bromide form was equilibrated with 200 cm³ bromide ion solution of different concentrations at a constant temperature of 27.0°C for three hours.

Table 3. Effect of temperature on kinetics of bromide ion-isotopic exchange reaction (1) in Duolite A-162 ion exchange resin

$t, ^\circ\text{C}$	w_1, min^{-1}	w_2, min^{-1}	c_2, mmol	$W_0, \text{mmol/min}$
27.0	0.138	0.0024	11.650	1.608
40.0	0.177	0.0050	12.076	2.137
45.0	0.194	0.0061	12.637	2.452

Notes: 1.000 g of ion exchange resins in bromide form was equilibrated with 200 cm³ of 0.100 M (20.0 mmol) labeled bromide ion solution in a temperature range of 27.0°C to 45.0°C for three hours.

Table 4. Effect of temperature on kinetics of bromide ion-isotopic exchange reaction (2) in Duolite A-162 ion exchange resin

$t, ^\circ\text{C}$	w_1, min^{-1}	w_2, min^{-1}	c_2, mmol	$W_0, \text{mmol/min}$
27.0	0.103	0.0008	0.198	0.020
40.0	0.140	0.0032	0.324	0.045
45.0	0.172	0.0041	0.330	0.057

Notes: 0.500 g of ion exchange resins in bromide form was equilibrated with 200 cm³ of 0.0025 M (0.5 mmol) labeled bromide ion solution in a temperature range of 27.0 to 45.0°C for three hours.

Table 5. Effect of amount of ion exchange resin on kinetics of ion-isotopic exchange reaction (1) in Duolite A-162 ion exchange resin

m, g	w_1, min^{-1}	w_2, min^{-1}	c_2, mmol	$W_0, \text{mmol/min}$
2.000	0.151	0.0015	0.420	0.065
4.000	0.184	0.0034	0.430	0.080
5.000	0.185	0.0045	0.440	0.082

Notes: Different amount of ion exchange resins (m) in bromide was equilibrated with 200 cm³ of 0.005 M (1.0 mmol) labeled bromide ion solution at a constant temperature of 27.0°C for three hours.

Table 6. Effect of amount of ion exchange resin on kinetics of ion exchange reaction (2) in Duolite A-162 ion exchange resin

m, g	w_1, min^{-1}	w_2, min^{-1}	c_2, mmol	$W_0, \text{mmol/min}$
0.500	0.107	0.0010	1.310	0.150
1.000	0.131	0.0013	1.350	0.178
1.500	0.153	0.0015	1.390	0.212

Notes. Different amount of labeled ion exchange resins (m) in bromide form ranging from 0.500–1.500 g were equilibrated with 200 cm³ of 0.0100 M (2.0 mmol) bromide ion solution at a constant temperature of 27.0°C for three hours.

bles 5, 6). The amount of bromide ions exchanged in mmol was obtained from the initial/final activity (cpm), and the mmol of bromide ions in 200 cm³ of solution. From the amount of bromide ions exchanged in mmol and the specific reaction rate (min⁻¹) of rapid exchange process, the initial rate of bromide ion exchange (mmol/min) was calculated. For both sets of experiment, it was observed that at higher concentration of bromide ions in solution, the higher amount of bromide ions exchanges with the resin, but relative to the amount of bromide ions in solution (mmol), a lower fraction of it exchanges with the resin, nevertheless whatever amount exchanges it does so at the same specific reaction rate (Tables 1, 2).

CONCLUSIONS

From the specific reaction rate of forward and reverse ion-isotopic exchange reactions it appears that whether the initial step is the exchange of radioactive bromide ions in the solution into the ion exchange resin or from the ion exchange resin to the solution, the two ion-isotopic exchange reactions occur simultaneously. Comparing the reaction rate of rapid and slow exchange reactions it was observed that the specific reaction rate of slow exchange process was negligibly small as compared to the specific reaction rate of rapid exchange process. Thus the major contribution to the overall exchange process was due to the rapid exchange process. Presumably the rapid exchange process was film diffusion controlled, while the slow exchange process was particle diffusion controlled. Thus the radioactive tracer technique used in the present experimental work serves as a convenient method to study the mechanism of the ion exchange reaction and also understand the factors influencing the reaction rate. The results will be helpful to set the operational process parameters so as to bring about the optimum utilization of the ion exchange resin for various industrial applications.

REFERENCES

1. R.S. Lokhande, A.R. Kolte, T.S. Prabhavalkar, *Asian J. Chem.* **11**, 1026, (1999).
2. K. Parikh, B. Pandit, P. Padmaja, U. Chudasama, Technical bulletin of Anacon – 1997 conference, Mumbai, India, Dec. 1997, p. 19.
3. R.S. Lokhande, S.R. Tiwari, *Asian J. Chem.* **12**, 97 (2000).
4. R.S. Lokhande, A.B. Patil, *Asian J. Chem.*, **10**, 600 (1998).
5. K.V. Chetty, P.R.V. Rao, Nuclear and Radiochemistry symposium, Pune, India, Feb. 2001, p. 246.
6. V. Lobo, Nuclear and Radiochemistry symposium, Pune, India, Feb. 2001, p. 406.
7. S. Raghupathy, M. Sudersanan, Nuclear and Radiochemistry symposium, Pune, India, Feb. 2001, p. 450, 451.

8. I.J. Singh, B.M. Misra, Nuclear and Radiochemistry symposium, Pune, India, Feb. 2001, p. 453.
9. U.N. Choube, Nuclear and Radiochemistry symposium, Pune, India, Feb. 2001, p. 467.
10. R.P. Bhatnagar, A. Bhardwaj, S.D. Bhardwaj, *Asian J. Chem.* **10**, 405, 409, (1998).
11. C.V. Bhat, J. Vardia, *Asian J. Chem.* **10**, 834 (1998).
12. N.L.Sreenivasan, Nuclear and Radiochemistry symposium, Pune, India, Feb. 2001, p. 186.
13. R.S.Lokhande, P.U. Singare, *Chem. Environ. Res.*, **7(1&2)**; **7(3&4)**, 129,283 (1998).
14. R. S. Lokhande, P.U. Singare, *Asian J. Chem.* **12**, 214 (2000).
15. R.S. Lokhande, P.U. Singare, *Asian J. Chem.* **11**, 758 (1999).
16. R.S. Lokhande, P.U. Singare, *Res. J. Chem. Environ.*, **3(3)**, 25 (1999).
17. R.S. Lokhande, P.U. Singare, *Asian J. Chem.* **10**, 898, 1026 (1998).
18. R.S. Lokhande, P.U. Singare, *Asian J. Chem.* **12**, 990, 999, 1003 (2000).
19. R.S. Lokhande, P.U. Singare, *Orient. J. Chem.* **14**, 247, 303 (1998).
20. R.S. Lokhande, P.U. Singare, *Asian J. Chem.* **13**, 8,13, 20, 43, 50 (2001).
21. S.R. Sawant, J.N. Mathur, Nuclear and Radiochemistry symposium, Pune, India, Feb. 2001, p. 142.
22. O.D. Bonner, G. Dickel, H. Brummer, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* **25**, 81, (1960).
23. E. Ekedhal, E. Hogfeldt, L.G. Sillen, *Acta. Chem. Scand.* **4**, 556, 828, 829, (1950).
24. F. Helfferich, Ion Exchange, Mc. Graw Hill, 1962, p. 6.
25. F. Helfferich, M.S. Plasset, *J. Chem. Phys.*, **28**, 418 (1958).
26. F. Helfferich, *J. Phys. Chem.* **66**, 39 (1962).
27. F. Helfferich, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1688 (1963).
28. J.S. Dranoff, R.A. Blickenstaff, J.D. Wanger, *J. Phys. Chem.* **71**, 1670(1967).
29. Yu.P. Znamenskii, A.I. Kasperovich, N.Y. Byekhon, *Russ. J. Phys. Chem.* **36**, 1060 (1962).
30. D.E. Conway, J.H.S. Green, D. Richenberg, *Disc. Faraday Soc.* **50**, 511, (1954).
31. U.A. Saldakhmedov, N.U. Rizaev, K.V. Merenkov, *Massob. Prot. Khim. Tekhnol*, № **4**, 126 (1969).
32. Ion exchange and applications, Soc. of Chem. Ind. (London), 1958. p. 150.
33. I.Madi, T. Varromagy, *Kem. Foly.* **78**, 233 (1972).
34. E.A. Chuveleva, P.P. Nazarov, K.V. Chmutov, *Russ. J. Phys. Chem.* **46**, 1628, (1972).
35. B.A. Bolto, R.Mc. Neill, R. Siudak, E.A. Swinton, R.E. Warner, D.E. Weiss, *J. Macromol Sci. Chem.* **4**, 1039 (1970).
36. B.A. Bolto, R.E. Warner, *Desalination* **8**, 21 (1970).
37. U.A. Saldakhmedov, A.K. Ozhalilov, A.I. Vulikh, N.U. Rizaev, Sh. Z. Ubaidullev, *Zh. Prikl. Khim.*, **48**, 2419 (1975).
38. Yu.P. Znamenskii, A.I. Kasperovich, N.V. Bychkov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **42**, 1586 (1968).
39. N.I. Gamayunov, *Russ. J. Phys. Chem.* **64**, 1787 (1990).
40. R. Tripathi, K.D. Ram, Radiochemistry and Radiation Chemistry symposium, I.I.T. Kanpur, India, 1985.
41. G.P. Dixit, R.Tripathi, Radiochemistry and Radiation Chemistry symposium, India, 1986.
42. R.S. Lokhande, M.N. Ingale, *Asian J. Chem.*, **11**, 1034 (1999).
43. A. Goswami, Nuclear and Radiochemistry symposium, Pune, India, Feb. 2001, p. 379.
44. G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2836, (1947).
45. Yu. P. Znamenskii, A.I. Kasperovich, N.Y. Byekhov, *Russ. J. Phys. Chem.* **36**, 1060 (1962).
46. R.S. Lokhande, P.U. Singare, *Samyak J. Chem.*, **3**, 24 (1999).
47. R.S. Lokhande, P.U. Singare, *Asian J. Chem.*, **15**, 33 (2003).
48. R.S. Lokhande, P.U.Singare, *Asian J. Chem.*, **17**, 125 (2005).
49. J.A.Kitchener, Methuen's Monographs on Chemical Subjects, Ion- Exchange Resins, (Methuen & Co Ltd, London 1961), p. 60.
50. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchanger, Technical Reports Series No. 408, IAEA, Vienna (2002).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.979.733:541.1

ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРИИ НА ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ДИПИРРОЛИЛМЕТАНОВ

© 2007 г. М. Б. Березин*, Г. Б. Гусева*, А. С. Семейкин**, А. И. Вьюгин*, А. В. Смирнов**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: mbb@isc-ras.ru

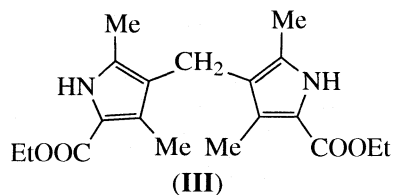
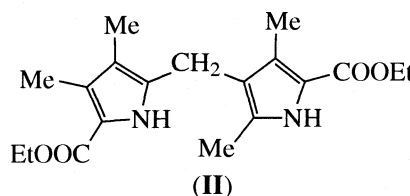
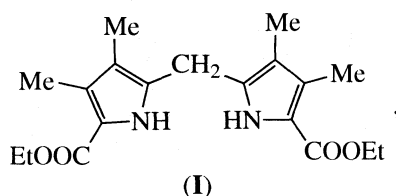
Поступила в редакцию 24.07.2006 г.

Калориметрическим методом при 298.15 К измерены изменения энтальпии растворения 3,3',4,4'-тетраметил-5,5'-дикарбэтоксидипирролилметана-2,2', его α,β - и β,β -изомеров в органических растворителях различной природы. Рассчитаны энтальпии переноса соединений из бензола в хлороформ, пиридин, ДМСО и ДМФА. Показано, что пиридин, диметилсульфоксид и диметилформамид, как протоноакцепторные растворители, специфически сольватируют NH-группы молекул дипирролилметанов, причем в зависимости от типа изомера сольватационные взаимодействия могут быть стерически осложнены.

Дипирролилметаны – соединения, представляющие собой два сконденсированных через метиленовый мостик пиррольных ядра, являются неокрашенными в связи с тем, что молекула лишена сопряжения. Известны 2,2'-, 2,3'- и 3,3'-изомеры дипирролилметанов (α,α -, α,β - и β,β -изомеры). Среди этих структур наиболее изученными являются α,α -дипирролилметаны, поскольку они используются как промежуточные продукты в синтезе порфиринов [1, 2]. Другие изомерные дипирролилметаны изучены намного меньше. Эти соединения стабильны лишь при наличии в их молекулах электроноакцепторных групп. При их отсутствии они легко окисляются до соответствующих дипирролилметенов.

Большинство химических реакций с участием дипиррометановых структур протекают в жидких средах, поэтому изучение межчастичных взаимодействий в растворах представляет очевидный интерес. Поскольку калориметрия растворения является одним из надежных методов исследования взаимодействий вещество – растворитель, в работе изучены закономерности влияния изомерии на энтальпийные характеристики растворения α,α -, α,β - и β,β -изомеров алкилзамещенных дипирролилметанов в органических растворителях различной природы. В качестве растворителей выбраны апротонный бензол, протонодонорный хлороформ и электронодонорные ДМФА, ДМСО, пиридин.

В качестве объектов исследования взяты 3,3',4,4'-тетраметил-5,5'-дикарбэтоксидипирролилметан-2,2' (I) и его α,β - (II) и β,β - (III) изомеры:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3,3',4,4'-тетраметил-5,5'-дикарбэтоксидипирролилметан-2,2' (I) получали согласно [3]. Выход 56%. ПМР (δ , м.д.): 9.56 s (1H, NH); 4.07 q (4H, CH₂–CH₃); 3.70 s (2H, *ms*-H); 2.12 s (6H, 4,4'-CH₃); 1.87 s (6H, 2,2'-CH₃); 1.30 t (6H, CH₂–CH₃).

3,2',4,4'-тетраметил-5,5'-дикарбэтоксидипирролилметан-2,3' (II). Смесь 1 г (0.6 ммоль) 2,4-диметил-5-карбэтоксипиррола и 1.43 г (0.6 ммоль) 3,4-диметил-2-ацетоксиметил-5-карбэтоксипиррола [4] в 30 мл метанола с добавкой 0.5 мл НВг нагревали при кипении с обратным холодильником в течение часа. Затем реакционную массу охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали ме-

Стандартные изменения энтальпии при растворении ($\Delta_{\text{pc}}H^\circ \pm 5\%$) и энтальпии переноса ($\Delta_{\text{пер}}H^\circ$) дипирролилметанов (кДж/моль)

Соединение	$\Delta_{\text{pc}}H^\circ$	$\Delta_{\text{pc}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{пер}}H^\circ$	$\Delta_{\text{pc}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{пер}}H^\circ$	$\Delta_{\text{pc}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{пер}}H^\circ$	$\Delta_{\text{pc}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{пер}}H^\circ$
	Бензол	Хлороформ		ДМФА		ДМСО		Пиридин	
I	38.9	30.9	8.0	25.5	13.4	18.7	20.2	24.8	14.1
II	55.3	47.8	7.5	10.2	45.1	19.8	35.3	28.9	23.6
III	64.1	54.6	9.5	10.6	53.5	20.7	43.4	5.8	58.3

танолом и перекристаллизовывали два раза из этанола. Выход 65%. ПМР (δ , м.д.): 8.78 *bs* (1H, NH); 8.14 *bs* (1H, NH); 4.24 *m* (4H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$); 3.63 *s* (2H, *ms*-H); 2.24 *s* (3H, 4- CH_3); 2.17 *s* (3H, 4'- CH_3); 2.14 *s* (3H, 2'- CH_3); 1.97 *s* (3H, 3- CH_3); 1.35 *m* (6H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$).

2,2',4,4'-тетраметил-5,5'-дикарбэтоксидипирролилметан-3,3' (III). К 1 г (6 ммоль) 2,4-диметил-5-карбэтоксипиррола [4] в 20 мл этанола прибавляли 0.1 г параформа и 0.5 мл HBr. Смесь нагревали при кипении в течение часа с обратным холодильником, при этом параформ растворяется. Раствор охлаждали, отфильтровывали, осадок промывали небольшим количеством этанола и высушивали. Продукт перекристаллизовывали из этанола. Выход 90%. ПМР (δ , м.д.): 8.52 *bs* (1H, NH); 4.27 *q* (4H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$); 3.45 *s* (2H, *ms*-H); 2.18 *s* (6H, 4,4'- CH_3); 2.04 *s* (6H, 2,2'- CH_3); 1.33 *t* (6H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$).

Спектры ПМР регистрировали в CDCl_3 на спектрометре "Bruker-200", внутренний стандарт – ТМС.

Исследуемые образцы перед проведением эксперимента измельчали и высушивали в вакууме при 350 К до постоянной массы. Органические растворители ("х.ч.") подготавливали согласно [5]. Содержание воды в растворителях контролировали титрованием по Фишеру (не превышало 0.03%).

Изменения энтальпии растворения дипирролилметанов измеряли при 298.15 К на прецизионном ампульном калориметре с изотермической оболочкой переменной температуры. Обработку экспериментальных данных проводили по методу Диккенсона [5]. Надежность работы калориметрической установки проверяли согласно рекомендациям [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности молекулярной структуры дипирролилметанов обуславливают наличие в их молекулах различных центров универсальной и специфической сольватации. Такими центрами в молекулах I–III являются: изолированные π -системы пиррольных ядер, CH_3 - и COOEt -заместители, а также NH-группы пиррольных ядер. Это предполагает сольватацию молекул дипиррометанов раз-

личными по природе ароматическими, протон- и электронодонорными растворителями.

Очевидно, что молекулы дипиррометанов имеют разное геометрическое расположение в пространстве и различную энергию молекулярной кристаллической решетки. Оценочные расчеты методом молекулярной механики [7] позволили предположить, что, наиболее плотную упаковку имеет молекула β,β -изомера, у которой общая энергия молекулы минимальна, наиболее разрыхленная кристаллическая решетка – у α,β -изомера. Косвенным подтверждением этого может быть минимальная по сравнению с другими соединениями энтальпия плавления α,β -изомера (18 кДж/моль [8]). К тому же экспериментально установлено, что β,β -изомер наиболее трудно растворим в бензоле и хлороформе.

Тепловой эффект растворения исследуемых соединений ($\Delta_{\text{pc}}H$) определяется суммой энергии сольватации ($\Delta_{\text{сольв}}H$) и фазового перехода ($\Delta_{\text{кр}}H$). Энергии кристаллических решеток исследуемых соединений неизвестны. Поэтому анализ относительных энтальпий сольватации исследуемых соединений проводили, оперируя величинами энтальпий переноса из стандартного растворителя в исследуемый ($\Delta_{\text{пер}}H^\circ$). В качестве стандартного растворителя при расчете $\Delta_{\text{пер}}H^\circ$ выбирают неполярный, слабо ассоциированный растворитель, сольватирующий исследуемое соединение преимущественно за счет универсальных взаимодействий, однако объекты исследования должны быть достаточно хорошо растворимы в этом растворителе. В нашем случае это бензол.

Из экспериментальных данных (таблица) следует, что эндотермичность растворения в бензоле растет в ряду $\alpha,\alpha < \alpha,\beta < \beta,\beta$ -изомеров дипирролилметанов. Это связано с изменением прочности кристаллической решетки изомеров и изменением условий универсальной сольватации пиррольных ядер по π - π -типу молекулами бензола. По-видимому, π - π -взаимодействия с бензолом наиболее благоприятны в случае минимального отклонения пиррольных ядер молекулы дипирролилметана от плоскостного расположения. Можно предположить, что наиболее искаженный α,β -изомер имеет, наряду с "разрыхленной" кристаллической решеткой, больший эффективный объем

молекулы, что требует дополнительных энергетических затрат на разрушение структуры растворителя при внедрении крупной органической молекулы (разница $\Delta_{\text{рс}}H^\circ$ для α,α - и α,β -изомеров составляет 16.4 и 16.9 кДж/моль в бензоле и хлороформе соответственно).

Протонодонорный хлороформ, помимо сольватации за счет универсальных взаимодействий, может специфически сольватировать атомы кислорода двух карбэтоксигрупп дипиррометана, а также HN-атомы пиррольных фрагментов за счет образования водородной связи $\text{HCCl}_3 \cdots \text{H}-\text{N}=\text{}$. Из данных таблицы следует, что энтальпии переноса всех дипирролилметанов из бензола в хлороформ примерно одинаковы вследствие неизменности центров сольватации при переходе от одного изомера к другому.

Наиболее сильно изомерные дипирролилметаны сольватируются электронодонорными растворителями: ДМФА, ДМСО и пиридином. Диметилформамид и диметилсульфоксид, как диполярные апротонные растворители, кроме универсальных, могут проявлять специфические взаимодействия с центрами молекулы дипирролилметанов, несущими положительные и отрицательные эффективные заряды. Энтальпии переноса из бензола возрастают в ряду от α,α - к α,β - и β,β -изомеру. Пиридин, сольватируя $=\text{N}-\text{H}$ -связь за счет специфических взаимодействий, проявляет также способ-

ность к универсальным взаимодействиям $\pi-\pi$ -типа, однако, по аналогии с бензолом, можно предположить, что последние в этом ряду должны ослабевать. Поэтому специфические взаимодействия проявляются сильнее в случае β,β -изомера, что связано, по-видимому, с большей "открытостью" $=\text{N}$ - и $=\text{NH}$ -центров молекулы этого изомера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. // Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. С. 282.
2. Falk H. The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments Springer. N.Y.: Wien, 1989. 621 p.
3. Березин М.Б., Семейкин А.С., Вьюгин А.И. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1364.
4. Березин М.Б., Семейкин А.С., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 3. С. 495.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 447 с.
6. Перельгин И.С., Кимтис Л.Л., Чижик В.И. и др. Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия. М.: Наука, 1995. С. 239.
7. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. Пер. с англ. М.: Наука, 1986. 364 с.
8. Guseva G.B., Antina E.V., Semeikin A.S. et al. // Rus. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. Suppl. 1P. S. 98.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ И ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В НИХ

© 2007 г. Н. П. Маломуж, Е. Л. Слинчак

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина

E-mail: mnp@normaplus.com

Поступила в редакцию 02.08.2006 г.

Обсуждены структура, уравнение состояния и характер флуктуаций в разбавленных водно-глицериновых растворах. Установлено, что две–три молекулы глицерина и около десяти молекул воды образуют достаточно устойчивый молекулярный комплекс, называемый нами элементарным кластером (псевдочастицей). Отмечено, что в некоторой области состояний система может рассматриваться как раствор псевдочастиц (кластеров); его свойства моделируются уравнением Ван-дер-Ваальса. Проанализирован характер взаимодействия между кластерами. Сделан вывод, что аномальный рост флуктуаций концентрации и молекулярного рассеяния света обусловлен приближением к “псевдоспинодали” раствора. Показано, что экспериментальные данные и теоретические оценки находятся в весьма удовлетворительном согласии друг с другом.

Известно [1–5], что в водных растворах спиртов (этанол, метанол, изопропанол, пропанол, третичный бутанол и др.) при молярных концентрациях $x \sim 0.05$ наблюдается узкий пик интегральной интенсивности светорассеяния (аномальный пик). Его параметры существенно отличаются от таковых для более привычного максимума светорассеяния, наблюдаемого при $x \sim 0.5$ [1] и описываемого квазитермодинамической теорией флуктуаций [6]. Так, полуширина аномального пика, рассматриваемая как функция концентрации, примерно на порядок меньше, чем у “нормального” пика, а максимальное значение интенсивности, наоборот, – примерно на порядок больше.

Наиболее характерной особенностью аномального пика является возрастание интенсивности светорассеяния и уменьшение концентрационной полуширины пика с понижением температуры. Кроме того, в [7, 8] показано, что с ростом концентрации наблюдаются понижение температурного пика интенсивности светорассеяния и снижение температуры кристаллизации раствора.

Поскольку в указанной области концентраций раствор близок к идеальному [9], появление аномального пика нельзя объяснить в рамках простейших молекулярных представлений о структуре и свойствах растворов. В [7] представлены аргументы, в согласии с которыми дополнительный максимум в области малых концентраций является следствием кластеризации раствора, инициированной образованием сильных водородных связей между молекулами спирта и воды. Так, в растворе вода–глицерин энергия водородных связей между молекулами воды (~ 0.14 эВ [10]) и гли-

церина (0.22–0.29 эВ [11]) оказываются меньше, чем энергия связи между молекулами глицерина и воды (> 0.32 эВ [10]), что является необходимым условием образования кластеров в системе.

Согласно [7], кластер представляет собой комплекс из двух–трех молекул глицерина и примерно десяти молекул воды. Размер (радиус) r_0 такого кластера составляет ~ 5 – 7 Å. В определенной области температур и концентраций его можно рассматривать как псевдочастицу. В частности, образование элементарных кластеров в растворе будет возможным до тех пор, пока их объемная доля не будет превышать значения перколяционного порога для сферических частиц: $\phi_p \approx 0.2$ [12]. При $x > x_p$, где $x_p = \phi_p / v_{cl} n_w$ и v_{cl} – объем элементарного кластера, n_w – плотность молекул воды, элементарные кластеры начинают сильно взаимодействовать между собой, и характер кластеризации в растворе изменяется.

При $x < x_p$ состояние кластеризованного раствора можно описать с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса. В [7] показано, что последнее приводит к фазовой диаграмме, включающей кривые расслоения и абсолютной неустойчивости такого раствора (бинодаль и спинодаль), а также критическую точку. Если критическая концентрация $x_c \sim x_p$, то фазовое расслоение в системе оказывается невозможным, так как на правой ветви бинодали ($x > x_p$) элементарные кластеры разрушаются. Однако при приближении к левой ветви спинодали флуктуации плотности элементарных кластеров должны существенно возрастать. Именно этот механизм и предполагается нами ответственным за аномальное возрастание интенсивности молеку-

лярного рассеяния света в разбавленных водно-спиртовых растворах.

Цель работы – исследование природы аномальных флуктуаций в разбавленном растворе вода–глицерин. Оно включает:

1) описание взаимодействия между элементарными кластерами;

2) построение соответствующего уравнения Ван-дер-Ваальса и определение положений критической точки и той части спинодали, на которой элементарные кластеры остаются устойчивыми структурными единицами;

3) анализ флуктуаций концентрации при приближении к спинодали раствора и аномального возрастания интенсивности молекулярного рассеяния света в нем.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Взаимосвязь интенсивности молекулярного рассеяния света с флуктуациями концентрации с параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса

В [7] показано, что аномальный пик интенсивности молекулярного рассеяния света в разбавленном водно-спиртовом растворе описывается соотношением:

$$I_a \approx T/A, \quad (1)$$

где коэффициент A равен

$$A = \frac{\partial p_{\text{osm}}(v)}{\partial v},$$

где p_{osm} – осмотическое давление, создаваемое элементарными кластерами, а v – объем, приходящийся на один кластер.

Будем моделировать p_{osm} уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$p_{\text{osm}}(v) = \frac{k_B T}{v - v_0} - \frac{a}{v^2}, \quad (2)$$

где v_0 связан с собственным объемом v_{cl} элементарного кластера стандартным соотношением $v_0 = 4v_{\text{cl}} = b$ [13].

Поскольку $v = 1/n_{\text{cl}}$, где n_{cl} – плотность кластеров, а $n_{\text{cl}} \approx xn_w/z_g$, где z_g – число молекул глицерина в элементарном кластере, формулу (2) можно переписать в виде:

$$p_{\text{osm}}(x) = \frac{k_B T n_w x}{z_g - 4v_{\text{cl}} n_w x} - a \left(\frac{x n_w}{z_g} \right)^2. \quad (3)$$

Область применимости формулы (3) определяется неравенством:

$$x < z_g / 4v_{\text{cl}} n_w.$$

Полагая в нем $x \approx 0.05$, можно получить одно из ограничений на численные значения параметра z_g :

$$0.2n_w < z_g/v_{\text{cl}} \text{ или } 0.2n_w v_{\text{cl}} < z_g. \quad (4)$$

При $r_0 \approx 4\text{--}5 \text{ \AA}$ из формулы (4) следует, что $(1.7\text{--}3.5) < z_g$.

Эта оценка находится в удовлетворительном согласии с качественными аргументами, представленными в [7].

В безразмерных переменных

$$\tilde{T} = \frac{T}{T_m}, \quad \tilde{p}_{\text{osm}}(x) = \frac{p_{\text{osm}}(x) z_g}{n_w k_B T_m}, \quad \tilde{a} = \frac{a}{a_0},$$

$$\tilde{b} = \frac{4v_{\text{cl}} n_w}{z_g}, \quad a_0 = \frac{k_B T_m z_g}{n_w},$$

где T_m – температура кристаллизации воды, уравнение (3) переходит в

$$\tilde{p}_{\text{osm}}(x) = \frac{x\tilde{T}}{1 - \tilde{b}x} - \tilde{a}x^2.$$

Исходя из уравнения (3), убеждаемся, что коэффициент A , рассматриваемый как функция температуры и концентрации, определяется выражениями:

$$A(\tilde{T}) = \frac{1}{(1 - \tilde{b}x)^2} \tau_s(x) + \dots$$

$$A = 2 \left[\frac{\tilde{b}}{(1 - \tilde{b}x_s(\tilde{T}))^3} - \tilde{a}_1 \right] (x - x_s(\tilde{T})) +$$

$$+ \frac{3\tilde{b}^2}{(1 - \tilde{b}x_s(\tilde{T}))^4} (x - x_s(\tilde{T}))^2 + \dots$$

где $\tilde{a}_1 = \frac{\tilde{a}}{k_B T_s(x)}$, $\tau_s(x) = \frac{T - T_s(x)}{T_s(x)}$, а $T_s(x)$ и $x_s(\tilde{T})$ описывают положение спинодали расслоения кластерного раствора.

Взаимодействие между кластерами

Взаимодействие между элементарными кластерами вызывается ван-дер-ваальсовскими силами, обусловленными высокочастотными флуктуациями электронной плотности [14] и диполь-дипольными силами, возникающими вследствие флуктуаций дипольных моментов кластеров. Их характерная частота определяется вращениями молекул и оказывается меньше указанной выше примерно на два порядка. Флуктуации дипольного момента связаны в первую очередь с изменением числа водородных связей в пограничном слое элементарного водно-глицеринового кластера. Необходимо различать прямое диполь-дипольное взаимодействие между кластерами и взаимодействие типа диполь-индуцированный диполь, названное в [15] флуктуационно-мультимольным взаимодействием.

Ван-дер-ваальсовское взаимодействие двух кластеров определяется флуктуациями электромагнитного поля, возникающими вследствие изменения плотности заряда в электронных оболочках. Их характерные времена имеют порядок $\tau_e = 10^{-15}$ с. Это взаимодействие известно под названием дисперсионного взаимодействия [14].

Согласно [16], энергия дисперсионного взаимодействия двух кластеров в вакууме определяется формулой:

$$U_{\text{disp}}(r) = C_6/r^6, \quad (5)$$

где

$$C_6 = \frac{3}{4} \alpha_{\text{cl}}^{3/2} N_e^{1/2},$$

N_e – число валентных электронов молекул, входящих в кластер, α_{cl} – статическая поляризуемость кластера. Коэффициент C_6 в выражении (5) приведен в атомных единицах ($1 \text{ а.е.э.} = 0.44 \text{ эрг}$).

В соответствии с нашим предположением о составе кластера и в пренебрежении эффектами взаимного влияния между молекулами:

$$\alpha_{\text{cl}} = z_g \alpha_{\text{gl}} + 10 \alpha_w,$$

где α_{gl} – поляризуемость молекул глицерина, α_w – поляризуемость молекул воды.

Поляризуемость молекул глицерина и воды связана с их размерами и значениями показателей преломления в жидком состоянии соотношениями:

$$\alpha_{\text{gl}} = r_{\text{gl}}^3 \frac{n_{\text{gl}}^2 - 1}{n_{\text{gl}}^2 + 2}, \quad \alpha_w = r_w^3 \frac{n_w^2 - 1}{n_w^2 + 2},$$

где r_{gl} , r_w – размеры молекул глицерина и воды соответственно, n_{gl} , n_w – их показатели преломления.

Согласно [17], энергию взаимодействия частиц в среде можно получить из аналогичного выражения для энергии взаимодействия в вакууме, заменив объем частиц V на $\epsilon_{\text{cl}}^{3/2} V$ и расстояние r между ними на $\epsilon_{\text{cl}}^{1/2} r$, где ϵ_{cl} – электронные вклады в диэлектрическую проницаемость воды. Приближенно

$$\epsilon_{\text{cl}} = n_w^2.$$

Таким образом, энергия дисперсионного взаимодействия элементарных кластеров в растворе будет определяться выражением:

$$U_{\text{disp}}(r) = C_6/\epsilon_{\text{cl}}^{3/4} r^6.$$

Энергия прямого диполь-дипольного взаимодействия кластеров, в соответствии с [18, 19], определяется формулой:

$$U_{\text{dd}}(r) = -\frac{2}{3k_B T} \frac{\langle \mathbf{d}_{\text{cl}}^2 \rangle^2}{\epsilon_{\text{or}}^2 r^6},$$

в которой $\mathbf{d}_{\text{cl}}$ – флуктуационный дипольный момент кластера, ϵ_{or} – диэлектрическая проницаемость воды на ориентационных частотах. Значения диэлектрической проницаемости воды ϵ_{or} варьируются в пределах 5–10.

Среднеквадратичное значение дипольного момента элементарного кластера, очевидно, может быть представлено в виде:

$$\langle \mathbf{d}_{\text{cl}}^2 \rangle = \xi^2(T) d_w^2,$$

где d_w – дипольный момент молекул воды. Характер температурной зависимости $\xi^2(T)$ обусловлен, прежде всего, изменением свойств сетки водородных связей.

Механизм взаимодействия диполь-индуцированный диполь приводит к энергии взаимодействия вида [15]:

$$U_{\text{did}}(r) = -\frac{9(\tilde{\epsilon} - 1)r_0^3}{\pi(\epsilon + 2)r^6} \langle \mathbf{d}_{\text{cl}}^2 \rangle,$$

где $\tilde{\epsilon} = \epsilon_{\text{cl}}/\epsilon_{\text{or}}$ – относительное значение диэлектрической проницаемости “вещества” кластеров (ϵ_{cl} – диэлектрическая проницаемость “вещества” кластеров на ориентационных частотах).

Отличительной особенностью $U_{\text{did}}(r)$ является то, что этот вклад может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от знака $\tilde{\epsilon} - 1$ или $(n_{\text{cl}}^2/n_w^2) - 1$, где n_{cl} – показатель преломления “вещества” кластеров раствора. Значение n_{cl} зависит от состава кластера и связано с поляризуемостями молекул воды и глицерина соотношением:

$$\frac{n_{\text{cl}}^2 - 1}{n_{\text{cl}}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (\tilde{n}_{\text{gl}} \alpha_{\text{gl}} + \tilde{n}_w \alpha_w),$$

где $\tilde{n}_{\text{gl}} = z_g/v_{\text{cl}}$, $\tilde{n}_w = z_w/v_{\text{cl}}$ – плотности молекул глицерина и воды в кластере соответственно (z_w – количество молекул воды, входящих в кластер).

Оценки показывают, что в водных растворах спиртов величина $\tilde{\epsilon} < 1$ ($\tilde{\epsilon} \approx (0.7-0.8)$), поэтому $U_{\text{did}}(r)$ описывает отталкивательное взаимодействие.

Суммарный потенциал межкластерного взаимодействия определяется выражением:

$$U_{\text{cl}}(r) = U_{\text{disp}}(r) + U_{\text{dd}}(r) + U_{\text{did}}(r), \quad (6)$$

в котором все слагаемые имеют один и тот же порядок величины.

Значения $\zeta(T)$, критической температуры и комбинации $\tilde{a}$ и $\tilde{b}$, приводящие к согласованию положения спинодали с кривой $T_{\max}(x)$ для кластеров разных размеров

$r_0, \text{\AA}$	ζ	$\tilde{T}_c$	$\tilde{a}$	$\tilde{b}$	L_0	L_1
5	6.8	1.02	1.85	62.8	0.16	816
6	8.6	0.77	0.45	108.5	0.08	800
7	10.6	0.58	0.16	172.3	0.05	900

В соответствии с (6) постоянная a , входящая в уравнение Ван-дер-Ваальса (2), имеет структуру [13]:

$$a = 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} |U_{cl}(r)| r^2 dr = a_w + a_{dd} + a_{did},$$

где

$$a_w = \frac{\pi C_6}{12 \epsilon_{el}^{3/4} r_0^3},$$

$$a_{dd} = \frac{\pi}{18 k_B T} \frac{\langle d_{cl}^2 \rangle^2}{\epsilon_{or}^2 r_0^3}, \quad (7)$$

$$a_{did} = \frac{3(\tilde{\epsilon} - 1)}{4(\tilde{\epsilon} + 2)} \langle d_{cl}^2 \rangle. \quad (8)$$

Согласно [13], коэффициент b представляет собой учетверенный объем элементарного кластера:

$$b = 4 v_{cl} = \frac{16\pi}{3} r_0^3.$$

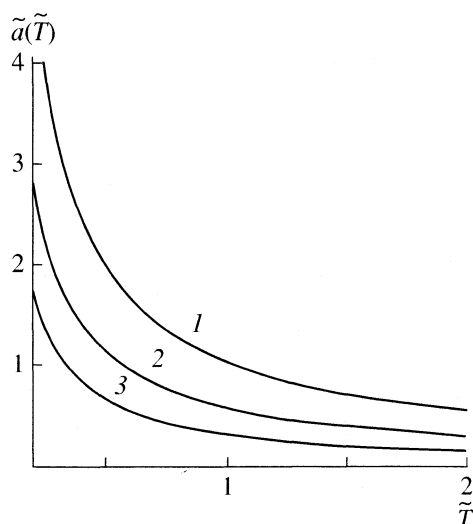


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента $\tilde{a}(\tilde{T})$ для раствора вода–глицерин для разных размеров кластеров: 1 – 5, 2 – 6, 3 – 7 Å.

Зависимость a от температуры находится непосредственно из (7), (8), путем подстановки в них $\langle d_{cl}^2 \rangle = \xi^2(T) d_w^2$ и $\langle d_{cl}^4 \rangle \approx \xi^4(T) d_w^4$. Это приводит к

$$a_{dd} = \frac{\pi}{18 k_B T} \frac{\langle d_w^2 \rangle^2 \xi^4(T)}{\epsilon_{or}^2 r_0^3},$$

$$a_{did} = \frac{3(\tilde{\epsilon} - 1)}{4(\tilde{\epsilon} + 2)} \langle d_w^2 \rangle \xi^2(T).$$

Определение параметра $\xi(T)$ представляет собой самостоятельную задачу, выходящую за рамки настоящей работы. В согласии с [7] предполагаем, что в растворе вода–глицерин вблизи температуры плавления $\xi(T)$ близко к 10. Для простоты будем считать значения $\xi(T)$ не зависящими от температуры. В таблице приведены значения $\xi(T)$ для водно-глицериновых кластеров, использованные в наших расчетах. Предполагается, что параметр $\xi(T)$ изменяется с радиусом элементарного кластера пропорционально $\sqrt{r_0}$.

Температурная зависимость $\tilde{a}(\tilde{T})$ определяется формулой:

$$\tilde{a}(\tilde{T}) = \tilde{a}_w + \frac{\zeta}{\tilde{T}} + \tilde{a}_{did}, \quad (9)$$

где

$$\tilde{a}_w = a_w/a_0, \quad \tilde{a}_{did} = a_{did}/a_0,$$

$$\zeta = \tilde{a}_{dd} \tilde{T}, \quad \tilde{a}_{dd} = a_{dd}/a_0,$$

и для кластеров различных размеров 5–7 Å имеет вид, представленный на рис. 1.

Из уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что положение критической точки определяются уравнением:

$$\tilde{a}(\tilde{T}_c)/\tilde{T}_c = 1.$$

Расположение корней этого уравнения для кластеров, размер которых составляет $r_0 = 5-7 \text{ \AA}$, представлено на рис. 2. Отметим, что корни, для которых $(\tilde{a}(\tilde{T}_c)/\tilde{T}_c)'_{\tilde{T}} > 0$, соответствуют нижней критической точке, в противоположном случае $(\tilde{a}(\tilde{T}_c)/\tilde{T}_c)'_{\tilde{T}} < 0$ – верхней.

Как видно из рис. 2, в нашем случае реализуется верхняя критическая точка. Значения критической температуры $\tilde{T}_c$ в зависимости от радиуса кластера приведены в таблице. Из нее следует, что наиболее близкое к температуре кристаллизации раствора значение критической температуры наблюдается при $r_0 = 6 \text{ \AA}$.

Таким образом, близость оценок, полученных разными способами, свидетельствует о том, что

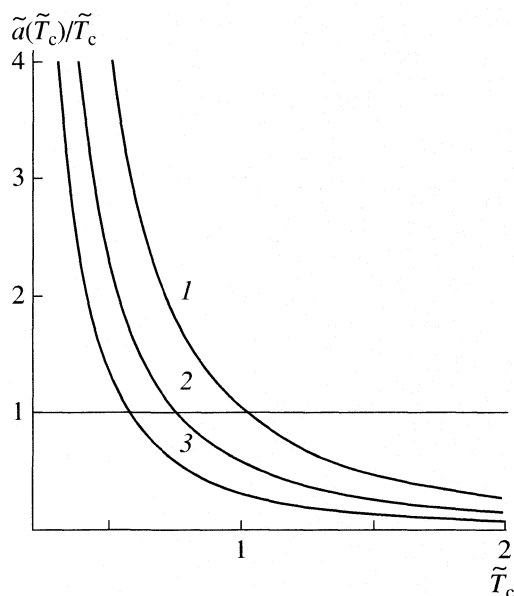


Рис. 2. Температурные зависимости функции $\tilde{a}(\tilde{T}_c)/\tilde{T}_c$ для кластеров разных размеров. Обозначения см. рис. 1.

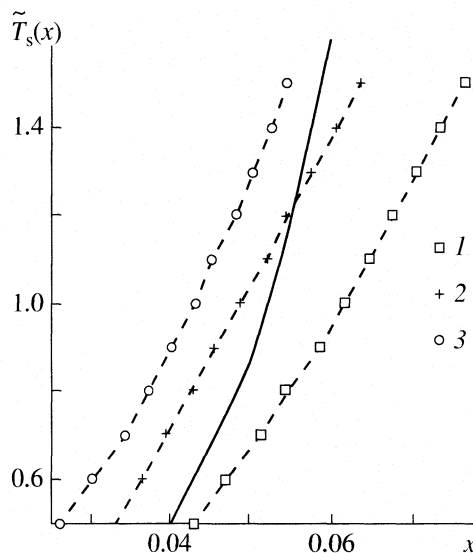


Рис. 3. Концентрационные зависимости максимумов температуры (сплошная линия) и положения спинодали для кластеров разных размеров. Обозначения см. рис. 1.

размер элементарного кластера находится в пределах $r_0 \approx 5-7 \text{ \AA}$.

Положение спинодали расслоения кластеров

Положение спинодали, определяемое уравнением Ван-дер-Ваальса с указанными выше значениями параметров, вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальной кривой [7], описывающей положения максимумов светорассеяния в плоскости (T, x) .

Для более точного описания положений максимумов светорассеяния учтем, что температурные и концентрационные зависимости интенсивности $I(x)$ молекулярного рассеяния света обусловлены, главным образом, вкладами флуктуаций: концентрации молекул ($I_r(x)$) и концентрации кластеров ($I_a(x)$):

$$I(x) = I_r(x) + I_a(x).$$

В разбавленных растворах составляющая $I_r(x)$ имеет регулярное поведение и описывается разложением по степеням концентрации

$$I_r(x) = B_0 + B_1x + B_2x^2 + B_3x^3 + \dots$$

Аномально возрастающая составляющая $I_a(x)$ описывается формулой (1) с

$$A = L_0 + L_1(x - x_s(T))^2 + L_2(x - x_s(T))^4 + \dots \quad (10)$$

Коэффициенты L_0 и L_1 , входящие в (10), определяются методом наименьших квадратов и для

раствора вода–глицерин принимают следующие значения:

$t, ^\circ\text{C}$	10	5	3
L_0	0.16	0.1	0.07
L_1	800	884	900

Концентрационная зависимость температуры $T_{\max}(x)$, при которой интенсивность светорассеяния принимает максимальные значения, представлена на рис. 3 сплошной линией. Как видим, $T_{\max}(x)$ монотонно возрастает с увеличением концентрации. В соответствии с основным предположением нашей работы, кривую $T_{\max}(x)$ следует идентифицировать с положением спинодали. Это позволит оценить коэффициенты $\tilde{a}$ и $\tilde{b}$ независимым способом и сравнить их со значениями, полученными выше (рис. 1) на основе анализа взаимодействия между кластерами.

Пары коэффициентов $\tilde{a}$ и $\tilde{b}$, приводящие к максимальному сближению положения спинодали с кривой $T_{\max}(x)$ приведены в таблице.

Сравнение значений $\tilde{a}(\tilde{T})$, приведенных на рис. 1, с интервалом их допустимых значений $\tilde{a} \in (1.9, 0.2)$ из таблицы показывает, что кластеры, радиус которых составляет $5-7 \text{ \AA}$, оказываются, по-видимому, наиболее приемлемыми для наших целей. Нетрудно убедиться, что и значения $\tilde{b}$ наиболее оптимальным образом согласуются с их допустимыми значениями $\tilde{b} \in (63, 173)$ – при $z_g \approx 3$.

Положение спинодали $\tilde{T}_s(x)$, соответствующее уравнению Ван-дер-Ваальса, описывается уравнением:

$$\tilde{T}_s = 2x\tilde{a}(\tilde{T}_s)(1 - \tilde{b}x)^2.$$

Кривые $\tilde{T}_s(x)$, построенные согласно этому уравнению и значениям $\tilde{a}$, задаваемым формулой (9), представлены на рис. 3.

Из него следует, что вблизи $\tilde{T} \sim 1$ и $x \sim 0.05$ наиболее подходящими являются кластеры размером 5–6 Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование кластеров в разбавленных водно-спиртовых растворах является основным предположением настоящей работы. На его основе удастся объяснить все характерные особенности поведения флуктуаций концентрации и интегральной интенсивности молекулярного рассеяния света. Аномальный рост флуктуаций, таким образом, объясняется приближением системы к левой ветви ее спинодали расслоения раствора элементарных кластеров, описываемой одним из уравнений $x_s = x_s(T)$ или $T_s = T_s(x)$ в зависимости от того, какая из величин: температура или концентрация – поддерживаются постоянными. Показано, что положение спинодали указанного типа, определенное с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса и естественных предположений о характере взаимодействия элементарных кластеров, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Необходимо подчеркнуть, что область применимости развитого подхода в координатах (T, x) ограничена слева и справа соответственно осью ординат ($x = 0$) и прямой $x \sim x_p$, а снизу и сверху – линией кристаллизации $T_{cr} = T_{cr}(x)$ и прямой $T = T_p$, где T_p – решение уравнения:

$$x_s(T_p) = x_p.$$

Вне этой области элементарные кластеры становятся неустойчивыми, а теория неприменимой.

Показано, что состав элементарного кластера определяется тремя молекулами глицерина и примерно десятью молекулами воды. Радиус такого кластера составляет ~ 6 Å, что хорошо согласуется и с простейшим геометрическим построением.

Максимальное значение $I_{\max}(T)$ интегральной интенсивности и полуширины $\gamma(T)$ пика при фиксированной температуре определяются выражениями:

$$I_{\max}(T) = T/L_0 \sim T/|\tau_*|,$$

$$\gamma(T) \sim \sqrt{|\tau_*|}/3\tilde{b},$$

где $\tau_* = (T - T_*)/T_*$ и T_* – температура пересечения спинодали и температуры кристаллизации. Как и должно быть, при понижении температуры $I_{\max}(T)$ возрастает, а $\gamma(T)$ уменьшается. Изменение полуширины пика, обратно пропорциональное объему кластера, естественно коррелирует с экспериментальными данными.

Авторы благодарят Л.В. Ланшину и Л.М. Сабирова за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вукс М.Ф. Молекулярное рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
2. Анисимов М.А., Оводов Г.И. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 2. С. 183.
3. Ланишина Л.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 1054.
4. Ланишина Л.В., Родникова М.Н., Чабан И.А. // Там же. 1992. Т. 66. № 1. С. 204.
5. Ланишина Л.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1241.
6. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 360 с.
7. Chechko V.Eu., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. et al. // J. Phys. Studies. 2003. V. 7. № 2. P. 175.
8. Chechko V.Eu., Gotsul'sky V.Ya., Zarembo V.G. // J. Mol. Liq. 2003. V. 105. № 2–3. P. 211.
9. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1987. 333 с.
10. Ефимов Ю., Наберухин Ю. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 41. № 3. С. 532.
11. Поллинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. 848 с.
12. Consiglio R., Baker D.R., Paul G., Stanley H.E. // Physica A. 2003. V. 319. P. 49.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1. 584 с.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1978. Т. 9. Ч. 2. 448 с.
15. Fisenko A.I., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // Physica A. 2001. V. 290. P. 23.
16. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука. Глав. ред. физ.-мат. лит-ры, 1982. 312 с.
17. Путаевский Л.П. // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. № 8. С. 577.
18. Lokotosh T.V., Magazu S., Maisano G., Malomuzh N.P. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 3. P. 3572.
19. Kulinskii V.L., Malomuzh N.P. // Ibid. 2003. V. 67. № 01. P. 1501.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 540.1:532.7

**ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕТОК
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ
КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

© 2007 г. В. Е. Петренко, А. В. Боровков, М. Л. Антипова, О. В. Ведь

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vep@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 04.08.2006 г.

Методом классической молекулярной динамики рассчитаны топологические и динамические характеристики сеток водородных связей в воде с использованием различных модельных потенциалов. Показано, что явный учет специфических межмолекулярных взаимодействий атомов кислорода и водорода приводит к дополнительной стабилизации тетраэдрически координированных молекул и, как следствие, к увеличению их числа в системе. Найдено, что времена жизни водородных связей характеризуют высокую корреляцию движений молекул ближайшего окружения.

Свойства жидкой воды во многом определяют-ся разветвленной сеткой водородных связей (ВС). Этим объясняется большое количество работ, посвященных изучению сетки ВС как в топологическом [1, 2], так и в динамическом [3–5] аспектах. Топология характеризует взаимное расположение и ориентацию молекул – иными словами, саму форму сетки ВС. Динамический подход рассматривает длительность происходящих в жидкости процессов: движения и переориентации молекул, разрушения и восстановления связей между ними. В компьютерном эксперименте динамического типа, каким является классическая молекулярная динамика (МД), грань между этими двумя сторонами проявления феномена водородной связи практически стирается, поэтому в этой работе применены оба подхода.

Молекулярно-динамический эксперимент проведен в каноническом NVT-ансамбле, в кубической ячейке, содержащей 216 молекул, с использованием периодических граничных условий. Радиус обрезания межмолекулярных взаимодействий равен половине ребра ячейки. Температура и плотность моделируемой системы соответствуют нормальным условиям ($T = 300$ К, $p = 0.1$ МПа). Для интегрирования уравнений Ньютона применялась разностная схема Верле, а для поддержания постоянной температуры – термостат Берендсена [6]. Длительность моделирования при расчете свойств после выхода на равновесие составляла от 200 пс до 1 нс с шагом по времени 2 фс.

На результаты компьютерного моделирования сетки ВС в жидкой воде оказывают весьма существенное влияние два момента: выбор потенциальной функции парного взаимодействия и выбор

критерия, по которому оценивается существование ВС между молекулами.

В МД-эксперименте пара молекул считается связанной, если она удовлетворяет заранее сформулированным критериям образования ВС, которые основаны либо на геометрическом, либо на энергетическом факторах [7]. Однако жесткость таких критериев не позволяет получить реальную сетку ВС, а только ее упрощенную схему. Поэтому были разработаны альтернативные типы критериев образования ВС: комбинированный (представляющий собой сочетание энергетического и геометрического) [8, 9] и пространственный – “эффективный” [1]. Кажется, однако, что для установления факта существования ВС соответствие выбранному критерию в текущий момент недостаточно. Необходимо знать состояние рассматриваемой пары молекул в течение всего компьютерного эксперимента. На этом принципе основан динамический критерий образования ВС [10, 11].

Для иллюстрации зависимости результатов моделирования от выбранного критерия ВС мы выполнили расчет топологических характеристик жидкой воды: среднего числа ВС на молекулу $\langle n_{\text{ВС}} \rangle$, а также долей f_n n -связанных частиц в системе – с использованием классического потенциала TIP4P [12] для разных критериев и их пороговых значений (табл. 1). Как можно видеть, полученные результаты существенно зависят как от типа критерия, так и от выбора порогового значения энергии парного взаимодействия в случае энергетического и комбинированного критерия. При увеличении (по модулю) порогового значения энергии резко уменьшается число молекул с четырьмя ВС (в дальнейшем, для удобства, будем обозначать молекулы с четырьмя ВС как

Таблица 1. Доля связанных n водородными связями молекул в системе (f_n), среднее число водородных связей на молекулу ($\langle n_{\text{BC}} \rangle$) в зависимости от критерия водородной связи на примере модели TIP4P

Критерий	$f_0, \%$	$f_1, \%$	$f_2, \%$	$f_3, \%$	$f_4, \%$	$f_5, \%$	$f_6, \%$	$\langle n_{\text{BC}} \rangle$
I	0.0	4.3	12.5	29.6	44.2	9.4	0.0	3.4
II	2.0	3.1	13.2	32.5	40.7	8.5	0.0	3.3
III	0.5	6.2	18.3	29.4	37.6	8.0	0.0	3.2
IV	0.0	12.1	28.3	33.7	18.6	7.3	0.0	2.8
V	1.0	4.6	15.9	30.9	40.1	7.5	0.0	3.3
VI	0.0	11.8	30.1	34.2	17.2	6.7	0.0	2.8

Обозначения: I – геометрический – $R_{\text{OO}} \leq 3.3 \text{ \AA}$, $R_{\text{OH}} \leq 2.6 \text{ \AA}$; II, III и IV – энергетические – $E_{\text{BC}} \leq -9.4, -10.5$ и -14.0 кДж/моль соответственно; V и VI – комбинированные – $E_{\text{BC}} \leq -9.4$ и -14.0 кДж/моль соответственно, $R_{\text{OO}} \leq 3.3 \text{ \AA}$, $R_{\text{OH}} \leq 2.6 \text{ \AA}$.

Таблица 2. Доля связанных n водородными связями молекул в системе (f_n), среднее число водородных связей на молекулу ($\langle n_{\text{BC}} \rangle$) для различных потенциалов типа 12-6-1 и нового модельного потенциала TIP4P-HB с использованием геометрического критерия ВС ($R_{\text{OO}} \leq 3.3 \text{ \AA}$, $R_{\text{OH}} \leq 2.6 \text{ \AA}$)

Модель	$f_0, \%$	$f_1, \%$	$f_2, \%$	$f_3, \%$	$f_4, \%$	$f_5, \%$	$f_6, \%$	$\langle n_{\text{BC}} \rangle$
SPC	0.0	4.0	18.1	29.9	43.2	4.8	0.0	3.27
TIP4P	0.0	4.3	12.5	29.6	44.2	9.4	0.0	3.41
BF	0.0	2.0	15.8	33.6	39.2	8.9	0.5	3.39
SRWK2	0.0	2.0	14.6	32.7	40.8	9.6	0.3	3.42
TIPS2	0.0	4.1	14.9	33.1	38.9	8.4	0.6	3.34
TIP4P-HB	0.0	3.5	10.6	33.2	46.5	6.0	0.2	3.42

4h, с тремя ВС – 3h, с двумя ВС – 2h, с одной ВС – 1h) за счет роста количества молекул 1h и 2h в системе. Между тем, широко используемый геометрический критерий ($R_{\text{OO}} \leq 3.3 \text{ \AA}$, $R_{\text{OH}} \leq 2.6 \text{ \AA}$), несмотря на простоту, показывает результаты, вполне согласующиеся с устоявшимися представлениями о тетраэдрической природе сетки ВС в воде, и, кроме того, позволяет интерпретировать поведение частиц в ближайшем окружении центральной молекулы и проследить их перемещение между координационными сферами.

Сравнение результатов описания топологии сетки ВС в воде с помощью известных парных потенциалов с различной геометрией модельной молекулы показано в табл. 2. В ней приведено среднее число ВС на молекулу, а также распределение молекул в системе по числу ВС для моделей SPC, TIP4P, TIPS2, SRWK2, и BF [7]. Для корректности

анализа во всех случаях использован одинаковый геометрический критерий: $R_{\text{OO}} \leq 3.3 \text{ \AA}$, $R_{\text{OH}} \leq 2.6 \text{ \AA}$. Как можно видеть, для всех моделей максимум на распределениях молекул по числу ВС соответствует молекулам 4h, но самую высокую долю частиц 4h в системе дает TIP4P, что свидетельствует о наиболее упорядоченной тетраэдрической структуре сетки ВС, несмотря на то, что значение $\langle n_{\text{BC}} \rangle$ для TIP4P мало отличается от величин, полученных для других потенциалов.

С нашей точки зрения, потенциал, претендующий на корректность описания структуры жидкой воды, должен быть способен воспроизвести такую важную структурную характеристику, как функции радиального распределения (ФРР). Разработке такого потенциала мы посвятили ряд работ [13–15] и в результате получили модель, ФРР которой удовлетворяют следующим требованиям, справедливость которых подтверждена экспериментально [16]:

$$g_{\text{OO}}^{1\text{max}} < 3.0, \quad r_{\text{OO}}^{2\text{max}} \sim 0.45 \text{ нм}, \quad g_{\text{OO}}^{2\text{max}} > 1,$$

$$P_1 = \frac{g_{\text{OH}}^{1\text{max}}}{g_{\text{OH}}^{2\text{max}}} < 1, \quad P_2 = \frac{g_{\text{HH}}^{1\text{max}}}{g_{\text{HH}}^{2\text{max}}} > 1,$$

где $r_{ij}^{k\text{max}}$ – положение k -го максимума на ФРР атомов j относительно атома i ($i, j = \text{O}$ или H), $g_{ij}^{k\text{max}}$ – его высота. Этот четырехточечный эффективный потенциал, названный нами TIP4P-HB, в явном виде учитывает вклад неэлектростатических взаимодействий кислород–водород в энергию образования ВС:

$$U(r) = U_{\text{OO}}^{\text{LJ}}(r) + \sum_{i,j} U_{ij}^{\text{el}}(r) + \sum_{\text{OH}} U_{\text{OH}}^{\text{non-el}}(r) =$$

$$= 4\epsilon_{\text{OO}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{OO}}}{r_{\text{OO}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{OO}}}{r_{\text{OO}}} \right)^6 \right] + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} +$$

$$+ \sum_{\text{OH}} 14.93 \left| U_{\text{min}}^{\text{OH}} \right| \left[\left(\frac{r_{\sigma}^{\text{OH}}}{r_{\text{OH}}} \right)^{12} - \left(\frac{r_{\sigma}^{\text{OH}}}{r_{\text{OH}}} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

В его основе лежит модель TIP4P: геометрия модельной молекулы, способ размещения точечных зарядов, постоянные ϵ_{OO} и σ_{OO} соответствуют классическому варианту [12]. Величина точечного заряда на атомах водорода q_{H} принята равной $0.4415|e|$, чтобы дипольный момент модельной молекулы составлял 1.85D (величина дипольного момента молекулы воды в газовой фазе), а значения $|U_{\text{min}}^{\text{OH}}|$ и r_{σ}^{OH} равны 10.46 кДж/моль и $1.40 \text{ \AA}$ соответственно [15]. С новым потенциалом TIP4P-HB рассчитаны следующие свойства: внутренняя энергия $U_{\text{вн}} = -32.4$ кДж/моль, изохорная теплоемкость $C_V = 78.8$ Дж/(моль К), коэффициент само-

диффузии $D = 3.33 \times 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$, $r_{\text{OO}}^{1\text{max}} = 2.72 \text{ Å}$, $g_{\text{OO}}^{1\text{max}} = 2.81$, $r_{\text{OO}}^{2\text{max}} = 4.23 \text{ Å}$, $g_{\text{OO}}^{2\text{max}} = 1.03$, $P_1 = 0.95$, $P_2 = 1.05$.

Результаты моделирования топологии сетки ВС в воде с потенциалом TIP4P-HB сопоставлены в табл. 2 с данными, полученными для известных из литературы моделей. Как и следовало ожидать, явный учет в парном потенциале вклада специфических взаимодействий ОН в энергию образования ВС приводит к дополнительной стабилизации тетраэдрической координации молекул воды, что подтверждает увеличение количества молекул 4h в системе.

В динамическом аспекте характеристикой ВС является время ее жизни. Для его расчетов к настоящему времени разработано несколько подходов, один из которых основан на исследовании изменения вероятности образования ВС с течением времени [17], другой – на анализе самих МД-траекторий движения частиц [18]. Наибольшую популярность в настоящее время приобрел метод, основанный на построении специфической автокорреляционной функции (АКФ) параметра $S_{\text{HB}}(t)$ существования ВС между молекулами i и j – $S_{ij}(t)$ [5, 19], которая имеет вид:

$$C_{\text{HB}}(t) = \frac{\langle S_{ij}(0)S_{ij}(t) \rangle}{\langle S_{ij}^2(0) \rangle},$$

где параметр $S_{ij}(t) = 1$, если ВС между молекулами i и j существовала в начальный момент времени, продолжает существовать в данный момент времени t и за истекший период не разрывалась более, чем на заранее определенный интервал времени t^* ; в противном случае $S_{ij}(t) = 0$. Промежуточные разрывы, если их продолжительность не превышала t^* , игнорируются.

В зависимости от значения t^* , получают различные времена жизни ВС. Если взять $t^* = 0$, то результатом будет непрерывное (короткое) время жизни $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$ [19], если значение t^* не ограничивать – мерцающее (продолжительное) время жизни $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$ [19]. Иными словами, при построении АКФ для расчета короткого времени жизни допускается только один переход параметра S_{ij} от единицы к нулю, то есть разорванная связь больше не учитывается, даже если в ходе моделирования она восстанавливается.

В случае продолжительного времени жизни учитывается восстановление любой ВС, вне зависимости от длительности периода ее отсутствия. Вероятность восстановления существовавшей связи очень высока, поэтому продолжительное время жизни ВС на порядок превышает короткое. При расчете продолжительного времени жизни существует вероятность (хотя и очень малая) того, что рассматриваемая связь разорвется в начале моде-

Таблица 3. Средние времена жизни водородной связи, полученные для различных потенциалов типа 12-6-1 и нового модельного потенциала TIP4P-HB с использованием геометрического критерия водородной связи ($R_{\text{OO}} \leq 3.3 \text{ Å}$, $R_{\text{OH}} \leq 2.6 \text{ Å}$)

Модель	$\tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$, пс	$\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$, пс
SPC	0.89	4.84
SPC [5], $R_{\text{OO}} = 3.4 \text{ Å}$, $R_{\text{OH}} = 2.4 \text{ Å}$	0.50	3.00
TIP4P	0.41	4.17
BF	0.38	4.10
SRWK2	0.22	5.08
TIPS2	0.21	5.45
TIP4P-HB	0.46	4.08

лирования, а восстановится в конце, и тогда временем ее жизни будет считаться весь период наблюдения за системой. Во избежание неопределенности на интервал промежуточного отсутствия ВС накладываются ограничения [5, 11]. В одной из работ [11] в качестве порогового было взято значение $t^* = 0.08$ пс, соответствующее точке перегиба на ранговом распределении времен жизни ВС. В другом варианте [5] – используется значение $t^* = \tau_{\text{HB}}^{\text{C}}$. Полученные с таким ограничением времена жизни $\tau_{\text{HB}}^{\text{R}}$ оказались близки к соответствующим значениям продолжительного времени жизни $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}}$. Это показывает, что вероятность восстановления ВС, период отсутствия которой превысил короткое время жизни, очень мала.

В табл. 3 сопоставлены времена жизни ВС, полученные нами в результате компьютерного моделирования с использованием разных потенциалов парного взаимодействия. Их можно также сравнить с полученными в [5] величинами: $\tau_{\text{HB}}^{\text{C}} = 0.50$ пс, $\tau_{\text{HB}}^{\text{I}} = 3.0$ пс (потенциал SPC), для расчета которых использована аналогичная методика, но критерий ВС был иным: $R_{\text{OO}} \leq 3.4 \text{ Å}$, $R_{\text{OH}} \leq 2.4 \text{ Å}$, что очень заметно отразилось на результате. Как можно видеть, явный учет в потенциальной функции неэлектростатической составляющей энергии образования ВС (TIP4P-HB) приводит к некоторому снижению продолжительного времени жизни водородной связи и незначительному увеличению короткого времени жизни ВС.

Что же характеризуют полученные данные? Для ответа на этот вопрос мы проанализировали распределения по временам жизни ВС для всех молекул системы. Они показывают, с какими именно частицами молекулы образуют ВС в каж-

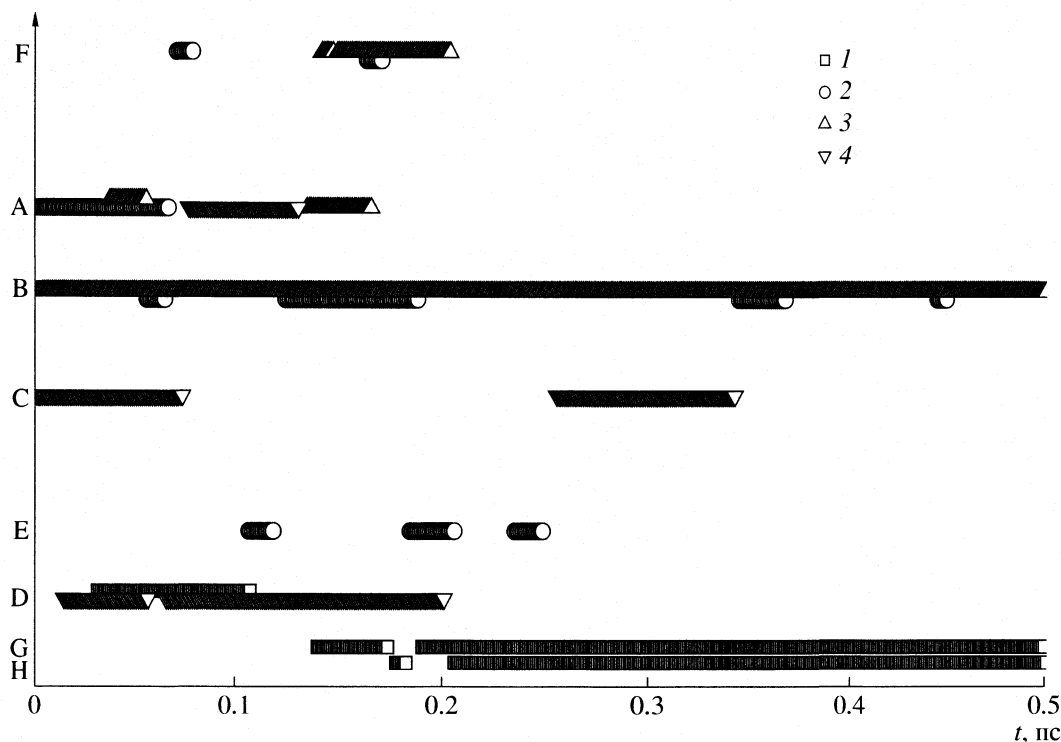


Рис. 1. Время существования водородных связей, образуемых одной из 216 молекул системы в течение 0.50 пс наблюдения с молекулами А, В, С, D, E, F, G и H первой координационной сферы. Изменение типа связи со временем: 1 – центральная молекула является акцептором первого протона, 2 – акцептором второго протона, 3 – донором первого протона, 4 – донором второго протона.

дый момент времени, а также их статус по отношению к этим частицам: являются ли они донором или акцептором протона для одной, двух или трех молекул. На рис. 1 в качестве примера приведено такое распределение для произвольно выбранной молекулы на протяжении 0.5 пс (расчет проведен с потенциалом TIP4P-HB).

Рис. 2 наглядно иллюстрирует изменение во времени взаимной ориентации молекул в первой координационной сфере, с которыми выбранная частица образует ВС. Усреднение таких распределений по числу связанных частиц позволило получить динамическую картину пребывания среднестатистической молекулы воды в связанном состоянии. Разрыв ВС и, следовательно, замещение молекул в первой координационной сфере молекулами из объема происходит постепенно. Выяснилось, что каждая частица может образовывать ВС не более чем с шестью молекулами одновременно.

Проведена оценка времени, необходимого для последовательного разрыва каждой из ВС (см. рис. 3). Если связи с шестой и пятой частицами существуют непродолжительный промежуток времени (<0.05 пс) и быстро разрушаются, то конфигурация с четырьмя ВС значительно более устойчива. При этом обращает на себя внимание тот факт, что третья частица быстро уходит вслед за

четвертой, а одна из связей значительно прочнее всех остальных (продолжает существовать еще 0.7 пс после разрыва предпоследней). Это полностью согласуется с рассчитанным нами средним значением короткого времени жизни ВС 0.462 пс и являются яркой иллюстрацией взаимной согласованности движения молекул в жидкой воде.

Таким образом, нам удалось установить следующее: учет вклада специфических взаимодействий ОН в парный модельный потенциал приводит к увеличению устойчивости тетраэдрической структуры сетки ВС. Проявление этого мы видим как в топологических, так и в динамических характеристиках: в увеличении доли молекул 4h в системе и в росте короткого времени жизни ВС (по сравнению с классическими потенциалами 12-6-1). Кроме того, сопоставив распределения частиц по временам жизни ВС и мгновенные конфигурации (рис. 1–3), мы пришли к выводу, что за интервал, равный короткому времени жизни ВС, в воде происходит полная перестройка ближайшего окружения данной молекулы, а за период, соответствующий продолжительному времени жизни, наблюдаются как входы частиц в первую координационную сферу выбранной молекулы, так и выходы из нее. Данные события можно объяснить совместным вращением ближайших соседей данной молекулы со

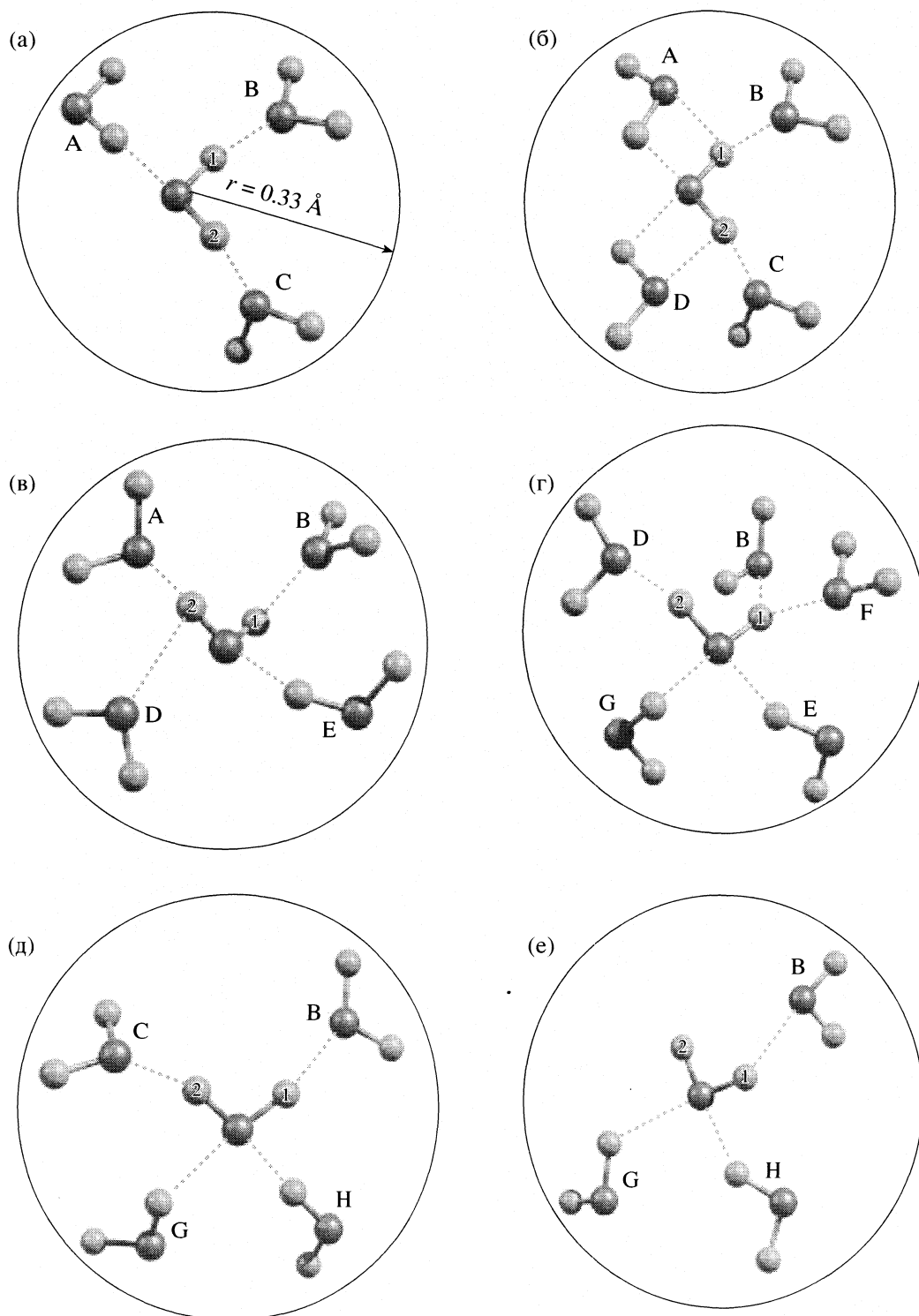


Рис. 2. Мгновенные конфигурации, образованные водородными связями одной из 216 молекул системы с молекулами ближайшего окружения в течение 0.5 пс наблюдения: $t=0$ (а), $t=0.05$ (б), $t=0.11$ (в), $t=0.20$ (г), $t=0.30$ (д), $t=0.50$ пс (е).

своими координационными сферами. При таком типе движения изменяется не только взаимная ориентация молекул, но и расстояния между ними, т.е. вращение координационных сфер как единого целого объединяет поступательное и

вращательное движения и позволяет объяснить поступательную и вращательную диффузию (а значит, и все связанные с ней свойства, например, вязкость жидкости) с микроскопической точки зрения.

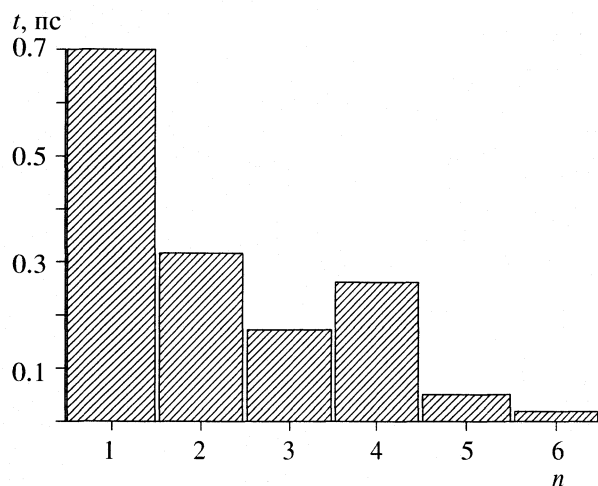


Рис. 3. Распределение частиц по времени (t) пребывания среднестатистической молекулы воды в n -связанном состоянии без учета вновь образующихся в ходе наблюдения связей. Усреднение проводилось по числу n -связанных молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00646).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berghan D.L. // Chem. Phys. 2000. V. 253. № 2/3. P. 267.
2. Fuster F., Silvi B. // Theoretical Chemistry Accounts. 2000. V. 104. N 1. P. 13.
3. Matsumoto M., Ohmine I. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. N 7. P. 2705.
4. Luzar A. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 23. P. 10663.
5. Guardia E., Marti J., Padro J. A., et al. // J. Mol. Liq. 2002. № 96–97. P. 3.
6. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. London: Clarendon Press, 1987. 387 p.
7. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Под ред. А.М. Кутепова М.: Наука, 2003. С. 6–106.
8. Sciortino F., Fornili S.L. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 5. P. 2786.
9. Kalinichev A.G., Bass J.D. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 50. P. 9720.
10. Malenkov G.G., Tytik D.L., Zheligovskaya E.A. // J. Mol. Liq. 1999. V. 82. P. 27.
11. Маленков Г.Г., Тытик Д.М. // Изв. АН. Сер. физ. 2000. Т. 64. N 8. С. 1469.
12. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
13. Петренко В.Е., Дубова М.Л., Кесслер Ю.М., Перова М.Ю. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1957.
14. Антипова М.Л., Петренко В.Е., Кесслер Ю.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2003 г. № 2. С. 316.
15. Боровков А.В., Антипова М.Л., Петренко В.Е., Кесслер Ю.М. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 4. С. 678.
16. Soper A.K. // Chem. Phys. 2000. V. 258. P. 121.
17. Bertolini D., Cassettari M., Ferrario M., et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 2. P. 1179.
18. Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Ю.К. Товбина. М.: Наука, 1996. С. 204.
19. Rapaport D.C. // Mol. Phys. 1983. V. 50. N 5. P. 1151.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 542.61

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES ON BINARY MIXTURES
OF COMMERCIAL SOLVENT EXTRACTANT, ALAMINE 308
WITH BENZENE AT 303.15 K

© 2007 S. Kamila*, S. K. Kamilla**, S. K. Singh***, B. B. Swain****

* Department of Chemistry, MVJ College of Engineering, Bangalore, India – 560067

** Department of Physics, Institute of Technical Education and Research, Bhubaneswar, India – 751030

*** Regional Research Laboratory, Bhubaneswar, India – 751013

**** Eastern Academy of Science & Technology, Phulnakhara, Khurda, India – 754001

E-mail: sushkam@yahoo.co.in

Received September 18, 2006

Abstract – Acoustical studies have been made for the binary systems of Alamine 308 (triisooctylamine) with benzene, by experimentally measured values of ultrasonic velocity, viscosity and density. The interaction present in the liquid mixture is explained on the basis of excess non-linearity parameters and other relevant data like degree of molecular interaction and molar sound velocity etc. Besides, the experimental velocities have been compared with theoretically estimated velocities using different empirical relations, and the relative merits of these theories and relations have been discussed in terms of percentage variations. The basic aim of this work is to assess the type of solute-solvent interaction present between a non-polar extractant (Alamine 308) and a nonpolar diluent (benzene).

Commercial solvent extractants and diluents have been widely used in of separation sciences for the recovery of various metal ions. Therefore, the behaviour of such liquids in molecular level may produce information regarding the enhancement of the extraction efficiency of different combinations of extractants and diluents.

Commercially available Alamine 308 is a tertiary amine, triisooctylamine and used as an effective liquid-liquid extractant in the separation of cobalt(II) and nickel(II) [1]. The amines, which find widest use in hydrometallurgical processing by solvent extraction, are the tertiary amines having trade name Alamine, of general formula R_3N , where R represents a variety of long chain hydrocarbons [2–5]. The liquid-liquid extractant, Alamine 308 has been studied in the extraction process of uranium(VI) in this laboratory [6]. Molecular interaction studies in the mixtures of extractants and diluents involving acoustical measurements may shed light upon the extraction efficiency of such combinations in extraction process of various metals. Presently, Alamine 308 has been taken in combination with benzene, a versatile diluent, and most frequently used in the process of solvent extraction. Besides, molecular interaction studies of liquid mixtures using ultrasonic technique have been reported earlier by taking benzene as one of the components [7–9].

In continuation of our earlier work with commercial solvent extractants in various diluents and modifiers [9–11], we report in the present communication a molecular interaction study of Alamine 308 with benzene.

The present system involves the measurement of ultrasonic velocity, density, and viscosity over the entire mole fraction range of Alamine 308, and with the aid of these measurements various thermodynamic parameters such as internal pressure, π , isentropic compressibility, β_s , intermolecular free length, L_f etc., have been evaluated. These parameters are substantiated with their excess values, which enable us to probe further into the extent of solute-solvent interaction. In addition, the ultrasonic velocity has been calculated theoretically using Nomoto's [12] as well as Van Dael-Vangeel's ideal mixing relations [13]. Review of literatures [14, 15] shows that many successful attempts have been made to compute ultrasonic velocity for quite a number of binary liquid systems employing the afore-said relations.

MATERIALS AND METHODS

Alamine 308 was supplied by Henkel Corporation, Ireland and was used as received. Benzene (Qualigens)AR was used and the solutions were prepared on percentage basis (v/v) by taking known volume of Alamine 308 in appropriate volume of benzene, and measuring their masses on Mettler-Toledo AB54 electronic balance.

The ultrasonic velocities of pure liquids and their binary mixtures were measured using a single crystal variable path interferometer operating at 5 MHz. The temperature of the liquid was maintained within ± 0.02 K by circulating water around the liquid cell (with a double wall). The precision of the velocity measurements was up to ± 0.5 ms⁻¹. The densities of the solutions were

Table 1. Coefficients of the various parameters using Redlich–Kister type equation and deviations (d)

Parameters	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	d
$\beta_s^E \times 10^{10}, \text{m}^2 \text{N}^{-1}$	1.0446	-2.0888	4.8899	1.3194	-3.7288	0.0299
$L_f^E \times 10^{11}, \text{m}$	0.4591	-1.1476	-0.6789	2.3617	5.5826	0.2168
$\eta^E \times 10^3, \text{N s m}^{-2}$	-0.5475	0.1846	0.5900	-0.2402	-1.2291	0.0548
$\pi^E \times 10^{-8}, \text{N m}^{-2}$	-3.1102	2.8153	-0.6415	2.5090	-5.5662	0.0439

measured by a bicapillary pycnometer calibrated with deionised double distilled water of $0.9968 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ as its density at 303.15 K. The precision in density measurement was within $\pm 0.0003 \text{ kg m}^{-3}$. Viscosities of the solutions were measured by an Ostwald viscometer immersed in a constant temperature water bath maintained within $\pm 0.01 \text{ K}$, and the time of flow was determined. The values of the viscosities so obtained were precise up to $\pm 0.0004 \text{ N s m}^{-2}$.

THEORETICAL

The experimental values of density (ρ), viscosity (η) and ultrasonic velocity (u), were used to calculate the values of internal pressure (π), isentropic compressibility (β_s), intermolecular free length (L_f), molar sound velocity (R), molar compressibility (W) and degree of intermolecular attraction (α).

The evaluation of internal pressure has been made by using Suryanarayan's approach [16] as

$$\pi_i = bRT(k_a\eta/u)^{1/2}\rho^{2/3}/\bar{M}^{7/6}, \quad (1)$$

$$\beta_s = 1/\rho u^2, \quad (2)$$

$$L_f = K\beta_s^{1/2}. \quad (3)$$

Besides, molar sound velocity (R) and molar compressibility (W), which are also known as Rao's constant [17] and Wada's constant [18], respectively are computed as follows

$$R = \frac{\bar{M}}{\rho} u^{1/3}, \quad (4)$$

$$W = \frac{\bar{M}}{\rho} \beta_s^{-1/7}, \quad (5)$$

where b is space packing factor and k_a is 4.28×10^9 , and K is the Jacobson's temperature-dependent constant $[=(93.875 + 0.375 T) \times 10^{-8}]$ [19], $\bar{M}$ and R are the relative molecular mass and gas constant, respectively. The degree of intermolecular attraction, α has been derived by using the following relation:

$$\alpha = u_{\text{exp}}^2/u_{\text{im}}^2 - 1, \quad (6)$$

where u_{exp} is determined from Van Dael and Vangeel relation [13]:

$$\frac{1}{u_{\text{im}}^2(x_1M_1 + x_2M_2)} = \frac{x_1}{M_1u_1^2} + \frac{x_2}{M_2u_2^2}, \quad (7)$$

where u_1 and u_2 denote the ultrasonic velocities, x_1 and x_2 and M_1 and M_2 denote the mole fractions and molecular masses of components 1 and 2, respectively.

The excess functions such as π^E , β_s^E , L_f^E , η^E have been calculated using the equation

$$Y^E = Y - [x_1Y_1 + x_2Y_2], \quad (8)$$

where Y , Y_1 and Y_2 are the corresponding parameters (π , β_s , L_f , η) for binary mixtures, component 1 and component 2, respectively. Besides, the theoretical values of ultrasonic velocity in the present binary mixtures were calculated using Nomoto's relation, and Van Dael and Vangeel ideal mixing relation. Nomoto established the empirical relation for the velocity of sound for binary liquid mixtures based on the assumption of the linearity of the molar sound velocity:

$$u_{\text{NOM}} = \left[\frac{x_1R_1 + x_2R_2}{x_1V_1 + x_2V_2} \right]^3, \quad (9)$$

where R_1 , R_2 and V_1 , V_2 are the molar sound velocities and molar volumes of component 1 and 2 respectively.

According to Van Dael assumption, based on ideal mixing relation, velocity of sound is evaluated as

$$u_{\text{VDV}} = u_1u_2 \times \quad (10)$$

$$\times (M_1M_2/[(x_1M_2u_2^2 + x_2M_1u_1^2)(x_1M_1 + x_2M_2)]).$$

The excess functions were again fitted into a Redlich–Kister [20] type polynomial equation of following type to calculate the corresponding parameters:

$$Y^E = x(1-x) \sum_{i=0}^4 A_i(2x-1)^i. \quad (11)$$

The values of the coefficients, A_i were obtained by the method of least-squares and the corresponding deviations (d) were calculated using the following expression [21] (Table 1):

$$d = \left[\frac{1}{n} \sum ((Y_{\text{obs}}^E - Y_{\text{cal}}^E)/Y_{\text{obs}}^E)^2 \right]^{1/2}, \quad (12)$$

Table 2. Experimentally determined ultrasonic velocity (u), density (ρ), viscosity (η) and calculated values of isentropic compressibility (β_s), intermolecular free length (L_f), internal pressure (π), molar sound velocity (R) and molar compressibility (W) in binary mixtures of Alamine 308 + benzene (x_1 – mole fraction of alamine 308)

x_1	u , m s^{-1}	$\rho \times 10^{-3}$, kg m^{-3}	$\eta \times 10^3$, N s m^{-2}	$\beta_s \times 10^{10}$, $\text{m}^2 \text{N}^{-1}$	$L_f \times 10^{11}$, m	$\pi \times 10^{-8}$, N m^{-2}	$R \times 10^{-3}$, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} (\text{ms}^{-1})^{1/3}$	$W \times 10^{-3}$, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} (\text{m}^2 \text{N}^{-1})^{-1/7}$
0.0000	1257.2	0.895	0.657	7.069	5.318	4.335	0.942	1.770
0.1660	1261.4	0.831	1.026	7.560	5.499	3.010	1.608	2.991
0.3170	1268.1	0.821	1.706	7.573	5.504	2.739	2.178	4.043
0.3740	1272.4	0.819	2.065	7.537	5.491	2.704	2.392	4.438
0.4476	1284.5	0.818	2.301	7.411	5.445	2.507	2.674	4.957
0.5302	1296.4	0.814	3.213	7.312	5.408	2.594	2.999	5.554
0.6422	1300.2	0.810	4.073	7.302	5.404	2.502	3.431	6.348
0.7912	1306.5	0.801	5.576	7.316	5.410	2.435	4.035	7.452
0.9070	1313.4	0.799	6.495	7.249	5.385	2.324	4.484	8.277
1.000	1321.2	0.805	7.773	7.111	5.333	2.328	4.808	8.882

where n represent the number of experimental point and Y_{obs}^E , Y_{cal}^E are the observed and calculated excess values of different parameters.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The measured values of ultrasonic velocity (u), density (ρ) and viscosity (η), and the computed values of internal pressure (π), isentropic compressibility (β_s), intermolecular free length (L_f), internal pressure (π), molar sound velocity (R) and molar compressibility (W) have been listed in Table 2. The excess properties such as π^E , β_s^E , L_f^E and η^E have been graphically represented in Fig. 1 to 4. The Redlich-Kister coefficients [A_0 – A_4] and deviations, d have been presented in Table 1. In addition, theoretically calculated ultrasonic velocity with the respective experimental values and the percentage variations at different mole fractions of

Alamine 308 are listed in Table 3. Comparison of experimentally observed ultrasonic velocities with those obtained theoretically in the above binary system has been displayed graphically in Fig. 5.

The non-linear variation of excess properties with mole fraction of Alamine 308 is responsible for non-ideality in the binary liquid mixture [22]. The factors responsible for such departure from ideality may either be due to the presence of intermolecular forces between the constituents in the mixture, or to compound formation between solute and solvent, or as a result of association of either to form complex molecules [23]. These excess parameters throw light upon the strength of interaction, and their variation with mole fraction finds application in characterizing the physicochemical behaviour of liquid mixtures [7, 24].

The internal pressure of a liquid is a measure of the attractive forces between the molecules and has been used by several workers to investigate molecular inter-

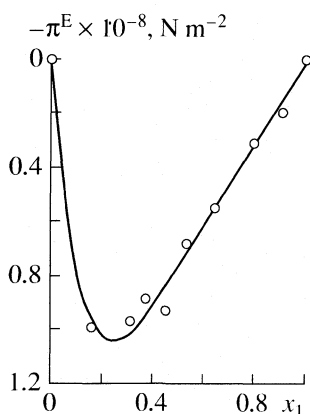


Fig. 1. Plot of π^E vs x_1 of Alamine 308 in mixtures with benzene.

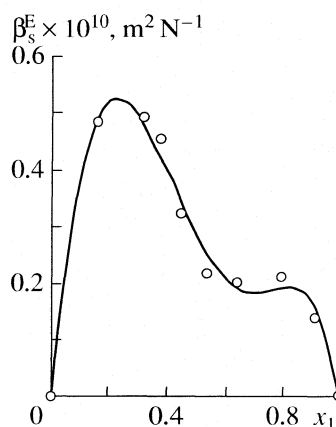


Fig. 2. Plot of β_s^E vs x_1 of Alamine 308 in mixtures with benzene.

Table 3. Theoretical values of ultrasonic velocities calculated from Nomoto's (u_{NOM}) and Van Dael & Vangeel's ideal mixing relation (u_{IMR}) and experimental values of ultrasonic velocity (u_{exp}) and percentage of variations for the binary liquid systems

x_1	$u, \text{m s}^{-1}$			Variations, %	
	EXP	NOM	IMR	NOM	IMR
0.0000	1257.2	1257.2	1257.2	0.00	0.00
0.1660	1261.4	1288.9	1072.5	2.18	14.97
0.3170	1268.1	1301.7	1000.4	2.65	21.11
0.3740	1272.4	1305.4	986.7	2.56	22.45
0.4476	1284.5	1308.4	977.7	1.86	23.88
0.5302	1296.4	1311.5	978.5	1.16	24.52
0.6422	1300.2	1314.7	998.3	1.11	23.21
0.7912	1306.5	1317.9	1066.3	0.87	18.38
0.9070	1313.4	1319.9	1171.5	0.49	10.80
1.0000	1321.2	1321.2	1321.2	0.00	0.00

action in liquid mixtures [7, 25]. Suryanarayana suggested the evaluation of internal pressure from the knowledge of viscosity, density and ultrasonic velocity [16]. It is observed that the internal pressure in the present system shows a steady decrease (Table 2) and the excess internal pressure shows negative deviation over the entire range of mole fraction (Fig. 1), indicating weak molecular forces operating in the liquid mixture. Further, evidence is obtained from the study of excess properties of isentropic compressibility and intermolecular free length. Previous studies [8, 26] show that positive variation of β_s^E indicates the presence of weak interaction involving weak association between unlike molecules. Increase in compressibility indicates the free space between unlike molecules in the liquid mixture, resulting in the increase of intermolecular free

length. Hence, the excess intermolecular free length (L_f^E) is positive (Fig. 3) and is otherwise an indication of loose packing of component molecules.

The components in the binary mixtures are nonpolar in nature, therefore the dispersive force is supposed to be dominating over all other possible interactions and the intermolecular interaction may likely to occur due to the lone pair electron over nitrogen atom of tertiary amine and the π -electron cloud of benzene ring.

The excess viscosity η^E values are negative over the entire range of mole fraction of Alamine 308. According to Fort and Moore [27], negative values of excess viscosity are observed for the systems of different molecular size in which dispersion forces are dominant (Fig. 4). Another useful parameter that frequently used by various workers for the study of molecular interaction is the degree of intermolecular attraction, α . The variation of these parameters with mole fraction is useful in the study of structural variation and the nature of interaction occurring in the system. The high positive values of α (Fig. 6) point towards weak dispersive forces between dissimilar molecules [28].

Review of literature shows that the non-linear variation of molar sound velocity (R) and molar compressibility (W) with concentration generally indicates complex formation whereas the linear increase in these parameters with concentration suggests solute-solvent interactions [29, 30]. In the present system there is a linear increase of R and W with mole fraction signifying heteromolecular association.

Ultrasonic velocities evaluated from different relations show that the percentage variations in Nomoto's relation are quite less in comparison to that obtained in Ideal Mixing Relation. Though, the calculated values for both the theories deviate from the experimental velocity data, the data obtained from Nomoto's (u_{NOM}) is in greater agreement with experimental velocities (u_{exp}) than does the Ideal Mixing Relation (u_{IMR}). Thus, the

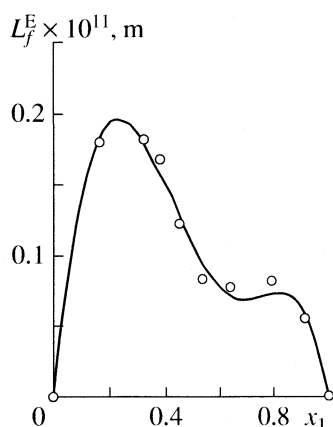


Fig. 3. Plot of L_f^E vs x_1 of Alamine 308 in mixtures with benzene.

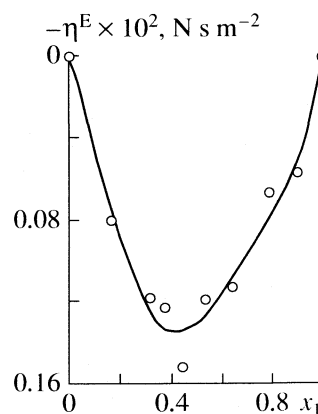


Fig. 4. Plot of η^E vs x_1 of Alamine 308 in mixtures with benzene.

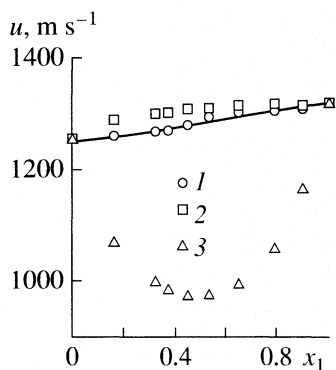


Fig. 5. Variation of ultrasonic velocities as a function of mole fraction of Alamine 308 in mixture with benzene; 1 – exp, 2 – NOM, 3 – IMR.

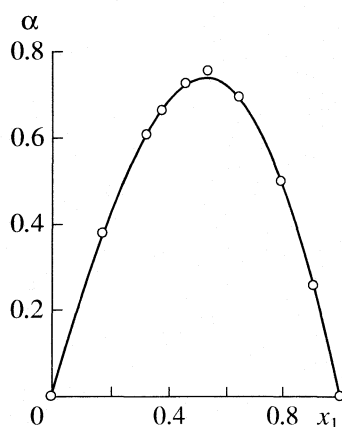


Fig. 6. Plot of α vs x_1 of Alamine 308 in mixtures with benzene.

linearity of molar sound velocity and additivity of molar volumes, as suggested by Nomoto [12] in deriving the empirical relation is rather more appropriate for the present binary liquid system.

The deviations in the u_{IMR} from u_{exp} (Fig. 5) rather show limitations of the theory lies in Ideal Mixing Relation. The assumption for formation of ideal mixing relation is that, the ratio of specific heats of the components is equal to the ratio of specific heats of ideal mixtures and the volumes are also equal [15]. Therefore, no such molecular interaction is taken into account. But, in fact, in binary liquid mixtures on mixing of liquids, the interactions between component molecules may take place due to the presence of various forces like dispersion forces, hydrogen bonding, dipole-dipole and dipole-induced dipole interactions. This is corroborated from the study of excess parameters in the present study. The observed deviation of theoretical values of velocity from the experimental values should be rather treated as corroborative evidence of molecular interaction taking place between the component molecules in the present binary system.

REFERENCES

1. Literature of Alamine 308, Henkel Corporation, Ireland.
2. Aydin, A., *Bull. Tech. Univ. Istanbul*, **36**, 31 (1983).
3. Sato, T., Nukamura, T. and Kuwahara, M., *Solv. Extr. Ion. Exch.* **3**, 283 (1985).
4. White, D.A., Fathurrachman, *Hydrometallurgy*, **36**(2), 161 (1996).
5. Mishra, S., Mohanty, S., Chakravortty, V., *Radiochim. Acta*, **69**, 195 (1995).
6. Rout, K.C., Mishra, P.K., Chakravortty, V., Dash, K.C., *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **181**, 3 (1994).
7. Kannapan, A. N., Kesavaswamy, R., and Rajendran, A., *J. Pure Appl. Ultrason.*, **15**, 29 (1993).
8. Prasad, T.S., and Venkateswarlu, P., *J. Pure Appl. Ultrason.*, **17**, 59 (1995).
9. Kamila, S., Chakravortty, V., and Jena, S., *J. Soln. Chem.* **33**, 363 (2004).
10. Kamila, S., Mukherjee, A., Chakravortty, V., Swain, B.B., and Singh, S.K., *J. Mol. Liqs.* **115**, 127 (2004).
11. Kamila, S., Jena, S., and Swain, B.B., *J. Chem Thermodyn.* **37**, 820 (2005).
12. Nomoto, O., *Phys. Soc. Jap.* **8** (1953), 553; Empirical formula for sound velocity in liquid mixtures, **13**, 1528 (1958).
13. Van Dael, W., and Vangeel, E., Proc. of the First International Conference on Colorimetry Thermodynamics, Warsaw, 555 (1969).
14. Ali, A., Yasmin, A., and Nain, A.K., *Indian J. Pure Appl. Phys.* **40**, 315 (2002).
15. Rastogi, M., Awasthi, A., Gupta, M., and Sukla, J.P., *Indian J. Pure Appl. Phys.* **40**, 256 (2002).
16. Suryanarayana, C.V., *Indian J. Chem.* **10**, 713 (1972).
17. Rao, M.R., *J. Chem. Phys.*, **9**, 682 (1941).
18. Wada, Y., *J. Phys. Soc. Jap.*, **45**, 280 (1949).
19. Ali, A., Nain, A.K., Kamil, M., *Thermochimica Acta*, **274**, 209 (1996).
20. Redlich, O., and Kister, A.T., *Ind. Eng. Chem.* **40**, 345 (1948).
21. Swain, N., Singh, S.K., Panda, D., and Chakravortty, V., *J. Mol. Li.* **85**, 321 (2000).
22. Jacobson, B., *Acta Chem. Scand.* **6**, 1485 (1952).
23. Glasstone, S., Text Book of Physical Chemistry, 2nd Edition, The Macmillan Co. of India Ltd. (1995).
24. Vijayakumar, R., Vishwanathan, S., and Anand Rao, M., *J. Chem. Eng. Data*, **41b**, 755 (1996).
25. Pandey, J.D., Dubey, G.P., Sukla, B.P., and Dubey, S.N., *J. Pure Appl. Ultrason.*, **15**, 33 (1993).
26. Prakash, O., Srivastava, A., Srivastava, A., and Prakash, S., *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, **24**, 306 (1986).
27. Fort, R.J. and Moore, W.R., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2102 (1965).
28. Palaniappan, P.R., Kannappan, A.N., and Kamalakanan, M., *Physikalische Chemie*, **269**, 779 (1988).
29. Baluja, S. and Oja, S., *Fluid Phase Equilibria*, **178**, 233 (2001).
30. Baluja, S. and Oja, S., *Fluid Phase Equilibria*, **200**, 11 (2002).

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 542.954

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОЛЬВАТАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ *трет*-БУТИЛЗАМЕЩЕННОГО ДИБЕНЗОЛДИИЗОИНДОЛМАКРОЦИКЛА ПО ДАННЫМ ЯМР

© 2007 г. В. В. Александрийский*, **, М. К. Исляйкин*, В. А. Бурмистров*, **

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: NMR@isuct.ru

Поступила в редакцию 09.03.2006 г.

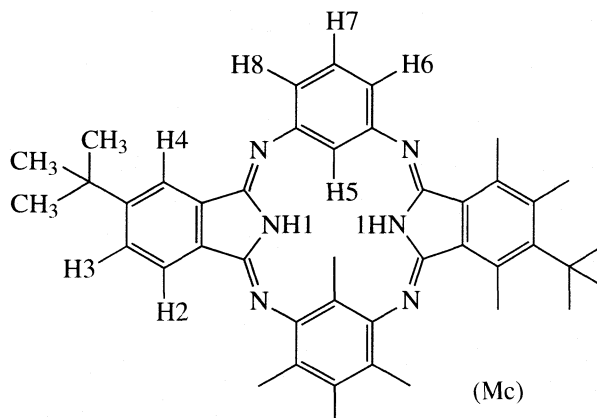
Методами спектроскопии ЯМР ^1H и полуэмпирических квантово-химических расчетов изучено влияние природы электронодоноров на конформационное и сольватационное состояние симметричного *трет*-бутилзамещенного макрогетероциклического соединения в бинарных смесях, содержащих электронодонорный сольватирующий растворитель и тетрахлорметан. Установлена структура Н-комплексов. Выявлена высокая селективность макроцикла по отношению к связыванию электронодоноров, содержащих карбонильные и тиокарбонильные группы.

Структурные аналоги порфиринов и фталоцианинов, в молекулах которых один или два пиррольных фрагмента заменены остатками ароматических диаминов, являются объектами интенсивных исследований [1–3]. Макрогетероциклические соединения симметричного строения [1] – структурно нежесткие молекулы, способные существовать в виде различных конформеров, разделенных между собой невысокими активационными барьерами. Преимущественное содержание той или иной формы как в кристаллическом состоянии, так и в растворе может определяться характером межмолекулярных взаимодействий, самое существенное из них – специфическая сольватация. Данные соединения представляют также определенный интерес в качестве моделей для изучения процессов, связанных с формированием водородных связей в ряду тетрапиррольных [4] и подобных им систем.

Спектральные [5] исследования *трет*-бутилзамещенного дибензолдиизоиндолмакрогетероцикла (Мс) симметричного строения показали, что вещество в растворе может образовывать устойчивые комплексы с растворителем, в частности ДМФА. Методом рентгеноструктурного анализа [6] было показано, что Мс образует комплексы с ДМФА состава 1 : 1 и 1 : 2. В [5] нами были представлены результаты исследования конформационного состояния Мс в бинарных смесях, содержащих электронодонорный (D) сольватирующий растворитель.

Методом спектроскопии ЯМР ^1H и полуэмпирическими квантово-химическими расчетами было показано, что устойчивость комплексов зависит от сольватирующей способности молекул электроно-

донора, их размеров и стерической доступности NH-протонов, которая, в свою очередь, определяется конформационным состоянием Мс (в различных растворителях “седло” либо “кресло”):



Представляет интерес более подробное рассмотрение особенностей сольватационного состояния Мс в зависимости от свойств электронодонорного компонента смесей.

В связи с этим были изучены спектры ЯМР ^1H макрогетероцикла в смешанных системах на основе тетрахлорметана (ТХМ) с добавкой растворителей нуклеофильного характера: ацетона (АЦ), ацетонитрила (АН), пиридина (П), диметилформамида (ДМФА) диметилсульфоксида (ДМСО), диметилацетамида (ДМАА), 1,4-диоксана (ДО).

Таблица 1. Химические сдвиги протонов Мс при 298 К ($c_{\text{Мс}} = 0.01$ моль/л)

Растворитель	H1	H2	H3	H4	H5	H6 (H8)	H7	<i>t</i> -Bu
ТХМ	8.07	7.88	7.67	7.99	6.64	6.70	7.28	1.45
АН	8.51	7.87	7.72	7.97	6.62	6.68	7.29	1.45
ДО	8.58	7.89	7.70	7.99	6.87	6.79	7.34	1.45
П	9.50	—	—	—	—	—	—	1.45
АЦ	9.95	7.90	7.82	7.99	6.91	6.63	7.21	1.44
ДМФА	10.39	—	7.77	—	6.87	6.64	7.21	1.44
ДМСО	10.25	7.91	7.87	7.76	6.81	6.72	7.32	1.41
ДМАА	10.86	7.99	7.93	8.05	7.13	6.71	7.27	1.48

Примечание. Сигналы H1–H8 в пиридине (П) закрыты сигналами растворителя; J_{ij} , Гц: $J_{24} = 0.7$, $J_{23} = 8.3$, $J_{34} = 1.6$, $J_{32} = 8.2$, $J_{43} = 1.6$, $J_{42} = 0.6$, $J_{56} = 1.9$, $J_{67} = 8.0$; $J_{68} = 1.6$, $J_{76} = 7.9$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

трет-Бутилзамещенный дибензолдиизоиндолмакрогетероцикл (Мс) получали и очищали в соответствии с методиками, приведенными в работе [5]. Растворители очищали по стандартным методикам [7]. Растворы Мс готовили гравиметрически с использованием весов “Sartorius” Genius ME215 Р с чувствительностью 0.01 мг. Спектры ЯМР ^1H записывали с использованием спектрометра Bruker AC-200, снабженного температурной приставкой BVT-3000. Отсчет химических сдвигов (δ) производили от внутреннего стандарта ГМДСО (0.055 м.д.) с точностью 0.01 м.д. Отнесе-

ние сигналов спектров для ароматической части Мс производили с использованием методики гомоядерной селективной развязки $1\text{H}-\{1\text{H}\}$. В табл. 1 представлены химические сдвиги Мс в различных растворителях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ спектров Мс (табл. 1) показывает, что в нуклеофильных растворителях химические сдвиги внутрициклических иминных протонов (NH) претерпевают смещения в слабое поле за счет специфической сольватации. При этом наи-

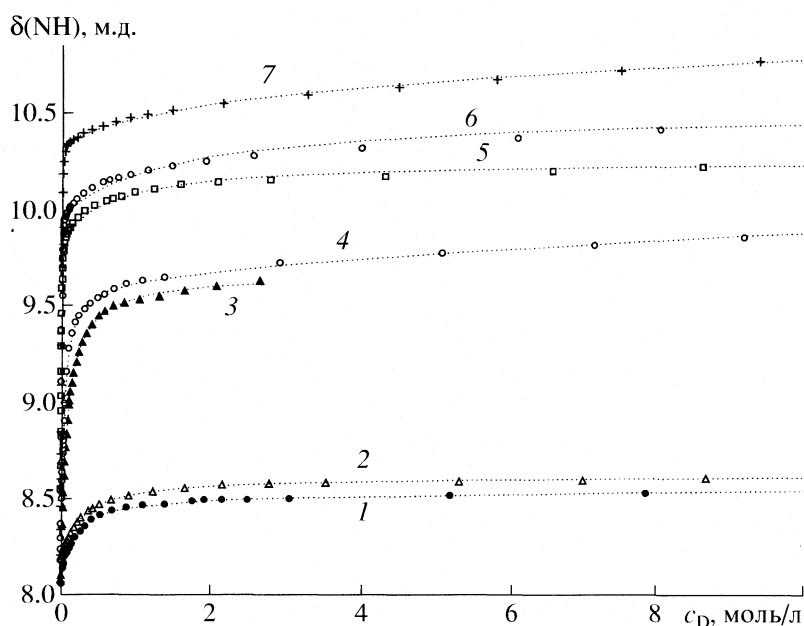


Рис. 1. Зависимости химического сдвига NH-протонов Мс от концентрации электронодонорного компонента в смеси ТХМ + D (концентрация Мс – 0.01 моль/л, $T = 298$ К); 1 – АН; 2 – ДО; 3 – П; 4 – АЦ; 5 – ДМСО; 6 – ДМФА; 7 – ДМАА; пунктир – расчет по формуле (3).

Таблица 2. Химические сдвиги ($\delta \pm 0.01$ м.д.) и термодинамические характеристики в интервале 298–328 К (погрешность расчета <5%) Н-комплексов макрогетероцикл–электронодонор, рассчитанные по данным ЯМР ^1H при 298 К

D	Mc...D					Mc...2D				
	δ_1	K_1 , л/моль	$-\Delta H$, ккал/моль	$-\Delta S$, кал/(моль К)	$-\Delta G$, ккал/моль	δ_2	K_2 , л/моль	$-\Delta H$, ккал/моль	$-\Delta S$, кал/(моль К)	$-\Delta G$, ккал/моль
АН	8.49	6.7	4.0	9.7	1.1	8.52	2.4	4.0	11.2	0.6
ДО	8.58	3.9	3.3	8.3	0.8	8.62	2.0	8.4	27.2	0.3
П	9.42	16.7	4.5	9.8	1.6	9.68	27.4	3.3	4.5	1.9
АЦ	9.63	29.9	5.2	10.9	2.0	10.38	1.6	9.7	31.5	0.3
ДМФА	9.98	2058	8.6	14.0	4.5	10.51	1283	8.7	15.0	4.2
ДМСО	9.86	5410	6.6	4.8	5.2	10.26	7105	8.4	11.3	5.1
ДМАА	10.34	5829	11.9	22.8	5.1	10.58	5615	11.2	20.0	5.2

более сильный сдвиг сигнала NH наблюдается в растворителях, содержащих карбонильные и тиокарбонильные группы. Кроме того, обнаружено смещение в слабое поле сигналов фенильных протонов H5. Характер зависимостей δ (NH) от концентрации электронодонора в растворах ТХМ (рис. 1) – резкое изменение при небольших количествах электронодонора для всех систем – указывает на сильные специфические взаимодействия между Mc и D.

Ранее [5] нами было показано, что конформационная лабильность изучаемого гетероцикла и наличие в его структуре двух протонодонорных групп NH позволяют рассматривать возможность образования в растворах комплексов с водородной связью состава 1 : 1 и 1 : 2 (Mc...D и Mc...2D).

$$\text{Mc} + \text{D} = (\text{Mc}\dots\text{D}) \quad K_1 = [\text{Mc}\dots\text{D}]/[\text{Mc}][\text{D}], \quad (1)$$

$$\text{Mc} + 2\text{D} = (\text{Mc}\dots 2\text{D}) \quad K_2 = [\text{Mc}\dots 2\text{D}]/[\text{Mc}][\text{D}]^2, \quad (2)$$

где K_1 и K_2 – константы комплексообразования, записанные через молярные концентрации. Химический сдвиг (δ_{NH} , МГц) может быть выражен как:

$$\delta_{\text{NH}}^{\text{расч}} = \delta_{\text{Mc}} N_{\text{Mc}} + \delta_1 N_1 + \delta_2 N_2, \quad (3)$$

где δ_{Mc} и δ_1 , δ_2 – химические сдвиги Mc, соответственно несвязанного и в комплексах 1 : 1 и 1 : 2 с D; N_{Mc} , N_1 и N_2 – соответствующие молярные доли компонентов.

В соответствии с этими представлениями, путем компьютерного моделирования зависимостей $\delta_{\text{NH}} = f(c_D)$ [5] нами были рассчитаны константы устойчивости комплексов K_1 и K_2 , а также термодинамические характеристики комплексообразования ΔH , ΔS , ΔG , которые были определены из температурных зависимостей констант (табл. 2).

Анализ спектральных (рис. 1) и расчетных (табл. 2) данных показывает, что усиление сольватирующей способности электронодонора со-

провождается более сильным смещением сигнала NH в слабое поле в ряду: АН < ДО < П < АЦ < ДМСО < ДМФА < ДМАА, возрастанием соответственно химических сдвигов (δ_1 , δ_2) и констант устойчивости комплексов 1 : 1 и 1 : 2. При этом необходимо отметить значительное увеличение (на два порядка) констант в случае сильных электронодоноров (ДМСО, ДМФА, ДМАА). Кроме того, наблюдается снижение констант устойчивости комплекса состава 1 : 2 по сравнению с константами K_1 для всех доноров, за исключением пиридина и ДМСО.

Отметим, что наблюдается достаточно хорошая линейная корреляция констант устойчивости и основности растворителей [8] (рис. 2а). Из корреляции выпадает диоксан (2) и достаточно сильно пиридин (3). На наш взгляд, главная причина этого явления заключается в строении данных растворителей, обуславливающим существенные стерические затруднения при образовании Н-связи.

Ранее было показано [5], что образование комплекса пиридин–Mc сопровождается изменением конформации макрогетероцикла от основной формы Mc “седло” к форме “кресло”. В этом случае атомы водорода внутрициклических иминных групп направлены в противоположные стороны, что может привести к образованию комплекса за счет водородных связей N–H...N с участием двух молекул пиридина (Mc...2П). На наш взгляд, с этим связано указанное выше возрастание констант устойчивости комплекса 1 : 2 по сравнению с K_1 (табл. 2). В качестве иллюстрации такого рода конформационных изменений на рис. 3 показаны оптимизированные структуры сольватов Mc...2П и Mc...2ДМФА, полученные с помощью квантово-химических расчетов по методу AM1 [9].

По-видимому, изменения конформации можно было бы ожидать и в системе Mc-ацетонитрил. Между тем, согласно квантово-химическим рас-

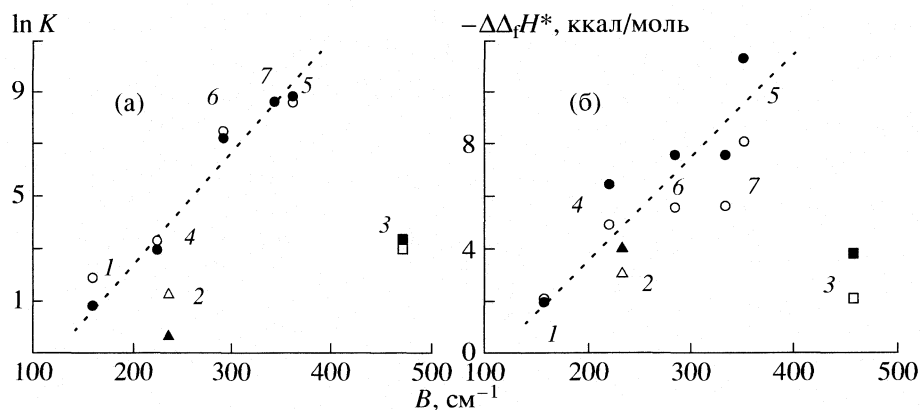


Рис. 2. Зависимости констант устойчивости комплексов по данным ЯМР (а) и энтальпии Н-связи по данным АМ1 (б) от основности B [8] электронодатора (незаполненные символы – 1 : 1, заполненные – 1 : 2; 1–7 – см. рис. 1).

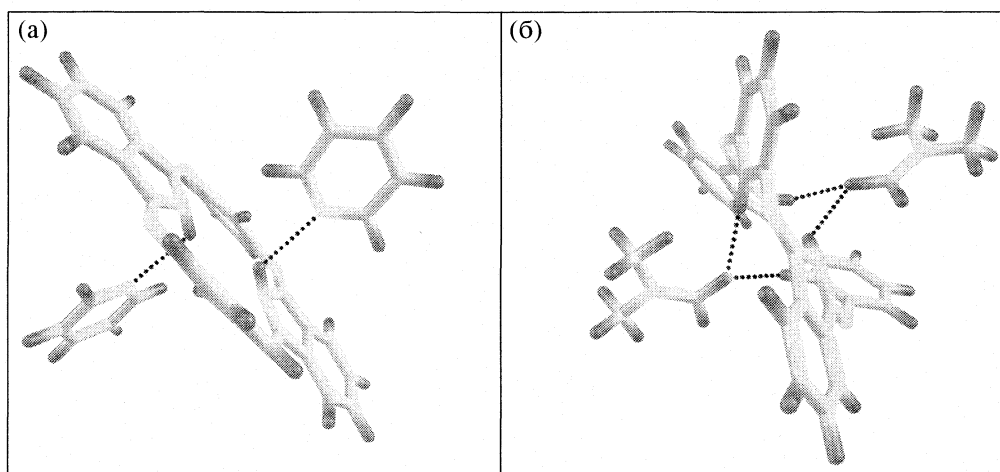


Рис. 3. Вид оптимизированных (АМ1) Н-комплексов Мс...2Д с пиридином (а) и ДМФА (б) (*трет*-бутильные фрагменты Мс опущены).

четам, для этой системы энергетически более предпочтительна все-таки форма “седло”, причем для комплекса состава 1 : 1 (табл. 3). Это связано, вероятно, с тем, что энергия образования Н-связи с участием более слабого “донора” АН по сравнению с пиридином недостаточна для реализации конформационного перехода.

Для растворителей, у которых в качестве донорного центра выступает атом кислорода, обладающий двумя свободными электронными парами (АЦ, ДМФА, ДМСО, ДМАА), по данным АМ1 (табл. 3), энергетически выгодно образование комплексов 1 : 2. При этом наиболее вероятно образование “трехцентровых” водородных связей с двумя атомами водорода иминогрупп Мс, который находится в конформации “седло”, как это показано на примере системы Мс...2ДМФА (рис. 3б). Вторая молекула растворителя при этом может находиться с противоположной стороны макроцикла и связываться с ним за счет слабой водо-

родной связи $\text{O} \cdots \text{H}$ с участием протонов фенильных фрагментов Мс. Такое пространственное строение сольватов, полученное в результате полупэмпирических расчетов для газовой фазы, согласуется с данными рентгеноструктурного анализа для системы Мс...ДМФА [6].

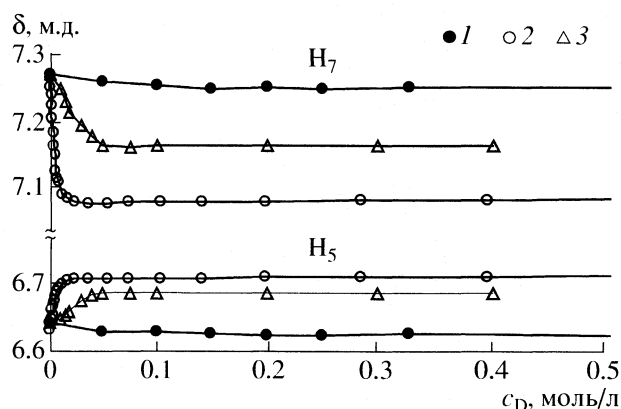
Кроме того, образование такого рода водородной связи подтверждается при рассмотрении концентрационных зависимостей химических сдвигов фенильных протонов Мс (рис. 4). Оказалось, что сигнал протонов Н5, непосредственно участвующих в образовании водородной связи ($\text{O} \cdots \text{H}$) в растворах АЦ и ДММА смещается в слабое поле, а резонансный сигнал протонов Н7 смещается в сильное поле. При этом зависимости $\delta = f(c_D)$ в смесях, содержащих сильные электронодоноры, имеют характерный для систем с водородными связями вид. Такое поведение, на наш взгляд, может быть связано с изменением электронной плотности при образовании межмолекулярной

Таблица 3. Основные термодинамические характеристики Мс, растворителей и сольватов по данным метода АМ1 [9] для $T = 298\text{ K}$ ($\Delta\Delta_f H = \Delta_f H(\text{сольват}) - [\Delta_f H(\text{Мс}) + \Delta_f H(\text{D})]$)

Соединение	$\Delta_f H$, ккал/моль	ΔS , кал/(моль К)	ΔG , ккал/моль	$-\Delta\Delta_f H$, ккал/моль
Мс	242.5	157.4	195.6	–
Мс*	250.4	156.8	203.8	–
Ацетонитрил	19.3	58.8	1.8	–
Мс*...АН)	267.8	196.5	209.2	1.9
Мс*...2АН	285.6	248.5	211.5	3.4
Мс...АН	259.7	194.1	201.8	2.1
Мс...2АН	279.1	245.5	205.9	2.0
Диоксан	–95.0	70.7	–116.1	–
Мс...ДО	144.3	194.2	86.4	3.2
Мс...2ДО	48.4	241.7	–23.6	4.1
Пиридин	32.0	67.6	11.9	–
Мс*...П	280.3	198.3	221.2	2.1
Мс*...2П	310.6	241.7	238.6	3.8
Ацетон	–49.2	68.8	–69.7	–
Мс...АЦ	188.3	200.6	128.5	5.0
Мс...2АЦ	137.6	253.6	62.0	6.5
ДМСО	–39.4	73.0	–61.2	–
Мс...ДМСО	194.9	198.0	135.9	8.2
Мс...2ДМСО	152.3	246.0	79.0	11.4
ДМФА	–36.9	75.2	–59.2	–
Мс...ДМФА	200.0	205.0	138.9	5.6
Мс...2ДМФА	161.0	254.4	85.2	7.7
ДМАА	–41.4	82.3	–65.9	–
Мс...ДМАА	195.4	210.5	132.7	5.7
Мс...2ДМАА	152.0	267.1	72.4	7.7

* Конфигурация – кресло, в остальных случаях – седло.

водородной связи О...Н. В то же время в растворах, содержащих ацетонитрил, химические сдвиги фенильных протонов практически не зависят от концентрации электронодонора.

**Рис. 4.** Зависимости химических сдвигов протонов фенильного фрагмента Мс от концентрации электронодонорного компонента в растворах ТХМ + D: 1 – АН, 2 – ДМАА, 3 – АЦ.

Необходимо отметить также, что термодинамические характеристики, полученные с использованием полуэмпирических расчетов (АМ1), в целом достаточно хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Это касается, например, величин энтальпий образования Н-связей ($\Delta\Delta_f H$, табл. 3), значения которых оказались весьма близкими к рассчитанным из концентрационных констант (табл. 2). Кроме этого, наблюдаются одинаковые тенденции влияния сольватирующей способности доноров на термодинамические характеристики сольватов (рис. 2), несмотря на различие в их окружении в ЯМР-эксперименте и расчетных моделях.

Таким образом, комплексное исследование (ЯМР и квантово-химические расчеты) нуклеофильной сольватации неароматического стереохимически нежесткого *трет*-бутилзамещенного дибензолдиизоиндолмакрогетероцикла позволило установить структуру Н-комплексов ациклического макроцикла – электронодонорный растворитель. При этом наблюдается высокая селективность данного макроцикла по отношению к связыванию

электронодоноров, содержащих карбонильные и тиокарбонильные группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-33003а и № 05-03-32738а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилова Е.А., Исляйкин М.К. Успехи химии порфиринов. СПб.: Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 2004. Т. 4. С. 356.
2. Rodriguez-Morgade M.S., Gema de la Torre, Torres T. // Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard Amsterdam; Boston; London.; N.Y.; Oxford; Paris; San Diego; San Francisco; Singapore; Sydney; Tokyo: Acad. Press, 2003. V. 15. Ch. 99. P. 125.
3. Fernánrez-Lazaro F., Torres T., Hauschel B., Hanack M. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 2. P. 563.
4. Ивагин Н.В., Пархоц О.П., Ларсон С. Квантово-химическое исследование состояния и спектроскопических проявлений внутримолекулярных водородных связей в обычных и стерически затрудненных порфиринах // Успехи химии порфиринов. Т. 4. СПб.: BBM, 2004. С.105.
5. Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Shutov I.G. et al. // Rus. J. Phys. Chem. 2005. V. 79. Suppl. 1. P. S130.
6. Шишкин О.В., Ковалевский А.Ю., Шербаков М.В. и др. // Кристаллография. 2001. Т.46. № 3. С.461.
7. Riddick J.A., Bunger W.B. Organic Solvents. N.Y.: Wiley Intersci., 1971.
8. Abboud J.-L.M., Notario R. // IUPAC Pure Appl. Chem. 1999. V. 71. № 4. P. 645
9. Dewar M.J.S., Zebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.971+544.022+53.01

МЕТОД ГАУССОВА ЭКВИВАЛЕНТНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

© 2007 г. Е. А. Ноговицын***, Е. С. Горчакова**, М. Г. Киселев**

**Ивановский государственный университет*

***Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

E-mail: nogovits@ivanovo.ac.ru

Поступила в редакцию 15.05.2006 г.

Вычислены парные функции распределения и термодинамические величины для систем классических частиц с потенциалами межчастичного взаимодействия Гаусса и Морзе в рамках подхода, основанного на представлении статистической суммы и функций распределения в виде функциональных интегралов. Проведено сравнение с результатами компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.

Метод самосогласованного поля является теоретической основой при исследованиях сложных жидких систем – полимеров, сополимеров, полиэлектролитов и их растворов [1]. Под теорией самосогласованного поля понимают различные подходы, которые основаны на представлении о том, что потенциальная энергия и пространственное распределение частиц в статистической системе тесно связаны и должны определяться совместно [2]. Наиболее известным и популярным подходом в статистической физике и физической химии, основанным на представлении о самосогласованном поле, является теория Дебая–Хюккеля. Идея о самосогласованном поле лежит в основе и теоретико-полевых методов в статистической физике [1, 3].

Отправной пункт теоретико-полевого подхода – представление статистической суммы и функций распределения в виде функциональных интегралов [3–12], т.е. интегрирование по координатам атомов и молекул заменяется интегрированием по одному или нескольким “флуктуирующим потенциальным полям”. Исследование свойств функциональных интегралов и их приближенные вычисления проводятся как аналитическими [3–6], так и компьютерными методами [7–10]. Преимущества теоретико-полевого подхода по сравнению с обычными методами компьютерного моделирования, а также методом интегральных уравнений, особенно ярко проявляются при исследованиях сложных высокомолекулярных систем [1, 7, 10], так как в этом случае стандартные подходы требуют слишком больших затрат оперативной памяти и времени вычислений.

Традиционным методом вычисления функциональных интегралов в статистической физике является приближение среднего поля (MF) [1, 3]. В

данной работе мы хотим обратить внимание на метод вычисления функций распределения и термодинамических величин, который основан на функциональном интегрировании в гауссовом эквивалентном представлении (GER) [3, 11, 12]. Метод гауссова эквивалентного представления для вычисления большой статистической суммы, конфигурационного интеграла и частичных функций распределения в виде функциональных интегралов был разработан нами в 1995 г., и применялся для описания систем с потенциалами межчастичного взаимодействия в виде экспоненты, потенциалов Юкавы и Кулона [11, 12]. В работах [8, 9] метод гауссова эквивалентного представления был положен в основу нового метода компьютерного моделирования (Auxiliary Field Monte Carlo – AFMC) и показаны его преимущества по сравнению с теорией среднего поля.

В настоящей работе в рамках метода гауссова эквивалентного представления исследованы две системы классических частиц – с потенциалом Гаусса и потенциалом Морзе. Система с потенциалом Гаусса (Gaussian core model)

$$U(R) = U_0 \exp[-(R/l)^2], \quad R = |\mathbf{R}| \quad (1)$$

впервые, по всей видимости, была исследована Ф. Стиллиджером [13], а в работе [14] показано, что гауссова функция хорошо аппроксимирует эффективный потенциал взаимодействия центров масс полимеров в растворах, и выделена область характерных для растворов полимеров безразмерных температур и плотностей. Другими словами, такую систему можно рассматривать как простейшую модель раствора полимеров [3, 14]. В работе [15] также было показано, что потенциал Гаусса хорошо подходит для аппроксимации эффектив-

ного взаимодействия слабо заряженных электролитов, а авторы [16] использовали потенциал Гаусса для моделирования агрегации мицелл поверхностно-активных веществ. В настоящей работе вычислены парные функции распределения и давление, проведено сравнение с результатами [14].

Потенциал Морзе – хорошая аппроксимация атом-атомных взаимодействий

$$U(R) = U_0 \{ \exp[-2\alpha(R - R_e)] - 2 \exp[-\alpha(R - R_e)] \} \quad (2)$$

и может быть использован для описания взаимодействий в простых жидкостях. В отличие от потенциала Леннарда–Джонса такой потенциал конечен в нуле и имеет свободный параметр α , который позволяет варьировать удельную энергию связывания молекул и соответственно вид парной функции распределения.

В работе [17] комбинация потенциалов Морзе и Гаусса успешно использована для компьютерного моделирования самоорганизации и образования геликоидальных структур полимеров. Основная цель настоящей работы – указать на возможность применения метода гауссова эквивалентного представления к описанию жидких систем различной природы и продемонстрировать технику использования предлагаемого подхода. Компьютерное моделирование методом молекулярной динамики проводилось в NVT -ансамбле с числом частиц 216. Время расчета 400 пкс.

Функции распределения в виде функциональных интегралов в гауссовом эквивалентном представлении

Идея использовать функциональный интеграл для решения задач равновесной статистической физики и физической химии восходит, по всей видимости, к работам Эдвардса [4, 5] и Сторера [6]. Функциональным (иначе континуальным) интегралом или интегралом по траекториям называется интеграл, областью интегрирования которого является то или иное функциональное пространство, в отличие от обычного определенного интеграла, областью интегрирования которого служит некоторое множество вещественного пространства R^3 .

Основная идея метода гауссова эквивалентного представления подробно изложена в работах [3, 11, 12]. Она заключается в переходе к новой мере в функциональном интеграле, в которой эффективно учтены линейные и квадратичные члены разложения гамильтониана по переменной интегрирования. В настоящей работе приведем основные формулы для парной функции распределения.

В гауссовом эквивалентном представлении парную функцию распределения можно записать в виде [11]

$$g(x_1 - x_2) = \exp[-\beta D(x_1 - x_2)], \quad (3)$$

где функция $\beta D(x_1 - x_2)$ удовлетворяет уравнению

$$D(x_1 - x_2) = U(x_1 - x_2) - \beta \rho A \int_V dy U(x_1 - y) e^{-c(y)} D(y - x_2), \quad (4)$$

$$A = \exp\{(\beta/2)[U(0) - D(0)]\},$$

$$c(x) = \beta \rho A \int_V dy U(x - y) e^{-c(y)}, \quad (5)$$

$$\rho = N/V, \quad \beta = 1/k_B T,$$

$U(x - y)$ – потенциал парных взаимодействий, $x, x_1, x_2, y \in R^3$.

В термодинамическом пределе ($V \rightarrow R_3$, $N \rightarrow \infty$) функции $c(x)$ и $D(x, y)$ становятся трансляционно-инвариантными, т.е. $c(x) = c = \text{const}$, $D(x, y) = D(x - y)$. Уравнения (4), (5) позволяют определить параметр $c = c(\beta, \rho)$ и эффективный потенциал $D(x_1 - x_2)$. Оценки точности приближения были сделаны нами в работе [11].

Парные функции распределения и давление для системы с потенциалом Гаусса

Рассмотрим канонический ансамбль со сферически-симметричным потенциалом взаимодействия (1). Введем безразмерные величины: $R/l = r$, $\beta U_0 = b$, $n = \rho l^3$, ρ – численная плотность. Из уравнения (4) получаем

$$\beta D(r) = \frac{b}{r\pi^{1/2}} \int_0^\infty dk \frac{\sin 2rk^{1/2}}{c + e^k}, \quad r = |x_1 - x_2|.$$

Параметр c можно определить из уравнения (5), которое для потенциала Гаусса имеет вид

$$c + \ln \frac{c}{b\pi^{3/2}n} - \frac{b}{2}[1 - D(0)] = 0, \quad (6)$$

$$D(0) = \frac{4}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{dk k^2}{c + e^{k^2}}.$$

На рис. 1 представлены парные функции распределения для системы частиц с потенциалом Гаусса для $b = 2$ при различных значениях плотности. Значение b соответствует потенциалу взаимодействия и температуре, характерной для разбавленных растворов полимеров [14]. Из рис. 1 видно хорошее согласие данных, полученных в рамках гауссова эквивалентного представления, с результатами компьютерного моделирования. Значение $g(r) = 1$ соответствует стандартному приближению среднего поля [1]. На рис. 2 изображена зависимость давления от плотности для той же

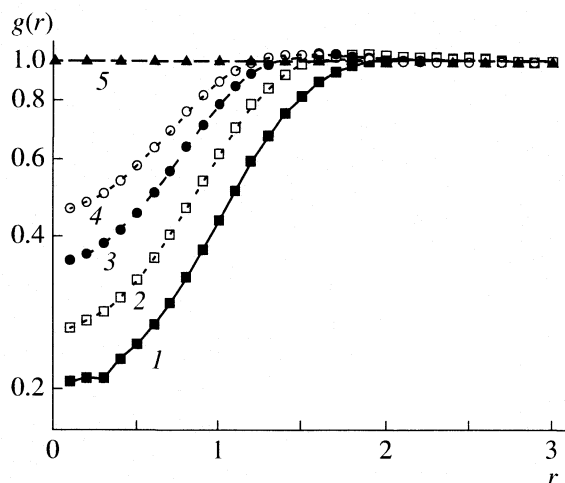


Рис. 1. Зависимости парных функций распределения от плотности для системы с потенциалом Гаусса при $b = 2$ и $n = 0.1$ (1), 0.4 (2), 1 (3) и 2 (4) (точки – метод гауссова эквивалентного представления (GER), линии – метод молекулярной динамики (MD)), 5 – приближение среднего поля (MF).

температуры. Давление вычислялось стандартным образом [2] с использованием парной функции распределения. Как видно из рис. 2, наблюдается хорошее согласие вычисленного давления и результатов компьютерного моделирования. Приведенные результаты также хорошо согласуются с данными [14].

Парные функции распределения для системы с потенциалом Морзе

Применим предлагаемый метод к вычислению радиальной функции распределения для системы частиц с потенциалом Морзе (2). Уравнения (4),

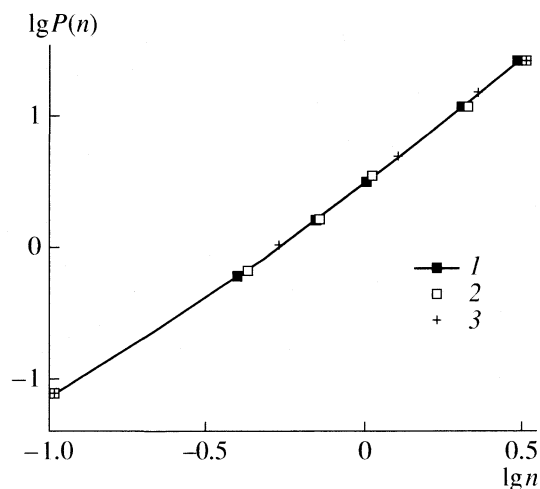


Рис. 2. Зависимость давления от плотности для системы с потенциалом Гаусса при $b = 2$; 1 – GER, 2 – MD, 3 – MF.

(5) решаются стандартным способом с использованием фурье-преобразования. Для потенциала (2) получаем

$$\beta D(r) = \frac{be^{2a}}{2\pi\xi} \int_0^\infty dk \frac{\sin(kr)}{r} \frac{v(k)}{1 + cv(k)},$$

где

$$v(k) = 16\xi[1/(k^2 + 4)^2 - e^{-a}/(k^2 + 1)^2],$$

$$a = \alpha R_e, \quad b = \beta V_0, \quad \xi = e^a/(e^a - 16),$$

$$r = R/R_e.$$

Для параметра $c = c(\beta, n)$ из уравнения (5) получаем трансцендентное уравнение:

$$e^{Y(\beta, c)} = \pi b n e^a (e^a - 16) / c a^3,$$

где

$$Y(\beta, c) = c - \frac{be^a(e^2 - 16)}{4\pi} \int_0^\infty dq q^2 \frac{c v^2(q)}{1 + c v(q)},$$

$n = \rho R_e^3$ – безразмерная численная плотность.

На рис. 3 приведены функции радиального распределения, рассчитанные методами молекулярной динамики и гауссова эквивалентного представления, при значении параметра потенциала $a = 3$, плотности $n = 0.5$ и различных величинах b . Видно, что вид функций радиального распределения качественно согласуется. При уменьшении b (повышении температуры) максимумы на радиальных функциях уменьшаются по величине, а экстремум на кривой, полученной в рамках GER, немного сдвигается вправо.

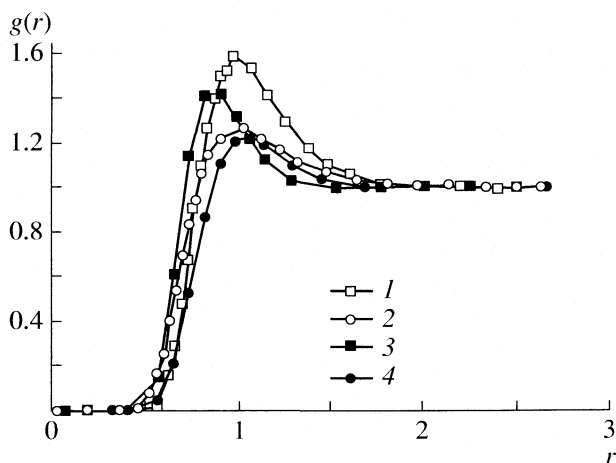


Рис. 3. Функции радиального распределения, рассчитанные методами MD (1, 2) и GER (3, 4) при $a = 3$, $n = 0.5$, $b = 0.57$ (2, 4) и 1.13 (1, 3).

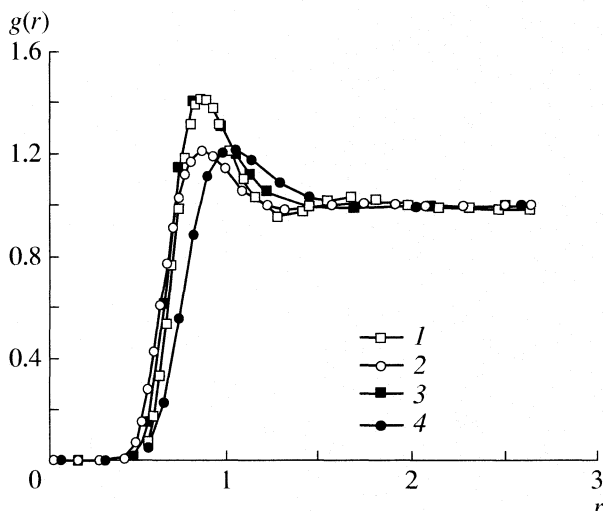


Рис. 4. Функции радиального распределения, рассчитанные методами MD (1, 2) и GER (3, 4) при $a = 3$, $n = 5$, $b = 0.57$ (2, 4) и 1.13 (1, 3).

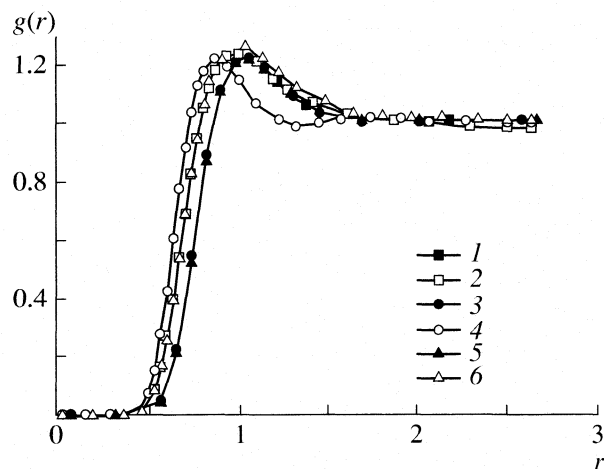


Рис. 5. Влияние плотности на поведение радиальной функции распределения при $b = 0.57$ и $a = 3$; $n = 1$ (1, 2), 5 (3, 4) и 0.5 (5, 6); 1, 3, 5 – GER; 2, 4, 6 – MD.

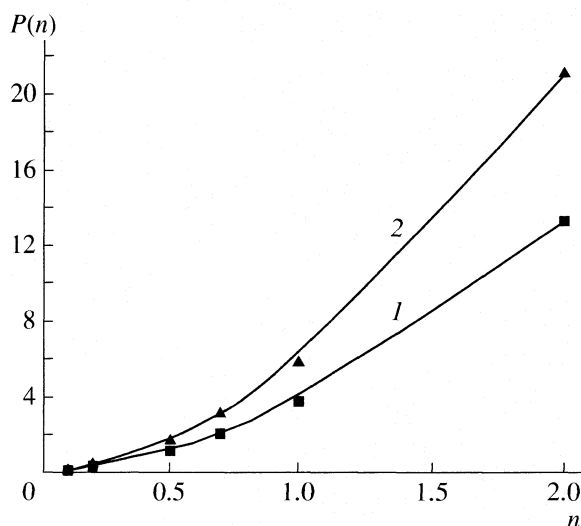


Рис. 6. Зависимости давления от плотности при $a = 3.0$ и $b = 1.0$; 1 – GER, 2 – MF.

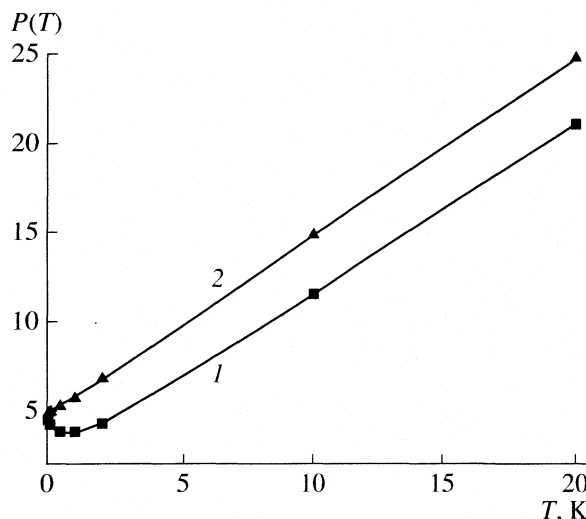


Рис. 7. Температурная зависимость давления при $a = 3$ и $n = 1.0$; 1 – GER, 2 – MF.

На рис. 4 изображены парные функции распределения, рассчитанные методами молекулярной динамики и гауссова эквивалентного представления, при $a = 3$, $n = 5$ и различных значениях b . Парные функции распределения для систем с потенциалом Морзе реально рассчитывать при высоких плотностях $n > 1$, так как потенциал конечен в нуле.

На рис. 5 приведены функции радиального распределения при $b = 0.57$, $a = 3$ и различных плотностях n . Видно, что для систем с потенциалом Морзе они мало чувствительны к изменениям плотности.

При сравнении функций распределения, полученных в рамках гауссова эквивалентного пред-

ставления и методом молекулярной динамики, наблюдается качественное согласование результатов расчета. Различия между результатами компьютерного моделирования и гауссова эквивалентного представления для потенциала Морзе значительнее, чем для потенциала Гаусса. По всей видимости, это обусловлено учетом только низшего приближения в гауссовом эквивалентном представлении. Учет следующих поправок к основному приближению [11] будет проведен в дальнейшем.

Знание парной функции позволяет определить все термодинамические величины [2]. На рис. 6 приведена зависимость давления от плотности при $T = 1/b = 1.0$ и $a = 3.0$, рассчитанная в рамках

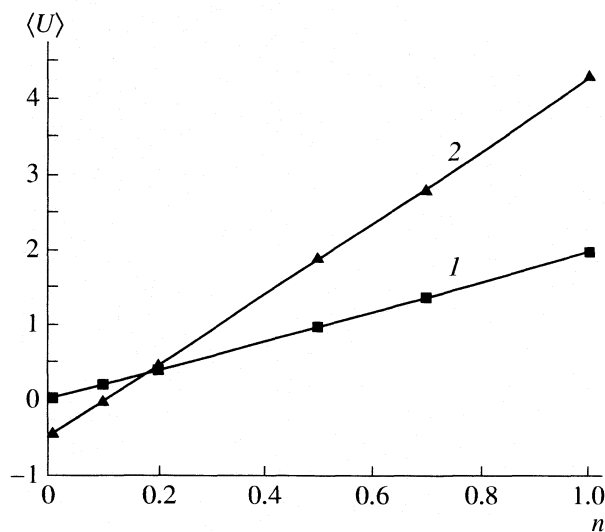


Рис. 8. Зависимости средней потенциальной энергии на одну частицу от плотности при $a = 3$ и $b = 2$, 1 – GER, 2 – MF.

гауссова эквивалентного представления и приближения среднего поля. Значительное различие давления при больших плотностях обусловлено тривиальностью функции радиального распределения в рамках приближения среднего поля ($g(r) = 1$). Зависимость давления от температуры при численной плотности $n = 1.0$ представлена на рис. 7. В области низких температур давление, рассчитанное в рамках гауссова эквивалентного представления, имеет минимум, что может быть указанием на существование фазового перехода в этой области. На рис. 8 представлена зависимость средней потенциальной энергии на одну частицу. Различия в значениях энергии, рассчитанной в рамках метода гауссова эквивалентного представления и приближения среднего поля, на наш взгляд, также обусловлены тривиальным поведением парной функции распределения в приближении среднего поля.

Таким образом, продемонстрированы возможности нового метода для вычисления структурных и термодинамических свойств жидких систем. Предложенный метод несложен в применении и

может представлять интерес при исследованиях различных жидких систем. С нашей точки зрения, метод гауссова эквивалентного представления – удачная альтернатива приближению среднего поля, которое широко используется при описании полимеров, сополимеров, полиэлектролитов и их растворов. Хорошее согласие с результатами компьютерного моделирования для потенциала Гаусса подтверждает это.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fredrickson G.H. The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers. Press, Clarendon Oxford: 2005. 437 p.
2. Балееску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1. М.: Мир, 1978. 405 с.
3. Baeurle S.A., Efimov G.V., Nogovitsin E.A. // Europhys. Lett. 2006. V. 75. P. 378.
4. Edwards S.F. // Phil. Mag. 1959. V. 4. P. 1171.
5. Edwards S.F. // Proc. Phys. Soc. 1965. V. 85. P. 613.
6. Storer R.G. // Aust. J. Phys. 1969. V. 22. P. 747.
7. Fredrickson G.H., Ganesan V., Drolet F. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 16.
8. Baeurle S.A. // Comp. Phys. Comm. 2004. V. 157. P. 201.
9. Baeurle S.A. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 080602.
10. Matsen M.W. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 21.
11. Efimov G.V., Nogovitsin E.A. // Physica A. 1996. V. 234. P. 506.
12. Ефимов Г.В., Ноговицын Е.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2062.
13. Stillinger F.H., Weber T.A. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68(8). P. 3837.
14. Louis A.A., Bolhuis P.G., Hansen J.P. // Phys. Rev. 2000. E. 62(6). P. 7961.
15. Konieczny M., Likos C.N., Lowen H. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 4913.
16. Baeurle S.A., Kroener J. // J. Math. Chem. 2004. V. 36. P. 409.
17. Мелькер А.И., Воробьева Т.В. // Физ. твердого тела. 1997. Т. 39. № 10. С. 1883.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.25;544.272

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СРЕДЫ И РАСТВОРЕННЫХ В НЕЙ ХИРАЛЬНЫХ ДОБАВОК 2-АРИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫХ 1R,4R-*n*-МЕНТАН-3-ОНА

© 2007 г. Е. Э. Эльц*, А. В. Комолкин*, Л. А. Кутуля**, Н.С. Пивненко**

*Санкт-Петербургский государственный университет

**Национальная академия наук Украины, НТК "Институт монокристаллов", Харьков

E-mail: Ekaterina@EE6440.spb.edu

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.

С помощью компьютерного моделирования методами молекулярной динамики и квантовой химии исследовано влияние нематического жидкого кристалла 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила на конформации молекул хиральных добавок 2-арилиденпроизводных 1R,4R-*n*-ментан-3-она, а также влияние самих хиральных добавок на конформацию жидкого кристалла. Проведено сравнение результатов моделирования с имеющимися экспериментальными данными.

Исследования термотропных жидких кристаллов (ЖК) и хиральных добавок (ХД), которые существенно изменяют свойства ЖК, имеют не только фундаментальное, но и прикладное значение. Это обусловлено широким спектром применения ЖК в физике, технике, биологии, медицине [1, 2]. Одна из наиболее важных областей применения ЖК – создание дисплеев. К сожалению, несмотря на продолжительные исследования и успешное использование термотропных ЖК, многие аспекты их молекулярной физики, как и физико-химии введенных молекул остаются слабо изученными.

Большое внимание в последние десятилетия привлекают ЖК системы, включающие нематический растворитель и хиральную добавку [2–4]. Эффективность индуцирования хиральной добавкой спиральной надмолекулярной структуры с шагом *P* (закручивающая способность, β) существенно зависит как от электронного, так и пространственного молекулярного строения обоих компонентов. Среди различных типов ХД весьма широко исследованы арилиденпроизводные (–)-ментона и (+)-изоментона [4–7]. Анализ связи между величинами β для ХД и их строением в указанных работах базировался на результатах изучения особенностей пространственного строения (молекулярных конформаций) ХД, определенных с использованием комплекса физико-химических методов: ЯМР в сочетании с молекулярным моделированием (см., например [8–10]), и, в отдельных случаях, рентгеноструктурного анализа (РСА) [11]. В работе [12] довольно высокая закручивающая способность ХД с молекулярным скелетом (1R,4R)-2-(4-фенилбензилиден-*n*-ментан-3-она) и мостиковой группой OCH_2 между бензольными кольцами интерпретирована на основе предположения о сдвиге равновесия между *gauche*- и

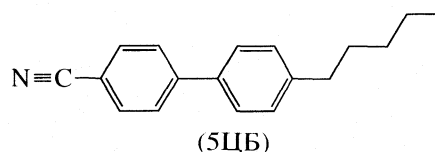
trans-конформациями экзоциклического бензилоксифенильного фрагмента в сторону более анизометричной *trans*-формы.

Такое предположение основывалось на результатах квантово-химических расчетов для изолированных молекул ХД в рамках полуэмпирических методов AM1 и PM3. К сожалению, проведенные расчеты не учитывали естественное влияние среды на положение конформационного равновесия. Исследование же его в ЖК системах экспериментальными методами практически невозможно.

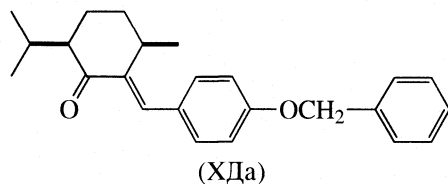
В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния ЖК на конформации молекул ХД, которые являются перспективными для получения спирального закручивания директора нематического ЖК [12], а также изучалось влияние самих ХД на конформации молекул ЖК. Результаты работы, по мнению авторов, могут быть полезны для понимания конформационных изменений в растворенных добавках при выборе и целенаправленном создании новых материалов.

Исследования проводились с помощью компьютерного моделирования жидкокристаллических систем с введенными добавками. Использовались методы молекулярной динамики и квантовой химии.

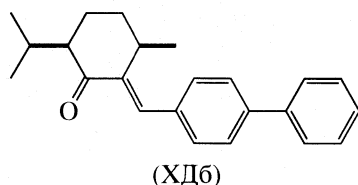
Были промоделированы и исследованы следующие три системы: 4-*n*-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ) как ЖК нематическая среда



и ЖК среда при растворении в ней двух различных хиральных добавок 2-арилиденпроизводных 1R,4R-*n*-ментан-3-она, различающихся между собой наличием группы OCH_2 , соединяющей бензольные кольца молекул, – 6-изопропил-3-метил-2[(E)-1-(4-бензилоксифенил)метилен]-1-циклогексано



и 6-изопропил-3-метил-2[(E)-1-(4-бифенил)метилен]-1-циклогексано



Исследуемые нами системы содержали: 1 – 768 молекул 5ЦБ, 2 – 763 молекулы 5ЦБ и 5 молекул ХДа, 3 – 762 молекулы 5ЦБ и 6 молекул ХДб, что для последних двух систем составляло соответственно 0.65 и 0.78 мол. % хиральных добавок, что в весовом соотношении составляло 99 : 1 для обеих систем.

МЕТОДОЛОГИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Потенциал взаимодействия

В качестве модели силового поля в данной работе была рассмотрена модель “All atom”, т.е. молекула строилась из отдельных атомов (а не из атомных групп). Для каждого способа изменения геометрии системы (растяжение связи, изменение валентного угла, торсионное вращение групп вокруг связи, несобственные вращения) была введена своя потенциальная функция, невалентные ван-дер-ваальсовы и кулоновские взаимодействия описывались потенциальными функциями классической физики. Таким образом, полная потенциальная энергия молекулы была представлена в виде суммы энергий ковалентного взаимодействия (первые три слагаемых) и энергии невалентного (межмолекулярного) взаимодействия:

$$E_{\text{total}} = \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{angles}} K_q (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{V_n}{2} [1 - \cos n(\Theta - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right], \quad (1)$$

где K_r , K_θ – силовые постоянные, описывающие соответственно растяжение связи и изменение валентного угла; V_n – барьер торсионного вращения групп вокруг связи, n – периодичность торсионного угла, γ – угол с минимальной энергией; r , θ , Θ , r_{eq} , θ_{eq} – текущие и равновесные значения соответствующих параметров; A_{ij} и B_{ij} – параметры потенциала Леннард-Джонса для пары атомов i и j , q_i , q_j – заряды атомов.

Функции потенциальной энергии зависят от эмпирических параметров (равновесные значения геометрических параметров, силовые постоянные), определенных для взаимодействия конкретных типов атомов. В настоящей работе использована система параметров OPLSAA (Optimized Potentials for Liquid Simulation for “All atoms”) [13], разработанная для моделирования органических, биологически важных молекул и растворов. При моделировании мы использовали термостат Нозе-Хувера, метод Эвальда, периодические граничные условия и радиус сферического отсечения взаимодействий, величина которого составляла 10.5 Å [14]. Кроме того, при моделировании мы использовали алгоритм SHAKE [15], поддерживающий постоянными длины связей в молекулах.

Благодаря этому, удалось абстрагироваться от внутримолекулярных высокочастотных колебаний и учитывалось лишь вращательное движение фрагментов молекул, способное изменить их конформацию. Таким образом, первое слагаемое в выражении (1) не рассматривалось, а полагалось равным нулю. Для решения уравнений движения использовался алгоритм Верле “leap-frog” [16] с временным шагом 1 фс. Моделирование молекулярной динамики проводилось с помощью программы АКМД, разработанной А.В. Комолкиным [17].

Для численного моделирования строения молекул методом молекулярной динамики необходимо было знать эффективные заряды атомов и параметры для двугранных углов (коэффициенты разложения в ряд для торсионной энергии) (1). Эти данные получены посредством неэмпирических квантовохимических расчетов с помощью программы GAMESS [18].

Квантово-химические расчеты (*ab initio*)

Квантово-химические расчеты проводились ограниченным методом Хартри-Фока (RHF). При расчете эффективных зарядов атомов в качестве базисного набора взят набор STO-6G, для извлечения эффективных зарядов $q(a)$ из результатов квантово-химического расчета использована схема анализа заселенностей Малликена.

Вычисление коэффициентов разложения в ряд для торсионной энергии проходило с использова-

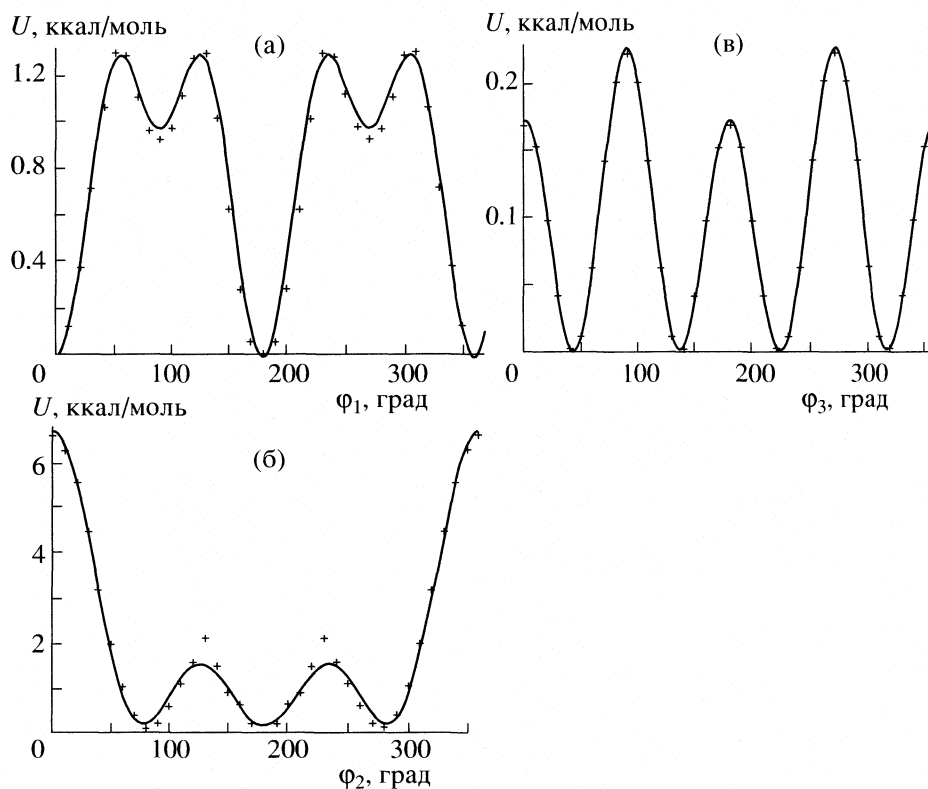
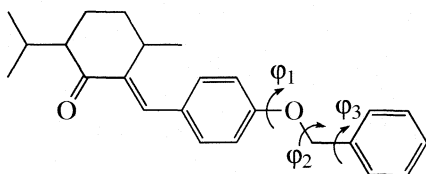


Рис. 1. Зависимости торсионной энергии от угла вращения вокруг связей: а – С–О (угол ϕ_1), б – О–С (угол ϕ_2) и в – С–С (угол ϕ_3) в ХДа; крестиками на графиках изображена зависимость, полученная из квантовохимических расчетов, сплошной линией – приближение к ней отрезком ряда.

нием расширенного валентно-расщепленного базисного набора 6-31G*. Из результатов расчетов построены графики зависимости (рис. 1) торсионной энергии от угла вращения вокруг связей С–О, О–С, С–С в ХДа (группа ОСН₂ между бензольными кольцами)



При сканировании поверхности потенциальной энергии во всех случаях, фиксируя новое значение угла вращения вокруг связи, проводили оптимизацию геометрии оставшейся части молекулы.

Процесс моделирования

Процесс моделирования состоял из трех основных этапов: необходимо было задать начальное положение молекул и их начальные скорости, затем выполнить уравнивание системы и, наконец, собственно моделировать уравновешенную систему. В начальный момент времени молекулы (их центры масс) размещались в узлах кубической решетки, и устанавливалась малая

плотность вещества. Мы расположили молекулы в ячейке моделирования в три слоя вдоль оси Z, создав, таким образом, структуру, подобную смектической фазе. При расстановке молекул мы чередовали ориентацию длинных осей молекул 5ЦБ, и тем самым предотвратили появление суммарного дипольного электрического момента ячейки. В процессе работы над уравниванием системы постепенно сжимали ячейку до размера, соответствующего экспериментальной плотности вещества $\rho = 1.02 \text{ г/см}^3$ (для всех исследуемых систем плотность бралась одинаковой и равной экспериментальной плотности 5ЦБ, так как отличие от нее при добавлении к 5ЦБ менее одного мольного процента ХДа или ХДб мало). Моделирование проводилось в каноническом ансамбле *NVT* при постоянной температуре – 300 К.

Системы уравнивались в течение 500 пс каждая, после чего было выполнено моделирование уравновешенных систем – по 1.5 нс для каждой из изучаемых систем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После специальной обработки файлов с траекториями молекул был проведен конформационный анализ структуры 5ЦБ и 5ЦБ в композиции

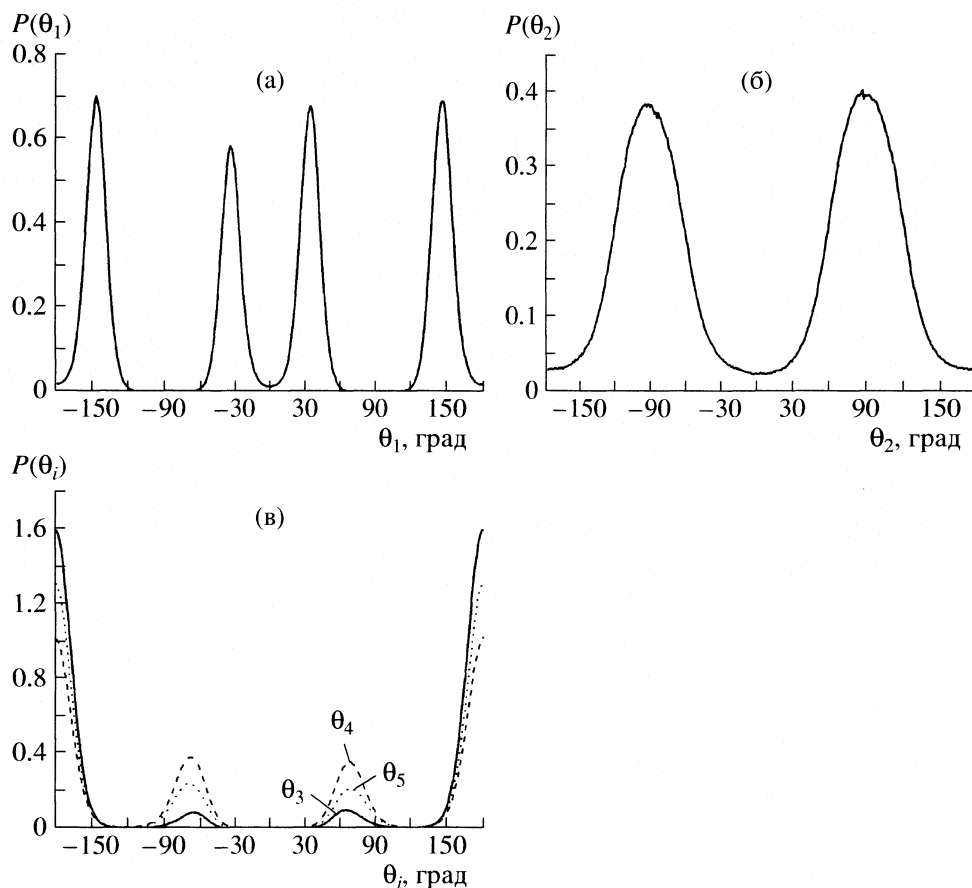
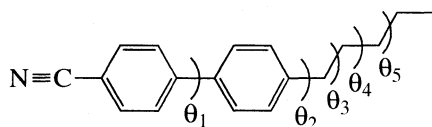


Рис. 2. Распределение по двугранным углам θ_1 – θ_5 (а–в) алкильной цепи АЦБФ.

с ХДа и ХДб, и получено распределение по двугранным углам в каждой из этих молекул. Цель анализа состояла в предсказании энергетически выгодных молекулярных конформаций.

Конформационный анализ структуры 5ЦБ

На рис. 2 представлено распределение по двугранным углам θ_1 – θ_5 алкильной цепи 5ЦБ.



Распределения для углов θ_1 и θ_2 довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными на основе экспериментального ЯМР-исследования нематической фазы 5ЦБ [17, 19]. Согласно этим данным, угол θ_1 составляет порядка 32–35°, а алкильная цепочка в 5ЦБ ориентирована перпендикулярно по отношению к плоскости бензольного кольца, т.е. угол θ_2 равен 90°, что соответствует полученным из моделирования результатам (рис. 2).

Распределения для углов θ_3 – θ_5 согласуются с принципом скрещенных связей, означающим энергетическую выгодность *транс*- и *гош*-состояний связей С–С алкильной цепи, т.е. предпочтительность углов $\theta_i = 180, 60$ и 300° (или -60°).

Наиболее характерной конформацией для всех трех углов θ_3 – θ_5 , как хорошо видно из рис. 2, является *транс*-конформация, в которой атомы С максимально удалены друг от друга. При этом можно заметить, что наибольшей вероятностью находиться в *гош*-состояниях обладает вторая из трех исследуемых связей С–С алкильной цепи, в то время как вероятность *транс*-состояний первой и третьей связи преобладают над вероятностью *транс*-конформаций второй. Это явление называется эффектом четных-нечетных связей.

Подобное явление, характерное для алкильных цепочек, также наблюдали авторы в работах [17, 20]. Оно объясняется тем, что *гош*-изгибы вокруг нечетных связей приводят к сильно изогнутым молекулярным конформациям, которые не являются энергетически благоприятными, так как плохо входят в свободный объем, сформированный соседними молекулами. С другой стороны, *гош*-изгибы вокруг четной связи, коллинеарной

связи между бензольными кольцами, приводят к более-менее линейной молекулярной конформации, которая не является энергетически неблагоприятной в условиях стерических взаимодействий с окружающими молекулами.

Влияние ХД на ЖК среду

Результаты по содержанию различных конформаций алкильной цепи молекулы 5ЦБ для трех изучаемых систем (5ЦБ и растворов ХДа и ХДб в 5ЦБ) представлены в табл. 1. Результаты конформационного анализа структуры 5ЦБ довольно хорошо согласуются с данными, полученными на основе экспериментального ЯМР исследования нематической фазы 5ЦБ [21] (табл. 1).

Результаты по содержанию различных конформаций алкильной цепи молекул в мезофазе 5ЦБ и в его композициях с ХД, как видно из табл. 1, мало отличаются друг от друга, из чего можно сделать вывод, что конформационные изменения в ЖК среде при растворении в ней ХД очень незначительны, что может быть объяснено малым содержанием ХД в растворе (менее одного мольного процента ХД). Ввиду такого малого содержания ХД в ЖК растворе, для исследования влияния, оказываемого хиральными добавками на ЖК окружение, был также проведен конформационный анализ только тех молекул 5ЦБ, которые находятся на заданном расстоянии от молекул ХД. Рассмотрены молекулы ЖК, находящиеся на расстоянии, не превышающем 5, 4 и 3 Å, от молекул ХД (расстояние считалось от всех атомов молекул ХД до центров масс молекул ЖК).

Полученные результаты приведены в табл. 2 и 3. Оказалось, что при приближении к молекулам ХД происходит некоторое перераспределение соотношения *gauche* и *gauche*-конформаций состояний *ttg±* и *tg±t* алкильной цепи 5ЦБ. Заметим, что в индивидуальном 5ЦБ обе *gauche*-конформации являются равновероятными, и их содержания совпадают в пределах погрешности. Кроме того, при приближении к молекулам ХД происходит уменьшение содержания *tg±t*-состояний 5ЦБ.

Влияние ЖК на конформацию ХД

Двугранный угол по отношению к связи О–С в ХДа является наиболее важным для характеристики молекулярной формы данной ХД, при этом связывающая группа ОСН₂ в арилиденовом фрагменте обуславливает конформационную подвижность молекулы ХДа. Молекулы с *gauche*-ориентацией бензольных колец по отношению к связи О–С (двугранный угол φ_2 равен $\pm 90^\circ$) обладают более изогнутой и менее анизометричной формой, чем молекулы с *trans*-ориентацией бензольных колец (двугранный угол φ_2 равен $\pm 180^\circ$). Как выяснилось из проведенных нами квантовохимиче-

Таблица 1. Конформации алкильной цепи 5ЦБ (%)

Состояние	5ЦБ	5ЦБ и ХДа	5ЦБ и ХДб	5ЦБ [21]
ttt	34.7	34.0	35.5	33.2
t g± t	14.9	14.7	16.6	11.59
tt g±	8.0	8.6	6.9	7.17
t g± g±	3.0	3.5	3.2	2.48
g± tt	2.5	2.0	2.0	4.85
g± t g±	1.4	1.4	1.0	2.64
g± t g±	1.0	1.0	0.9	1.82

Примечание. Знаком *g±* обозначено среднее значение двух *gauche*-состояний (*g+* и *g-*).

Таблица 2. Конформации алкильной цепи молекул 5ЦБ, находящихся вблизи ХДа (%)

Состояние	ЖК на 3 Å	ЖК на 4 Å	ЖК на 5 Å	Все ЖК
ttt	31.5	33.6	33.9	34.0
tt g±	9.8	10.7	10.0	8.6
(tt g+/tt g-)	(11.1/8.6)	(12.6/8.9)	(10.5/9.5)	(8.9/8.3)
t g± t	10.1	12.6	12.6	14.7
(t g+ /t g- t)	(9.7/10.5)	(11.5/13.6)	(12.5/12.7)	(15.0/14.4)

Таблица 3. Конформации алкильной цепи молекул 5ЦБ, находящихся вблизи ХДб (%)

Состояние	ЖК на 3 Å	ЖК на 4 Å	ЖК на 5 Å	Все ЖК
ttt	32.5	39.4	40.7	35.5
tt g±	6.8	7.9	7.1	6.9
(tt g+/tt g-)	(4.1/9.6)	(5.3/10.5)	(5.9/8.3)	(6.7/7.2)
t g± t	7.4	11.1	11.7	16.6
(t g+ /t g- t)	(11.0/3.8)	(11.7/10.6)	(12.7/10.6)	(17.2/16.0)

ских расчетов потенциального барьера при вращении вокруг связи О–С, величина его составляет всего ~2 ккал/моль (см. рис. 1).

Принимая во внимание низкий потенциальный барьер и относительно малое различие в энергии между *trans*- и *gauche*-конформерами, а также существенное различие в анизометрии молекулярной формы конформеров, на основе экспериментальных данных в [12] сделано предположение о сдвиге конформационного равновесия от изогнутых *gauche*-форм к более анизометричным *trans*-конформерам под влиянием ориентирующего эффекта ЖК окружения. Это предположение подтвердилось результатами, полученными из моделирования. В начальный момент времени все пять молекул ХДа находились в состоянии с *gauche*-ориентацией бензольных колец по отношению к свя-

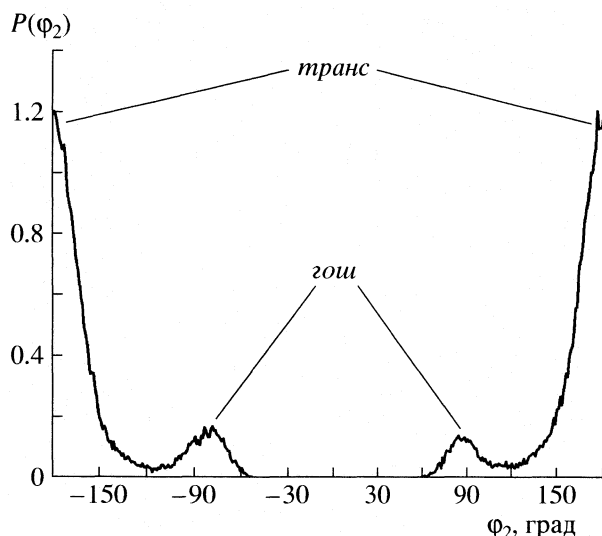


Рис. 3. Распределение по двугранному углу ϕ_2 (углу вращения вокруг связи О—С) в молекуле ХДа.

зи О—С. Довольно сильный сдвиг конформационного равновесия к более анизометричным *транс*-формам зафиксирован в процессе моделирования (рис. 3).

Таким образом, в результате проведенного моделирования жидкокристаллической нематической среды 5ЦБ и ЖК среды при растворении в ней хиральных добавок 2-арилденпроизводных 1R,4R-*n*-ментан-3-она выявлено, что влияние ХД на конформацию молекул ЖК, в целом, слабое, что, по-видимому, связано с их малым содержанием в изучаемых мезоморфных растворах. Вместе с тем, для молекул ЖК, находящихся в непосредственной близости от молекул ХД (3, 4, 5 Å), наблюдается некоторое перераспределение соотношения *гош*+ и *гош*—конформаций алкильной цепи 5ЦБ по сравнению с одинаковым соотношением данных конформаций в 5ЦБ, не содержащим ХД.

В свою очередь, влияние ЖК окружения на конформацию добавок проявляется в сдвиге конформационного равновесия от изогнутых *гош*-форм ХДа к более анизометричным *транс*-формам, т.е. молекулы ХД делают более “вытянутыми” под влиянием ориентирующего эффекта ЖК.

Моделирование проводилось на параллельном кластере Петродворцового телекоммуникационного центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
2. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 214 с.
3. Чилая Г.С. Физические свойства и применение жидких кристаллов с индуцированной спиральной структурой. Тбилиси: Мецниереба, 1985. 88 с.
4. Кутуля Л.А. // Функциональные материалы для науки и техники. Харьков: Институт монокристаллов, 2001. 381 с.
5. Kutulya L.A. // Proc. SPIE, International Conference on Nonlinear Optics of Liquid and Photorefractive Crystals. Partenit. Crimea. Ukraine. Oktober 1997. V. 3488. P. 84.
6. Kutulya L., Vashchenko V., Semenkova G. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 361. P. 125.
7. Kutulya L.A., Vashchenko V.V., Doroshenko A.O. et al. // Proc. SPIE, International Conference on Nonlinear Optics of Liquid and Photorefractive Crystals. 2000. V. 4418. P. 89.
8. Pivnenko N.S., Krivoshey A.I., Kutulya L.A. // Magn. Reson. Chem. 2003. V. 41. № 7. P. 517.
9. Кутуля Л.А., Кривошей А.И., Пивненко Н.С., Школьников Н.И. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 3. С. 419.
10. Гелла И.М., Пивненко Н.С., Кутуля Л.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 10.
11. Shishkina S.V., Zubatyuk R.I., Gella I.M. et al. // J. Mol. Str. In press.
12. Krivoshey A.I., Shkolnikova N.I., Kutulya L.A. et al. // Proc. SPIE the International Society for Optical Engineering. 2002. V. 4759. P. 159.
13. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11225.
14. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 385 p.
15. Ryckaert J.-P., Ciccotti G., Berendsen H.J.C. // J. Compute. Phys. 1977. V. 23. P. 327.
16. Verlet L. // J. Phys. Rev. 1967. V. 159. 2A. P. 98.
17. Komolkin A.V., Laaksonen A., Maliniak A. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 5. P. 4103.
18. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
19. Stevansson B., Komolkin A.V., Sandstrom D., Maliniak A. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 5. P. 2332.
20. Lansac Y., Glaser M.A., Clark N.A. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 051703-1.
21. Emsley J.W., Luckhurst G.R., Stockley C.P. // Proc. Roy. Soc. London Ser. A. 1982. V. 381. P. 117.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ТАУТОМЕРИИ
ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ
ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2007 г. Ю. В. Бабин*, Ю. А. Устынюк**

*Тихоокеанский государственный экономический университет, Владивосток

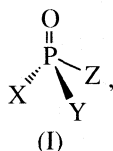
**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: buv@psue.ru, ustynyuk@nmr.chem.msu.su

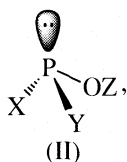
Поступила в редакцию 10.10.2006 г.

Методом функционала плотности (PBE TZ2p-базис) исследованы геометрии, распределение электронной плотности, дипольные моменты, энергия и узловые свойства граничных орбиталей, а также относительная устойчивость таутомерных форм представительного ряда гидрофосфорильных соединений $RR'P(H)O$ (IIIa) $\rightleftharpoons$ $RR'POH$ (IIIб) ($R, R' = H, CH_3, CF_3, C_6H_5, C_6F_5, N(CH_3), OCH_3, N(CF_3)_2$ в различных сочетаниях) и их комплексов с молекулой воды, образованных за счет водородных связей различного типа. Показано, что электронодонорные заместители стабилизируют оксидную форму IIIa, а электроноакцепторные – форму фосфинистой кислоты IIIб, и при этом как индуктивный, так и резонансный эффекты приблизительно одинаково значимы, что находится в согласии с известными экспериментальными данными. Установлено, что оксиды IIIa с донорными R и R' образуют наиболее прочные водородные связи за счет координации молекулы воды по кислороду фосфорильной группы, что приводит к дополнительной стабилизации этих форм по сравнению с их таутомерами IIIб. Отмечено, что фосфинистые кислоты $RR'POH$ IIIб с акцепторными заместителями более склонны выступать по отношению к молекуле воды как доноры водородной связи, координируясь по ее атому кислорода, что приводит к смещению таутомерного равновесия в их сторону. Показано, что внутримолекулярный перенос протона в таутомерном равновесии запрещен, и для описания этой таутомерии необходимо рассматривать иные модели с участием протодонорных молекул-переносчиков или димеров гидрофосфорильных соединений.

Химия кислородсодержащих фосфорорганических соединений исследует два основных класса веществ. Первым важнейшим и наиболее исследованным классом являются производные пятивалентного фосфора



в которых тетраэдрический атом фосфора ($\lambda^5\sigma^4$ -конфигурация) входит в состав очень стабильной фосфорильной группы и проявляет свойства жесткого электрофильного центра, вступающего в реакции с жесткими нуклеофилами. Производные трехвалентного трехкоординированного фосфора

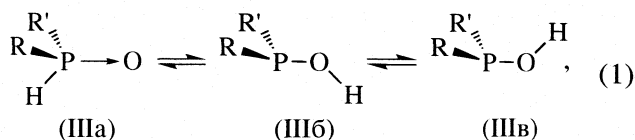


в которых атом фосфора имеет конфигурацию уплощенной тригональной пирамиды ($\lambda^3\sigma^3$ -кон-

фигурация), напротив, являются мягкими нуклеофилами, вступающими в реакции с мягкими электрофилами.

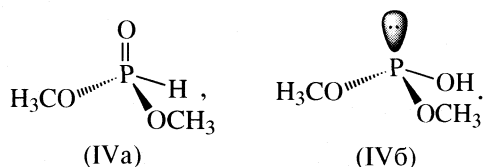
Третий класс соединений – гидрофосфорильные соединения (ГФС) III, изучен в значительно меньшей степени, чем два первых. Эти соединения занимают особое положение между соединениями двух названных выше классов благодаря своей уникальной способности легко претерпевать в растворах обратимую перегруппировку (таутомерный переход) между двумя формами – вторичным фосфиноксидом IIIa и фосфинистой кислотой IIIб. Эта перегруппировка представляет собою один из видов диадной таутомерии. С формальной точки зрения в фосфиноксиде IIIa атом фосфора имеет $\lambda^5\sigma^4$ -конфигурацию, а в фосфинистой кислоте IIIб, которая существует как равновесная смесь двух ротамеров (*транс*-IIIб и *цис*-IIIб) – $\lambda^3\sigma^3$ -конфигурацию. Легкое взаимопревращение IIIa $\rightleftharpoons$ IIIб обеспечивает ГФС уникальное сочетание свойств и реакционной способности обоих основных классов I и II, что делает их исключительно привлекательными реагентами в тонком органическом и элементоорганическом синтезе [1, 2]. Этот синтетический потенциал ГФС особенно активно используется в

последнее десятилетие. В частности, на его основе создан один из эффективных методов синтеза искусственных аналогов олигонуклеотидов, находящихся применение в антигенной терапии некоторых заболеваний [2]

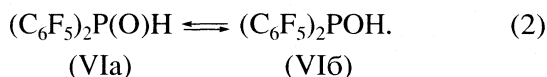


R, R' = алкил, арил, алкокси, арокси.

Если R, R' – алкильные или арильные радикалы, то равновесие в диадной перегруппировке (1) обычно сильно смещено в сторону оксида IIIa. В литературе имеются лишь разрозненные экспериментальные данные об относительных энергиях таутомеров ГФС. Количественная оценка энтальпии таутомерного превращения ГФС в газовой фазе выполнена в работе [3] для диметилфосфита (R,R' = OCH₃) в изощренных экспериментах с применением метода двойного импульсного ион-циклотронного резонанса. Таутомер в форме оксида (IVa) – диметилфосфонат, оказался на 6.5 ккал/моль стабильнее диметилового эфира фосфинистой кислоты (IVб)

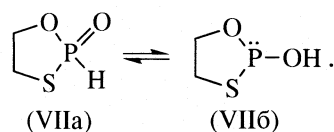


Гютри нашел, что в чистой жидкости диэтилфосфонат стабильнее диэтилового эфира фосфинистой кислоты на 9.8 ккал/моль [4]. Среди немногочисленных примеров гидрофосфорильных соединений, существующих в трехкоординированной форме, наиболее изучена бис-трифторметилфосфинистая кислота (CF₃)₂POH (V) [5, 6]. Зарегистрировано и подтверждено методом ЯМР таутомерное равновесие оксидной кислотной форм бис-(пентафторфенил)фосфинистой кислоты (VIб) и соответствующего оксида (VIa) [6, 7]:

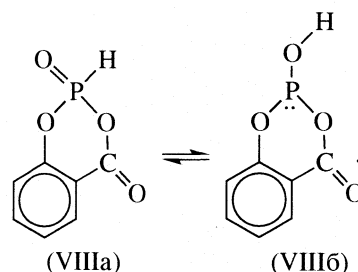


В спектрах ЯМР ³¹P этого соединения обнаружены сигналы оксида при –19 м.д. и кислоты при 74 м.д., относительные интенсивности которых изменяются при изменении растворителя, что указывает на смещение таутомерного равновесия [6]. Полярные растворители стабилизируют кислоту VIб, и в ДМСО ее содержание достигает 76%.

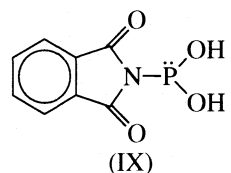
Показано, что по данным ЯМР ³¹P кислый этиленмонотиолфосфит (VII), существует в растворах как равновесная смесь изомеров (VIIa) и (VIIб) в соотношении 6 : 4 [8]:



Спектрально регистрируемое таутомерное равновесие обнаружено также для салицилфосфористой кислоты (VIIIб) [9]:

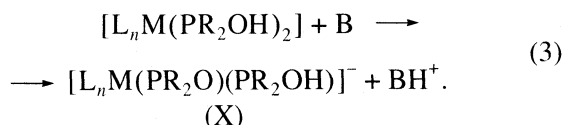


Из соединений со связью фосфор-гетероатом полностью в фосфитной форме существует фталимидофосфористая кислота (IX) [10]

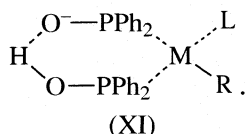


В самое последнее время химия ГФС получила новый мощный импульс в своем развитии благодаря тому, что вторичные фосфиноксиды и их таутомеры, фосфинистые кислоты, начали широко использоваться в качестве донорных лигандов в комплексах с поздними переходными металлами (Pd, Pt, Ni, Rh), которые выступают как эффективные катализаторы реакций кросс-сочетания, гидроформилирования, гидрофосфорилирования и т.п., протекающих в гомогенных условиях [11–14]. Некоторые аспекты координационной химии ГФС представлены в обзорах [15, 16].

Несомненным достоинством ГФС как лигандов по сравнению с традиционно используемыми третичными фосфинами является их гораздо большая окислительная устойчивость, что делает комплексы ГФС стабильными на воздухе [13]. Помимо этого, фосфинистые кислоты, находящиеся в качестве лигандов в координационной сфере металла, могут легко депротонироваться действием даже слабых оснований (уравнение 3). В образующемся при этом анионном комплексе (X) существенно возрастает электронная плотность на атоме металла, что резко облегчает протекание окислительного присоединения субстрата на ключевой стадии каталитических реакций



Поэтому комплексы (X) выступают как очень активные и стабильные катализаторы кросс-сочетания, например, в реакциях Кумада–Тамао–Коррю [13] и Сузуки–Миямура [17], что позволяет использовать в этих реакциях малореакционноспособные субстраты. Две молекулы фосфинистой кислоты во внутренней координационной сфере металла при однократном депротонировании способны образовывать комплексы уникальной структуры (XI),



в которых они выступают в виде хелатирующего моноанионного лиганда. Такие комплексы являются активными и селективными катализаторами гидроформилирования алкенов [14] и гидрофосфинилирования алкинов [11]. Получены и исследованы также и хиральные комплексы этого типа на основе вторичных фосфитов с хиральным атомом фосфора [12].

Теоретическое исследование механизмов каталитических реакций, открывающих новые горизонты в металлокомплексном катализе, представляет задачу первостепенной важности. Необходимым первым шагом в этом направлении является изучение электронной и пространственной структуры самих гидрофосфорильных лигандов. В этой области в течение последних 30 лет выполнено большое количество исследований с применением квантово-химических методов различного уровня. Полуэмпирические методы, использующие полное или частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (MNDO, AM1, PM3), неправильно воспроизводят геометрию молекул ГФС и относительные энергии таутомеров. Однако нами было установлено, что включение в базисный набор 3d-орбиталей фосфора с одновременной оптимизацией их экспонент позволяет на качественном уровне воспроизводить относительные энергии таутомеров ГФС в рамках метода CNDO/2 [18]. Неэмпирические методы [19–21] и метод функционала плотности с различными функционалами [6, 20, 22–24] дают значительно лучшие результаты и позволяют правильно описывать наблюдаемые экспериментально тенденции. Однако круг изученных ГФС до настоящего времени остается ограниченным, и многие аспекты их реакционной способности остаются неясными. В настоящей работе мы приводим результаты изучения строения и некоторых свойств представительного ряда ГФС, которые в существенной мере восполняют этот пробел.

МЕТОД РАСЧЕТА

Для расчетов использованы метод функционала плотности с градиент-корректированным неэмпирическим функционалом PBE [25] и трехэкспонентный набор базисных функций для всех электронов. Энергии стационарных точек поверхности потенциальной энергии (ППЭ) рассчитаны с учетом поправки на нулевые колебания ZPVE, определение типа стационарных точек проводилось анализом гессианов. Все расчеты выполнены с использованием программы PRIRODA [26, 27]. Для проверки сопряжения обнаруженных переходных состояний, исходных соединений и продуктов использовался метод построения внутренней координаты реакции (IRC). Для расчета термодинамических функций использовались статистические формулы жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Пространственное строение всех исследованных молекул и ассоциатов полностью оптимизировалось. Вид граничных орбиталей ГФС рассчитан с помощью программы MOLDEN [28].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение и относительные энергии таутомеров ГФС

В табл. 1 представлены рассчитанные нами относительные энергии таутомеров IIIa – IIIв (1) представительной серии ГФС в сравнении с результатами предшествующих расчетов и известными экспериментальными данными. Энергия оксида IIIa во всех случаях принята за нуль отсчета.

Из табл. 1 видно, что относительные энергии таутомеров ГФС, рассчитанные с помощью неэмпирических методов различного уровня и метода ФП, различаются в пределах $\sim \pm 3$ ккал/моль. В частности, выбранный нами метод расчета на 4.8 ккал/моль завышает относительную энергию простейшего фосфиноксида по отношению к фосфинистой кислоте по сравнению с данными наиболее точного на сегодняшний день неэмпирического расчета методом связанных кластеров [21]. В сравнении с данными газовой фазы эксперимента для диметилфосфоната наш расчет завышает энергию оксида приблизительно на 3 ккал/моль. Такое же по знаку отличие в 3–5 ккал/моль результатов PBE от результатов метода функционала плотности с функционалом B3LYP наблюдается для ГФС с трифторметильными и пентафторфенильными заместителями. По-видимому, завышение энергий оксидной формы ГФС на 3–4 ккал/моль следует принимать во внимание как систематическую погрешность метода ФП с функционалом PBE, хотя для окончательного суждения по этому поводу необходимо провести расчеты более широкого круга ГФС с помощью других методов.

Наиболее точный неэмпирический расчет [21] для простейшего ГФС – фосфиноксида H_3PO , а

Таблица 1. Относительные энергии таутомеров ГФС (ΔE_0 , ккал/моль) по данным квантово-химических расчетов (условия газовой фазы). За нуль отсчета принята энергия оксида IIIa

R	R'	ΔE_0	ΔG_{298}	ΔE_0	ΔG_{298}	Примечание
		RR'P–OH (<i>цис</i>)		RR'P–OH (<i>транс</i>)		
H	H	–3.64	–3.82	–3.85	–4.17	
H	H	–2.47		–2.25		Расчет [19] MP4/6-311G**
H	H		0.23		–1.14	Расчет [20] B3LYP
H	H	1.15		1.00		Расчет [21] cc-pVTZ/CCSD(T)
H	CH ₃	1.52	1.32	0.75	0.43	
H	CF ₃	–6.15	–6.12	–5.63	–5.73	
H	C ₆ H ₅	0.08	0.41	–0.01	0.68	
H	C ₆ F ₅	–3.59	–3.52	–3.64	–3.68	
CH ₃	CH ₃	4.72	4.68	3.72	3.53	
CF ₃	CF ₃	–8.18	–7.77	–6.94	–6.64	
CF ₃	CF ₃	–3.35				Расчет [6] B3PW91/6-311G(3d,p)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2.12	3.50	2.36	2.01	
C ₆ F ₅	C ₆ F ₅	–3.19	–2.84	–1.24	–1.30	
C ₆ F ₅	C ₆ F ₅	–0.41				Расчет [6] B3LYP/6-311G(2d,p)
CH ₃	N(CH ₃) ₂	3.81	3.74	2.41	2.32	
CH ₃	N(CF ₃) ₂	–1.83	–1.74	–0.89	–0.98	
OCH ₃	OCH ₃	3.71	3.58	4.14	3.96	
OCH ₃	OCH ₃	6.5				Эксперимент [3]

Обозначения: ΔE_0 – относительная энергия с учетом поправок на нулевые колебания, ΔG_{298} – энергия Гиббса при 298 К. В случае [3, 6] отнесение к *цис*-форме кислоты является условным, так как в работе [3, 6] не уточняется, к какой форме относится указанное значение энергии.

также его таутомеров – *цис*- и *транс*-ротамеров фосфинистой кислоты показали, что различия полных энергий этих соединений лежат в пределах 1 ккал/моль. Хотя разные неэмпирические методы и метод ФП дают несколько различающиеся значения относительных энергий таутомеров для этого и других ГФС, но из данных табл. 1 следует, что метод функционала плотности в целом правильно воспроизводит наблюдаемую в эксперименте тенденцию по влиянию заместителей при атоме фосфора на положение таутомерного равновесия. Введение донорных заместителей увеличивает относительную устойчивость оксида IIIa, и при этом индуктивный и мезомерный эффекты примерно одинаково значимы.

Известно, что метод ФП хорошо воспроизводит геометрические параметры соединений элементов второго и третьего периодов [29]. Например, показано, что отличие рассчитанных длин связей в молекулах соединений третьего периода (Si, P, S, Cl) от экспериментальных не превышает 0.042 Å. Мы ранее, в частности, показали, что для родственных третичных фосфинов и фосфорильных соединений ($P(CH_3)_3$, $P(CF_3)_3$, $OP(CH_3)_3$,

$P(OCH_3)_3$, $OP(OCH_3)_3$, H_3PO_4) длины связей воспроизводятся с этой или более высокой точностью [22]. Данные табл. 2, в которой приведены основные геометрические параметры исследованных соединений, рассчитанные с помощью метода ФП и неэмпирических методов, подтверждают это. Результаты расчетов разными методами согласуются между собой и с экспериментом в этих пределах. Экспериментальные данные о пространственном строении молекул в газовой фазе имеются лишь для фосфинооксида H_3PO [30], они получены методом микроволновой спектроскопии.

Данные табл. 2 позволяют проследить влияние замещения атомов водорода в метильных группах диметилфосфинооксида и его таутомеров электроотрицательными атомами фтора на длины связей в молекулах. В самом оксиде происходит заметное удлинение связей P–C на 0.06–0.09 Å, которое менее выражено для таутомерной кислоты (0.02–0.05 Å). Тенденция удлинения связей P–C при фторировании заместителей на фосфоре экспериментально наблюдалась ранее для соединений трехвалентного фосфора. Например, длина

Таблица 2. Длины связей в молекулах гидрофосфорильных соединений $RR'POH$ (Å), по данным расчета методом функционала плотности и неэмпирическими методами

R	R'	R(P=O)	R(P-H)	R(P-C)	R(P-O)	R(O-H)	R(P-C)	R(P-O)	R(O-H)	R(P-C)	Примечание
RR'P(O)H					RR'P-OH (<i>цис</i>)			RR'P-OH (<i>транс</i>)			[20] [21] Опыт [30]
H	H	1.508	1.435		1.686	0.972		1.698	0.971		
H	H	1.481	1.403		1.663	0.962		1.672	0.961		
H	H	1.476	1.403		1.649	0.957		1.658	0.956		
H	H	1.476	1.441								
H	CH ₃	1.510	1.440	1.830	1.690	0.974	1.860	1.700	0.971	1.860	
H	CF ₃	1.500	1.430	1.910	1.670		1.920	1.680		1.920	
H	C ₆ H ₅	1.510	1.440	1.830	1.690	0.975	1.850	1.700	0.972	1.850	
H	C ₆ F ₅	1.510	1.430	1.840	1.680	0.975	1.870	1.690	0.973	1.860	
CH ₃	CH ₃	1.510	1.440	1.830	1.690	0.976	1.860	1.710	0.971	1.860	
CF ₃	CF ₃	1.500	1.430	1.920	1.660	0.978	1.930	1.670	0.973	1.920	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1.510	1.440	1.830	1.690	0.977	1.860	1.700	0.971	1.850	
C ₆ F ₅	C ₆ F ₅	1.500	1.420	1.840	1.660	0.976	1.880	1.690	0.974	1.860	
CH ₃	N(CH ₃) ₂	1.506	1.435	1.836	1.702	0.976	1.880	1.718	0.972	1.849	
CH ₃	N(CF ₃) ₂	1.496	1.424	1.818	1.661	0.976	1.895	1.677	0.974	1.841	
OCH ₃	OCH ₃	1.496	1.418				1.854				
OCH ₃	OCH ₃	1.475	1.445								
											Опыт [31]

связи P–C в триметилфосфине $P(CH_3)_3$ равна 1.844 Å [32], а в *трис*-трифторметилфосфине $P(CF_3)_3$ – 1.905 Å [33]. Длины связей P–O в *транс*-изомерах кислот на 0.01–0.02 Å больше, чем в *цис*-изомерах, и эта тенденция согласуется с результатами неэмпирических расчетов. Напротив, длины связей P=O и P–H несколько уменьшаются при фторировании, длина связи P–O в кислотах укорачивается на 0.01–0.04 Å. Эффекты замещения на фтор атомов водорода в ароматических кольцах дифенилфосфиноксида выражены, как и следовало ожидать, значительно слабее (сокращение длин соответствующих связей на 0.01–0.02 Å).

В табл. 3 приведены рассчитанные значения дипольных моментов и распределения зарядовой плотности по Хиршфельду [34] в молекулах ГФС. Дипольные моменты оксидов во всех случаях существенно выше, чем у таутомерных фосфинистых кислот, что обусловлено высокой полярностью связи $P \rightarrow O$. Замещение атомов водорода электроотрицательными атомами фтора заметно снижает электронную плотность на фосфорильном атоме кислорода за счет ее смещения к электроноакцепторным группам CF_3 или C_6F_5 и, как следствие, приводит к существенному уменьшению дипольного момента. Очевидно, что полярные растворители будут стабилизировать оксиды и смещать в их сторону положение таутомерного равновесия вследствие большой величины дипольных моментов последних. А влияние протонодонорных растворителей на это равновесие необходи-

мо рассматривать отдельно, поскольку основным фактором при этом может стать образование водородных связей. Фосфинистые кислоты могут служить протоноакцепторами и протонодонорами при образовании водородных связей, а оксиды – только акцепторами в водородных связях. Связь P–H в них ковалентна и неполярна, и поэтому в молекулах с донорными заместителями при атоме фосфора в образовании водородных связей не может принимать участия.

На рис. 1 представлен вид граничных орбиталей диметилфосфиноксида и таутомерных ему фосфинистых кислот. Для *бис*(трифторметил)фосфиноксида эти орбитали имеют сходный вид (рис. 1б). Верхние занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) оксидов локализованы на фосфорильном атоме кислорода, они вырождены и содержат вклады двух неподеленных электронных пар. В фосфинистых кислотах ВЗМО локализована на атоме фосфора и представлена его неподеленной парой. Основные вклады в нее дают *3p*- и *3s*- АО фосфора, но имеется также небольшой вклад *p*-орбиталей кислорода, а в случае *бис*-(трифторметил)фосфиноксида небольшой вклад дают также *2p*-АО-фтора. Такая структура ВЗМО способствует образованию водородных связей типа $P=O \cdots H-X$ для оксида и $X-H \cdots P$ либо $X-H \cdots O$ для фосфинистой кислоты с протонодонорными молекулами.

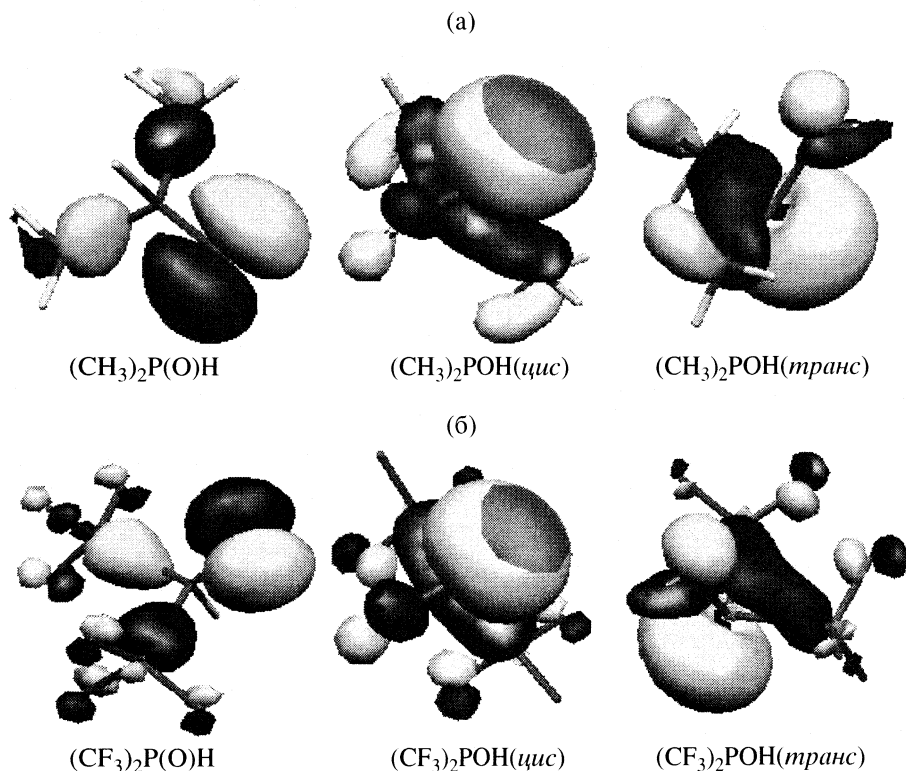
Вид нижних вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) исследованных соединений приве-

Таблица 3. Дипольные моменты μ (D) молекул и заряды q (e) на атомах фрагмента $>\text{PON}$ по Хиршфельду [34] в молекулах ГФС

R	R'	μ	$-q_{\text{O}}$	q_{H}	q_{P}	μ	$-q_{\text{O}}$	q_{H}	q_{P}	μ	$-q_{\text{O}}$	q_{H}	q_{P}
Оксид						Кислота-транс				Кислота-цис			
H	H	3.557	0.372	0.007	0.353	0.757	0.253	0.161	0.133	2.083	0.256	0.169	0.148
H	CH ₃	4.009	0.384	-0.003	0.361	0.570	0.255	0.157	0.157	2.517	0.260	0.162	0.172
H	CF ₃	2.917	0.347	0.016	0.352	2.250	0.236	0.172	0.174	1.716	0.240	0.167	0.192
H	C ₆ H ₅	4.177	0.372	-0.003	0.356	0.803	0.239	0.161	0.166	2.742	0.256	0.157	0.171
H	C ₆ F ₅	3.231	0.362	0.007	0.354	1.573	0.244	0.164	0.182	1.523	0.248	0.152	0.198
CH ₃	CH ₃	4.216	0.395	-0.012	0.376	0.308	0.255	0.155	0.185	2.628	0.261	0.154	0.201
CF ₃	CF ₃	2.346	0.331	0.021	0.342	2.723	0.227	0.181	0.194	0.752	0.228	0.162	0.215
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4.280	0.373	-0.007	0.368	0.612	0.225	0.160	0.197	2.920	0.247	0.151	0.203
C ₆ F ₅	C ₆ F ₅	2.656	0.354	0.002	0.366	1.709	0.238	0.165	0.221	0.835	0.239	0.138	0.239
CH ₃	N(CH ₃) ₂	4.354	0.380	-0.009	0.392	0.984	0.266	0.150	0.209	2.627	0.272	0.146	0.224
CH ₃	N(CF ₃) ₂	3.713	0.353	0.006	0.407	2.824	0.233	0.171	0.258	3.055	0.245	0.151	0.267

ден на рис. 2. В эти несвязывающие МО основной вклад дают $3p$ -орбитали фосфора и $2s$ -орбитали кислорода, а в случае фосфинистых кислот – s -орбитали кислотных атомов водорода. В случае фторированных заместителей отчетливо виден вклад $2p$ -орбиталей атомов фтора. В табл. 4 при-

ведены рассчитанные значения энергий верхней занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей $\epsilon_{\text{ВЗМО}}$ и $\epsilon_{\text{НВМО}}$ и их разность $\Delta\epsilon$. Из данных табл. 4 видно, что фторирование заместителей при фосфоре приводит к понижению энергии ВЗМО как оксидов, так и кислот на 0.5–1.5 эВ,

**Рис. 1.** Структура верхних занятых молекулярных орбиталей в молекулах диметилфосфиноксида, его таутомеров (а) и бис(трифторметил)фосфиноксида, его таутомеров (б).

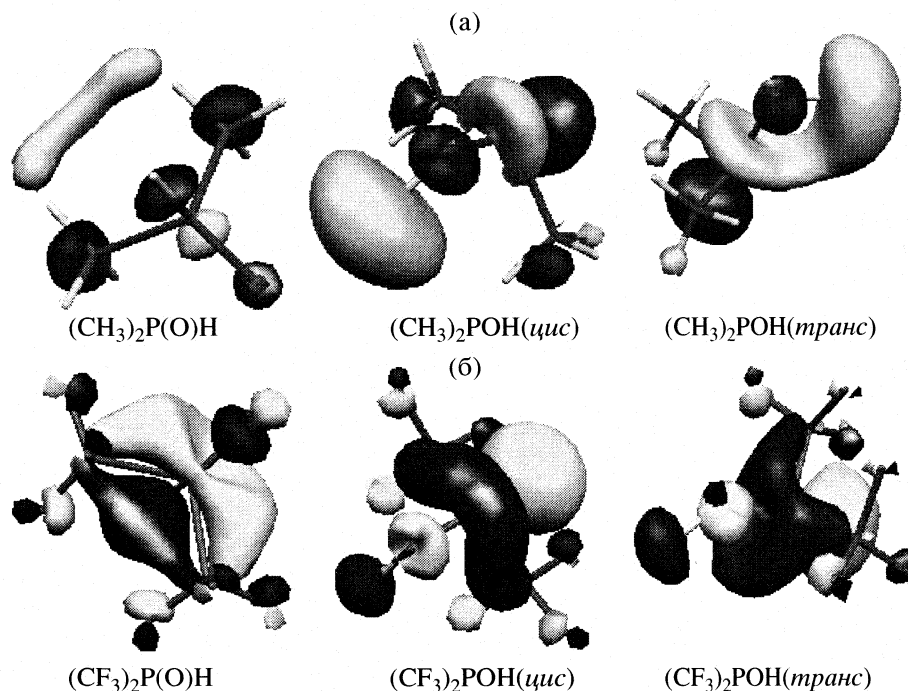


Рис. 2. Структура нижних вакантных молекулярных орбиталей в молекулах диметилфосфиноксида, его таутомеров (а) и *бис*(трифторметил)фосфиноксида, его таутомеров (б).

что должно проявляться в эксперименте как увеличение потенциала ионизации. Однако ни одна из рассчитанных величин $\epsilon_{\text{ВЗМО}}$, $\epsilon_{\text{НВМО}}$, $\Delta\epsilon$ не может быть использована как мера относительной устойчивости таутомеров ГФС. Разность энергий ВЗМО и НВМО достаточно велика: 4–5 эВ в кислотах и 4–6 эВ в оксидах, поэтому учет электронных возбуждений для анализа таутомерных превращений ГФС и других их реакций, протекающих в термических условиях, не требуется.

Внутримолекулярный перенос атома водорода в диаде P–O

Возможность осуществления таутомерного переноса водорода по внутримолекулярному механизму изучалась нами ранее для диметилфосфиноксида методом ФП [22], а также другими авторами для фосфиноксида методом связанных кластеров [21] и методом ФП с гибридным функционалом B3LYP [35]. Изучение ППЭ показало, что такой перенос может осуществляться через

Таблица 4. Энергии граничных орбиталей $\epsilon_{\text{ВЗМО}}$ и $\epsilon_{\text{НВМО}}$ и их разность $\Delta\epsilon$ (эВ) в таутомерах гидрофосфорильных соединений

R	R'	$-\epsilon_{\text{ВЗМО}}$	$-\epsilon_{\text{НВМО}}$	$\Delta\epsilon$	$-\epsilon_{\text{ВЗМО}}$	$-\epsilon_{\text{НВМО}}$	$\Delta\epsilon$	$-\epsilon_{\text{ВЗМО}}$	$-\epsilon_{\text{НВМО}}$	$\Delta\epsilon$
Оксид					Кислота- <i>транс</i>			Кислота- <i>цис</i>		
H	H	5.79	1.56	4.23	5.16	1.45	3.71	5.98	1.43	4.55
H	CH ₃	6.34	0.59	5.74	4.85	0.96	3.89	5.13	0.97	4.16
H	CF ₃	7.16	1.45	5.71	6.40	1.78	4.62	6.67	1.83	4.84
H	C ₆ H ₅	6.37	2.09	4.28	5.29	1.69	3.60	5.82	1.91	3.91
H	C ₆ F ₅	6.88	2.71	4.17	6.06	2.27	3.79	6.21	2.36	3.84
CH ₃	CH ₃	6.10	0.42	5.69	4.62	0.50	4.12	4.93	0.58	4.35
CF ₃	CF ₃	7.73	1.75	5.98	6.89	2.22	4.66	7.30	2.17	5.13
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	6.27	2.05	4.22	5.35	1.67	3.68	5.63	1.81	3.82
C ₆ F ₅	C ₆ F ₅	6.81	2.87	3.95	6.29	2.66	3.63	6.55	2.82	3.73
CH ₃	N(CH ₃) ₂	5.70	0.41	5.29	4.08	0.99	3.09	5.39	0.54	4.85
CH ₃	N(CF ₃) ₂	6.89	1.01	5.88	5.01	1.67	3.33	5.90	1.16	4.74

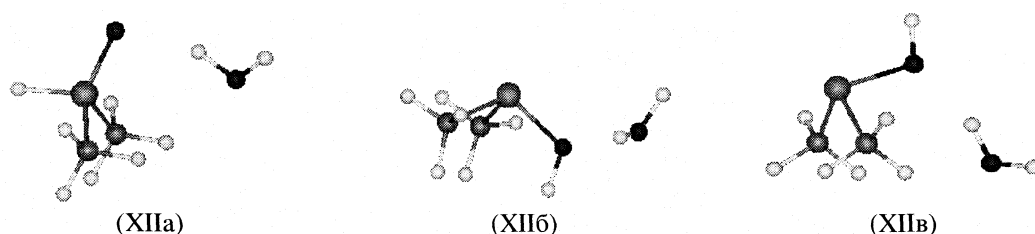


Рис. 3. Структуры моногидратов диметилфосфиноксида и таутомерных *цис*- и *транс*-форм диметилфосфинистой кислоты, в которых молекула воды играет роль донора водородной связи; $R(O\cdots H-O) = 1.830$ (XIIa), 1.940 (XIIб), 1.896 Å (XIIв); $-\Delta E = 9.58$ (XIIa), 6.09 (XIIб), 6.26 ккал/моль (XIIв).

очень напряженное треугольное переходное состояние, а высоты потенциальных барьеров лежат в пределах от 46 ккал/моль в случае диметилфосфиноксида [22] до 62 ккал/моль для фосфиноксида [35]. Это означает, что таутомерное превращение вторичного фосфиноксида в фосфинистую кислоту по внутримолекулярному механизму не может протекать в мягких условиях, и необходимо рассматривать альтернативные межмолекулярные механизмы с участием молекул-переносчиков протона. В качестве таковых могут выступать молекулы протодонорного растворителя, например воды или спиртов. В отсутствие таковых в неполярных апротонных растворителях такие перегруппировки должны осуществляться как бимолекулярные реакции с участием не менее двух молекул ГФС.

Комплексы таутомеров ГФС с молекулой воды

Данные о строении и энергии гидрофосфорных соединений получены методом функционала плотности для условий газовой фазы, в то время как большинство экспериментальных данных о таутомерном равновесии ГФС получено для жидкостей или растворов. Ранее вопрос о зависимости положения таутомерного равновесия ГФС от растворителя исследовался на теоретическом уровне лишь на примере простейшего фосфиноксида H_3PO и его *транс*-таутомера H_2POH [20, 21]. В работе [20] влияние растворителя моделировалось двумя способами. Модель поляризованного континуума предсказала дополнительную стабилизацию фосфиноксида по сравнению с кислотой на 3.5 ккал/моль, что находится в согласии с нашими данными по их дипольным моментам, приведенным выше. Вторая модель, которая включала образование водородной связи фосфиноксида с одной молекулой воды, выступающей в качестве донора протона, также предсказывает большую стабилизацию фосфиноксида с дополнительным выигрышем в энергии в 4.0 ккал/моль.

В модели, представленной в работе [21], сольватация молекул оксида H_3PO и кислоты H_2POH молекулами воды исследовалась методом Монте-Карло [36]. Согласно этому расчету она приводит

к преимущественной стабилизации фосфиноксида на 9 ккал/моль.

Мы исследовали относительную стабильность комплексов, образуемых диметилфосфиноксидом $(CH_3)_2P(O)H$ и диметилфосфинистой кислотой $(CH_3)_2POH$, а также их фторированными аналогами $(CF_3)_2P(O)H$ и $(CF_3)_2POH$, с молекулой воды с целью выявить вклад водородных связей различного типа в относительную устойчивость таутомеров ГФС. Очевидно, что ППЭ для взаимодействия этих молекул с H_2O имеет много локальных минимумов. Молекула воды может выступать по отношению к ним как в качестве донора водородной связи за счет координации ее протона по одному из их электронодонорных центров, так и в качестве акцептора водородной связи, предоставляя неподеленные электронные пары кислорода для связывания с кислыми атомами водорода фосфинистых кислот. Обе эти возможности были детально промоделированы нами.

Структуры наиболее устойчивых моногидратов $(CH_3)_2P(O)H$ и $(CH_3)_2POH$, в которых вода выступает как донор водородной связи (XIIa–XIIв), и данные по энергиям их образования ΔE представлены на рис. 3. Легко видеть, что координация воды с оксидом $(CH_3)_2P(O)H$ проходит по кислороду фосфорильной группы. Несмотря на то, что ВЗМО фосфинистых кислот локализована на атоме фосфора, координация молекулы воды с ними происходит за счет неподеленных электронных пар кислорода группы $P-OH$: жесткий протон координируется по более жесткому кислородному центру. Из двух ротамеров кислоты более стабильный гидрат XIIв образует *транс*-ротамер. Детальное исследование ППЭ для моногидрата *цис*-ротамера этой кислоты в окрестности, где возможна координация молекулы воды по атому фосфора, позволило все же выявить неглубокий локальный минимум, соответствующий структуре XIII (рис. 4). Большое расстояние $R(H\cdots P) = 2.435$ Å и небольшой выигрыш в энергии от гидратации $\Delta E = -4.95$ ккал/моль указывают на возможность образования очень слабой водородной связи $O-H\cdots P$.

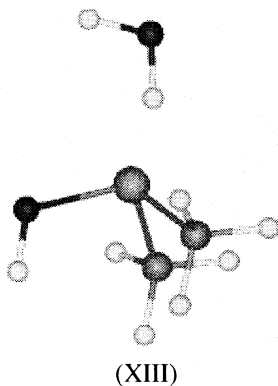


Рис. 4. Структура моногидрата *цис*-изомера диметилфосфинистой кислоты, в котором молекула воды играет роль донора водородной связи при координации по атому фосфора, $R(O\cdots H-P) = 2.435 \text{ \AA}$, $\Delta E = -4.95 \text{ ккал/моль}$.

В целом вода как донор водородной связи стабилизирует оксид сильнее, чем кислоту, на 3.32 ккал/моль за счет образования более сильной водородной связи $O\cdots H-O$ по фосфорильной группе, где атом кислорода несет более высокий отрицательный заряд ($q_O = -0.35e$), чем атом кислорода кислоты ($q_O = -0.22e$). Структуры наиболее устойчивых моногидратов XIVa–XIVв, в которых вода выступает по отношению к $(CH_3)_2P(O)H$ и $(CH_3)_2POH$ как акцептор водородной связи, донируя для этого свою электронную пару, представлены на рис. 5.

Нам не удалось обнаружить устойчивой структуры ассоциата фосфинооксида и воды, в котором атом кислорода воды координируется по атому водорода фрагмента $>P(O)H$ оксида, что находится в согласии с выводом о неполярности связи $P-H$. Единственный неглубокий минимум ППЭ в этом случае соответствует ассоциату XIVa, в котором атом кислорода молекулы воды сближен с атомами водорода двух метильных групп на расстояние $R(O\cdots H) = 2.55 \text{ \AA}$, что можно рассматривать как образование очень слабых водородных связей $C\cdots$

$H\cdots O$ за счет дефицита электронной плотности на атомах водорода метильных групп ($q_H = 0.06e$).

В то же время ротамеры фосфинистой кислоты как доноры водородной связи образуют с водой значительно более прочные ассоциаты. Ассоциат *транс*-ротамера XIVв на 2.0 ккал/моль более устойчив, чем ассоциат *цис*-ротамера XIVб. Заметим, что расстояние между атомом фосфора и атомом водорода молекулы воды составляет в XIVв $2.53 \text{ \AA}$, что позволяет предположить наличие дополнительного координационного взаимодействия между ними при участии диффузной неподеленной электронной пары фосфора, что и объясняет дополнительный выигрыш в энергии по сравнению с ассоциатом *цис*-ротамера XIIIб, хотя расстояние $R(O\cdots H) = 1.870 \text{ \AA}$ в нем короче.

Из полученных результатов следует, что из всех ассоциатов, образуемых таутомерами $(CH_3)_2P(O)H$ и $(CH_3)_2POH$ с молекулой воды, на 1.42 ккал/моль более устойчивым является XIIIа, и, стало быть, оксид $(CH_3)_2P(O)H$ приобретает дополнительную стабилизацию при гидратации по отношению к фосфинистой кислоте. Аналогичные модели ассоциатов (рис. 6) были построены для молекул *бис*-(трифторметил)фосфинооксида $OPH(CF_3)_2$ и *бис*-(трифторметил) фосфинистой кислоты $HOH(CF_3)_2$.

Из данных по энергии гидратации следует, что способность этих соединений образовывать ассоциаты с молекулой воды в качестве донора водородной связи сильно понижается по сравнению с таковой для их нефторированных аналогов. Это выражается как в понижении энергий связывания, так и в увеличении расстояний $O\cdots H$. Для *транс*-ротамера кислоты $HOH(CF_3)_2$ не удалось обнаружить минимума, соответствующего ассоциату этого типа, а *цис*-ротамер образует слабый ассоциат XIVб с энергией связывания -2.84 ккал/моль . Наиболее прочный ассоциат этого типа XIVа образует молекула оксида, но энергия связывания в нем (-6.70 ккал/моль) существенно понижена по сравнению с XIIIа.

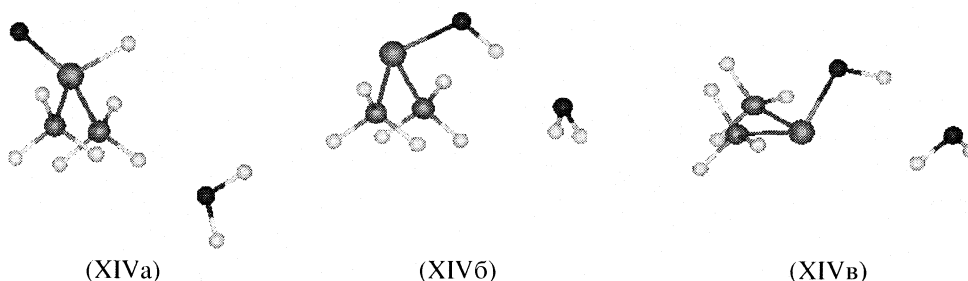


Рис. 5. Структуры моногидратов диметилфосфинооксида и таутомерных *цис*- и *транс*-форм диметилфосфинистой кислоты, в которых молекула воды играет роль акцептора водородной связи; $R(O\cdots H-C) = 2.55 \text{ \AA}$ (XIVa), $R(O\cdots H-O) = 1.870 \text{ \AA}$ (XIVб), $1.928 \text{ \AA}$ (XIVв); $-\Delta E = 6.27 \text{ (XIVa), } 6.16 \text{ (XIVб), } 8.16 \text{ ккал/моль (XIVв)}$.

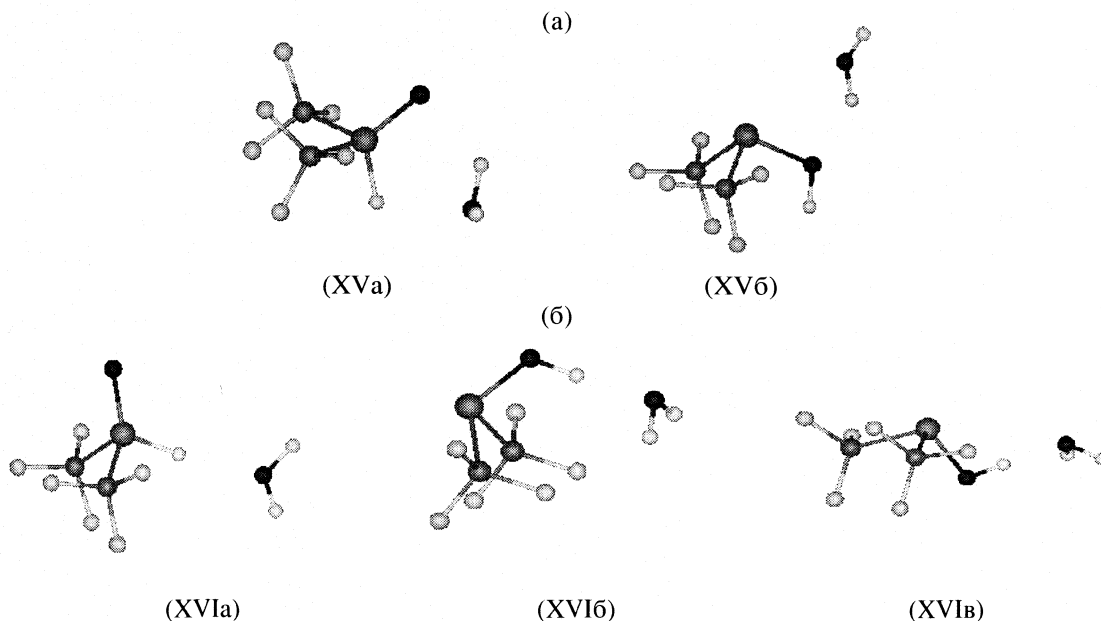


Рис. 6. Структуры моногидратов *бис*-(трифторметил)фосфиноксида и таутомерной *цис*-формы *бис*-(трифторметил)фосфинистой кислоты, в которых молекула воды играет роль донора (а) и акцептора (б) водородной связи; $R(O\cdots H) = 2.139$ (XVa), 2.133 (XVб), 2.136 (XVIa), 1.664 (XVIб), 1.705 Å (XVIв); $-\Delta E = 6.70$ (XVa), 2.84 (XVб), 4.47 (XVIa), 10.79 (XVIб), 10.50 ккал/моль (XVIв).

Напротив, замена атомов водорода электроноакцепторными атомами фтора увеличивает способность $\text{НОР}(\text{CF}_3)_2$ выступать по отношению к молекуле воды в качестве доноров водородной связи. Из данных по энергии связывания ΔE , приведенных на рис. 6б, видно, что наиболее прочный ассоциат XVIб образует *цис*-ротамер кислоты, короткие (1.664 и 1.705 Å) и прочные водородные связи этого типа образуют оба ротамера. Оксид $\text{ОРН}(\text{CF}_3)_2$ образует непрочный комплекс за счет слабой водородной связи $\text{P}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$, поскольку введение двух мощных электроноакцепторных групп CF_3 приводит к появлению на этом атоме водорода небольшого положительного заряда.

Детальное изучение ППЭ для моногидрата этих кислот при координации атома водорода молекулы воды по атому фосфора показало, что локальный минимум, сходный по структуре с XIII (рис. 4), в этом случае отсутствует. В случае *цис*-ротамера расчет приводит к XVIб, а для *транс*-ротамера мы получили структуру XVIв. Очевидно, что в данном случае при наличии мощных электроноакцепторных заместителей на атоме фосфора электронная плотность на нем понижена настолько, что становится невыгодным образование даже слабой водородной связи $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{P}$.

Из представленных данных следует, что из всех таутомеров $\text{ОРН}(\text{CF}_3)_2$ наиболее прочный сольватный комплекс с молекулой воды образует *цис*-ротамер кислоты (10.79 ккал/моль). Эта форма и будет в наибольшей степени стабилизироваться за счет образования водородных связей с

полярными донорными растворителями. Этот результат согласуется с данными по влиянию растворителей на положение таутомерного равновесия *бис*-(пентафторфенил)фосфинистой кислоты (VIб) и соответствующего оксида (VIa) [6].

Таким образом, результаты расчетов представительного набора гидрофосфорильных соединений с различными заместителями при атоме фосфора методом функционала плотности показали, что этот метод правильно воспроизводит наблюдаемое в экспериментах влияние заместителей на относительную устойчивость таутомеров с трех- и четырехкоординированным атомами фосфора. Донорные заместители при атоме фосфора повышают, а акцепторные заместители понижают относительную стабильность оксидной формы. Дипольные моменты оксидов вследствие высокой полярности связи $\text{P}=\text{O}$ существенно больше дипольных моментов соответствующих кислот (за исключением $(\text{CF}_3)_2\text{РОН}$), что должно приводить к дополнительной стабилизации оксидов в полярных растворителях. ВЗМО в оксидах дважды вырождена, локализована на атоме кислорода фосфорильной группы, и занята его неподеленными парами. ВЗМО в фосфинистых кислотах локализована на атоме фосфора с основными вкладами его $3s$ - и $3p$ -АО и занята неподеленной электронной парой. Большая энергетическая щель между граничными орбиталями исключает участие возбужденных состояний в термических реакциях ГФС. Молекулы воды образуют с ГФС ассоциаты за счет водородных связей двух типов. ГФС с до-

норными заместителями при атоме фосфора ($R = CH_3$) более склонны выступать как акцепторы водородной связи за счет участия неподеленных пар их атома кислорода фосфорильной связи, что приводит к дополнительной стабилизации диметилфосфиноксида на 1.4 ккал/моль. В случае акцепторных заместителей ($R = CF_3$) наиболее прочные ассоциаты образуются за счет водородных связей, в которых ГФС выступают как доноры водородной связи. Для них гидратация приводит к повышению относительной стабильности кислоты на 4.1 ккал/моль по отношению к фосфиноксиду.

Авторы выражают признательность Э.Е. Нифантьеву и В.И. Высоцкому за полезные обсуждения, а также Д.В. Беседину и М.С. Нечаеву за консультации при проведении расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нифантьев Э.Е. Химия гидрофосфорильных соединений. М.: Наука, 1983. 263 с.
2. Stawinski J., Kraszewski A. // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. P. 952.
3. Pietro W.J., Hehre W.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 3594.
4. Guthrie J.P. // *Can. J. Chem.* 1979. V. 57. P. 236.
5. Griffiths J.E., Burg A.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82. P. 1507.
6. Hoge B., Neufeind S., Hettel S. et al. // *J. Organometallic Chem.* 2005. V. 690. P. 2382.
7. Magnelly D.D., Tesi G., Lowe J.U., McQuiston W.E. // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. № 3. P. 457.
8. Нифантьев Э.Е., Завалишина А.И., Сорокина С.Ф., Борисенко А.А. // *Журн. общ. химии.* 1976. Т. 46. С. 471.
9. Овчинников В.В., Черезов С.В., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н. // Там же. 1984. Т. 54. Вып. 5. С. 1021.
10. Мамедов С.А., Алиев Ф.Ю., Караева О.В. // Там же. 1990. Т. 60. Вып. 5. С. 1183.
11. Han L.-B., Choi N., Tanaka M. // *Organometallics.* 1996. V. 15. P. 3259.
12. Chan E.Y.Y., Zhang Q.-F., Sau Y.-K. et al. // *Inorganic Chemistry.* 2004. V. 43. № 16. P. 4921.
13. Li G.Y. // *J. Organometallic Chem.* 2002. V. 653. P. 63.
14. Van Leeuwen P.W.N.M., Roobeek C.F., Wife R.L., Frijns J.H.G. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986. P. 31.
15. Walther B. // *Coord. Chem. Rev.* 1984. V. 60. P. 67.
16. Appleby T., Woollins J.D. // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 235. P. 121.
17. Khanapure S.P., Garvey D.S. // *Tetrahedron Letters.* 2004. V. 45. P. 5283.
18. Мамаев В.М., Бабин Ю.В., Устынюк Ю.А., Горчаков В.В. // *Теорет. и эксперим. химия.* 1989. № 4.
19. Kwiatkowski J.S., Leszczyn'ski J. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 6636.
20. Chesnut D.B. // *Heteroat. Chem.* 2000. V. 11. P. 73.
21. Wesolowski S.S., Brinkmann N.R., Valeev E.F. et al. // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 112.
22. Mamaev V.M., Prisyajnik A.V., Babin Y.V. et al. // *Mendeleev Communications.* 1999. № 6. P. 240.
23. Mamaev V.M., Babin Y.V., Prisyajnik A.V., Logutenko L.S. // *Ibid.* 2000. № 6. P. 230.
24. Бабин Ю.В., Калинов С.М., Присяжнюк А.В. Теоретическое исследование диадной прототропной перегруппировки гидрофосфорильных соединений. Владивосток: Изд-во ДВГАЭУ, 2003.
25. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
26. Laikov D.N. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151.
27. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // *Изв. АН Сер. хим.* 2005. № 3. P. 804.
28. <http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>
29. Scheiner A.C., Baker J., Andzelm J.W. // *J. Comput. Chem.* 1997. V. 18. P. 775.
30. Ahmad I.K., Ozeki H., Saito S.J. // *Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 912.
31. <http://ntp.nih.gov/ntp/htdocs/structures/3d/TR287.mol>
32. During J.R., Hudson S.D., Jalilian M.R. et al. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. № 2. P. 772.
33. Marsden C.J., Bartell L.S. // *Inorg. Chem.* 1976. V. 15. № 11. P. 2713.
34. Hirshfeld F.L. // *Theoret. Chim. Acta. (Berl.).* 1977. V. 44. P. 129.
35. Solá M., Toro-Labbé A. // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. P. 8847.
36. Zwanzig R.W. // *J. Chem. Phys.* 1954. V. 22. P. 1420.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

SINGLET-TRIPLET ENERGY SEPARATIONS IN DIVALENT
SEVEN-MEMBERED CYCLIC CONJUGATED COMPOUNDS C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn AND C_6H_6Pb

© 2007 E. Vessally*, N. Chalyavi**, A. Rezaei**, M. Nikoorazm***

* Payam Noor University, Zanjan Branch, Zanjan, Iran

** Department of Chemistry, University of Alzahra, Vank, Tehran, Iran

*** Department of Chemistry, University of Ilam, Ilam, Iran

E-mail: e_vesali@yahoo.com

Received October, 05, 2006

Abstract – Electronic and thermal energy differences, $\Delta E(t-s)$; enthalpy differences, $\Delta H(t-s)$; free energy differences between singlet and triplet states, $\Delta G(t-s)$, are calculated for C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn , and C_6H_6Pb , at B3LYP/6-311++G (3df, 2p) level. The singlet-triplet splitting, G_{s-t} , of C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn , and C_6H_6Pb is generally increasing from C_6H_6C toward C_6H_6Pb . The most stable tautomers and conformers are suggested for singlet and triplet states of C_6H_6M ($M = C, Si, Ge, Sn$ and Pb). The geometrical parameters are calculated and discussed.

INTRODUCTION

The properties of divalent carbenes and their heavier analogues were studied through matrix isolation techniques [1]. Among the carbenes, cyclic planar conjugated carbenes and their non-planar allene isomers are intensively investigated [1–40]. Particularly, the relationship between 1,2,4,6-cycloheptatetraene (C_6H_6C) and its transition state (TS), 2,4,6-cycloheptatrienylidene(C_6H_6C)(TS) has attracted much of attention.

Dehydrobromination of bromocycloheptatrienes gives their corresponding cyclic allene, C_6H_6C , via

β -elimination [31, 32]. Allene, C_6H_6C , can also be obtained through valence isomerization of cycloheptatrienylidene, (C_6H_6C)(TS) [33]. Cyclic carbene, (C_6H_6C)(TS), is generated by thermolysis or photolysis of the tosylhydrazone salt of tropone [34]. Allene C_6H_6C is suggested to be a key intermediate in arylcarbene interconversions and related C_6H_6C rearrangements [38] and [39]. Interconversions of the isomeric tolylmethylenes, through substituted 1_{TS} , are also reported [40]. Early trapping studies suggested equilibration between C_6H_6C and (C_6H_6C)(TS).

Table 1. Calculated by DFT B3LYP/6-311++G (3df, 2p) thermal energies (E), enthalpies (H), Gibbs free energies (G) and zero-point energies (ZPE) for singlet (s) and triplet (t) states of sila-, germa-, stana-, and plumba- cyclohepta-1,3,5 trienylidenes

Compound	$-E$, a.u.	$-H$, a.u.	$-G$, a.u.	ZPE, kcal/mol	$-E$, kcal/mol	$-H$, kcal/mol	$-G$, kcal/mol
C_6H_6C (s)	270.206	270.205	270.241	64.662	169490.509	169489.917	169511.977
C_6H_6Si (s)	521.632	521.631	521.669	62.351	327262.153	327261.561	327285.592
C_6H_6Ge (s)	2309.140	2309.139	2309.179	61.747	1448924.331	1448923.738	1448948.654
C_6H_6Sn (s)	235.504	235.503	235.544	61.139	147718.418	147717.826	147743.487
C_6H_6Pb (s)	235.596	235.595	235.637	60.773	147776.390	147775.797	147802.133
C_6H_6C (t)	270.174	270.173	270.211	62.439	169472.413	169471.820	169495.314
C_6H_6Si (t)	521.582	521.581	521.619	60.779	327232.458	327231.865	327255.582
C_6H_6Ge (t)	2309.079	2309.078	2309.119	60.820	1448887.117	1448886.525	1448912.119
C_6H_6Sn (t)	235.445	235.444	235.485	60.453	147681.651	147681.059	147707.156
C_6H_6Pb (t)	235.523	235.522	235.565	59.628	147731.628	147731.036	147757.917

In this manuscript, we have carried out DFT comparative studies on completely conjugated cyclohepta-2,4,6-trienylidenes (C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn , and C_6H_6Pb). We have comparatively studied the singlet-triplet splitting and stability for C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn , and C_6H_6Pb .

COMPUTATIONAL METHODS

Geometry optimizations are carried out by B3LYP method [41, 42] using 6-311 + G** basis set and the GAUSSIAN 98 package [43]. Global minima are specified on corresponding energy surfaces through relax scan using Keyword "FOPT (Zmatrix)" at B3LYP/6-311++G (3df, 2p) level of theory. Minimum obtained via scanning are used as inputs for the B3LYP/6-311++G (3df, 2p) (basis set of McGrath, Curtiss including the diffuse functions) calculations. This is done for obtaining more accurate values of changes in electronic and thermal energies ($\Delta E(t-s)$), enthalpies ($\Delta H(t-s)$) and Gibbs free energies ($\Delta G(t-s)$). For stannylenes and plumblylenes that have heteroatoms, such as Sn and Pb, calculation using McGrath, Curtiss basis set are done via "Extrabasis" keyword (heteroatoms are optimized using LANEL2DZ basis set) [44]. To confirm the nature of the stationary species, frequency calculations are carried out. For minimum state structures, only real frequency values are accepted. Thermodynamic functions obtained through frequency calculations, are multiplied by the scaling factor and correction terms are introduced.

RESULTS AND DISCUSSION

Thermal energies (E), enthalpies (H) and free energies (G) for singlet and triplet states of C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn , and C_6H_6Pb are calculated via B3LYP (Table 1). Sums of electronic and thermal energy differences, $\Delta E(t-s)$; enthalpy differences, $\Delta H(t-s)$; and free energy differences between singlet and triplet states, $\Delta G(t-s)$, are calculated for C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn , and C_6H_6Pb , at B3LYP/6-311++G (3df, 2p) (Table 2). Geometrical parameters including bond lengths (R), bond angles (A), and dihedral angles (D) for C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn , and C_6H_6Pb are calculated at B3LYP/6-311++G (3df, 2p) level (Tables 3).

DFT calculations on singlet state of C_6H_6C show a ground state as allenic tautomer with non-planar, twist, conformation (1,2,4,6-cycloheptatetraene) (Fig. 1). This allenic tautomer with non-planar conformation is more stable than carbenic tautomer with planar conformation of 2,4,6-cycloheptatrienylidene (transition state). Racemization of allenic tautomer and non-planar 1,2,4,6-cycloheptatetraene is shown in Fig. 2. The racemization of the allene is found to go through the corresponding planar singlet carbenic transition state of 2,4,6-cyclo-

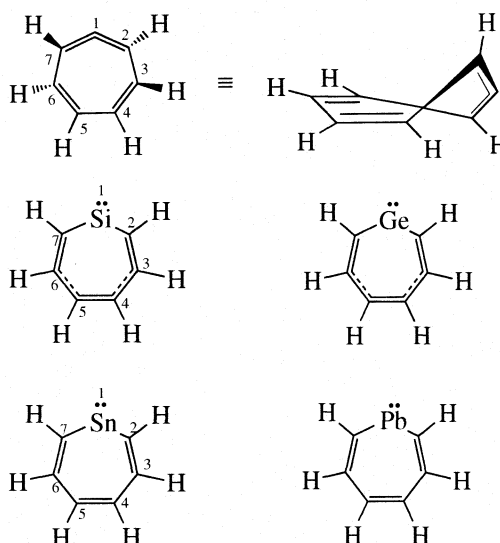


Fig. 1. Fully optimized ground state tautomers and conformations for singlet states: allenic tautomer of C_6H_6C with boat conformation and carbenic tautomer with planar conformation of C_6H_6M ($M = Si, Ge, Sn$ and Pb).

heptatrienylidene. In contrast, carbenic tautomer with planar conformation of singlet state for heavier analogues sila-, germa-, stanna- and plumba- 2,4,6-cycloheptatrienylidene is the ground state and more stable than allenic tautomer (transition state) (Fig. 1 and 2). Meanwhile, the quasi double bond is formed for singlet states of sila- and germa- 2,4,6-cycloheptatrienylidene between C_3 and C_4 as well as C_5 and C_6 (Fig. 1).

The planar conformation for triplet state of C_6H_6C with allenic tautomer corresponds to the ground state (1,2,4,6-cycloheptatetraene) (Fig. 3). For triplet state of C_6H_6Si , the carbenic tautomer with planar conformation is the ground state (sila-2,4,6-cycloheptatrienylidene). For triplet state of C_6H_6M ($M = Ge, Sn$ and Pb), the carbenic tautomer with boat conformation is the ground state.

Table 2. Thermal energy differences, $\Delta E(t-s)$; enthalpy differences, $\Delta H(t-s)$, and free energy differences, $\Delta G(t-s)$ (all in kcal/mol) between singlet and triplet states for C_6H_6M , calculated at B3LYP/6-311++G (3df, 2p) level

M	$-\Delta E(t-s)$	$-\Delta H(t-s)$	$-\Delta G(t-s)$
C	18.097	18.097	16.662
Si	29.695	29.696	30.010
Ge	37.213	37.213	36.535
Sn	36.767	36.767	36.331
Pb	44.761	44.761	44.216

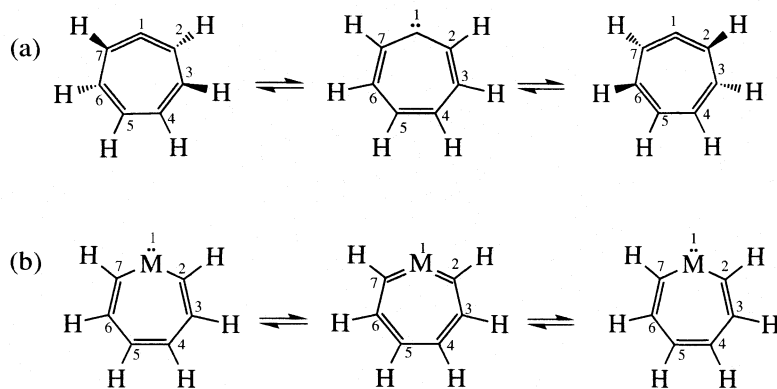


Fig. 2. Topology of the singlet state racemization of allenic tautomer of C_6H_6C through the corresponding planar carbenic transition state (a) and the interconversion of carbenic tautomer of C_6H_6M ($M = Si, Ge, Sn$ and Pb) to the corresponding allenic transition state (b).

The free energy differences between singlet and the corresponding triplet states, $G(s-t)$, of C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn , and C_6H_6Pb are presented in Table 2. The singlet-triplet splitting, $G(s-t)$, of C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn , and C_6H_6Pb is generally increased from C_6H_6C toward C_6H_6Pb . These changes of singlet-triplet splitting $G(s-t)$ are consistent with those of simple analogues $:CH_2$, $:SiH_2$, $:GeH_2$ and $:PbH_2$ [45]. A

lower electronegativity of M increases the size of the AOs and lengthens the $M-C$ bonds, stabilizing singlet state. Another factor is the polarity of the $M-C$ bond. The $:C-C$ bond in C_6H_6C is nearly non-polar, but the $:M-C$ bonds in C_6H_6M ($M = Si, Ge, Sn$ and Pb) are strongly polarized in the direction $:M^+-C^-$. Strongly polarized bond leads to the highest HOMO-LUMO gap and therefore stabilizes the singlet state of C_6H_6M ($M = Si, Ge, Sn$ and Pb) relative to C_6H_6C . Heavier atoms prefer to have nonbonding electrons with a higher percentage of s -character. The higher s -character of heavier atoms in C_6H_6M leads to the stabilization of the singlet state. The last factor is the electron-electron repulsion between the lone pair electrons for the singlet state. The larger size of heavier divalent atoms diminishes the electron-electron repulsion of lone pair electrons; which favors the singlet state for C_6H_6M ($M = Si, Ge, Sn$ and Pb) with respect to C_6H_6C [46].

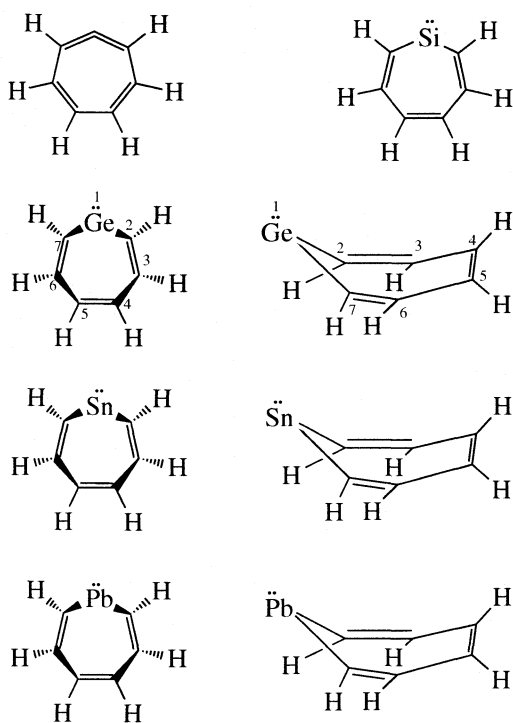


Fig. 3. Fully optimized ground state tautomers and conformers for triplet states: allenic tautomer of C_6H_6C with planar conformation, carbenic tautomer with planar conformation for C_6H_6Si and carbenic tautomer with boat conformation for C_6H_6M ($M = Ge, Sn$ and Pb).

The bond lengths of singlet and triplet states indicate an allenic tautomer for C_6H_6C as preferable with respect to a carbenic tautomer for heavier analogues of C_6H_6M ($M = Si, Ge, Sn$ and Pb) (Table 3). So, the bond lengths R_{12} and R_{34} for singlet and triplet states of C_6H_6C are shorter than for C_6H_6M . The bond length R_{12} for singlet state is shorter than for triplet state of C_6H_6C while the bond length R_{12} for singlet state of C_6H_6M is longer than for triplet state.

The bond angle A_{712} for singlet and triplet states is reasonably decreased for C_6H_6M from $M = C$ to $M = Pb$. The bond angle A_{712} for singlet state is larger than for triplet states of C_6H_6C while the bond length R_{12} for singlet state is smaller than for triplet states of C_6H_6M . The dihedral angle D_{7123} indicates non-planar conformation for C_6H_6C (s), C_6H_6Ge (t), C_6H_6Sn (t) and C_6H_6Pb (t) while planar conformation for C_6H_6Si (s), C_6H_6Ge (s), C_6H_6Sn (s), C_6H_6Pb (s), C_6H_6C (t) and C_6H_6Si (t).

Table 3. Calculated B3LYP/6-311++G (3df, 2p) bond lengths (R , Å), bond angles (A , degree), and dihedral angles (D , degree) for C_6H_6M ($M = C, Si, Ge, Sn$ and Pb)

Compound	R_{12}	R_{23}	R_{34}	R_{45}	A_{712}	A_{123}	A_{234}	A_{345}	D_{7123}	D_{1234}	D_{2345}
C_6H_6C (s)	1.33	1.46	1.37	1.45	146.2	113.9	120.3	129.1	-27.26	40.49	-2.15
C_6H_6Si (s)	1.88	1.37	1.43	1.37	102.5	136.1	130.8	131.8	-0.03	0.01	0.06
C_6H_6Ge (s)	1.97	1.37	1.43	1.37	100.8	135.5	131.3	132.8	2.43	0.00	0.00
C_6H_6Sn (s)	2.15	1.36	1.44	1.37	96.98	134.9	132.1	134.5	0.00	0.00	0.00
C_6H_6Pb (s)	2.22	1.36	1.44	1.37	95.74	134.6	132.3	135.2	0.00	0.00	0.00
C_6H_6C (t)	1.36	1.44	1.36	1.45	139.8	122.5	128.3	129.3	0.07	0.00	-0.01
C_6H_6Si (t)	1.84	1.36	1.46	1.36	116.8	126.9	130.7	134	0.00	0.00	0.00
C_6H_6Ge (t)	1.93	1.35	1.46	1.36	112.6	123.8	130.4	133.3	-27.33	-4.03	26.28
C_6H_6Sn (t)	2.13	1.35	1.46	1.36	106.4	122.1	130.8	134	31.69	5.86	-34.71
C_6H_6Pb (t)	2.21	1.34	1.46	1.35	104.1	120.6	131.3	133.8	33.70	7.48	-39.64

CONCLUSION

The free energy differences between singlet and the corresponding triplet states, $G(s-t)$, of C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn , and C_6H_6Pb is calculated. The singlet-triplet splitting, $G(s-t)$, of C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn , and C_6H_6Pb are generally increased from C_6H_6C to C_6H_6Pb . For singlet state of C_6H_6C , the ground state is an allenic tautomer with twist conformation. In contrast, the carbenic tautomer with planar conformation for C_6H_6M ($M = Si, Ge, Sn$ and Pb) is the ground state. The planar conformation for triplet state of C_6H_6C with allenic tautomer is the ground state. For triplet state of C_6H_6Si , carbenic tautomer with planar conformation is the ground state. For triplet state of C_6H_6M ($M = Ge, Sn$ and Pb), the carbenic tautomer with boat conformation is the ground state.

REFERENCES

- Gaspar P.P. and West R. In: Z. Rappoport and Y. Apeloig, Editors, *Chemistry of organic silicon compounds* vol. 2, Wiley, Chichester 2436 (1997).
- Kassae M.Z., Nimlos M.R., Downie K.E. and Waali E.E., *Tetrahedron* **41**, 1579–1586 (1985).
- Kassae M.Z., Haerizade B.N. and Arshadi S., *Theochem* **639**, 187–193 (2003).
- Kassae M.Z., Arshadi S., Haerizade B.N., The Pittsburgh Conference, Pittcon, March 9–14, 2003, Article 1830-4p, Orlando, Florida.
- Kassae M.Z., Arshadi S., Acedy M., Vessally E., *J. Organomet. Chem.* **690**, 3427–3439 (2005).
- Kerdelhue J.L., Langewalter K.J. and Warmuth R., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 973–986 (2003).
- Geise C.M. and Hadad C.M., *J. Org. Chem.* **67**, 2532–2540 (2002).
- Galbraith J.M., Gaspar P.P. and Borden W.T., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11669–11674 (2002).
- Geise C.M., Hadad C.M., Zheng F. and Shevlin P.B., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 335–364 (2002).
- Matzinger S. and Bally T., *J. Phys. Chem. A* **104**, 3544–3552 (2000).
- Dewar M.J.S. and Landman D., *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6179–6182 (1977).
- McMahon R.J., Abelt C.J. and Chapman O.L., *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987).
- Seyferth D., *Accounts of Chemical Research* **5**, 65–74 (1972).
- Christensen L.W., Jones W.M. and Waali E.E., *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2118–2119 (1972).
- Waali E.E. and Jones W.M., *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7330–7331 (1973).
- Tyner R.L., Jones W.M., Ohn Y. and Sabin J.R., *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3765–3769 (1974).
- Niem T. and Rausch M.D., *J. Org. Chem.* **42**, 275–279 (1977).
- Dewar M.J.S. and Landman D., *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6179–6182 (1977).
- Mayor C. and Jones W.M., *Tetrahedron Lett.* 3855 (1977).
- Seburg R.A., Hill B.T., Jesinger R.A. and Squires R.R., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 6310–6311 (1999).
- Armstrong B.M., Zheng F. and Shevlin P.B., *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6007–6011 (1998).
- Kemnitz C.R., Karney W.L. and Borden W.T., *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 3499–3503 (1998).
- Armstrong B.M., McKee M.L. and Shevlin P.B., *J. Org. Chem.* **63**, 7408–7412 (1998).
- Karney W.L. and Borden W. T., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1378–1387 (1997).
- Xie Y., Schreiner P.R., Schleyer P.V.R. and Schaefer H.F., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1370–1377 (1997).
- Klosin J., Zheng X. and Jones W.M., *Organometallics* **15**, 3788–3790 (1996).
- Wong M.W. and Wentrup C., *J. Org. Chem.* **61**, 7022–7029 (1996).
- Matzinger S., Bally T. and Patterson E.Y., McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 1535–1542 (1996).
- Lisko J.R. and Jones W.M., *Organometallics* **9**, 1890–1896 (1986).

30. McMahon R.J. and Chapman O.L., *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1713–1714 (1986).
31. Harris J.W. and Jones W.M., *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7330–7331 (1982).
32. Duell B.L. and Jones W.M., *J. Org. Chem.* **43**, 4901 (1978).
33. Kirmse W., *Carbene Chemistry* (second ed.), Academic press, New York (1971).
34. Saito K., Omura Y. and Mukai T., *Chem. Lett.* 349 (1980).
35. Waali E.E., Lewis J.M., Lee D.E., Allen E.W. III and Chappel A.K. I, *Org. Chem.* **42**, 3460 (1977).
36. Mayor C. and Jones W.M., *Tetrahedron Lett.* 3855 (1977).
37. Kirmse W. and Sluma H.D., *J. Org. Chem.* **53**, 763–767 (1987).
38. McMahon R.J. and Chapman O.L., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986).
39. McMahon R.J., Abelt C.J., Chapman O.L., Johnson J.W., Kreil C.L., Leroux J.P., Mooring A.M. and West P.R., *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2456–2469 (1987).
40. Chapman O.L., Johnson J.W., McMahon R.J. and West P.R., *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 501–509 (1988).
41. Lee C., Yang W., Parr R.G., *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
42. Becke A.D., *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
43. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Znkzowski V.G., Montgomery G.A., Startmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pamelli C., Adamo G., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokoma K., Malick D.K., Rubuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslawski J., Ortiz J.V., Stlefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Comperts R., Martin R.L., Fox P.J., Keith T., Al-laham M.A., Peng C.Y., Akkara A.N., Gonzales C.G., Combe M.C., Gill P.M.W., Johnson B., Chem W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzales C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A., GAUSSIAN 98, Revision A. 6, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
44. Schlegel H.B., Frisch M.J., *Int. J. Quantum Chem.* **54**, 83 (1995).
45. K.J. Balasubramanian, *Chem. Phys.* **89**, 5731 (1988).
46. Gonzalez C., Restrepo-Cossio A., Márquez M., Wiberg K.B. and Rosa M.D., *J. Phys. Chem. A* **102**, 2732–2738 (1998).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.182.4

УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРУКТУРА КЛАСТЕРОВ $(N_2)_i(H_2O)_i$ И $(Ar)_j(H_2O)_j$

© 2007 г. О. А. Новрузова, О. Р. Рахманова, А. Е. Галашев

*Российская академия наук, Уральское отделение
Институт промышленной экологии, Екатеринбург*

Поступила в редакцию 17.11.2006 г.

Методом молекулярной динамики исследованы устойчивость и структура кластеров воды, абсорбирующих молекулы азота или атомы аргона при температуре 233 К. Показано, что производная химического потенциала $(\partial\mu/\partial i)_{V,T}$, характеризующая устойчивость кластера к увеличению его размера, линейно зависит от числа молекул i ; согласно этому критерию, исследуемые кластеры становятся устойчивыми в окрестности $i = 40$. Установлено монотонное возрастание средней длины Н-связи в случае роста кластера чистой воды и ее осциллирующее поведение, когда растущий кластер содержит молекулы N_2 или атомы Ar. Определено число Н-связей, приходящихся на молекулу, при изменении размера кластеров оно колеблется между 1 и 6; эти колебания имеют затухающий характер для кластеров чистой воды и незатухающий – для кластеров, содержащих примесь, особенно аргон.

Кластерообразование оказывает значительное влияние на энергетические, радиационные и оптические свойства атмосферы планет. Методом компьютерного моделирования показано, что формирование кластеров воды приводит к снижению парникового эффекта Земли [1, 2]. В ряде работ [3–7] было установлено, что кластеры воды способны захватывать молекулы других атмосферных газов, причем в зависимости от сорта абсорбируемых молекул, поглощение инфракрасного излучения кластерными системами может как усиливаться, так и ослабляться. Если на термодинамические и структурные свойства дисперсных систем гибкость молекул не оказывает значительного влияния, то ее влияние на спектральные характеристики существенно [8]. Представляет интерес установить, начиная с каких размеров атмосферные кластеры воды приобретают термодинамическую устойчивость, т.е. могут существовать в течение промежутка времени, достаточно длительного для их регистрации.

Кластеры можно характеризовать макроскопическими параметрами, которые по мере увеличения размера агрегатов приближаются к соответствующим характеристикам конденсированной фазы [9]. Макроскопические параметры малых кластеров могут немонотонно зависеть от числа образующих их молекул. Устойчивым кластерам, в том числе и жидким, отвечает определенный тип структуры, который можно охарактеризовать, например, с помощью метода статистической геометрии [10]. В случае воды одной из наиболее важных структурных характеристик является число водородных связей, приходящихся на одну молекулу.

Цель настоящей работы – исследовать термодинамическую устойчивость кластеров воды, аб-

сорбирующих молекулы азота или атомы аргона, выполнить детальный анализ структуры этих кластеров, определить изменение числа приходящихся на молекулу водородных связей с ростом размера кластеров.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Использована усовершенствованная TIP4P-модель воды [11]. Динамика молекул H_2O реализована с потенциалом Φ_w межмолекулярного взаимодействия [12], представляющего сумму вкладов леннард-джонсовского, кулоновского и поляризационного взаимодействий. Функция $\Phi(r)$, описывающая взаимодействие азот–вода, является (12-6)-потенциалом леннард-джонсовского типа [13]. Взаимодействие аргон–вода характеризуется очень слабым притяжением, пропорциональным величине $1/r^6$. В этом случае часть потенциала, дающая отталкивание, определяется суммой экспоненты и члена, пропорционального $1/r^{12}$ [14].

Гибкие модели молекул воды имеют большое преимущество, позволяя исследовать влияние температуры, давления, локального окружения молекул и ионов на такие характеристики, как дипольные моменты и частоты колебаний. Их применение для моделирования водных систем особенно полезно для интерпретации эффекта химического состава, выявления структурных особенностей и более точного определения термодинамических свойств. В данной работе используется гибкая модель молекул воды [15], деформация молекулы определяется уравниванием полной потенциальной силы $\mathbf{f}(\mathbf{q}) = - \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{q}} \nabla \Phi(\mathbf{r})$ центробежной силой $-\mu q \omega^2$, где μ – приведенная масса, q – рассто-

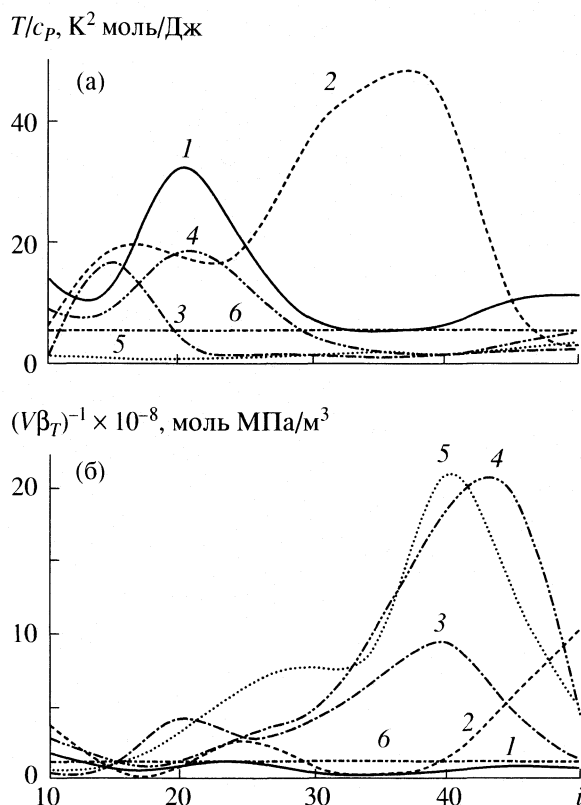


Рис. 1. Термический (а) и механический (б) коэффициенты устойчивости кластеров: 1 – $(\text{H}_2\text{O})_i$, 2 – $\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_i$, 3 – $(\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_i$, 4 – $\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})_i$, 5 – $(\text{Ar})_2(\text{H}_2\text{O})_i$, $10 \leq i \leq 50$, 6 – жидкая вода, эксперимент [23].

яние между двумя атомами, ω – частота вибраций, вектор $\mathbf{r}$ определяет точку приложения силы.

Молекулярно-динамические расчеты [16] и *ab initio* вычисления [17] указывают на зависимость энергии кластера $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ от используемой модели воды. Это различие для моделей POL1 [18] и SPC/E [19] составляет 13.4%. Энергия кластера $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ в используемой нами модели при $T = 233 \text{ K}$ занимает промежуточное положение между соответствующими энергиями для моделей POL1 и SPC/E и определяется как -8.66 эВ . Структуры кластеров также отличаются существенно. Если для модели POL1 был получен кластер в форме ячейки, состоящей из четырех-, пяти- и шестизвенных колец, то для модели SPC/E структура с минимальной энергией получена на основе двух пентагональных призм. Структуру с минимальной энергией кластера $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ для используемой нами модели можно интерпретировать как сильно искаженный пентагональный додекаэдр. Введение поляризуемости, а также гибких связей создает эффект снижения энергии напряженных водородных связей.

Исследование абсорбции азота и аргона кластерами воды начиналось с создания configura-

ции из равновесного кластера воды и окружающих его частиц примеси. Исходные равновесные конфигурации кластеров воды получены в отдельных молекулярно-динамических расчетах, причем кинетическая энергия молекул, составляющих кластер, соответствовала температуре 233 K . Первоначально центр масс частицы примеси (одной или двух) помещался на расстоянии от 0.6 до 0.7 нм от ближайшего к нему атома кластера воды, так что в поле молекулярного взаимодействия оказывался каждый атом молекулы азота или атом аргона. Радиус обрезания всех взаимодействий в модели составлял 0.9 нм . Линейная молекула N_2 ориентировалась вдоль луча, соединяющего ее центр с центром масс кластера. Если было две присоединяемых к кластеру молекулы (или атома Ar), то они располагались вдоль одного и того же луча, но по разные стороны кластера.

Уравновешивание вновь образованной системы проводилось на временном интервале $6 \times 10^5 \Delta t$, где временной шаг $\Delta t = 10^{-17} \text{ с}$, а затем на интервале $2 \times 10^6 \Delta t$ рассчитывались необходимые физико-химические свойства. Для интегрирования уравнений движения центров масс молекул использовался метод Гира четвертого порядка [20]. Аналитическое решение уравнений движения для вращения молекул осуществлялось с использованием параметров Родрига–Гамильтона [21], а схема интегрирования уравнений движения при наличии вращений соответствовала подходу, предложенному Зонненшайном [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Изобарную теплоемкость c_p , изотермическую сжимаемость β_T и химический потенциал μ рассчитывали по методике, описанной в работе [6]. Увеличение числа молекул воды в кластере от 10 до 50 приводит к сильным флуктуациям термического коэффициента устойчивости T/c_p как в случае агрегатов чистой воды, так и для кластеров, включающих молекулы N_2 или атомы Ar (рис. 1а). Наиболее значительный всплеск размерной зависимости изодинамического коэффициента устойчивости T/c_p наблюдается для кластера $\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_{35}$. Также высоким значением коэффициента T/c_p обладает кластер чистой воды при $i = 20$. В среднем самыми низкими значениями величины T/c_p обладают кластеры $(\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_i$. При $i \geq 45$ все кластеры воды, содержащие примесь (N_2 или Ar), имеют более низкое значение коэффициента T/c_p , чем кластеры чистой воды. Удвоение концентрации молекул N_2 вызывает снижение термической устойчивости агрегатов при всех исследуемых значениях i . Присоединение к кластерам воды атомов Ar вызывает уменьшение коэффициента термической устойчивости при всех рассматриваемых размерах агрегатов. В области размеров $i < 30$ с ростом концентрации Ar в кла-

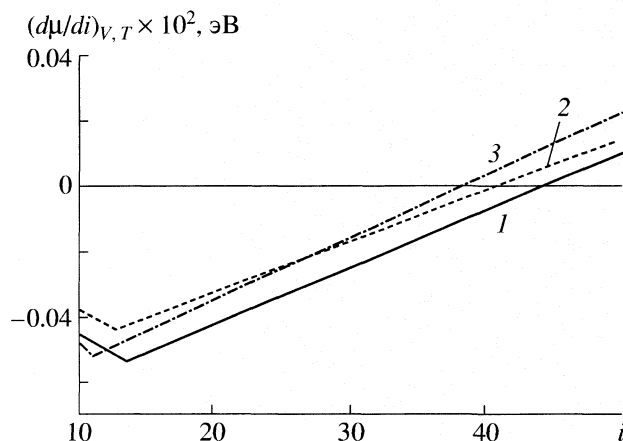


Рис. 2. Коэффициент устойчивости $(\partial\mu/\partial i)_{V,T}$ для кластеров: 1 – $(\text{H}_2\text{O})_i$, 2 – $\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_i$, 3 – $(\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_i$.

стерах уменьшается их термическая устойчивость. Практически всегда коэффициент T/c_p для кластеров чистой воды выше, чем соответствующая величина жидкой воды [23] при $T = 373$ К.

Коэффициент механической устойчивости $1/V\beta_T$, напротив, для всех агрегатов, содержащих примесь (N_2 или Ar), как правило, выше, чем для кластеров чистой воды (рис. 1б). Особенно высокие значения $1/V\beta_T$ имеют кластеры воды размеров $i = 40$ и 50 , поглотившие молекулы N_2 , а также водные агрегаты, захватившие атомы Ar , в случае $i = 40$ и 45 . Из рассматриваемых гетерокластеров самую низкую механическую устойчивость имеют кластеры воды, присоединившие одну молекулу N_2 при $i = 15$ и 35 , а также агрегат с $i = 10$, поглотивший две молекулы N_2 . Среди кластеров, содержащих атомы Ar , наиболее низкой механической устойчивостью характеризуются агрегаты, включающие 10–15 молекул воды. Значения коэффициента механической устойчивости кластеров чистой воды, как правило, уступают соответствующей экспериментальной характеристике устойчивости жидкой воды [23] в окрестности температуры 373 К (прямая 6 на рис. 1б).

Значительный интерес представляет поведение производной химического потенциала μ по числу частиц i , характеризующее абсорбционную устойчивость кластеров, когда процесс роста не сдерживается отсутствием “строительного материала”. На рис. 2 представлена зависимость коэффициента абсорбционной устойчивости $(\partial\mu/\partial i)_{V,T}$ от числа i молекул воды в кластерах $(\text{H}_2\text{O})_i$, $\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_i$, $(\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_i$. Аналогичные зависимости для кластеров воды, содержащих атомы Ar , на рисунке не показаны, так как они близки к соответствующим функциям для кластеров с молекулами N_2 . Положительная определенность коэффициента $(\partial\mu/\partial i)_{V,T}$ соответствует состоянию кластера,

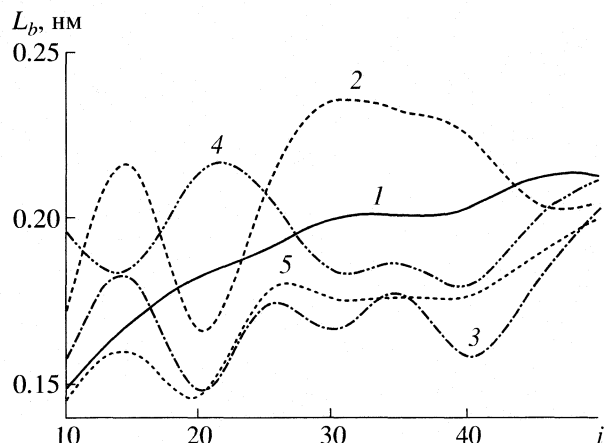


Рис. 3. Зависимости средней длины связи от числа молекул воды в кластере для систем: 1–5 – см. рис. 1.

устойчивому к присоединению новых молекул, в том числе и частиц примеси.

Функции $(\partial\mu/\partial i)_{V,T}(i)$ линейны почти во всей области определения, за исключением участка с малым значением i . Величина $(\partial\mu/\partial i)_{V,T}$ для кластеров чистой воды позднее приобретает положительные значения, чем соответствующая характеристика кластеров, захвативших молекулы N_2 . Причем чем больше молекул N_2 захватил кластер, тем быстрее он становится устойчивым по отношению к присоединению новых молекул. Это свидетельствует о том, что молекулы N_2 (так же как и атомы Ar) органически вписываются в структуру кластеров воды, увеличивая при этом их размер. Следует отметить, что во всех рассматриваемых случаях кластеры воды становятся устойчивыми по отношению к возмущениям, связанным с поглощением других молекул, в окрестности размера $i = 40$. По-видимому, начиная с этого размера, в кластерах формируется структура, соответствующая структуре жидкой воды.

Многогранники Вороного (МВ) строились для центров половины молекул, находящихся в кластере. Отличительной чертой этих МВ было то, что их грани формировались атомами водорода. На основе водородного окружения атомов кислорода молекул воды с помощью МВ находилась средняя длина $(\bar{L}_b)$ и число $(\bar{n}_b)$ Н-связей, приходящихся на молекулу. Величина $\bar{L}_b$ для кластеров чистой воды монотонно возрастает с ростом размера кластера (рис. 3). Когда к кластеру добавляются молекулы N_2 или атомы Ar , зависимость $\bar{L}_b(i)$ становится осциллирующей. В случае абсорбции одной молекулы N_2 значения $\bar{L}_b$, как правило, более высокие, чем для кластеров чистой воды, а в случае поглощения атома Ar , значения $\bar{L}_b$ для кластеров с $i < 30$ выше, а для агре-

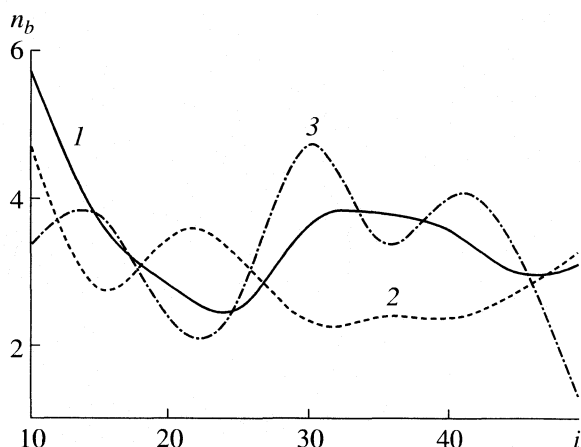


Рис. 4. Среднее число связей, приходящихся на атом, для систем кластеров: 1 – $(\text{H}_2\text{O})_i$, 2 – $\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_i$, 3 – $\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})_i$.

гатов с $i \geq 30$ ниже, чем для соответствующих кластеров чистой воды. Однако когда кластер захватывает две молекулы N_2 или два атома Ar, величина $\bar{n}_b$ практически всегда уступает аналогичной величине кластеров чистой воды.

Число Н-связей, приходящихся на молекулу в кластерах чистой воды, уменьшается, пока кластер не достигнет размера $i = 25$, а затем колеблется в окрестности числа $\bar{n}_b = 3.2$ (рис. 4). Когда к кластеру присоединяется молекула N_2 , число Н-связей, приходящихся на молекулу, в большинстве случаев сокращается, когда же захватывается атом Ar, величина $\bar{n}_b$ подвержена значительным флуктуациям. Наиболее высокие значения $\bar{n}_b$ имеют кластеры $(\text{H}_2\text{O})_{10}$, $\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ и $\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})_{30}$, а наиболее низкие – $(\text{H}_2\text{O})_{25}$, $\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_{30}$ и $\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})_{20}$. При $i \geq 45$ значения $\bar{n}_b$ для разных типов кластеров сближаются. Размер $i = 40$ является отправной точкой для выравнивания значений $\bar{n}_b$ для кластеров с примесью и без нее. Можно предположить, что именно с этого размера кластер разделяется на поверхностную и объемную части. Причем структура объемной части кластера начинает сближаться со структурой жидкой воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Устойчивое кластерообразование в водяном паре происходит при низких температурах ($T < 273$ К). В условиях дефицита молекул, идущих на формирование кластера, устойчивость новообразований можно оценивать согласно критериям устойчивости, используемым для протяженных фаз. При этом, однако, возникают трудности, связанные со значительными флуктуациями плотности и температуры, приводящие к неоднозначности оцен-

ки механической и термической устойчивости кластеров. В насыщенном и пересыщенном паре, когда дефицита новых присоединяемых к кластеру молекул не наблюдается, следует применять критерий устойчивости $(\partial\mu/\partial i)_{V,T} > 0$. В наших моделях функция $(\partial\mu/\partial i)_{V,T}(i)$ линейна в области размеров агрегатов $15 \leq i \leq 50$ и предсказывает появление устойчивых кластеров, когда число молекул в них становится больше 40. При этом оказывается не важным, за счет присоединения какой молекулы (H_2O или N_2) кластер воды приобретает термодинамическую устойчивость в результате своего роста.

Однако увеличение размера кластера за счет присоединения молекулы (N_2) или атома (Ar) примеси отражается на структуре всего кластера. Средняя длина Н-связи $\bar{L}_b$ в кластерах изменяет свое поведение с ростом их размера с монотонного, характеризующего рост кластера чистой воды, на осциллирующий, когда в кластере воды содержатся молекулы N_2 или атомы Ar. Причем наибольший размерный разброс значений $\bar{L}_b$ имеют кластеры, присоединившие молекулы N_2 . Число Н-связей $\bar{n}_b$, приходящихся на атом, изменяется существенно немонотонно в зависимости от размера агрегатов $(\text{H}_2\text{O})_i$, $\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_i$ и $\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})_i$. Осциллирующее поведение функции $\bar{n}_b(i)$ еще более усиливается после поглощения кластерами воды двух молекул N_2 или атомов Ar.

Таким образом, структура кластеров с водородными связями в значительной степени определяется их составом, в то время как их термодинамическая устойчивость, скорее, – общим числом входящих в кластер структурных единиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-02-17322).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуканов В.Н., Галашев А.Е. // Перспективы энергетики. 2003. Т. 7. С. 283.
2. Галашев А.Е., Чуканов В.Н., Новрузов А.Н., Новрузова О.А. // ТВТ. 2006. Т. 44. № 3. С. 370.
3. Hori A., Hondoh T. // New York Academy of Sciences. 2000. V. 912. P. 685.
4. Бродская Е.Н. // Коллоид. журн. 2001. Т. 63. № 1. С. 10.
5. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Чуканов В.Н. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 3. С. 90.
6. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Чуканов В.Н. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 3. С. 308.
7. Галашев А.Е., Чуканов В.Н., Галашева О.А. // Там же. 2006. Т. 68. № 2. С. 155.
8. Новрузова О.А., Чуканов В.Н., Галашев А.Е. // Там же. 2006. Т. 68. № 4. С. 505.

9. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Чуканов В.Н. // Там же. 2005. Т. 67. № 3. С. 322.
10. Галашев А.Е., Новрузов А.Н., Галашева О.А. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 2. С. 26.
11. Dang L.X., Chang T.-M. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 8149.
12. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Чуканов В.Н. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79, № 9. С. 1644.
13. van Klaveren E.P., Michels J.P.J., Schouten J.A. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 5745.
14. Anderson B.J., Tester J.W., Trout B.L. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 18705.
15. Saint-Martin H., Hess B., Berendsen H.J.C. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 11133.
16. Sremaniak L.S., Perera L., Berkowitz M.L. // Ibid. 1996. V. 105. P. 3715.
17. Tsai C.J., Jordan K.D. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 5207.
18. Dang L.X., Garrett B.C. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 2972.
19. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6269.
20. Haile J.M. Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods. N.Y.; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: John Wiley & Sons Inc., 1992. 490 p.
21. Кошляков В.Н. Задачи динамики твердого тела и прикладной теории гироскопов. М.: Наука, 1985. 286 с.
22. Sonnenschein R. // J. Comp. Phys. 1985. V. 59. P. 347.
23. Bartell L.S. // J. Chem. Phys. 1997. V. 101. P. 7573.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ПРИ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРОДЕ

© 2007 г. Р. Н. Куклин

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии

им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: kuk-rudolf@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.07.2006 г.

Исследован альтернативный (традиционному термодинамическому) подход описания состояния межфазной границы металл–раствор электролита, содержащий нейтральное поверхностно-активное вещество. (Автор исходит из концепции существования предела устойчивости ПАВ на электроде и возможности описания его состояния в терминах теории катастроф). Предложено выражение, аппроксимирующее зависимость поверхностного давления полиномом Уитни по степеням параметра Де Донде (полноты адсорбционного процесса) с коэффициентами, зависящими от химического потенциала и поляризации межфазной границы. Из условия равенства нулю первой и второй производных получены уравнения состояния и предела устойчивости, дающие адекватное описание результатов электрокапиллярных измерений в терминах закона соответственных состояний. Показано, что предсказываемая теорией корреляция между максимумами поверхностного давления и значениями потенциалов предела устойчивости подтверждается данными электрокапиллярных измерений, если перегибы кривых поверхностного давления, рассчитанных на основе электрокапиллярных данных, связать с пределом устойчивости компенсации конкурирующих сил при адсорбции ПАВ. Предложено простое выражение для поверхностного давления в виде функции состояния термодинамических параметров и полноты адсорбционного процесса, характеризующей состояние ПАВ на межфазной границе. Получены равновесные уравнения состояния ПАВ и спинодали.

Специфическая адсорбция органических молекул из растворов электролита на идеально поляризуемый металлический электрод представляет удивительное явление, обращающее на себя внимание исследователей [1–7]. Оно проявляется в характерном изменении вида электрокапиллярных кривых или других характеристик межфазной границы (кривых заряжения, дифференциальной емкости) в зависимости от содержания поверхностно-активного вещества (ПАВ) в растворе. Указанные эффекты наблюдают в ограниченной области электродных потенциалов [8] в окрестности точки нулевого заряда (ТНЗ). За пределами этого интервала поверхностная активность компонентов раствора практически не сказывается на свойствах межфазной границы.

Физические основы рассматриваемого явления объяснены на феноменологическом уровне в работах [1, 3]. Однако при теоретическом описании электроадсорбции органических молекул из раствора электролита используют модельные адсорбционные изотермы, зависящие от большого числа параметров. Это затрудняет однозначность интерпретации. В частности, остается нерешенным вопрос о характере превращения адсорбция–десорбция, инициируемого электродным потенциалом. Между тем универсальность проявления

эффекта при относительно слабой зависимости от природы компонентов позволяет предполагать фундаментальный характер закономерностей, лежащих в основе рассматриваемого явления. Предлагаемая тема особенно интересна в аспекте более общей проблематики описания границ устойчивости межфазных равновесных структур [9]. В данном случае она является простейшим примером, допускающим решение в рамках теории капиллярности Гиббса. Разобраться в этом вопросе необходимо для дальнейшего прогресса в понимании строения межфазной границы. Проблема имеет две стороны: физическую и математическую.

Природу универсальности легче понять, если к рассмотрению равновесной адсорбции перейти, используя концепцию частичного равновесия. Для описания состояния системы, претерпевающей обратимое химическое (или фазовое) превращение, совокупность термодинамических переменных состояния дополняют экстенсивным параметром Де Донде, характеризующим степень полноты превращения (координату реакции), независимо от конкретных его реализаций [9, 10]. Полное равновесие системы наступает при условии обращения в нуль сродства, представляющего собой интенсивную величину, сопряженную координате реакции [9].

Координата реакции является удобной переменной и при рассмотрении устойчивости равновесия. Частные случаи оценок такого рода рассмотрены в [10]. Однако общий системный подход к решению проблемы стал возможным лишь с появлением методов теории катастроф [11].

Использование координаты реакции в качестве инструмента исследования позволяет получить уравнение, описывающее пределы устойчивости системы – бифуркационное многообразие (БМ) [11, 12]. Оно не просто обозначает границу области определения рассматриваемой термодинамической функции (в нашем случае – поверхностного давления), но и фактически характеризует глобальное поведение функции. Эти результаты следуют из теоремы Тома [12], устанавливающей классификацию устойчивых особенностей отображений функций в случаях общего положения и задающей их представление посредством полиномов. Это делает полиномы Тома незаменимым средством при аппроксимации функций [11] и позволяет обойтись без интегрирования уравнения Липпмана–Гиббса (ЛГ). Достоинство предложенного метода состоит в том, что анализ БМ на основе опытных данных позволяет свести задачу интегрирования к решению алгебраических уравнений.

Применение предложенного выше подхода к рассмотрению равновесного состояния ПАВ на межфазной границе обладает очевидными преимуществами в сравнении с классической термодинамикой поверхности. Существенное уменьшение числа параметров по сравнению с традиционным рассмотрением открывает широкие возможности канонического описания целых классов электрохимических систем, независимо от их конкретных реализаций, при использовании методов теории катастроф [12].

Упрощение моделирования межфазного натяжения, без ущерба качества описания свойств адсорбционной фазы, является актуальной задачей. Предлагаемый подход к проблеме является альтернативным традиционному, основанному на применении модельных адсорбционных изотерм, что позволяет провести новый анализ старой проблемы.

Опираясь на классификационную теорему Тома теории катастроф, автор в предыдущей работе [13] показал, что поверхностное давление как решение уравнения ЛГ, имеющее дифференциал второго порядка с матрицей Гессе, вырождающейся на БМ, представимо полиномом, называемым сборкой Уитни.

Цель данной работы – изучение возможностей аппроксимации поверхностного давления идеально поляризуемой межфазной границы электрод – раствор электролита, содержащий ПАВ, классификационным полиномом – сборкой Уитни [11].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Функция и уравнение состояния идеально поляризуемой межфазной границы

В условиях неполного равновесия (при заданном объеме и температуре) определим состояние поверхностной фазы ПАВ на межфазной границе, задав значения электродного потенциала φ и химического потенциала ПАВ μ , а также параметра ξ , характеризующего полноту адсорбционного превращения (используя концепцию Де Донде [9]). Параметр ξ называют также координатой процесса (адсорбционного или химического превращения), заданного стехиометрическим уравнением



где A_s – адсорбированная молекула, A_v – молекула ПАВ в объеме раствора. Для закрытой системы, содержащей n_s частиц на межфазной границе, ξ связывают с числом элементарных актов, приводящих к рассматриваемому заполнению поверхности по сравнению с неким исходным, принятым за стандарт n_s^0 ($n_s - n_s^0 = \xi$) [10]. Степень полноты определяется в пределах от нуля до своего возможного максимального значения. Сопряженная ξ интенсивная величина – η (сродство) задается выражением $\eta = \partial\pi/\partial\xi = \mu_s - \mu_v$, (μ_s, μ_v – химические потенциалы молекулы ПАВ на поверхности и в объеме раствора).

Изменение межфазного натяжения, вызванное присутствием ПАВ в растворе электролита, характеризуют поверхностным давлением – разностью натяжений в растворах, не содержащих и содержащих ПАВ. В нашем случае – это функция вида $\pi = \alpha_0(\varphi) - \alpha(\varphi, \mu, \xi)$, зависящая от переменной ξ и двух параметров φ, μ . Согласно классификационной теореме теории катастроф такого рода функции в случаях общего положения не могут иметь других особенностей отображения кроме как определяемых полиномом, получившим название сборки Уитни [11]. Поэтому используем указанный полином для описания поверхностного давления $\pi(\xi, \mu, \varphi)$ рассматриваемой системы и исследуем его возможности для осуществления поставленной задачи. Выражение

$$\begin{aligned} \pi(a, b, \xi) &= (\alpha_0(\varphi) - \alpha(\varphi, \mu, \xi))/\alpha_0 = \\ &= -(1/4)\xi^4 - (1/2)a\xi^2 - b\xi + c, \quad a \geq 0 \end{aligned} \quad (2)$$

представляет поверхностное давление в виде полинома Уитни по степеням безразмерной величины $\xi(\alpha_0)^{-1/4}$ с безразмерными параметрами $a(\alpha_0)^{-1/2}$, $b(\alpha_0)^{-3/4}$, $c(\alpha_0)^{-1}$. Коэффициенты a, b, c предполагаются функциями электрического (φ), химического ($\mu_v = \mu^0 + RT \ln c$) потенциалов и ниже будут выражены через указанные физические переменные, $\alpha_0(\varphi_0)$ – межфазное натяжение в ТНЗ элек-

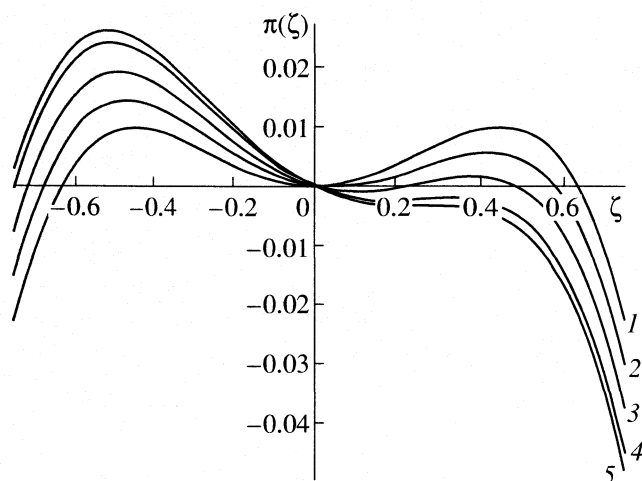


Рис. 1. Поверхностное давление как функция параметра ξ для набора значений параметров (a, b) .

трода в растворе, не содержащем поверхностно-активного вещества.

На рис. 1 представлены графики полиномов $\pi(\xi, a, b)$ в виде семейства кривых 1–5, отвечающих набору: $b = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.034$; $-a = 0.2$; $c = 0$. Ниже будет установлено, что данные электрокапиллярных измерений можно рассматривать как карту проекционных изображений сечений поверхности, представляющей функцию $\pi(\varphi, \mu, \xi)$, плоскостями, соответствующими фиксированному значению выбранной физической переменной. Безразмерная форма полинома (2) задает, по существу, функцию состояний, параметры которой следует конкретизировать с использованием физических соображений.

При термодинамическом равновесии параметр ξ должен принимать значение, минимизирующее функцию (2) при условии нулевого сродства $\eta = 0$ (нулевого производства энтропии) [10]. По определению сродства последнее условие эквивалентно требованию равенства химических потенциалов ПАВ на поверхности и в объеме раствора.

Минимизация функции (2) приводит к уравнению

$$\partial\pi/\partial\xi = \xi^3 + a\xi + b = 0, \quad (3)$$

коэффициенты a, b которого предполагаются функциями термодинамического состояния.

Представим решения кубического уравнения (3) в форме Кардано [14]

$$\xi_1 = A + B, \quad \xi_{2,3} = -(1/2)(A + B) \pm (i/2)(A - B)^{1/2}, \quad (4)$$

где введены обозначения

$$A = (-b/2 + Q^{1/2})^{1/3}, \quad B = (-b/2 - Q^{1/2})^{1/3}, \quad (5)$$

$$Q = (a/3)^3 + (b/2)^2. \quad (6)$$

Решения уравнения (3) в поле действительных чисел получаются лишь при условии выполнения соотношения $Q < 0$. При этом существуют три действительных корня. Обращение дискриминанта Q в нуль означает ситуацию слияния пары $\xi_{2,3}$ корней и перехода их с действительной плоскости в комплексную. Для рассматриваемой задачи физический смысл может иметь лишь решение ξ_2 , принадлежащее интервалу действительных чисел, отвечающих устойчивым равновесным состояниям адсорбционной фазы.

Предел устойчивости адсорбционной фазы

В связи с вышесказанным становится ясной необходимость исследования пределов устойчивости решений уравнения (3). Границы интервала устойчивости могут быть найдены из условия обращения в нуль второй производной функции (2). Повторное дифференцирование (3) по параметру ξ и приравнивание результата нулю определяют линию перегибов семейства кривых (2) по параметрам a, b . В результате приходим к уравнению

$$\partial^2\pi/\partial\xi^2 = 3\xi_{2th}^2 + a = 0, \quad (7)$$

которое устанавливает связь точек перегибов ξ_{2th} с параметром a . Используя условие равновесия (3) и определение предела устойчивости (7), получим выражение предельного значения параметра b_{th}

$$b_{th} = 2\xi_{2th}^3. \quad (8)$$

Исключая ξ_{2th} из формул (7), (8), мы придем к функциональной зависимости предельного значения b_{th} от a , представляющей явное выражение функции состояния, описывающей предел стабильности системы, называемый спинодалью

$$b_{th} = \pm 2(-a/3)^{3/2}. \quad (9)$$

Полное многообразие равновесных состояний определяется совокупностью пар независимых параметров: a, b внутри области значений, ограниченных уравнением (9). Первый параметр может быть задан независимо от второго действительным числом на луче: $a \leq 0$. Его величина определяется только концентрацией ПАВ в растворе. Это позволяет соотнести его с химическим потенциалом ПАВ ($a \sim \mu$). Вторым параметром может быть задан на интервале: $-b_{th} \leq b \leq b_{th}$. Крайя интервала определяются величиной параметра a согласно формуле (9). Вещественный корень ξ_2 уравнения (3), рассчитываемый согласно (4)–(6), принадлежит интервалу равновесных значений: $0 \leq \xi_2 \leq \xi_{2th}$. Анализ формул (4)–(6) показывает, что при малых значениях $b \approx 0$ параметр ξ_2 не зависит от a и пропорционален b . По мере увеличения b величина ξ_2 монотонно растет, приближа-

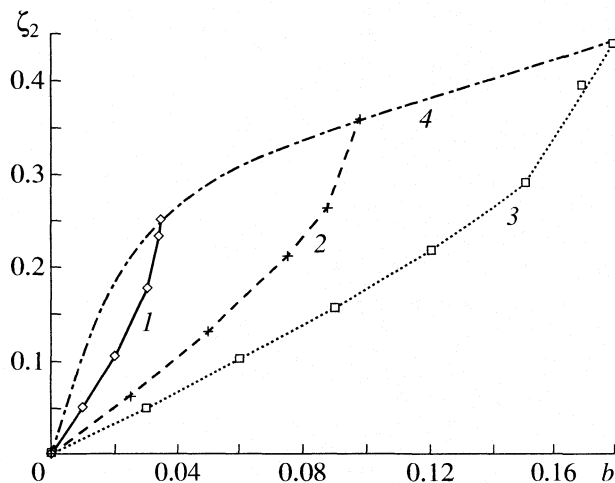


Рис. 2. Функция $\xi_2(b, a)$ в зависимости от поляризации (характеризуемой параметром b) для набора значений химического потенциала ПАВ (характеризуемых параметром a); $-a = 0.2$ (1); 0.4 (2); 0.6 (3); кривая 4 описывает $\xi_{2th}(b)$.

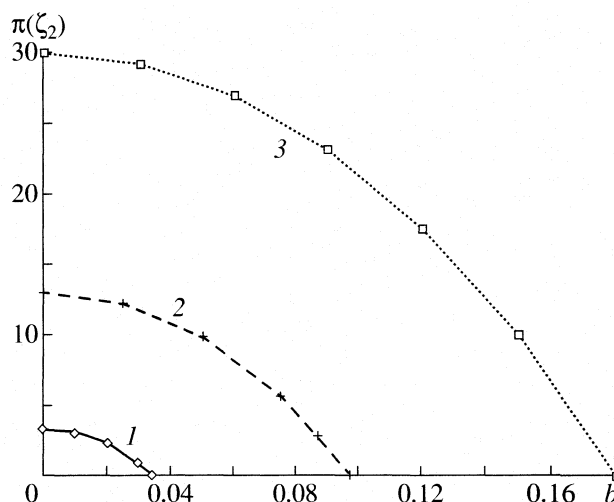


Рис. 3. Поверхностное давление в зависимости от поляризации и химического потенциала ПАВ, рассчитанное с использованием данных рис. 2. Обозначения см. рис. 2.

ясь к своему максимальному значению $\xi_{2th} = (a/3)^{1/2}$, определяемому формулой (7).

Отметим, что уравнение (9) соответствует обращению в нуль дискриминанта $Q = 0$ в формуле (6). Из [12] известно, что подобное уравнение определяет БМ катастрофы сборки. Состояние $a = 0, b = 0$ является критической точкой спинодали.

Соответственные состояния

На рис. 2, 3 представлены графики функций $\xi_2(a, b)$ и $\pi(a, b, \xi_2)$ для значений параметров: $-a = 0.2, 0.4, 0.6$ и набора значений b из интервала устойчивых равновесных состояний. Константа c в (2) находится из условия обращения в нуль поверхностного давления на спинодали $\pi(\xi_{2th}) = 0$.

Параметр a . Подставляя в формулу (2) выражения: $\xi_{2th} = (a/3)^{1/2}$ и b согласно (8), получаем выражение для константы c

$$c = (a/4)\xi_{2th}^2 + (3/4)b_{th}\xi_{2th} = a^2/12. \quad (10)$$

Она представляет значение функции π в ее максимуме (ТНЗ) $\pi_0 = \pi(a, b = 0, \xi_2 = 0)$. Таким образом, вблизи ТНЗ величина π характеризуется параболической зависимостью $\sim a^2$. Отсюда же можно выразить a в виде функции концентрации ПАВ в растворе, используя экспериментальные значения $\pi_0(c)$ и формулу $-a = 2[3\pi_0(c)]^{1/2}$.

Параметр b . Двухзначность ($\pm$) параметра b , допускаемая решением (4), предоставляет возможность его физической интерпретации как плотности стороннего электрического заряда, поляризующего межфазную границу. Его величина может быть как положительной, так и отрицательной. Таким образом, b может быть выражено через

плотность стороннего заряда σ' ($b \sim \sigma'/\sigma_c$) межфазной границы или разность потенциалов, отсчитываемую относительно ТНЗ $\phi_0(\mu)$ в электролите с заданной концентрацией ПАВ,

$$b \sim C(\phi - \phi_0(\mu))/\sigma_c, \quad (11)$$

где $\sigma_c = K\phi_c$ – принятая единица измерения плотности электродного заряда [15], C и K – дифференциальная и интегральная емкости межфазной границы, $\phi_c = \phi_0(0)$ – потенциал нулевого заряда в растворе, не содержащем ПАВ. Безразмерный характер полученных выше уравнений и качественное соответствие поведения функций, рассчитанных на основе формулы (2), зависимостям, устанавливаемым из анализа электрокапиллярных кривых [16], являются отражением (подобия электроадсорбционных явлений) слабой зависимости от природы ПАВ и открывают возможность интерпретации $\pi(a, b)$ в терминах принципа соответственных состояний. При этом состояние незаряженного электрода в инертном электролите играет роль критического состояния. В его окрестности обращаются в нуль функция $\pi(a, b)$ и ее производные по обоим переменным до второго порядка включительно.

Дифференциальные характеристики межфазной границы

Дифференциал первого порядка функции (2) при условии (3) имеет следующий вид:

$$d\pi = -\left(\frac{\xi_2^2}{2} + \frac{a}{6}\right)da - \xi_2 db. \quad (12)$$

Принимая во внимание физический смысл параметров ($a \sim f(\mu)$, $b \sim \varphi - \varphi_0(\mu)$), формулу (12) всегда можно представить в виде уравнения Липпмана–Гиббса (ЛГ)

$$d\pi = \sigma' d\varphi + \Gamma d\mu, \quad (13)$$

где

$$\xi_2 \frac{db}{d\varphi} = \sigma', \quad \frac{da}{d\mu} \left(\frac{\xi_2^2}{2} + \frac{a}{6} \right) = \Gamma.$$

Функции $\sigma' = \sigma - \sigma_0$ и Γ представляют избыточную плотность электрического заряда межфазной границы и адсорбцию, выраженные через координату реакции ξ_2 . Уравнение (13), представленное в физических терминах (μ , $\varphi - \varphi_0(\mu)$), задает зависимость поверхностного давления от электродного потенциала и концентрации ПАВ в растворе.

Асимптотические свойства функций $\pi(\mu, \varphi)$, $\Gamma(\mu, \varphi)$, $\sigma'(\mu, \varphi)$

Подстановка в формулу (2) функции $\xi_2(a, b)$, определяемой формулами (4)–(6), позволяет исследовать асимптотики $\pi(\mu, \varphi) = (\alpha_0(\varphi) - \alpha(\mu, \varphi))/\alpha_0$ по физическим переменным.

Отметим, что при малых b выполняется приближенное соотношение $\pi(a, b) \approx a^2/12 - b^2/2$ (рис. 3).

Рассмотрим функцию состояния (2) вблизи порога устойчивости. В этой области значений b , как показывает оценка формулы (6), $Q \approx -b_{th}(b_{th} - b)$, а значение корня ξ_2 соответственно дается приближенным выражением $\xi_2 \approx (b_{th}/2)^{1/3}(1 + 2/3^{1/2}((b_{th} - b)/b_{th})^{1/2})$. Таким образом, изменение параметра ξ_2 вблизи порога характеризуется степенной зависимостью от приращения параметра $\delta b = b_{th} - b$

$$\delta \xi_2 = (\xi_2 - (b_{th}/2)^{1/3}) \approx 2/3^{1/2}((b_{th} - b)/b_{th})^{1/2}. \quad (14)$$

Учитывая кубический характер зависимости поверхностного давления от параметра ξ_2 вблизи предела устойчивости, получим, после его подстановки в формулу (2), следующую оценку поверхностного давления:

$$\begin{aligned} \pi(\xi_2) &\approx 6\xi_{2th}(\xi_2 - \xi_{2th})^3 \approx \\ &\approx (2/3)^{1/2}(b_{th}/2)^{1/3}(b_{th} - b)^{1/2}/b_{th}^{1/2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Вследствие линейности соотношения переменных $b \sim \varphi$ выражение (15) в окрестности предела стабильности принимает вид степенной функции от потенциала, присущий критическим зависимостям: $\pi \sim (\varphi - \varphi_{th})^{3/2}$.

Аналогично могут быть рассмотрены дифференциальные характеристики межфазной границы: $\sigma'(\mu, \varphi)$, $\Gamma(\mu, \varphi)$. Так, плотность заряда σ' вблизи ТНЗ пропорциональна величине отклонения электродного потенциала $\sigma' \sim \Delta\varphi$ от указанного

значения. Оценка σ' вблизи границы устойчивости получается дифференцированием формулы (15)

$$\sigma' = \frac{\partial \pi}{\partial \varphi} \sim (b_{th} - b)^{1/2}/b_{th}^{1/2}, \quad (16)$$

что, с учетом соответствия $b \sim \Delta\varphi$, дает вблизи порога устойчивости асимптотику вида

$$\sigma' \sim (\varphi - \varphi_{th})^{1/2}. \quad (17)$$

Немонотонный вид функциональной зависимости σ' от потенциала объясняется влиянием адсорбата, изменяющего эффективную емкость межфазной границы. Его влияние прекращается при пороговом значении потенциала. Полученный результат согласуется с характером экспериментальных кривых заряжения [16].

Повторное частное дифференцирование π по φ позволяет получить оценку избыточной дифференциальной емкости $\Delta C = \partial^2 \pi / \partial \varphi^2$ межфазной границы. Вблизи ТНЗ величина $\Delta C \approx (db/d\varphi)^2(1/a)$. Полученное изменение емкости отражает эффект вытеснения растворителя ПАВ'ом с поверхности электрода. В окрестности спинодали для этой величины получаем следующее выражение:

$$\Delta C \approx C - C_0 \sim (|\varphi - \varphi_{th}|)^{-1/2}. \quad (18)$$

Сингулярность избыточной емкости вблизи предела устойчивости является следствием спонтанной десорбции ПАВ с поверхности электрода. Полученная зависимость от потенциала согласуется с наблюдаемой экспериментальной зависимостью дифференциальной емкости [16, 17]. Формирование электроадсорбционной фазы ПАВ на электроде проявляется подобно непрерывному поверхностному фазовому переходу.

Адсорбция Γ , согласно обозначению, введенному в связи с ее определением (13), дается формулой

$$\Gamma = \frac{\partial \pi}{\partial \mu} = -\left(\frac{\xi_2^2}{2} + \frac{a}{6}\right) \frac{da}{d\mu} = \frac{\xi_{2th}^2}{2} \left(1 - \frac{\xi_2^2}{\xi_{2th}^2}\right) \frac{d|a|}{d\mu}. \quad (19)$$

Подстановка в нее функции $\xi_2(a, b)$ (формулы (4)–(6)), с учетом физического смысла параметров a, b , приводит к выражению адсорбционной изотермы. Предположив простую зависимость химического потенциала от концентрации ($\mu = \mu_v^0 + RT \ln c$) и подставив ее в формулу (21), получим следующее выражение для изотермы адсорбции:

$$\Gamma = \frac{\xi_{2th}^2}{2RT} \left(1 - \frac{\xi_2^2}{\xi_{2th}^2}\right) \frac{d|a|}{dc} c, \quad (20)$$

Выражение (20) представляет зависимость адсорбции от потенциала и концентрации ПАВ в

растворе. Вблизи ТНЗ адсорбция максимальна и приближенно равна

$$\Gamma \approx \frac{\xi_{2th}^2}{2RT} \frac{d|a|}{dc} c.$$

В случае $d|a|/dc \approx \text{const}$ она имеет вид изотермы Генри. На спинодали она обращается в нуль

$$\Gamma \approx \frac{\xi_{2th}^2}{2RT} \left(1 - \frac{\xi_2}{\xi_{2th}}\right) \frac{d|a|}{dc} c.$$

Это демонстрирует непрерывный характер возникновения (исчезновения) адсорбционной фазы на пределе устойчивости. На рис. 4 приведены качественные изображения исследованных выше зависимостей функций: $\pi(\phi)$, $\Gamma(\phi)$, $\sigma'(\phi)$, $C(\phi)$.

Влияние природы ПАВ

Особенности природы ПАВ наиболее ярко проявляются на электрокапиллярных кривых $\alpha(\phi, \mu)$ концентрационными зависимостями положений ТНЗ в шкале потенциалов $\phi_0(\mu)$. Опыт показывает, что смещения ТНЗ $\Delta\phi(\mu) = \phi_0(\mu) - \phi_c$ для различных ПАВ могут быть анодными или катодными [16].

При анализе экспериментальных данных Парсонсом [4] было замечено, что выбор плотности заряда в качестве параметра состояния (вместо потенциала) и соответственно функции состояния $\zeta = (\alpha\Delta\phi) + \alpha$ (преобразование Лежандра функции $-\alpha$) придает электрокапиллярным кривым симметричный вид. Выбор коэффициента b в (1) виде $b \sim \sigma/\sigma_c$ отражает симметрию интервала устойчивости по отношению к знаку заряда, но при этом фактически исключается из рассмотрения концентрационное смещение положения ТНЗ, связанное с влиянием природы ПАВ и наблюдаемое в шкале потенциалов. Уравнение спинодали (7) в шкале потенциалов следует корректировать на величину концентрационного смещения ТНЗ $\Delta\phi(\mu) = \phi_0(\mu) - \phi_c$. В результате предельное значение b представляется в виде $b_{th} = b_0 \pm (a/2)^{3/2}$, где $b_0 \sim zF\Delta\phi/RT$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе предпринята попытка феноменологического описания предела устойчивости ПАВ на чисто термодинамической основе. При анализе электрокапиллярных зависимостей, традиционно, основное внимание уделяется окрестности ТНЗ. Однако конец интервала устойчивости не менее информативен. В частности, ему присущи характерные, наблюдаемые при импедансных измерениях особенности второй производной π , связываемые с вкладом в дифференциальную емкость границы адсорбционных процессов. В формуле (2) заложено предположение о

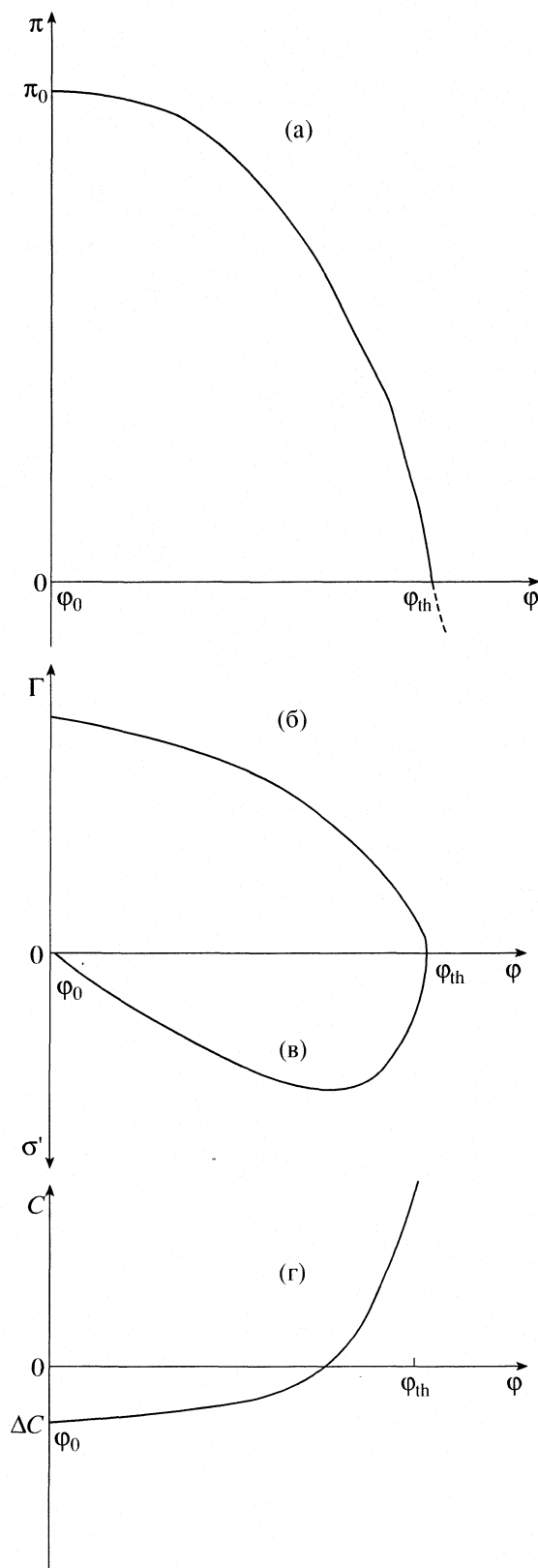


Рис. 4. Характер зависимости от потенциала на интервале устойчивости функций: поверхностного давления (а), адсорбции ПАВ (б), плотности заряда, ассоциированного с ПАВ (в), вклада ПАВ в дифференциальную емкость межфазной границы (г).

существовании предела устойчивости равновесной поверхностной фазы ПАВ.

Предложенный уровень феноменологического рассмотрения проблемы позволил адекватно описать свойства межфазной границы, выраженные характерными зависимостями от электродного потенциала и концентрации ПАВ, как для поверхностного давления, так и для его производных вплоть до второго порядка включительно, не используя каких-либо модельных представлений рассматриваемой системы. Отсюда следует вывод, что качественные основные закономерности поведения свойств межфазной границы характеризуются макроскопическими параметрами и относительно слабо зависят от деталей взаимодействия компонентов на микроскопическом уровне. Эффект ПАВ объяснялся ранее [1] пондеромоторным воздействием вследствие различия диэлектрических проницаемостей ПАВ и растворителя. В развитом выше подходе не возникает необходимости такого уточнения и искусственного введения адсорбционных изотерм. Предложенную теорию следует рассматривать как термодинамический фундамент, на базе которого можно при необходимости строить дальнейшие детализации исследования структуры межфазной границы.

Важным следствием проведенного выше исследования является уравнение спинодали. Формулы (7), (8) позволяют проверить применимость концепции для интерпретации данных опыта. В работе [18] по данным электрокапиллярных измерений, выполненных на ртутном электроде в растворах 0.1 М Na_2SO_4 с добавками 2-BuOH различной концентрации [19], рассчитаны зависимости поверхностного давления от электродного потенциала и концентрации ПАВ. Характер указанных зависимостей поверхностного давления от потенциала (при заданном химическом потенциале ПАВ) отличается от предлагаемых выше теоретических закономерностей наличием точки перегиба и экспоненциально спадающей асимптотики по потенциалу. Если точку перегиба указанной зависимости поверхностного давления использовать в качестве оценки значений порогового потенциала десорбции, то открывается возможность проверки уравнения спинодали (9). Рассмотрим корреляцию значений a , b , принимая во внимание связь параметра a с максимумом $\pi_0 = a^2/12$ и b_{th} – с предельным потенциалом равновесной поляризации (согласно формуле (11)). Анализ показал, что экспериментальные точки в координатах $\pi_0^{3/4}$, b достаточно хорошо укладываются на прямую линию, проходящую через нуль. Это можно рассматривать как подтверждение развитой выше теории экспериментом.

В последние два десятилетия уделяется большое внимание исследованиям превращений на межфазной границе в виде переходов смачивания

[20–23], происходящих при изменении температуры. Рассмотренный выше эффект относится к явлениям этого класса. Его особенностью является то, что стимулирующим фактором превращения выступает не температура, а электродный потенциал.

Функция (2) представляет лишь первый опыт описания состояния, испытывающего поверхностное превращение на поляризуемой межфазной границе, в рамках предложенного выше подхода. Для классификации электроадсорбционных эффектов, проявляющих свойства поверхностных переходов первого рода [8], возможно теоретическое рассмотрение на основе другого уравнения $\pi(\zeta) = 0$, определяющего бинадаль – линию равновесия поверхностных фаз. Перспективны также дальнейшие обобщения предложенного метода с использованием разложений более высокого порядка. В последние годы термодинамические аспекты пределов устойчивости равновесных систем развивались Новиковым [24] в связи с теорией спинодальных состояний фаз в объеме.

Таким образом, рассмотренная электрохимическая система представляет пример поверхностной фазы, описание предела устойчивости которой оказалось возможным в рамках теории электрокапиллярности Гиббса. Это объясняется, по-видимому, тем, что конкурирующие пондеромоторные силы и силы, вызываемые специфическим взаимодействием ПАВ с поверхностью электрода, в обычных условиях значительно преобладают над броуновскими. Поэтому флуктуационные процессы не играют значительной роли, и межфазная граница является достаточно резкой. Классификационные полиномы теории катастроф дают простое и адекватное описание равновесных состояний ПАВ на электроде. Сборка Уитни вполне адекватно характеризует состояние нейтрального ПАВ, адсорбированного на электроде внутри области устойчивого существования вплоть до предела устойчивости. В работе [8] был успешно использован для описания специфической адсорбции анионов другой полином (складка Уитни). Рассмотрение структуры бифуркационного многообразия, характеризуемой критическими точками дифференциала второго порядка поверхностного давления, может играть существенную роль при изучении свойств электрохимических систем. БМ определяет выбор полинома из классификации Тома, который аппроксимирует поверхностное давление и представляет последнее в виде функции состояния и параметров, определяющих полноту превращений (по Де Донде), существенных для рассматриваемой системы. Экспериментально БМ проявляется аномалиями зависимостей вторых производных поверхностного давления по термодинамическим переменным. Анализ таких особенностей для различных равновесных (и обратимых) электрохимических

систем дает в принципе регулярное средство их исследований и адекватного описания. Сложность интерпретации данных, получаемых при исследовании электрохимических систем, быстро возрастает с увеличением числа активных компонентов раствора и процессов, в которых они принимают участие. Теорема Тома предоставляет гарантированное средство в виде подходящего классификационного полинома для описания любой системы, в которой обратимо протекает не более двух химических процессов и характеризуемой числом параметров, не превышающем пяти.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32757).

Автор выражает глубокую признательность А.А. Черненко за обсуждение и поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1982.
2. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968.
4. Парсонс Р. Основные вопросы современной теоретической электрохимии / Под ред. А.Н. Фрумкина. М.: Мир, 1965. С. 265.
5. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
6. De Levi R. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P.599.
7. Wandlowski T. Chapter 12 in Encyclopedia of Electrochemistry. (M. Stratmann, A.B. Bard Series eds.), V. 1. / Ed. by M. Urbakh, E. Gileadi. Weinheim: VCH-Wiley, 2002.
8. Kuklin R.N. // Entropy. 2004. V. 6. P. 233. www.mdpi.org/entropy/.
9. Prigogine I., Defay R. Thermodynamique Chimique. T.1. Paris. Dunod. 1944. Русский перевод: И. Пригожин, Р. Дефей. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
10. Defay R., Prigogine I. Tension superficielle et adsorption. Dunod. Paris, 1951.
11. Арнольд В.И. Теория катастроф. М.: Изд-во МГУ, 1983.
12. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. Кн. 1. М.: Мир, 1984.
13. Ку克林 Р.Н. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 1441.
14. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1970.
15. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.
16. Hansen R.S., Kelsh D.J., Grantham D.H. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2316.
17. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967.
18. Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 319.
19. Nakadomari H., Mohilner D.M., Mohilner P.R. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 1761.
20. Nakanishi H., Fisher M.E. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 1565.
21. Cahn J. // J.Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3667.
22. Lipowsky R. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 1575.
23. Роулинсон Д., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
24. Новиков И.И. Термодинамика спинодалей и фазовых переходов. М.: Наука, 2000.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.212

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 И CCl_4 С ОЗОНОМ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛЬДА В СТРАТОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2007 г. Т. А. Высоких, Д.Ф. Мухамедзянова, Т. В. Ягодковская, С. В. Савилов, В. В. Луний

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

E-mail: sintestan@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2006 г.

Изучено взаимодействие озона с хлорпроизводными метана, сорбированными на тонкой пленке льда, в интервале температур 77–292 К. Показано, что озон окисляет хлорированные метаны, начиная с температуры 210 К, с образованием оксидов хлора различного состава. Приведены результаты анализа продуктов реакции окисления хлорпроизводных метана озonom в интервале 77–292 К методом ИК-фурье-спектроскопии. Показано образование преимущественно оксидов хлора в высоких степенях окисления наряду с диоксидом углерода и водой.

В конце XX – начале XXI века одной из основных проблем глобальной экологии является разрушение озонового слоя Земли, который защищает от жесткого УФ-излучения Солнца все живое планеты. С развитием промышленности опасное вмешательство людей усилилось. Атмосфера Земли загрязняется несвойственными ей веществами, некоторые из них, попадая в верхние слои, могут вызывать разрушение озонового слоя. Хлорсодержащие соединения являются одними из наиболее опасных подобных загрязнителей атмосферы.

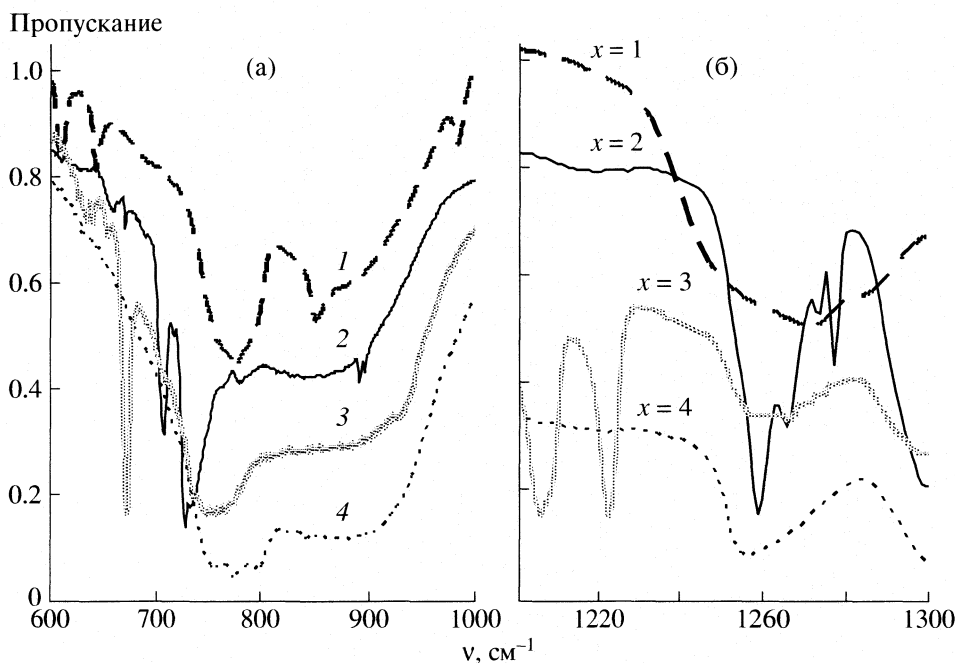
В 1974 году Столярским и Цицероном [1] высказано предположение о влиянии оксидов хлора на процесс разрушения озона. В 1985 году в журнале “Nature” появилась статья английского ученого Фармана, в которой он утверждал, что весеннее содержание озона над Антарктидой систематически уменьшается [2]: “за несколько лет оно изменилось более чем на 30%”. В результате исследования состава антарктической стратосферы ученые обнаружили в ней большое содержание оксидов хлора, концентрация которых в 100 раз больше, чем на средних широтах, а в области “озоновой дыры” пониженные концентрации HNO_3 и NO_2 . Пониженное содержание этих активных веществ является следствием взаимодействия ClO и NO_2 , в результате которого образуется ClONO_2 , который сам по себе не разрушает озон.

В полярной стратосфере южного полушария зимой (июнь–июль) в условиях низких температур на высотах 15–25 км образуются полярные стратосферные облака (ПСО), которые существуют на высотах 10–18 км в августе–сентябре, а после потепления полярной стратосферы исчезают. ПСО состоят из кристаллов льда и капель переохлажденной жидкости, содержащих HNO_3 [3], на поверхности которых под действием света про-

исходит образование из малоактивных, но достаточно устойчивых в условиях стратосферы соединений хлора HCl , ClONO_2 , молекул Cl_2 и HOCl . Эти процессы протекают в течение зимнего периода. С восходом солнца в начале весны (начало сентября) происходит фотолиз этих молекул, в результате чего образуется активный хлор, инициирующий распад озона.

При рассмотрении проблемы разрушения озонового слоя возникла потребность моделирования условий атмосферы и подробного изучения реакций, предположительно протекающих на частицах льда стратосферных облаков.

В работах [4, 5] описано лабораторное исследование взаимодействия озона с HCl в условиях, приближенных к стратосферным. С использованием модели атмосферных облаков (лед– HCl –озон, $T = 77$ К) авторы показали, что в тонких слоях льда при низких концентрациях раствора HCl уже без УФ-излучения активно проходит реакция хлористого водорода с озonom с образованием оксидов хлора различного состава. Авторы указывают также, что мгновенное взаимодействие HCl , сорбированного на тонком слое льда с озonom при 77 К, связано с тем, что в реакцию вступает именно молекула озона (так как распад озона в этих условиях маловероятен), и с тем, что реакция протекает по туннельному механизму (так как при такой температуре преодоление активационного барьера маловероятно). Взаимодействие реагентов без предварительно нанесенной пленки льда проходило значительно медленнее. Авторы [4] выдвинули предположение, что это взаимодействие с образованием оксидов хлора различного состава возможно именно благодаря диссоциации молекулы HCl , сорбированной на поверхности льда, с образованием ионных гидратов, что подтверждается данными [6]. При иони-



ИК-спектры систем “лед- $\text{CH}_{4-x}\text{Cl}_x$ -озон” при повышении температуры образца до 273 К в областях 600–1000 (а) и 1200–1300 cm^{-1} (б); $x = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4).

зации HCl на поверхности льда протоны мигрируют внутрь, в то время как имеющие больший размер анионы Cl^- остаются на его поверхности. В данном случае взаимодействие адсорбированного на поверхности солянокислого льда озона происходит именно с анионом хлора [7].

В данной работе изучено озонирование хлорзамещенных метанов в условиях (p , T), приближенных к стратосферным, на поверхности льда с целью выяснения их возможной роли в разрушении озона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Низкотемпературное озонирование проводили с использованием проточной вакуумной электро-разрядной установки (ПВЭУ). Взаимодействие хлорированных соединений метана исследовали методом ИК-спектроскопии *in situ* в интервале температур 77–292 К. Основной частью ПВЭУ являлась разрядная трубка, обеспечивающая получение чистого озона низкотемпературной конденсацией из плазмы тлеющего разряда кислорода. Установка была соединена с низкотемпературной оптической кюветой, составной частью которой является система трех золотых зеркал, на поверхности которых происходила конденсация паров исследуемых соединений. Перед началом опыта установку откачивали до остаточного давления 6×10^{-4} мм рт. ст. Из испарителя при 292 К последовательно напыляли исходные вещества на зеркала низкотемпературной оптической кю-

веты, установленной по ходу луча ИК-фурье-спектрометра (ФСМ 1201), при 77 К. Подачу реагентов проводили импульсно поворотом капиллярного крана испарителя. Полученная система “лед- $\text{CH}_{4-x}\text{Cl}_x$, ($x = 1, 2, 3, 4$)” при остаточном давлении 6×10^{-4} мм рт. ст. (77 К), приводилась в контакт с озоном при его начальном давлении 1.0 мм рт. ст. Анализ продуктов реакции проводили методом ИК-спектроскопии в диапазоне волновых чисел 600–2500 cm^{-1} .

В качестве исходных веществ в работе использовались коммерчески доступные препараты хлорированных производных метана (CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4), а хлорметан получали непосредственно перед экспериментом в приборе, представляющем собой снабженную капельной воронкой двугорлую колбу. В качестве приемника использовали снабженный газоотводной трубкой реактор на шлифе, который помещали в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью (*n*-пентан и азот). CH_3Cl получали прикапыванием 3 мл HCl из капельной воронки (5 мл) к 5 мл метилацетата, предварительно налитого в двугорлую колбу (10 мл).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После адсорбции газообразного озона на тонкую ледяную пленку, нанесенную на поверхность золотых зеркал низкотемпературной оптической кюветы, в системах “лед- $\text{CH}_{4-x}\text{Cl}_x$, ($x = 1, 2, 3, 4$)” при 77 К взаимодействия не происходило. Об этом можно судить по появлению в ИК-спектре погло-

Таблица 1. Отнесение частот колебаний (ν , см^{-1}) в системе “лед – $\text{CH}_{4-x}\text{Cl}_x$, ($x = 1, 2, 3, 4$) – озон” при 77 К

х	Экспериментальные данные	Литературные данные	Соединение	Литература
1	3100–3500, 2250, 1630, 820	3000–3500, 2250, 1630, 890	H_2O	[8]
	3020, 2960, 2852, 1445, 1435, 1374, 1050, 781, 754, 643–660	3039, 2968, 2879, 1452, 1355, 1017, 700–800, 732	CH_3Cl	[9, 10]
	1865, 781, 663, 654	1880, 750, 705, 661	O_3	[11–14]
2	3060–3500, 2250, 1635, 896	3000–3500, 2250, 1630, 890	H_2O	[8]
	3058, 2990, 1476, 1418, 734, 705	3060, 2999, 1465 ± 20 , 750–720, 617–750	CH_2Cl_2	[9, 15]
	1768, 1742, 1303, 665, 657	1750, 1720–1750, 1289, 705, 661	O_3	[11–14]
3	3200–3400, 2250, 1633, 890	3000–3500, 2250, 1630, 890	H_2O	[8]
	3028, 1490, 1472, 1301, 1203, 1222, 748–781, 670	3026, 1470–1510, 1300, 1213, 720–787, 653	CHCl_3	[9, 15]
	1864, 1740, 1301, 656	1880, 1750–1720, 1289, 661	O_3	[11–14]
4	3200–3400, 2250, 1638, 881	3000–3500, 2250, 1630, 890	H_2O	[8]
	1551, 1265, 1216, 784, 765	1560, 1267, 1227, 789, 768	CCl_4	[9]
	1865, 1760, 1742, 1265, 656	1880, 1750, 1750–1720, 1289, 1244, 661	O_3	[11–14]

шения новых полос в областях 650–665, 780, 1265–1300, 1740–1760, 1865 см^{-1} (по отношению к предварительно зарегистрированному ИК-спектру ледяной пленки $\text{CH}_{4-x}\text{Cl}_x$), характерных для колебаний О–О-связи в молекуле озона [11–14], после конденсации озона в исследуемой системе. Таким образом, в ИК-спектре систем “лед– $\text{CH}_{4-x}\text{Cl}_x$, ($x = 1, 2, 3, 4$) – озон” (77 К) наблюдали только группы полос поглощения, отвечающих за колебания связей в молекулах воды, хлорпроизводного метана и озона. Других характеристических линий, которые могли бы быть отнесены к колебаниям связей возможных продуктов взаимодействия реагентов, в спектре не наблюдалось (табл. 1).

При повышении температуры образца до 273 К в ИК-спектре наблюдали последовательное исчезновение ряда полос поглощения озона и появление новых, не характерных ни для одного из исходных соединений системы, полос, которые (согласно литературным данным) можно отнести к колебаниям связей оксидов хлора различного состава. В табл. 2 представлено отнесение частот колебаний образующихся оксидов хлора в системе “лед– $\text{CH}_{4-x}\text{Cl}_x$, ($x = 1, 2, 3, 4$) – озон”. При дальнейшем повышении температуры системы до комнатной с поверхностей золотых зеркал происходило испарение продуктов реакции и непрореагировавших исходных веществ (вода, хлорпроизводные метана и озон), о чем можно было судить по исчезновению в ИК-спектре соответствующих групп полос поглощения.

Так, в случае системы “лед–хлорметан–озон” (210 К), в ИК-спектре (рисунок, спектр 1) полосы поглощения 1260, 781 и 727 см^{-1} , могут быть отне-

сены [5] к колебаниям связей Cl–O в молекуле Cl_2O_3 . Увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1305 см^{-1} , соответствующей связи Cl–O в молекуле Cl_2O_7 , может быть связано с образованием данного оксида в системе. Дальнейшее повышение температуры (273 К) приводило к повышению интенсивностей полос: 1285, 1270, 982, 609 см^{-1} молекул Cl_2O_4 , Cl_2O , Cl_2O_2 [5] (табл. 2).

При повышении температуры системы “лед–дихлорметан–озон” до 210 К в ИК-спектре (рисунок, спектр 2) наблюдалось появление новых полос поглощения, которые можно отнести к оксидам хлора ClO_2 , ClO_3 , Cl_2O_3 , ClO_4 , Cl_2O_7 [9; 16]. А при 273 К в ИК-спектре наблюдали появление частот колебаний связей, соответствующих другим оксидам хлора: Cl_2O_4 , Cl_2O_6 .

При повышении температуры до 210 К системы “лед–хлороформ–озон” в ИК-спектре (рисунок, спектр 3) наблюдали уменьшение интенсивностей характеристических полос поглощения молекулы воды, CHCl_3 и озона, а также появление полос поглощений оксидов хлора различного состава (Cl_2O_4 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7). При дальнейшем повышении температуры (до 273 К) в ИК-спектре наблюдали появление частот колебаний связей Cl_2O , Cl_2O_3 , ClO_2 , ClO_4 (табл. 2).

Аналогичные результаты озонирования наблюдали и в случае четыреххлористого углерода. Так, при повышении температуры системы “лед– CCl_4 –озон” до 210 К в ИК-спектре (рисунок, спектр 4) наблюдали полосы поглощения, которые, как и в предыдущих опытах, могут быть отнесены к оксидам хлора (Cl_2O_4 и Cl_2O_7), при дальнейшем повышении температуры до 273 К в ИК-

Таблица 2. Отнесение частот колебаний (ν , см^{-1}) образующихся оксидов хлора в системе “лед – CH_4-xCl_x , ($x = 1, 2, 3, 4$) – озон” при повышении температуры

Экспериментальные данные	Литературные данные	Cl_xO_y	Литература
982, 660, 638	961, 686, 640	Cl_2O	[17, 18]
880	866	ClO	[19]
1270, 1050	1216, 1041	Cl_2O_2 (ClClO_2)	[16]
774, 642	754, 647	Cl_2O_2 (ClOOCl)	[20]
1277, 1260, 1097, 781, 727	1285, 1275, 1058, 780, 731	Cl_2O_3	[5, 21]
1413	1410	ClO_2	[5, 16]
930	925	(Cl-O-O)	
1285, 1270, 1050, 667, 640	1285, 1270, 1037, 660, 638	(O-Cl-O)	[5, 22]
1097, 894, 890–880	1081, 905, 890	Cl_2O_4	
1270, 1260, 890, 852, 645, 609	1253, 1234, 908, 874, 646, 576	ClO_3	[5, 23]
1865, 1277, 1264, 667, 638	1843, 1284, 1263, 693, 625	ClO_4	[24, 25]
1305, 1264, 667	1300, 1260, 680	Cl_2O_6	[26, 27]
		Cl_2O_7	[5]

спектре наблюдали уменьшение интенсивностей полос поглощения молекулы озона и появление частот колебаний связей ClO , Cl_2O_3 , Cl_2O_2 и ClO_3 (табл. 2).

Необходимо отметить, что по мере увеличения количества атомов хлора в ряду CH_3Cl – CH_2Cl_2 – CHCl_3 – CCl_4 вероятность образования оксидов хлора в низких степенях окисления при реакции хлорметанов с озоном снижается. Так, в случае CH_3Cl зафиксировано образование Cl_2O_2 , в то время как при низких температурах их образования не зафиксировано. В табл. 2 также приведены расчетные волновые числа для оксидов хлора, образование которых возможно, хотя и маловероятно.

Таким образом, в результате экспериментов показано, что исследуемые соединения не являются потенциальными разрушителями стратосферного озона. Полученные данные полностью подтверждают гипотезу, выдвинутую авторами [5], о том, что первым этапом в сложной цепочке низкотемпературных химических реакций, приводящих к разрушению озона адсорбированными на поверхности льда галогенсодержащими соединениями при температурах до 220 К, является их диссоциация на поликристаллическом льду с образованием ионов Cl^- или гидратов $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$ (в случае HCl). В рассматриваемых процессах молекулы CH_4-xCl_x не способны диссоциировать на поверхности льда, и, таким образом, не реагируют с озоном в смоделированных нами условиях. Однако исследованные хлорпроизводные метаны могут эффективно разрушать озон при температуре выше 210 К (что характерно для верхней

тропосферы) с образованием оксидов хлора, состав которых зависит от количества атомов хлора в молекуле CH_4-xCl_x , ($x = 1, 2, 3, 4$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stolarski R.S., Cicerone R.J. // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 1610.
2. Farman J.C., Gardiner B.G., Shanklin J.D. // Nature. 1985. V. 315. P. 207.
3. Wayne R.P. // Atmos. Environ. 1995. V. 29. P. 2677.
4. Ягодковская Т.В., Савилов С.В., Зосимов А.В., Лушин В.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1149.
5. Ягодковская Т.В., Громов, А.Р., Зосимов А.В., Лушин В.В. // Там же. 1999. Т. 73. № 5. С. 857.
6. MacTaylor R.S., Castleman A.W. // J. Atm. Chem. 2000. V. 36. P. 23.
7. Savilov S.V., Yagodovskaya T.V., Zosimov A.V., Lunin V.V. // 9-th Int. Symp. on Atmospheric and Ocean Optics. Part I. 2002. P. 7.
8. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.
9. Shimanouchi T. Tables of Molecules, Vibration Frequencies Consolidated V. I, National Bureau of Standards. 1972. P. 1.
10. Казыцина Л.А., Куплетская Н.В. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и МАСС-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979 (2-ое издание). 238 с.
11. Ягодковская Т.В., Некрасов Л.И., Климущина Н.П. // Журн. физ. химии. 1967. № 4. С. 902.
12. Wilson M.K., Ogg R.D. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 5. P. 766.

13. *Andrews L., Spiker R.C.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 22. P. 3208.
14. *Ягодовская Т.В., Хаджи-Оглы М.Р., Некрасов Л.И.* // Журн. физ. химии. 1986. № 4. С. 922.
15. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
16. *Никитин И.В.* Химия кислородных соединений галогенов. М.: Наука. 1986. 103 с.
17. *Chi F.K., Andrews L.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 22. P. 3062.
18. *Nakata M., Suger M., Takeo H. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 86. P. 241.
19. *Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. S14.
20. *Jacobs J., Kronberg M., Muller H.S., Willner H.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 1106.
21. *Cheng B.-M., Lee Y.-P.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 5930.
22. *Rehr A., Jansen M.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 4740.
23. *Grothe H., Willner H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. P. 1482.
24. *Beltran A., Andres J., Noury S., Silvi B.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 3078.
25. *Grothe H., Willner H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996. V. 35. P. 768.
26. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. Oxford: Pergamon Press, 1984.
27. *Jansen M., Schatte G., Tobias K.M., Willner H.* // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 1703.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ СЛАБООСНОВНЫМИ ПОЛИАКРИЛОВЫМИ АНИОНИТАМИ, СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИНОВ

© 2007 г. А. В. Мамченко, Т. В. Кушнир

Национальная академия наук Украины,
Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Киев

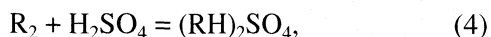
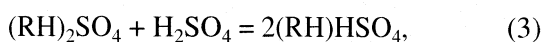
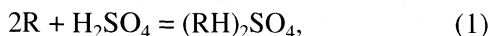
E-mail: taras-ximic@ukr.net

Поступила в редакцию 20.10.2006 г.

Изучена равновесная ионообменная сорбция серной кислоты формами свободного основания слабоосновных полиакриловых анионитов Relite MG1 и Relite MG1/P гелевой и пористой структуры соответственно. Доказано отсутствие образования бисульфатной формы анионитов. Обнаружено, что раствор резинатов неидеален. В результате анализа явления неидеальности в рамках теории обменных равновесий предложена модель обмена двухзарядных анионов на полиаминных фиксированных обменных центрах полиакриловых анионитов Relite MG1 и Relite MG1/P. Установлено, что тип матрицы ионита не влияет на параметры сорбции.

В широком спектре продукции, представленной на рынке ионообменных материалов, особенно внимания заслуживают аниониты, обменными центрами которых являются полиамины. Во-первых, это связано с повышенной обменной емкостью этих ионитов по сравнению с синтезированными с использованием моноаминов; во-вторых, – с двумя дополнительными (по сравнению с анионитами с третичными аминогруппами) возможностями сорбции, обусловленными строением ионитов. Это – принципиальная возможность повышения селективности в отношении двухзарядных анионов за счет сорбции на двух обменных центрах одной полиаминной цепочки и возможное наличие в ионитах доли центров повышенной основности.

Теоретически сорбция серной кислоты из растворов, содержащих ее соли, слабоосновными полиакриловыми анионитами с полиаминными обменными центрами может быть представлена следующими реакциями:



где R – аминогруппа полиаминной цепочки ионита.

Реакции (4) и (5) – обмен на двух обменных центрах одной полиаминной цепочки. Вследствие такого механизма сорбции два указанных выше

центра следует рассматривать как единое целое. Такие пары формально образуют новые обменные центры, которые в дальнейшем будем называть “спаренными”. Такой подход был применен в [1] при изучении сорбции двухзарядных катионов на карбоксильных катионитах. Возможность протекания реакции (3) можно установить путем сравнения полной обменной емкости анионитов, найденной по сорбции соляной и серной кислот. Аналогично поступили в [2] при исследовании равновесной сорбции серной кислоты слабоосновными анионитами с третичными аминогруппами.

Объектами исследования были промышленные образцы слабоосновных полиакриловых анионитов Relite MG1 и Relite MG1/P (производство Mitsubishi Chemical Corporation). Полимерная основа данных анионитов синтезирована с использованием эфиров акриловой кислоты. Первый ионит имеет гелевую матрицу, второй – пористую. В качестве обменных центров ионитов выступают полиамины [3–5]. Подготовка ионитов к исследованию и методика эксперимента, основанная на определении удельной сорбции серной кислоты (e , моль/кг) и измерении равновесной величины pH, описаны в [2].

Результаты определения полной обменной емкости рабочих образцов ионитов (E_0 , моль/кг), приведены в табл. 1. Здесь и далее величины e и E_0 выражены в молях эквивалента вещества. Сравнение значений E_0 (табл. 1) при сорбции соляной [6] и серной кислот показало, что в рамках ошибки эксперимента они совпадают. Таким образом, бисульфатная форма слабоосновных полиакриловых анионитов с полиаминными группами при равновесных концентрациях серной кис-

Таблица 1. Полная обменная емкость (E_0 , моль/кг) слабоосновных полиакриловых анионитов (Δ – доверительный интервал при уровне значимости 0.05)

Анионит	Сорбция серной кислоты		Сорбция соляной кислоты [6]	
	E_0	Δ	E_0	Δ
Relite MG1	9.47	0.35	9.46	0.19
Relite MG1/P	8.69	0.65	8.60	0.33

лоты вплоть до 30 моль/м³ (максимальная концентрация серной кислоты в равновесных растворах в условиях эксперимента) не образуются.

В общем случае сорбция сульфат-ионов как серной кислоты, так и ее солей проходит по реакции (2). Это подтверждают кривые потенциометрического титрования анионитов (рис. 1). Как видно из рис. 1, процесс сорбции начинается при pH ~ 10, что предполагает наличие щелочи в равновесном растворе. Согласно закону действующих масс, реакции (2) соответствует определение кажущейся константы равновесия K в виде:

$$K = x_2 a_1^2 / x_1^2 a_2 a_3^2, \quad (6)$$

где a_1 и a_2 – активности гидроксид- и сульфат-ионов во внешнем растворе; a_3 – активность растворителя; x_2 – мольная доля сульфат-резината; x_1 – мольная доля свободного основания в ионообменниках. Из (6) следует

$$K^* = K/K_w^2 = x_2/x_1^2 a_2 a_4^2, \quad (7)$$

где a_4 – активность ионов водорода во внешнем растворе; $K_w = a_1 a_4 / a_3$.

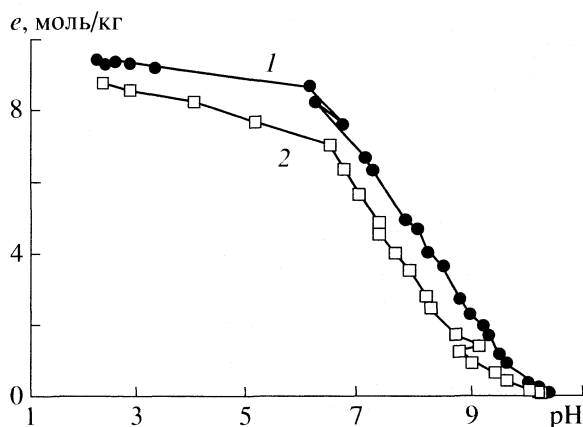


Рис. 1. Зависимости e от pH при сорбции серной кислоты формами свободного основания анионитов Relite MG1 (1) и Relite MG1/P (2).

Коэффициенты активности компонентов равновесного раствора учитывали следующим образом. Коэффициент активности растворителя ввиду работы с разбавленными растворами принимали равным единице. Значение pH находили экспериментально. Коэффициент активности сульфат-ионов $\gamma(\text{SO}_4)$ рассчитывали по [7]:

$$-\lg \gamma(\text{SO}_4) = 2.034 \mu^{0.5} / (1 + \mu^{0.5}), \quad (8)$$

где μ – ионная сила раствора.

Выразим мольную долю сульфат-резината через степень трансформации анионита в солевую форму α . Пусть доля обменных центров в солевой форме равна α . Тогда количество сорбированных единиц массы ионита сульфат-ионов в молях вещества равно $E_0 \alpha / 2$. Количество молей свободного основания в единице массы ионита будет равным $E_0 (1 - \alpha)$. Следовательно, мольная доля сульфат-резината равна

$$x_2 = (E_0 \alpha / 2) / [(E_0 \alpha / 2) + E_0 (1 - \alpha)] = \alpha / (2 - \alpha), \quad (9)$$

а мольная доля свободного основания

$$x_1 = 2(1 - \alpha) / (2 - \alpha), \quad (10)$$

После логарифмирования уравнения (7) с учетом (9), (10) получаем

$$2\text{pH} + \text{pSO}_4 = \lg K^* - \lg \{ \alpha(2 - \alpha) / [4(1 - \alpha)^2] \}. \quad (11)$$

На рис. 2, 3 представлены зависимости в координатах линейной формы уравнения (11). Как следует из рис. 2 и 3, экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямые, однако,

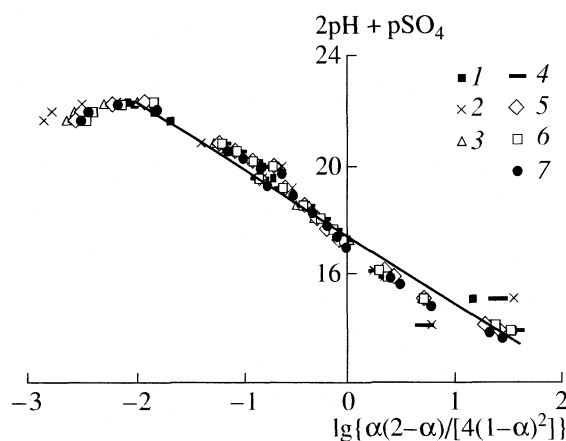


Рис. 2. Экспериментальные (1) и рассчитанные (2–7) на основе теоретических моделей зависимости в координатах линейной формы уравнения (11) для ионита Relite MG1; 2 – расчет по (17), 3 – по (18) при упрощении $K(j=1) = K(j=2)$, 4 – по (17) с учетом “спаренных” центров, 5 – то же, что и 3 с учетом “спаренных” центров, 6 – расчет по (17) с учетом “сильных” центров, 7 – то же, что и 3 с учетом “сильных” центров.

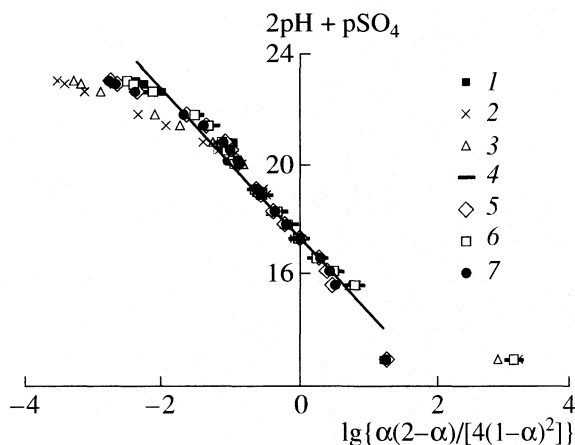


Рис. 3. Экспериментальные и рассчитанные на основе теоретических моделей зависимости в координатах линейной формы уравнения (11) для ионита Relite MG1/P: 1–7 – см. рис. 2.

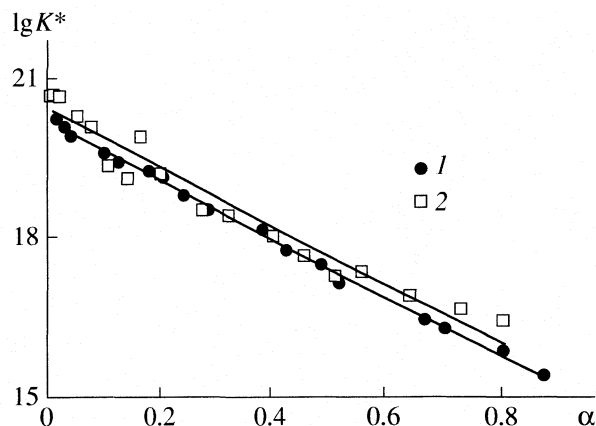


Рис. 4. Зависимости логарифма модифицированной кажущейся константы равновесия реакции (2) (уравнение (7)) от степени трансформации анионита в солевую форму: 1 – Relite MG1, 2 – Relite MG1/P.

тангенс угла наклона прямых не соответствует теоретическому значению, равному единице. Таким образом, справедливо следующее уравнение типа обобщенного уравнения Хендерсона–Хассельбалха для слабых электролитов [8, 9]:

$$2\text{pH} + \text{pSO}_4 = \lg K^{**} - n \lg \left\{ \frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)^2} \right\}, \quad (12)$$

где n – эмпирический коэффициент, указывающий на степень неидеальности раствора резинатов в гелевой фазе ионита (в случае идеального раствора $n = 1$); $\lg K^{**} = \lg K^* + (n - 1) \lg \left\{ \frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)^2} \right\}$.

В табл. 2 представлены результаты анализа экспериментальных данных по уравнениям (11) и (12). Как видно из табл. 2, наблюдаются существенные отклонения от идеальности свойств раствора резинатов. Неидеальность раствора резинатов в гелевой фазе ионита проявляется в зависимости кажущейся константы равновесия реакции (2) от степени перевода ионита в солевую форму (рис. 4).

Проанализировать неидеальность свойств раствора резинатов можно с позиции теории обменных равновесий [1, 2, 10–13]. Согласно теории, неидеальность раствора резинатов вызвана влиянием на каждый обменный центр ионита его ближайшего окружения (числом ближайших фиксированных центров i , находящихся в той или иной форме). При моделировании равновесия постулируется, что каждому составу ближайшего окружения, который характеризуется числом обменных центров, связанных с двухзарядным ионом j , соответствует свое локальное значение константы равновесия $K(j)$. Эта локальная константа для каждого j является термодинамической и не зависит от α . Предполагается,

что значение $K(j)$ изменяется скачкообразно при изменении состава резинатов в ближайшем окружении, который определяется величиной j , причем не имеет значения, какие из соседних фиксированных ионов связаны с тем или иным противоионом.

Целью анализа был поиск модели, адекватно отражающей процесс сорбции двухзарядных сульфат-ионов на полиаминных обменных центрах ионитов Relite MG1 и Relite MG1/P. Анализ экспериментальных данных проводили с использованием аппроксимирующих уравнений на основе метода нелинейной аппроксимации.

С формальной точки зрения сорбция сульфат-ионов формой свободного основания слабоосновных анионитов по реакции (2) эквивалентна обмену однозарядных на двухзарядные ионы. Для последнего случая получено [1] общее уравнение теории обменных равновесий:

$$\alpha = 1 - \sum_{j=0}^{j=i} \beta(j) \{i! / [(i-j)!j!]\} \alpha^{(j)} (1-\alpha)^{(i-j)}, \quad (13)$$

где

$$\beta(j) = [1 + 4ZK(j)]^{-1/2}, \quad (14)$$

Таблица 2. Результаты анализа экспериментальных данных по уравнениям (11) и (12) при сорбции серной кислоты слабоосновными анионитами (S – стандартное отклонение)

Анионит	n	$S(n)$	$\Delta(n)$	$\lg K^*$	$S(\lg K^*)$	$\Delta(\lg K^*)$
Relite MG1	2.94	0.07	0.04	17.30	0.05	0.03
Relite MG1/P	3.01	0.15	0.09	17.36	0.11	0.06

Таблица 3. Результаты анализа изотермы сорбции серной кислоты формой свободного основания анионитов Relite MG1 и Relite MG1/P на основе уравнений (17) и (18)

Величина	Relite MG1						Relite MG1/P					
	I	II	I'	II'	I''	II''	I	II	I'	II'	I''	II''
$\lg K_0$	19.49	19.69	17.99	18.2	17.77	17.93	19.54	19.78	18.41	18.33	18.32	18.14
$S(K_0)/K_0$	0.15	0.16	0.41	0.69	0.42	0.57	0.3	0.33	0.59	0.76	0.66	0.83
$\lg K_1$	17.43	17.5	16.56	16.64	16.36	16.35	17.47	17.54	17.04	17.11	16.95	16.97
$S(K_1)/K_1$	0.29	0.15	0.39	0.38	0.45	0.33	0.54	0.29	0.56	0.37	0.64	0.44
$\lg K_2$	15.56	15.19	15.12	14.86	15.03	14.71	16.18	15.85	15.97	13.65	15.95	13.56
$S(K_2)/K_2$	0.25	0.29	0.22	0.27	0.24	0.29	0.51	0.63	0.53	0.93	0.57	0.91
$\lg K_{\text{сп}}$	—	—	—	—	20.44	20.39	—	—	—	—	21.38	20.97
$S(K_{\text{сп}})/K_{\text{сп}}$	—	—	—	—	0.33	0.3	—	—	—	—	1.11	0.81
$\lg K_{\text{сил}}$	—	—	20.74	20.74	—	—	—	—	21.64	21.39	—	—
$S(K_{\text{сил}})/K_{\text{сил}}$	—	—	0.32	0.39	—	—	—	—	0.93	0.79	—	—
$\chi^2 \times 10^5$	57	40	20	19	19	13	205	116	124	116	125	102
g	—	—	0.22	0.21	0.27	0.27	—	—	0.14	0.17	0.16	0.21
$S(g)$	—	—	0.024	0.036	0.027	0.03	—	—	0.033	0.037	0.043	0.047

Обозначения: $K_0 = K(j=0)$, $K_1 = K(j=1) = K(j=2)$ в уравнении (18), $K_1 = K(j=1)$ в уравнении (17), $K_2 = K(j=3)$ в уравнении (18), $K_2 = K(j=2)$ в уравнении (17); модели: I–I'' – $i=2$, II–II'' – $i=3$, $K(j=1) = K(j=2)$; I и II – учтены единичные центры, I' и II' – единичные и спаренные обменные центры, I'' и II'' – единичные и сильные центры.

$$Z = a_4^2 a_2. \quad (15)$$

Из (13), (14) вытекает

$$\alpha = 1 - \sum_{j=0}^{j=i} [1 + 4ZK(j)]^{-1/2} \times \times \{i!/(i-j)!j!\} \alpha^{(j)} (1-\alpha)^{(i-j)}. \quad (16)$$

При $i=2$ соотношение (16) сводится к квадратному уравнению относительно параметра α [1, 2]:

$$\alpha^2 [2\beta(j=1) - \beta(j=0) - \beta(j=2)] + \alpha \{2[\beta(j=0) - \beta(j=1)] - 1\} + [1 - \beta(j=0)] = 0. \quad (17)$$

При $i=3$ выражение (16) идентично кубическому уравнению относительно параметра α [1, 2]:

$$\alpha^3 \{\beta(j=0) - 3[\beta(j=1) - \beta(j=2)] - \beta(j=3)\} + \alpha^2 [2\beta(j=1) - \beta(j=0) - \beta(j=2)] + \alpha \{3[\beta(j=0) - \beta(j=1)] - 1\} + [1 - \beta(j=0)] = 0. \quad (18)$$

Использование моделей при $i > 3$ затруднительно ввиду большого числа подгоночных параметров и возникающих вследствие этого больших ошибок определения величин. Поэтому в дальнейшем ограничимся интерпретацией экспериментальных данных на основе (17) и (18). Аналогичный алгоритм поиска модели был применен в [2].

Поскольку значение α лежит в интервале $0 < \alpha < 1$, при решении уравнения (17) принимается знак “минус” у квадратного корня. Дискриминант уравнения (18) положителен, и оно имеет единственное действительное решение, которое находили по формуле Кардано.

В табл. 3 представлены результаты анализа экспериментальных данных сорбции серной кислоты формами свободного основания исследуемых анионитов на основе уравнений (17) и (18). Как и в [2], в табл. 3 приведены наиболее удачные модели. Критерием приоритетности модели была величина среднеквадратической ошибки аппроксимации, рассчитанной по формуле:

$$\chi^2 = \Sigma(\alpha_{\text{выч}} - \alpha_{\text{эксп}})^2/f, \quad (19)$$

где $\alpha_{\text{выч}}$ и $\alpha_{\text{эксп}}$ – значения α , вычисляемые по аппроксимирующему уравнению и найденные экспериментально; f – число степеней свободы.

Анализ экспериментальных данных по (18) показал, что, как и в [2], величины $K(j)$ достоверно не определяются (погрешности определения подгоночных параметров $S(K(j))$ близки или превышают значения $K(j)$). Причиной этого может быть равенство некоторых подгоночных параметров [1, 2]. Из всех возможных частных решений уравнения (18) наиболее точным оказалось упрощение $i=3$, $K(j=1) = K(j=2)$ (табл. 3).

Следовательно, если модель $i=3$ адекватно описывает реальное равновесие обмена, то константа обмена скачкообразно уменьшается при появлении в ближайшем окружении фиксирован-

ного иона только одного обменного центра в солевой форме с двухзарядным анионом, а затем – при переходе в солевую форму всех ближайших фиксированных ионов. При промежуточных значениях $0 < j < i$ локальная константа равновесия остается постоянной.

На рис. 2, 3 представлены экспериментальные и рассчитанные на основе теоретических моделей зависимости в координатах линейной формы уравнения (11) при сорбции серной кислоты исследуемыми анионитами. Видно, что при анализе экспериментальных данных, которые соответствуют значениям $\alpha > 0.9$ и $\alpha < 0.1$ в моделях ($i = 2$) и ($i = 3$, $K(j = 1) = K(j = 2)$), наблюдаются отклонения теоретических зависимостей от экспериментальных. В области $\alpha > 0.9$ эти отклонения, вероятнее всего, вызваны влиянием на фиксированные обменные центры не только ближайшего, но и дальнего окружения. Этим влиянием в области $\alpha < 0.9$ можно пренебречь. Кроме того, в области $\alpha > 0.9$ величины определяются с большими ошибками. Поэтому при всех вычислениях в данной работе не учитывали значения $\alpha > 0.9$. Отклонения теоретических зависимостей от экспериментальных в области $\alpha < 0.1$ не могут быть объяснены ничем кроме неучтенных факторов.

Выше уже предполагались дополнительные возможности обмена на полиаминных группах. Поэтому в предложенных выше моделях неучтенными могли остаться два возможных фактора: фактор обмена на “спаренных” центрах и фактор наличия в ионитах доли обменных центров большей основности. Обозначим долю “спаренных” обменных центров в сульфат-форме (из общего количества таких центров) через $\alpha_{\text{сп}}$. Аналогично поступим с центрами большей основности (обозначим их как “сильные”) и введем $\alpha_{\text{сил}}$. Все остальные центры обозначим как “единичные” и по аналогии с другими центрами введем $\alpha_{\text{ед}}$. Если в ионите наряду с “единичными” центрами присутствуют “спаренные” центры, то степень перевода ионита в солевую форму вычисляется следующим образом:

$$\alpha = g\alpha_{\text{сп}} + (1 - g)\alpha_{\text{ед}}, \quad (20)$$

где g – доля “спаренных” центров в общем количестве фиксированных обменных центров ионита. Обмену на “спаренных” центрах отвечает реакция (5). После всех преобразований, аналогичных приведенным выше, уравнение (11) для данного случая запишется так:

$$2\text{pH} + \text{pSO}_4 = \lg K_{\text{сп}}^* - \lg \{ \alpha_{\text{сп}} / (1 - \alpha_{\text{сп}}) \}, \quad (21)$$

где $K_{\text{сп}}^*$ – константа реакции (5), деленная на квадрат константы диссоциации воды.

Из (21) вытекает

$$\alpha_{\text{сп}} = \{ ZK_{\text{сп}} / [1 + ZK_{\text{сп}}] \}, \quad (22)$$

Аналогично поступаем, если в ионите присутствуют “сильные” центры:

$$\alpha = g\alpha_{\text{сил}} + (1 - g)\alpha_{\text{ед}}, \quad (23)$$

где g – в данном случае доля “сильных” центров в общем количестве фиксированных обменных центров ионита. Обмену на “сильных” центрах соответствует реакция (2):

$$2\text{pH} + \text{pSO}_4 = \lg K_{\text{сил}}^* - \lg \{ \alpha_{\text{сил}} (2 - \alpha_{\text{сил}}) / 4(1 - \alpha_{\text{сил}})^2 \}, \quad (24)$$

где $K_{\text{сил}}^*$ – константа реакции (2) на “сильных” центрах, деленная на квадрат константы диссоциации воды. Из (24) вытекает

$$\alpha_{\text{сил}} = 1 - [1 + 4ZK_{\text{сил}}]^{-1/2}, \quad (25)$$

Так как количество “спаренных” или “сильных” центров в ионите предполагается небольшим, и эти центры заполняются в первую очередь, то постулируется, что влияния ближнего и дальнего окружения они не испытывают.

Теперь попытаемся улучшить аппроксимацию экспериментальных данных в области $\alpha < 0.1$ добавлением уравнений (20), (22), (23) и (25) к уравнениям изложенных выше моделей и решением полученных систем уравнений. Результаты приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что аппроксимация экспериментальных данных с использованием новых моделей улучшается, несмотря на использование пятипараметрических уравнений вместо базовых трехпараметрических. Наиболее адекватной моделью, исходя из наименьшего значения χ^2 , следует признать модель $i = 3$, $K(j = 1) = K(j = 2)$ с долей “сильных” центров. В рамках модели значения $K(j)$ для каждого отдельно взятого j для двух ионитов, а также $K_{\text{сил}}$ и g в пределах ошибки эксперимента равны. Это доказывает, что тип матрицы ионита не влияет на параметры сорбции серной кислоты. Кроме того, полученный результат дает возможность обобщить результаты и обосновать единую модель сорбции серной кислоты для двух исследуемых анионитов.

Наиболее вероятные значения $\lg K(j)$, $\lg K_{\text{сил}}$ и g , усредненные для двух исследованных ионитов: $\lg K(j = 0) = 17.48$; $\lg K(j = 1) = \lg K(j = 2) = 16.23$; $\lg K(j = 3) = 13.9$, $\lg K_{\text{сил}} = 20.22$, $g = 0.28$.

Результаты, полученные в данной работе, можно использовать для расчета ионообменных технологий, связанных с применением слабоосновных полиакриловых анионитов, синтезированных на основе полиаминов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамченко А.В., Климова Г.В. // Химия и технология воды. 2001. Т. 23. № 1. С. 64.
2. Мамченко А.В., Кушнир Т.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 2. С. 327.
3. Иониты. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1989. С. 84.
4. Ion Exchange and Adsorbent Resins. Resindion S.R.L. 11. 2002. P. 6.
5. Ion exchange and adsorbent resins. Relite. Resindion S.R.L. 04. 1996.
6. Мамченко А.В., Савченко О.А. // Химия и технология воды. 2004. Т. 26. № 3. С. 260.
7. Скорчелетти В.В. // Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974. С. 152.
8. Katchalsky A., Spitnik P. // J. Polymer. Sci. 1947. V. 2. № 4. P. 432.
9. Солдатов В.С. // Докл. РАН. 1994. Т. 336. № 6. С. 782.
10. Мамченко А.В., Валуйская Е.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1443.
11. Мамченко А.В., Валуйская Е.А. // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 5. С. 451.
12. Мамченко А.В., Климова Г.В. // Там же. 2000. Т. 22. № 3. С. 232.
13. Мамченко А.В., Валуйская Е.А. // Там же. 1999. Т. 21. № 1. С. 3.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 548.52.541.123.537.311.33

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ЭПИТАКСИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ИЗ НЕОГРАНИЧЕННОГО ОБЪЕМА ЖИДКОЙ ФАЗЫ

© 2007 г. П. П. Москвин, В. В. Ходаковский

Житомирский государственный технологический университет, Украина

E-mail: moskvin@us.ztu.edu.ua

Поступила в редакцию 01.12.2006 г.

В рамках представлений о диффузионно ограниченной кристаллизации выполнен кинетический анализ процесса жидкофазовой эпитаксии твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Граничными условиями для формирования краевой задачи диффузионного массопереноса служило предположение о фазовом равновесии на границе раздела фаз, когда концентрации компонентов связаны уравнениями фазовых равновесий, записанных в рамках модели полиассоциированных растворов. Разработанная термодинамическая модель процесса роста позволила достигнуть как описания условий выращивания твердых растворов, так и прогнозировать режимы получения слоев заданного состава в системе Cd-Hg-Te .

Пленки твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в настоящее время широко используются в качестве активных сред приемников ИК-излучения. Достаточно толстые слои указанного твердого раствора обычно осаждают методами жидкофазовой эпитаксии (ЖФЭ) с использованием различных температурно-временных режимов роста. Основой в выборе условий проведения процесса кристаллизации, как правило, служат данные по фазовым равновесиям в системе. Данные по p - T - x -равновесиям в рамках модели полиассоциированного раствора с набором ассоциатов в жидкой фазе для рассматриваемой системы получены нами в цикле работ [1–3]. В этих публикациях достигнута, по-видимому, предельная точность описания кристаллизационного процесса как равновесного термодинамического явления. Поэтому повышение достоверности извлекаемой из анализа термодинамической информации связывается с разработкой кинетических представлений о процессе фазообразования в трехкомпонентной системе.

Наиболее полное кинетическое описание процесса взаимодействия жидкой и твердой фазы при формировании гетероструктур в рамках представлений о диффузионном массопереносе в трехкомпонентных системах полупроводников A^3B^5 выполнено в [4]. Предложенное математическое обеспечение задачи использовалось в работах [5, 6] для описания кинетики взаимодействия фаз при ЖФЭ в системе Cd-Hg-Te . В этих работах выполнено моделирование процесса массопереноса во взаимодействующих твердой и жидкой фазах, проанализировано влияние скорости диффузии на составы фаз и перемещение границы раздела сред. Такого рода данные представляют интерес при выявлении общих закономерностей

протекания процесса в неравновесных по составу фазах. В то же время кинетические модели эпитаксии при надлежащем выборе термодинамических функций и кинетических параметров позволяют с высокой достоверностью как описывать экспериментальные данные по ЖФЭ твердых растворов, так и прогнозировать технологические условия получения материала с заданными параметрами.

Принципиальным положением диффузионной модели взаимодействия фаз является предположение о наличии фазового равновесия на границе раздела фаз. В работах [5, 6] равновесные концентрации компонентов на движущейся границе раздела оценивались по интерполяционным выражениям для описания фазовых равновесий в системе Cd-Hg-Te . Такого рода зависимости получены авторами [5, 6] путем обработки экспериментальных результатов по ЖФЭ в рассматриваемой системе. Известно, что использование такого подхода для построения диаграммы состояния системы без учета поправок на неравновесность процесса кристаллизации может привести к существенным неточностям в получаемых расчетных данных и потере термодинамической информации о поведении системы. Указанные положения снижают ценность кинетического анализа процесса ЖФЭ, выполненного в [5, 6], и предполагают выполнение дальнейших исследований. Поэтому целью настоящей работы является на основе модели диффузионно ограниченной кристаллизации, когда в качестве граничных условий используются уравнения фазовых равновесий в приближении полиассоциативной жидкой фазы, проанализировать влияние основных параметров проведения

процесса осаждения слоев на состав и скорость роста твердых растворов в системе Cd–Hg–Te.

В основе модели диффузионно ограниченной кристаллизации лежит предположение о том, что процесс кристаллизации материала лимитирован диффузионным подводом вещества к межфазной границе твердая фаза–расплав. При этом на поверхности раздела фаз предполагается наличие термодинамического равновесия, что соответствует высокой скорости протекания поверхностных реакций. Тогда краевая задача массопереноса вещества к фронту кристаллизации формируется системой дифференциальных уравнений диффузии, записанных в движущейся вместе с поверхностью раздела системе координат, и условием сохранения вещества при его переходе через межфазную границу [4]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_i}{\partial t} &= D_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} + \frac{C_s}{C} V \frac{\partial x_i}{\partial z}, \\ \frac{C_s}{C} V (x_{s,i}^0 - x_i^0) &= D_i \frac{\partial x_i(0, t)}{\partial z}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $x_{s,i}^0$, x_i^0 – равновесные концентрации компонентов на межфазной границе со стороны твердой и жидкой фазы, $D_i(\partial x_i/\partial z)$ – потоки компонентов в окрестности границы раздела к фронту кристаллизации; $V(t)$ – скорость роста; C_s/C – отношение молярных плотностей твердой и жидкой фаз; $i = \text{Cd, Hg}$ при кристаллизации твердого раствора из жидкой фазы, обогащенной теллуром, z – координата, направленная вглубь расплава.

В представленных выражениях пренебрегается диффузионным отводом вещества в объем растущей твердой фазы. Такое допущение оправдано малыми значениями твердофазных диффузионных коэффициентов по сравнению с их жидкофазовыми аналогами и относительно малыми временами нахождения ростовой системы в высокотемпературном состоянии при осуществлении процесса ЖФЭ. Опыт расчетов кинетики кристаллизации твердых растворов A^3B^5 с использованием близких к реальным величинам параметров системы подтверждает высказанное допущение [7].

При изотермической кристаллизации из переохлажденной на величину ΔT жидкой фазы в начальный период времени взаимодействия расплав можно рассматривать как полубесконечную среду по отношению к концентрациям компонентов на межфазной границе [4]. Тогда решениями диффузионных уравнений в указанном приближении и при условии сохранения вещества по каждому

компоненту при фазовом переходе являются следующие выражения [4, 7]:

$$\begin{aligned} x_{s,i}^0 - x_i^0 &= \frac{x_i^\infty - x_i^0}{\sqrt{\pi}(\lambda/\Delta_i^{1/2}) \exp(\lambda^2/\Delta_i) \operatorname{erfc}(\lambda/\Delta_i^{1/2})}, \\ \lambda &= \frac{C_s}{C_i} \left(\frac{t}{D_{\text{Hg}}} \right)^{1/2} V(t), \\ h &= \int_0^t V(t) dt = 2\lambda \frac{C_l}{C_s} (D_{\text{Hg}} t)^{1/2}, \quad \Delta_i = D_i/D_{\text{Hg}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $x_{s,i}^0$, x_i^0 , x_i^∞ – равновесные концентрации компонентов на межфазной границе и их содержание в исходном объеме расплава; h , $V(t)$ – толщина и скорость роста слоя; D_i , $\lambda = \text{const}$ – коэффициент диффузии компонента i и параметр скорости роста; $\operatorname{erfc}(\phi)$ – дополнительный интеграл вероятности.

Представленные выражения, совместно с уравнениями фазовых равновесий для определения концентрации компонентов на границе раздела фаз $x_{s,i}^0$, x_i^0 [1–3], образуют невариантную систему уравнений, которая полностью описывает кинетику процесса изотермической кристаллизации трехкомпонентного твердого раствора в диффузионном приближении. Разработанные вычислительные программы позволяли решать задачу поиска состава растущего слоя $x_{s,i}^0$ и концентрации компонентов расплава на межфазной границе x_i^0 по заданному исходному составу x_i^∞ расплава и температуре роста, или же рассчитывать состав исходной жидкой фазы, который обеспечит кристаллизацию заданного твердого раствора при выбранных T_g и ΔT изотермического режима роста.

Анализ поведения решений уравнений диффузионного массопереноса показывает [7], что приближение полубесконечной жидкой фазы применимо для интервалов времени роста $t < 0.2L^2/D$, где L – высота столба исходной жидкой фазы; D – типичное значение диффузионного коэффициента компонента в расплаве. Применительно к описанию процесса ЖФЭ в системе Cd–Hg–Te момент времени роста, до которого справедливо допущение полубесконечной среды при $L \approx 1$ см и $D \approx 10^{-5}$ см²/с, составляет несколько часов. Последнее означает, что указанное приближение вполне применимо для типичных условий проведения процесса роста.

Термодинамические функции, необходимые для поиска граничных концентраций, которые соответствуют условиям фазовых равновесий в системе Cd–Hg–Te, заимствованы из наших работ [1–3], где эти параметры найдены в рамках модели полиассоциированных растворов. Оценка молярных плотностей жидкой фазы, обогащенной теллуром, и твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ выполнялась с использо-

ванием термодинамических данных [8]. Значение их отношения согласно выполненным оценкам составляет $C_s/C_l = 0.955$.

Естественно, что расчетный состав и скорости роста твердого раствора зависят от выбранных значений парциальных коэффициентов диффузии компонентов. Сказанное относится к коэффициентам диффузии ртути и кадмия в теллуровом расплаве в температурном интервале, типичном для ЖФЭ в системе. Такого рода данные в литературе либо крайне ограничены и противоречивы, либо найдены в условиях, достаточно далеких от условий проведения процесса эпитаксии. В то же время предварительные расчеты показали, что абсолютное значение диффузионных коэффициентов оказывает определяющее влияние на скорость роста и толщину осажденного слоя. При этом состав осаждаемого слоя достаточно слабо зависит только от отношения скоростей диффузионного подвода вещества. Последнее утверждение непосредственно следует из уравнений (2), где коэффициенты диффузии входят через параметр Δ_i , зависящий от их отношения. Такой результат позволяет не очень жестко подходить к выбору численных значений коэффициентов диффузии и рассматривать их как подгоночные параметры модели. В качестве первого приближения при выборе коэффициентов диффузии в теллуровом расплаве приняты данные [9], где температурная зависимость диффузионного коэффициента ртути ($\text{см}^2/\text{с}$) описывалась выражением: $D_{\text{Hg}} = 2.7 \times 10^{-3} \exp(-5200/RT)$.

Естественно предположить, что коэффициент диффузии кадмия не должен значительно отличаться от соответствующего коэффициента для ртути и вполне возможно допустить, что его температурная зависимость близка к зависимости, предложенной в [9].

В качестве исходной информации для тестирования модели использовались экспериментальные данные [10–14] по кинетике кристаллизации твердых растворов на подложках с кристаллографической ориентацией (111). Использование такого рода экспериментальных результатов нельзя признать полностью корректным. Действительно, известно, что скорость осаждения слоев с кристаллографической ориентацией (111) в 1.2–1.3 раза меньше скорости роста на грани (100) как для материалов класса A^3B^5 [7], так и A^2B^6 [15]. В то же время именно для такой ориентации растущего слоя имеются наиболее многочисленные и достоверные экспериментальные результаты [11–14]. Поэтому, сознавая возможные неопределенности в найденных впоследствии величинах диффузионных коэффициентов, все же такой подход можно признать обоснованным при поиске параметров модели кристаллизации.

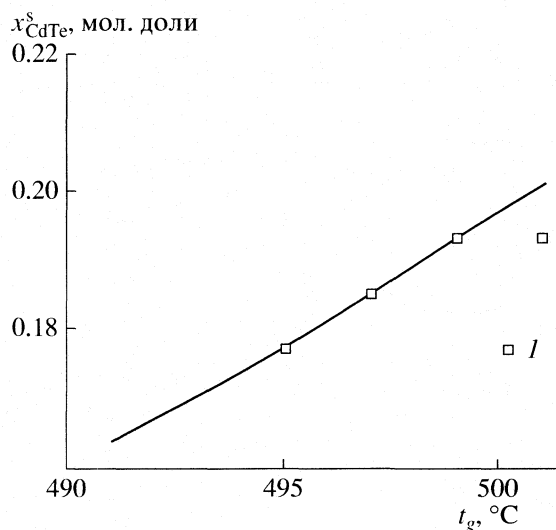


Рис. 1. Состав твердого раствора, выращенного при различных температурах роста из жидкой фазы с концентрацией исходных компонентов $x_{\text{Cd}}^\infty = 0.006$ ат. доли, $x_{\text{Hg}}^\infty = 0.216$ ат. доли, что соответствует температуре ликвидуса 501°C ; I – данные [11].

Предварительные расчеты с использованием диффузионных параметров из [9] показали существенное различие экспериментальных данных как по толщине эпитаксиальных слоев в большей степени, так и в меньшей степени по составу осажденного твердого раствора. Незначительная корректировка величины диффузионных коэффициентов позволила добиться вполне удовлетворительного соответствия расчетов эксперименту по зависимости состава и толщины слоя от температуры кристаллизации и времени осаждения. Величины коэффициентов диффузии компонентов расплава, найденные указанным методом в интервале температур $480\text{--}510^\circ\text{C}$, оказались практически не зависящими от температуры и равными $D_{\text{Hg}} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{\text{Cd}} = 2.9 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. С их помощью удалось вполне удовлетворительно описать экспериментальные данные [11] как по зависимости состава материала от температуры роста, так и данные по толщине слоев. Эти результаты представлены на рис. 1–3. Так, на рис. 1 приведены зависимости состава осаждаемого слоя от температуры роста при фиксированной температуре ликвидуса 501°C .

Из рис. 1 следует вполне удовлетворительное соответствие расчетов эксперименту по составу материала. Рис. 2 иллюстрирует данные расчета зависимости толщины эпитаксиального слоя, осажденного за 5 мин процесса, от температуры роста при той же фиксированной температуре ликвидуса исходного расплава. Ранее отмечалось, что именно толщина осаждаемого слоя суще-

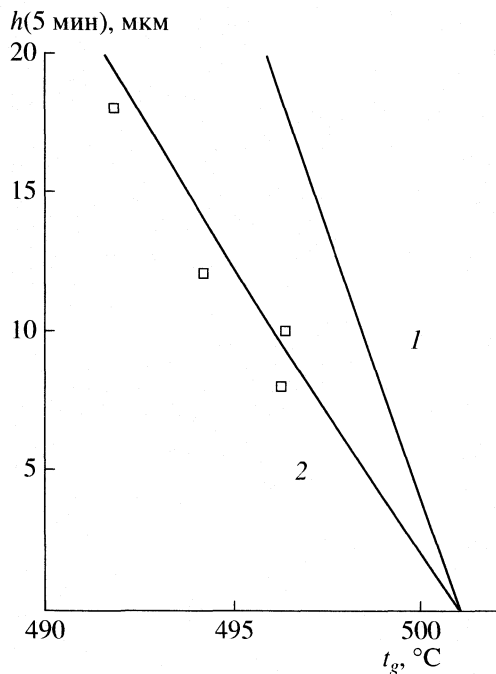


Рис. 2. Толщина пленки твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x \approx 0.2$ мол. доли, выращенной при разной температуре из жидкой фазы с температурой ликвидуса 501°C ; точки – данные работы [11], 1 – расчет с использованием данных [9] по коэффициенту диффузии ртути; 2 – расчет настоящей работы.

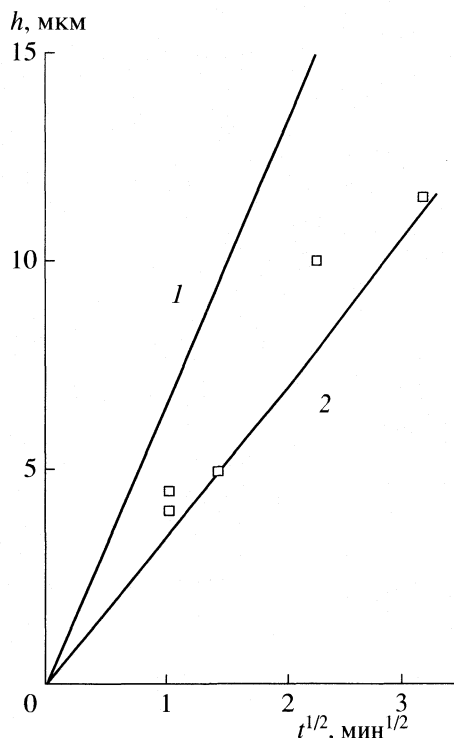


Рис. 3. Зависимости толщины пленки твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ от времени изотермического роста при различных значениях коэффициента диффузии. Обозначения см. рис. 2.

ственно зависит от величин коэффициентов диффузии компонентов.

Как видно из рис. 2 использование данных работы [9] для диффузионного коэффициента ртути дает существенное различие расчетных и экспериментальных результатов, как в количественном отношении, так и в наклоне температурной зависимости толщины слоя. Последнее может быть связано только с достаточно слабой температурной зависимостью коэффициента диффузии, которая была найдена в работе [9]. Несмотря на то, что величина энергии активации диффузионного процесса в расплаве по данным [9] неплохо коррелирует с аналогичными параметрами для расплавов других полупроводников, например A^3B^5 [7, 10], все же, согласно нашим результатам, ее температурную зависимость следует признать слишком слабой в рассматриваемом интервале температур.

На рис. 3 показаны зависимости толщины выращенного слоя от времени для переохлаждения исходной жидкой фазы на 4°C и разных значениях диффузионных коэффициентов. Представление в координатных осях толщины – квадратный корень из времени роста позволяет убедиться в применимости приближения полубесконечной среды для описания процесса, когда рассматриваемая функция отображается прямой линией 2. Хорошее соответствие расчетной зави-

симости эксперименту, как по форме, так и в количественном отношении при найденных значениях коэффициентах диффузии подтверждает применимость указанного приближения для описания роста из жидкой фазы высотой 1 см для указанных интервалов времени.

Для выявления кинетических закономерностей процесса кристаллизации твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в работе выполнен анализ распределения компонентов по высоте расплава, который формируется в изотермическом процессе. Согласно работам [4, 10] концентрационные профили могут быть получены с использованием следующих выражений при найденных x_i^∞ , x_i^0 и λ :

$$x_i(\eta) = x_i^\infty + \frac{(x_i^0 - x_i^\infty)}{\text{erfc}(\lambda/\Delta_i^{1/2})} \text{erfc}\left(\frac{\eta + \lambda}{\Delta_i^{1/2}}\right),$$

$$\eta = \frac{z}{2(D_{\text{Hg}}t)^{1/2}}.$$

На рис. 4 представлены концентрационные профили компонентов, которые соответствуют росту твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x = 0.2$ мол. доли при 500°C и $\Delta T = 10\text{ K}$. Как следует из расчетов, концентрационные профили компонентов даже при существенной скорости роста характери-

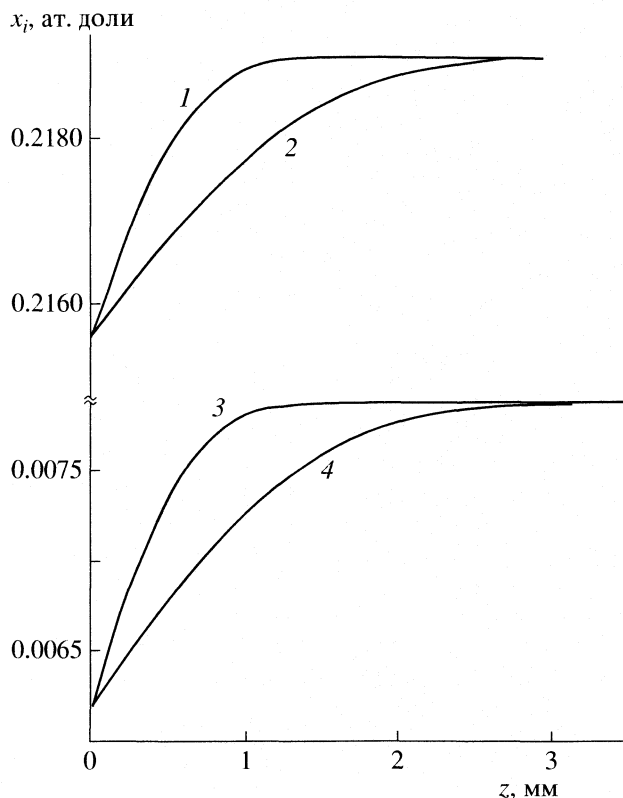


Рис. 4. Концентрационные профили компонентов в жидкой фазе, обеспечивающие кристаллизацию твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x \approx 0.2$ мол. доли, $t_g = 500^\circ\text{C}$, $\Delta T = 10$ К, $x_{\text{Cd}}^0 = 0.0062$ ат. доли, $x_{\text{Cd}}^\infty = 0.0079$ ат. доли, $x_{\text{Hg}}^0 = 0.2158$ ат. доли, $x_{\text{Hg}}^\infty = 0.2188$ ат. доли; 1, 2 – Hg, 3, 4 – Cd, 1, 3 – 1 мин, 2, 4 – 5 мин.

зуются в целом незначительными градиентами, которые синхронно уменьшаются с течением времени, обеспечивая тем самым постоянство состава растущего слоя. При этом для компонента с высокой растворимостью (ртуть) относительное пересыщение, т.е. величина $\beta = (x_{\text{Hg}}^\infty - x_{\text{Hg}}^0)/x_{\text{Hg}}^\infty$, не превышает единиц относительных процентов. Это означает, что содержание ртути в расплаве мало отличается от определяемого ликвидусом системы. В то же время для кадмия существуют несколько иные закономерности. Для данного компонента характерна существенно меньшая растворимость в жидкой фазе при этих же условиях и соответственно более высокий коэффициент распределения.

Таким образом, для обеспечения достаточно высокой скорости роста твердого раствора из концентрированного расплава значительный поток компонента к фронту кристаллизации может обеспечиваться только более высоким его содержанием в исходной жидкой фазе по сравнению с

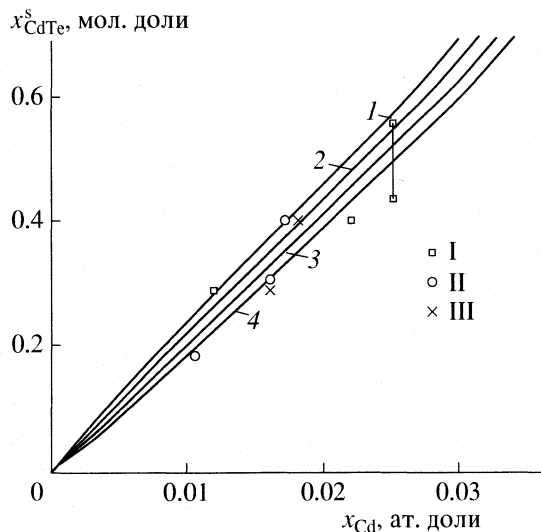


Рис. 5. Зависимости состава кристаллизующего твердого раствора от содержания кадмия в исходной жидкой фазе при различных переохлаждениях системы; 1–4 – соответствуют линии солидуса системы при 550°C и значениям переохлаждения расплава на $\Delta T = 5, 10, 15$ К; I – экспериментальные данные [12] для температуры роста 550°C ; II, III – [13, 14] для 500°C .

определяемым диаграммой состояния. Величина пересыщения расплава по этому компоненту β_{Cd} достигает 40%, что достаточно много. Поэтому концентрация кадмия в расплаве, обеспечивающая рост пленки выбранного состава, существенно смещена относительно соответствующей линии ликвидуса системы при температуре роста и является кинетической характеристикой процесса кристаллизации. Последнее утверждение эквивалентно трансформации равновесного коэффициента распределения в свой эффективный кинетический аналог.

Для рассматриваемой ситуации различие между данными параметрами для кадмия, которые в рамках модели естественно определить, как $K_{\text{eq}} = x_{\text{Cd}}^{\text{So}}/2x_{\text{Cd}}^0$ и $K_{\text{eff}} = x_{\text{Cd}}^{\text{So}}/2x_{\text{Cd}}^\infty$ (множитель 2 появляется при пересчете мольных долей в атомные), может достигать $\sim 40\%$ для типичных условий ЖФЭ, повышаясь с понижением температуры роста. Подобная тенденция во взаимосвязи величин относительных парциальных пересыщений, равновесного и эффективного коэффициентов распределений для компонентов с сильно различными растворимостями наблюдалась ранее и для случая эпитаксиального роста твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ [7, 10]. Указанная тенденция в поведении эпитаксиальных систем представляется достаточно важной не только при управлении составом твердого раствора, но и должна учитываться при выборе кинетических условий легирования материала в процессе создания приборных

структур, когда ситуация с растворимостями компонентов подобна.

На рис. 5 представлены зависимости содержания кадмия в твердом растворе от его концентрации в исходной жидкой фазе, которая обеспечивает осаждение материала при 550°C, но с различной величиной начального переохлаждения. Там же представлены экспериментальные результаты различных авторов [12–14] по рассматриваемой зависимости, полученные при несколько различающихся температурах роста. Хотя экспериментальные результаты очень близки друг другу, температура роста пленок отличается весьма существенно (~20–30°C). В то же время расчетные данные при вариации температуры переохлаждения исходного расплава от 5 до 15°C практически полностью перекрывают диапазон изменения экспериментальных результатов. Это означает, что кинетические эффекты, связанные с переохлаждением расплава, сказываются на вариации состава осажденного слоя примерно так же, как и изменение температуры кристаллизации материала.

Отметим, что, как правило, в указанных экспериментах [11–14] температура ликвидуса расплава либо определялась с невысокой точностью, либо вовсе не контролировалась. Исходя из полученных результатов, можно сделать следующие выводы. При существенных различиях в растворимости компонентов твердого раствора кинетическая поправка на переохлаждение исходного расплава может быть очень существенной, и она должна учитываться при выборе состава исходной жидкой фазы. Тем более учет кинетической поправки на переохлаждение системы должен приниматься во внимание при построении диаграмм состояния таких материалов на основе данных о ЖФЭ в системе.

Наблюдаемое соответствие расчетов эксперименту как по тенденциям в поведении системы, так и в количественном отношении подтверждает применимость диффузионной модели к описанию процесса ЖФЭ твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

При этом положение о полубесконечной жидкой фазе для уравнений диффузии совместно с полиассоциативной моделью фазовых равновесий, в качестве граничных условий, может эффективно использоваться для обоснования условий получения слоев с заданными параметрами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвин П.П., Рашковецкий Л.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1562.
2. Москвин П.П., Рашковецкий Л.В. // Там же. 2006. Т. 80. № 9. С. 1568.
3. Moskvin P.P., Rashkovets'kyi L.V., Khodakovskiy V.V. // *Semicond. Physics Quantum Elect. & Optoelectronics*. 2006. V. 9. № 3. P. 12.
4. Small M.B., Ghez R. // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. № 8. P. 5322.
5. Shcherisa O.V., Mazhorova O.S., Denisov I.A. et al. // *J. Cryst. Growth*. 2006. V. 290. P. 350.
6. Shcherisa O.V., Mazhorova O.S., Denisov I.A. et al. // *Ibid.* 2006. V. 290. P. 357.
7. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1991. 174 с.
8. Глазов В.М., Павлова Л.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 218.
9. Мовланов Ш., Кулиев А.А. // ФТТ. 1962. № 2. С. 541.
10. Kuznetsov V.V., Moskvin P.P., Sorokin V.S. // *J. Cryst. Growth*. 1984. V. 66. № 3. P. 562.
11. Wood R.A., Hager R.J. // *Vac. Sci. Technol.* V. A1. № 3. 1983. P. 1806.
12. Harman T.C. // *J. Electron. Mater.* 1980. V. 9. № 6. P. 945.
13. Kikuchi R. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1982. V. 21. № 1. P. 129.
14. Bowers J.E., Schmit J.L., Speerschnider C.J., Maci-olek R.B. // *IEEE Trans. Electron. Devices*. 1980. V. ED27. № 1. P. 25.
15. Москвин П.П., Ходаковский В.В. // Матер. конф. "Фагран-2006". Воронеж. 2006. Т. 1. С. 380.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 547.466

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ ДВОЙНЫМИ И ТРОЙНЫМИ СМЕСЯМИ ГИДРОФИЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 2007 г. Н. Я. Мокшина*, О. А. Пахомова**, С. И. Нифталиев**

**Воронежский государственный университет*

E-mail: nadya@chem.vsu.ru

***Воронежская государственная технологическая академия*

E-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Поступила в редакцию 19.04.2006 г.

Установлены некоторые закономерности экстракции тирозина и фенилаланина двух- и трехкомпонентными смесями гидрофильных растворителей из водно-солевых растворов. Для оптимизации состава смесей растворителей применено симплекс-решетчатое планирование эксперимента. Показано, что разработанные экстракционные системы применимы для практически полного извлечения тирозина и фенилаланина из водных растворов.

В классическом варианте жидкостно-жидкостной экстракции одной фазой системы является водный раствор, другой – органический растворитель, практически не растворимый в воде. В качестве экстрагентов органических веществ разных классов традиционно применяются гидрофобные растворители – алифатические спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, алифатические и ароматические углеводороды, их нитро- и галогензамещенные [1]. Анализ известных коэффициентов распределения (D) органических веществ в различных экстракционных системах [2–4] приводит к выводу о малой эффективности многих растворителей, применяемых в качестве экстрагентов ($D \approx 10^{-2}$ – 10^{-4}). В полной мере это относится к физиологически активным веществам, в частности, аминокислотам и водорастворимым витаминам (например, к аскорбиновой и никотиновой кислотам).

Межфазное распределение ароматических аминокислот установлено в системах с некоторыми гидрофобными растворителями. Однако эффективность таких экстрагентов чрезвычайно мала: как правило, коэффициенты распределения не превышают 10^{-1} – 10^{-2} , что делает такие системы не применимыми для извлечения аминокислот из водных сред, например, из ферментационных растворов и белковых гидролизатов [2].

С возрастанием числа С-атомов в молекулах растворителей-гомологов их экстрагирующая активность по отношению к органическим соединениям различных классов систематически снижается [5]. Такое явление обусловлено ослаблением межмолекулярных взаимодействий при переходе к высшим гомологам. Так, в ряду алифатических

спиртов наибольшей эффективностью отличаются низшие гомологи (пропиловый и бутиловый спирты), однако, вследствие неограниченной или высокой растворимости в воде такие спирты для экстракции органических соединений из водных растворов до недавнего времени не применялись.

С целью повышения эффективности экстракции разработана система направленных воздействий на экстракционные равновесия, включающая, в частности, применение синергетических смесей растворителей [6–8]. Такие смеси, как правило, состоят из двух гидрофобных растворителей, один из которых содержит атом кислорода (например, высшие гомологи спиртов и эфиров), второй – углеводород, его нитро- или галогензамещенный.

Для экстракции ароматических аминокислот (тирозин, фенилаланин) нами предлагаются новые системы – бинарные (бутиловый спирт–ацетон, бутиловый спирт – этилацетат) и трехкомпонентная (бутиловый спирт (Б) – ацетон (А) – этилацетат (Э)) смесь гидрофильных растворителей – водно-солевой раствор. Гидрофильные растворители характеризуются частичной или полной растворимостью в воде, их некоторые свойства приведены в табл. 1. Обязательное условие применения гидрофильных растворителей в качестве экстрагентов из водных растворов – введение в водную фазу электролита, снижающего растворимость распределяемого соединения в воде в результате его гидратации. Происходящее при этом изменение ионной силы раствора способствует распределению вещества в органическую фазу.

Наибольший эффект достигается в системах с хлоридами и сульфатами щелочных металлов [9,

Таблица 1. Некоторые физико-химические свойства гидрофильных экстрагентов [5, 18, 19]

Экстрагент	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	ϵ	μ, D	$\sigma, \text{дин/см}$	$S, \text{г/100 г}$
Бутиловый спирт	118	17.51	1.63	24.57	7.45
Этилацетат	77	6.02	1.81	23.75	8.08
Ацетон	58	20.56	2.70	20.90	100

Обозначения: $t_{\text{кип}}$ – температура кипения, ϵ – диэлектрическая проницаемость, μ – дипольный момент, σ – межфазное поверхностное натяжение, S – растворимость в воде при 25°C.

Таблица 2. Зависимость коэффициентов распределения тирозина и фенилаланина от концентрации сульфата лития в водном растворе

$[\text{Li}_2\text{SO}_4], \text{мас. \%}$	Фенилаланин	Тирозин
5	13.2	19.3
10	25.6	12.8
15	36.8	35.9
20	98.6	98.5
25	97.2	95.5
30	36.8	45.2

10]. Для выделения гидрофильных растворителей в самостоятельную фазу при экстракции ароматических аминокислот в водный раствор до экстракции вводили сульфат лития, легко растворимый в воде (34.7% при 20°C) и практически не растворимый в применяемых экстрагентах. Ранее показано, что сульфат лития – наиболее эффективный высаливатель при экстракции органических веществ разных классов (фенолов, нафтолов, аминокислот) [11]. С возрастанием концентрации высаливателя снижается растворимость аминокислот в воде. Максимальные коэффициенты распределения тирозина и фенилаланина достигаются при экстракции из насыщенных водно-солевых растворов. Кристаллический сульфат лития добавляли до получения раствора с концентрацией 20 мас. % (табл. 2). При большем содержании высаливателя в растворе выделяются кристаллы сульфата лития, что затрудняет проведение экстракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения сопоставимых коэффициентов распределения аминокислоты экстрагировали в идентичных условиях: $20 \pm 1^\circ\text{C}$, pH водного раствора ~5, исходное соотношение объемов водной и органической фаз $r = 10 : 1$. Методика экстракции приведена нами ранее [12].

Содержание тирозина и фенилаланина в равновесной органической фазе определяли методом кон-

дуктометрического титрования. Измерения проводили в стандартной ячейке с двумя платиновыми электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см. Постоянную ячейки находили с применением раствора KCl по известной методике [13], титрант – раствор KOH (10^{-2} моль/дм³) в этиловом спирте.

Содержание аминокислот в равновесной водной фазе вычисляли по разности между исходной концентрацией аминокислот и их содержанием в экстракте. Коэффициенты распределения рассчитывали как отношение равновесных концентраций аминокислот в органической и водной фазах. Степень извлечения кислот ($R, \%$) вычисляли по уравнению

$$R = D \times 100 / (D + r_p),$$

где D – коэффициент распределения аминокислот в системе насыщенный водно-солевой раствор – смесь гидрофильных растворителей, r_p – соотношение объемов равновесных водной и органической фаз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что в водной фазе, содержащей сульфат лития, отсутствует органический растворитель, молярные соотношения высаливатель–вода практически не зависят от природы экстрагента. Это подтверждает, что вода в водной фазе полностью входит в сольватные сферы ионов соли [14]. Изучена экстракция тирозина и фенилаланина из водно-солевых растворов смесями бутиловый спирт – ацетон, бутиловый спирт – этилацетат и ацетон – этилацетат. Оптимальные соотношения компонентов смесей растворителей приведены в табл. 3. Эффективность экстракции трехкомпонентной смесью гидрофильных растворителей бутиловый спирт – ацетон – этилацетат значительно выше по сравнению с экстракцией изученными бинарными смесями (табл. 2).

На основании полученных изотерм экстракции (рис. 1) можно предположить, что в системах аминокислота – трехкомпонентная смесь растворителей – водно-солевой раствор значителен вклад гидратации (образование гидратированных комплексов). Механизм экстракции аминокислот, содержащих различные протонодонорные и протоноакцепторные функциональные группы, определяется как их природой, так и взаимным расположением [15]. Тирозин и фенилаланин экстрагируются гидрофильными растворителями из водно-солевых растворов за счет образования межмолекулярных водородных связей, причем сольватация amino- и карбоксигрупп может происходить с протонным переносом и без него [16].

Трехкомпонентная смесь гидрофильных растворителей имеет следующие преимущества по сравнению с индивидуальными растворителями и

Таблица 3. Состав (мол. доли) двух- и трехкомпонентных смесей гидрофильных растворителей (Б – бутиловый спирт, А – ацетон, Э – этилацетат) для экстракции тирозина и фенилаланина из водно-солевого раствора (D – коэффициент распределения, R – степень извлечения кислот, $n = 4$, $P = 5$)

Б	А	Э	Тирозин		Фенилаланин	
			D	R , %	D	R , %
0.3	0.7	–	64 ± 0.7	86.4	57 ± 0.6	85.1
0.4	–	0.6	89 ± 0.5	89.9	156 ± 1.5	93.9
0.5	0.5	–	198 ± 12.0	94.2	248 ± 9.3	96.1
0.6	–	0.4	204 ± 12.5	95.3	175 ± 8.5	94.6
–	0.5	0.5	315 ± 8.2	96.9	880 ± 15.5	98.0
0.4	0.3	0.3	790 ± 13.5	98.7	580 ± 11.1	98.2
0.7	0.2	0.1	830 ± 15.3	98.8	750 ± 9.5	98.6
0.8	0.1	0.1	750 ± 12.2	98.6	410 ± 10.4	97.6

их бинарными смесями: повышенная растворяющая способность по отношению к аминокислотам, возможность раздельного определения аминокислот в экстракте без предварительного разделения и стадии рекстракции, высокая точность селективного определения аминокислот. Однако имеется сложность применения таких систем, заключающаяся в выборе оптимального соотношения компонентов смеси растворителей. Задача, как правило, решается эмпирически на основании обширного экспериментального материала. Применение математических методов значительно сокращает временные и материальные затраты на решение этой задачи.

Для установления оптимального состава трехкомпонентной смеси растворителей нами применено симплекс-решетчатое планирование эксперимента, основная предпосылка которого состоит в нормировании суммы независимых переменных. В результате статистической обработки экспериментальных данных получены уравнения регрессии, адекватно описывающие экстракцию соответственно тирозина и фенилаланина трехкомпонентной смесью растворителей:

$$Y = 136x_1 + 95x_2 + 132x_3 + 198x_1x_2 + 259x_1x_3 + 356x_2x_3 - 212x_1x_2(x_1 - x_2) + 422x_1x_3(x_1 - x_3) - 195x_2x_3(x_2 - x_3) + 793x_1x_2x_3,$$

$$Y = 157x_1 + 60x_2 + 75x_3 + 248x_1x_2 + 315x_1x_3 + 4103x_2x_3 + 189x_1x_2(x_1 - x_2) + 426x_1x_3(x_1 - x_3) - 651x_2x_3(x_2 - x_3) + 880x_1x_2x_3,$$

где x_1 , x_2 , x_3 – мольные доли бутилового спирта, ацетона и этилацетата, мас. %, Y – коэффициент распределения.

Для установления оптимального состава трехкомпонентной смеси растворителей уравнения

регрессии решали относительно переменных x_1 , x_2 и x_3 ; по полученным значениям строили номограммы, позволяющие оптимизировать состав смеси растворителей. Возможно решение обратной задачи – прогнозирование коэффициентов распределения аминокислот в зависимости от содержания отдельных растворителей в трехкомпонентной смеси.

Приводим номограммы коэффициентов распределения тирозина и фенилаланина (рис. 2). Наибольшие коэффициенты D достигаются в системах с относительно невысоким содержанием этилацетата. Это связано с тем, что при добавлении к активному компоненту смеси (полностью растворимый в воде ацетон) этилацетата и бутилового спирта апротонный растворитель (эфир) способствует ослаблению межмолекулярных водородных связей [17]. При этом усиливается сольватация аминокислот бутиловым спиртом и этилацетата

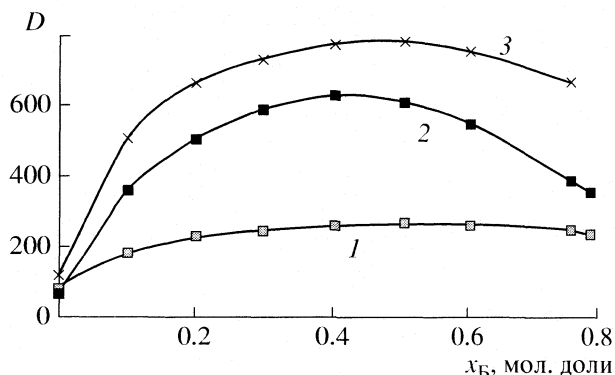


Рис. 1. Изотермы экстракции фенилаланина смесями бутиловый спирт–ацетон (1) и бутиловый спирт–ацетон–этилацетат при различном содержании этилацетата: 2 – 0.3, 3 – 0.2 мол. доли.

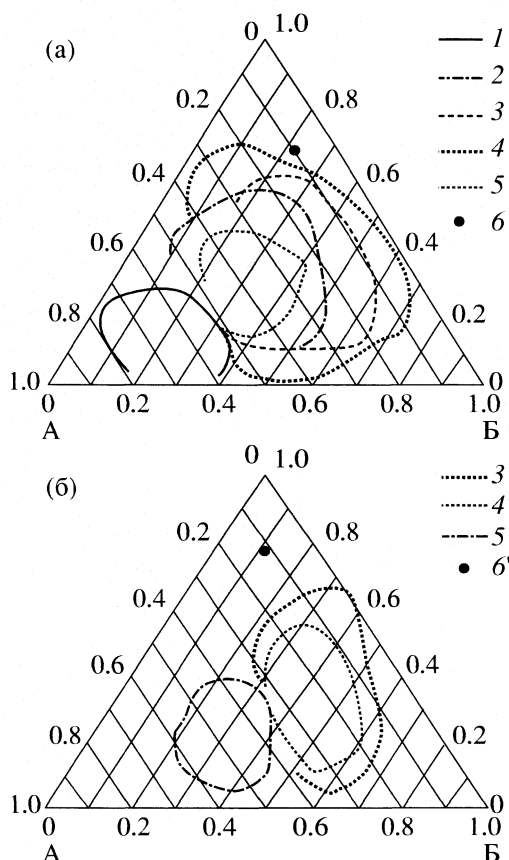


Рис. 2. Номограммы коэффициентов распределения (D) тирозина (а) и фенилаланина (б); $D = 200$ (1), 300 (2), 400 (3), 500 (4), 600 (5), 830 (6) и 795 (6').

том, что способствует повышению коэффициентов распределения и достижению практически полного (~98%-ного) извлечения ароматических аминокислот из водных сред при однократной экстракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. С. 200.
2. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1992. С. 336.
3. Hansch C, Leo A. Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. N.Y.: A Wiley Interscience Publication, 1979. P. 395.
4. Hansch C, Leo A., Hoekman D. Exploring QSAR. Hydrophobic, Electronic, and Constants. ACS Professional Reference Book. Washington, 1995. P. 348.
5. Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятск. изд-во, 1973. С. 216.
6. Коренман Я.И., Кучменко Т.А., Смольский Г.М. // Весті АН БССР. Сер. хім наук, 1991. № 6. С. 6.
7. Korenman Ya.I., Selmanshuk N.N., Kryukov A.I. et al. // Solvent Extraction. Tokio: Elsevier, 1992. Pt A. P. 527.
8. Korenman Ya. I., Ermolayva T.N., Podolina E.A. et al. // Organic Reactivity, 1995. V. 29. № 1. P. 99.
9. Мокишина Н.Я., Селеменев В.Ф., Матвеева М.В., Крестникова Ю.В. // Журн. аналит. химии, 1994. Т. 49. № 11. С. 1193.
10. Мокишина Н.Я., Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Орос Г.Ю. // Журн. прикл. химии, 1992. Т. 65. № 12. С. 2748.
11. Ермолаева Т.Н., Коренман Я.И. // Экстракция органических соединений. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад. 1992. Вып. 1. С. 106.
12. Мокишина Н.Я., Нифталиев С.И., Пахомова О.А. // Хим. технология. 2005. № 5. С. 44.
13. Кери Ф. Углубленный курс органической химии. Кн.1. Структура и механизмы. М.: Химия, 1981. С. 520.
14. Соловкин А. С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат, 1969. С. 124.
15. Селеменев В.Ф., Мокишина Н.Я., Котова Д.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999.Т. 42. № 2. С. 32.
16. Мокишина Н.Я., Орос Г.Ю., Загородний А.А., Никифорук И.В. // Теория и практика сорбционных процессов. 2000. Вып. 26. С. 136.
17. Коренман Я.И., Нифталиев С. И. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 6. С. 1394.
18. Николотова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями. Т. 1. М.: Атомиздат, 1976. С. 600.
19. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. С. 520.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК:541.183.12

НЕОБМЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ГИСТИДИНА НИЗКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ

© 2007 г. О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, О. Н. Бадичка

Воронежский государственный университет

E-mail: vlad@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2006 г.

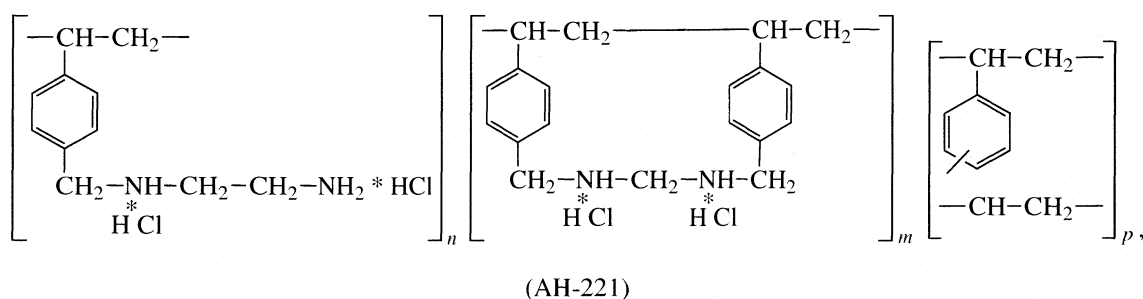
На основе ряда экспериментальных данных выявлено влияние структуры анионообменников АН-221, АН-251, АН-31, ЭДЭ-10П в HCl-форме на обменное поглощение гистидина. Приведены результаты расчета и анализ величин коэффициентов активности компонентов фазы сорбентов, термодинамических констант равновесия и энергий Гиббса обменной сорбции гистидина низкоосновными анионитами.

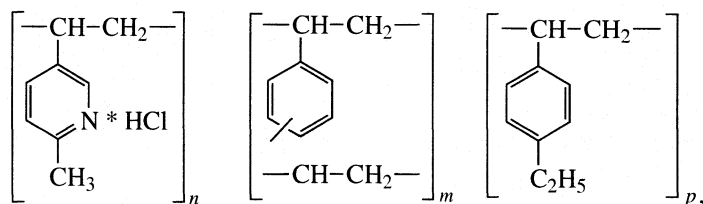
Необменная сорбция веществ ионитами протекает лучше на ионообменниках слабой силы, содержащих меньшее количество функциональных групп, меньшее количество сшивок и большее количество воды в сорбенте. В противном случае вещество исключается из фазы ионита. Строение матрицы ионита влияет на обменное поглощение веществ, например, при возможности протекания специфических взаимодействий с сорбатом. С другой стороны, строение сорбируемого вещества тоже оказывает влияние на поглощение ионитами [1, 2]. Так, для представителя ароматических аминокислот гистидина возможно протекание многоцентровых взаимодействий как по функциональным группам (амино-, карбоксильным и группам бокового радикала), так и взаимодействие ароматических колец с матрицей стиролдивинилбензольных сорбентов, то есть π - π взаимодействие [3]. Последнее особенно важно в случае обменного поглощения. Необменная сорбция веществ ионитами существенно зависит от содержания воды в фазе сорбента, причем поглощенное вещество распределяется в “свобод-

ной” воде ионита, не связанной в гидратные оболочки фиксированных групп и противоионов [1]. Однако при сопоставимом количестве и силе функциональных групп ионообменников информативно и общее количество воды в фазе сорбента без разделения на “связанную” и “свободную” воду, причем влияние количества воды в сорбенте на обменную сорбцию веществ характерно для сорбентов на основе различной матрицы. Поэтому представляет интерес исследование сорбции гистидина низкоосновными анионитами на основе полиэтиленполиаминов и эпихлоргидрина (АН-31 и ЭДЭ-10П) и стиролдивинилбензола (АН-221 и АН-251) в HCl-форме.

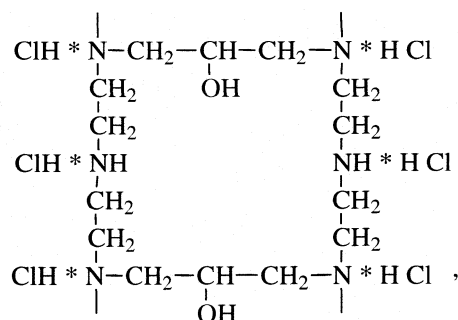
При описании сорбционных процессов одной из главных задач является выявление механизма взаимодействия в фазе сорбента и расчет термодинамических констант и энергий Гиббса процесса сорбции.

Для исследования выбраны низкоосновные аниониты АН-221, АН-251, АН-31, ЭДЭ-10П и гетероциклическая аминокислота – гистидин:

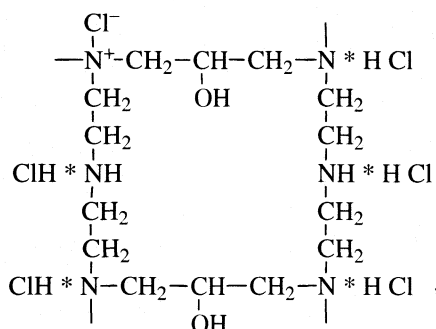




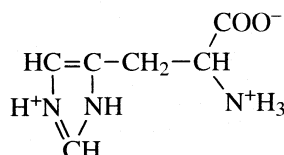
(АН-251)



(АН-31)



(ЭДЭ-10П)



(His)

Некоторые характеристики анионитов представлены в табл. 1. Сорбцию гистидина проводили на указанных анионитах в HCl-форме в динамических условиях: через навеску сорбента массой 3.0000 ± 0.0002 г со скоростью 2 мл/мин пропускали раствор гистидина с концентрациями от 0.3×10^{-3} до 40×10^{-3} моль/л; процесс проводили до выравнивания концентраций аминокислоты на выходе из колонны с ионитом. Наличие ионных форм гистидина в растворе определяется величиной pK функциональных групп: $pK_1(\alpha\text{-COOH}) = 1.77$, $pK_2(\alpha\text{-NH}_2) = 9.18$, pK_R (R-групп) = 5.92, 10.90 (R – функциональные группы боко-

вого радикала). Использованный гистидин был в виде гидрохлорида, поэтому растворы имели слабокислую среду, а аминокислота находилась в виде однозарядного катиона и выступала в роли ко-иона. Эти условия исключают ионный обмен и способствуют протеканию сорбции только по необменному механизму. Равновесный раствор анализировали на содержание гистидина спектрофотометрически при $\lambda = 211$ нм. Количество поглощенной сорбентом аминокислоты рассчитывали по разности концентраций раствора до и после сорбции с учетом массы ионита и объема контактирующей жидкой фазы.

Таблица 1. Некоторые характеристики исследуемых анионитов [4, 5]

Анионит	$m_{\text{H}_2\text{O}}$	E	pK функц. групп
АН-221	0.51	6.8	8.40 6.30
АН-251	1.10	5.1	4.77
АН-31	1.18	9.5	6.52 2.61
ЭДЭ-10П	1.35	1.2 8.6	4.36 6.81 8.82

Обозначения: $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – общее количество H_2O в анионите (HCl-форма) в равновесии с водой (г H_2O /г ионита), E – емкость (ммоль-экв/г).

Изотермы сорбции гистидина анионитами АН-221 и АН-251 представлены на рис. 1а. Молярная концентрация фиксированных групп в фазе сорбента, рассчитанная из обменной емкости и количества воды в фазе сорбента в анионите АН-221, наибольшая (табл. 1), что должно приводить к меньшей сорбции гистидина этим сорбентом. Однако, экспериментально получено, что при малых концентрациях внешнего раствора гистидин лучше поглощается анионитом АН-251, а при высоких концентрациях – анионитом АН-221. Это связано с тем, что в фазе анионита АН-251 больше воды, этот фактор превалирует при низких концентрациях раствора и способствует лучшей сорбции. При высоких концентрациях раствора при накоплении вещества в сорбенте сказывается сила функциональных групп сорбентов: более ионизированные группы в АН-251 по срав-

нению с АН-221 препятствуют поглощению больших количеств гистидина [1].

Изотермы сорбции гистидина анионитами АН-31 и ЭДЭ-10П представлены на рис. 1б. Как видно из рисунка, сорбция на анионите ЭДЭ-10П сопоставима с сорбцией на АН-31, так как эти иониты близки по свойствам: они имеют матрицу из полиэтиленполиамида и эпихлоргидрина, т.е. без бензольных колец, что исключает дополнительные взаимодействия с ароматическим радикалом гистидина, и имеют практически одинаковые емкости (табл. 1). Следовательно, необходимо рассматривать действие на необменную сорбцию силы функциональных групп сорбента и количества воды в фазе ионита. В ЭДЭ-10П присутствует около 20% сильноионизированных функциональных групп [4], что должно приводить к худшей сорбции аминокислоты по сравнению с АН-31. Однако, воды в фазе этого сорбента больше (табл. 1). В результате это приводит к сопоставимой сорбции гистидина этими анионитами. Следовательно, фактор содержания воды и фактор наличия сильных групп в сорбенте противоположно направлены и практически компенсируют друг друга.

Интересно отметить, что при малых концентрациях внешнего раствора сорбция протекает лучше на анионите ЭДЭ-10П, а при 7.5 ммоль/л наблюдается обращение сорбции и поглощение гистидина лучше на АН-31. Это, вероятно, связано с тем, что на начальных стадиях превалирует влияние свободной воды в сорбенте, которой больше в ЭДЭ-10П, при этом поглощение гистидина выше. При высоких концентрациях внешнего раствора суммарная концентрация электролитов в сорбенте нарастает и определяющим становится вклад фактора силы функциональных групп: в ЭДЭ-10П часть групп высокоосновных, что приводит к меньшей сорбции гистидина этим сорбентом по сравнению с АН-31.

Сравнивая между собой сорбцию на стиролдвинилбензольных сорбентах и анионитах, не имеющих бензольных колец в матрице (рис. 1) и можно отметить, что количество поглощенного гистидина анионитом ЭДЭ-10П и АН-31 выше, чем поглощение анионитами АН-221 и АН-251 при низких концентрациях внешнего раствора. При высоких концентрациях внешнего раствора сорбция на ЭДЭ-10П и АН-31 имеет значение между величинами поглощения на АН-221 и АН-251. Это свидетельствует о том, что отсутствие дополнительных гидрофобных взаимодействий с матрицей компенсируется высоким количеством воды и слабой силой функциональных групп, и в большей степени проявляется в области низких концентраций внешнего раствора.

Таким образом, факторы, влияющие на величину поглощения, действуют одновременно, про-

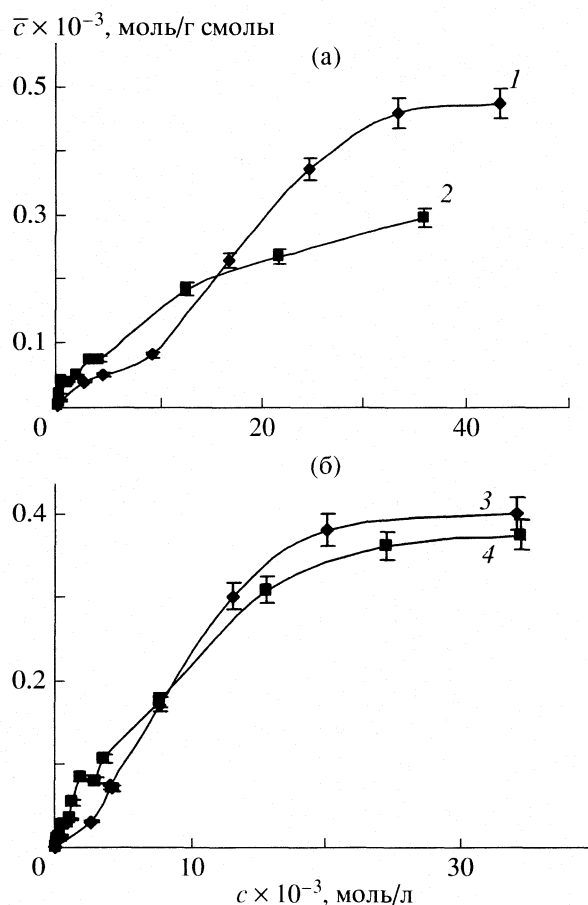


Рис. 1. Изотермы сорбции гистидина: а – АН-221 (1), АН-251 (2); б – АН-31 (3), ЭДЭ-10П (4).

тивоположно направлены, и в результате определяют величину сорбции.

При изучении необменной сорбции гистидина анионитами различной природы представляется важным рассмотреть взаимодействия, имеющие место между сорбатом и сорбентом. В отличие от ионного обмена, при котором основными действующими силами являются кулоновские, при необменном поглощении действуют более слабые силы – ион-дипольные и диполь-дипольные.

Рассматривая ионообменник как гетерогенную систему с гидрофобной матрицей и внутренним раствором, можно утверждать, что поглощенный гистидин в сорбенте будет ориентироваться определенным образом. Группа $^+NH_3$ аминокислоты ориентирована к противоионам Cl^- , карбоксильные группы направлены в раствор, а углеводородные радикалы – к матрице смолы для участия в гидрофобных взаимодействиях в случае стиролдвинилбензольных сорбентов [2, 5]. Альтернативная ориентация – карбоксильные группы аминокислоты направлены к функциональным группам анионита с вытес-

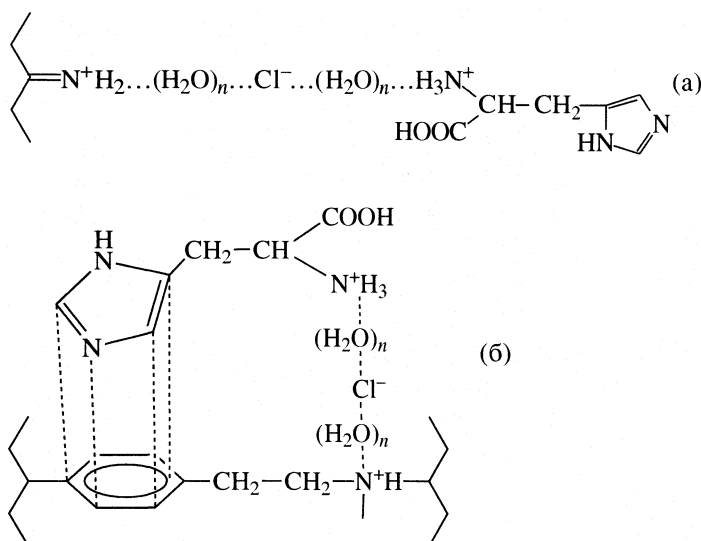


Рис. 2. Предполагаемые схемы взаимодействия необменно сорбированного гистидина с анионитами на основе ПЭПА и ЭХГ (а) и на основе СДБ (б).

нением противоиона хлора – как показано ранее [2], маловероятна.

Кроме того, использование гистидина гидрохлорида обуславливает наличие в растворе слабокислой среды, а, следовательно, однозарядных катионов гистидина, и образование ионной пары противоион $\text{Cl}^- - ^+\text{NH}_3$ -группа аминокислоты. Необходимо отметить, что все взаимодействия гидраторазделенные, т.е. протекают с участием молекул воды (рис. 2). Таким образом, адсорбция является локализованной, адсорбционными центрами могут служить все функциональные группы сорбента (независимо от их природы, силы и протонирования). Однако указанные взаимодействия протекают в первую очередь с более диссоциированными группами смолы, а затем с более слабыми группами [2]. Образующиеся связи слабые, но выделяют функциональные группы, “связанные” с сорбатом и “свободные”. Поэтому для термодинамического описания рассматриваемых систем возможно применение подхода, разработанного А.М. Толмачевым для описания адсорбции веществ макропористыми и гелевыми сорбентами [6].

В соответствии с термодинамической теорией равновесие индивидуальных веществ на микро- и макропористых сорбентах, представленное как:



для исследуемых систем имеет коэффициент $\beta = 1$ – одной функциональной группе смолы соответствует одна молекула аминокислоты. Равновесие (1) может быть описано уравнением:

$$\frac{(\bar{c}_{AR}\bar{\gamma}_{AR})^{\beta_A}}{(c_A\gamma_A)^{\beta_A}\bar{c}_R\bar{\gamma}_R} = K_A \frac{\bar{\gamma}_A^{\beta_A}}{\gamma_A^{\beta_A}\bar{\gamma}_R} = \bar{K}_A, \quad (2)$$

где c_A , $\bar{c}_{AR}$, γ_A , $\bar{\gamma}_{AR}$ – концентрации (моль/л, моль/кг) и коэффициенты активности сорбируемого вещества в растворе (А) и фазе сорбента (AR_{1/β_A}), $\bar{c}_R$, $\bar{\gamma}_R$ – те же величины для свободных сорбционных центров сорбента (R), β_A – стехиометрический коэффициент, K_A , $\bar{K}_A$ – коэффициент равновесия и термодинамическая константа равновесия сорбции индивидуального вещества,

Для расчета коэффициентов активности компонентов фазы сорбента использовали уравнения, полученные в [6] и использованные в [7]:

$$\beta_A \ln \bar{\gamma}_{AR} = - \int_{\ln K'_A(\bar{N}_{AR}=1)}^{\ln K'_A} \bar{N}_R d \ln K'_A - \int_{\bar{c}_0(\bar{N}_{AR}=1)}^{\bar{c}_0} \frac{\beta_A d\bar{c}_0}{\bar{m}_0}, \quad (3)$$

$$\ln \bar{\gamma}_R = \int_{\ln K'_A(\bar{N}_R=1)}^{\ln K'_A} \bar{N}_R d \ln K'_A - \int_{\bar{c}_0(\bar{N}_R=1)}^{\bar{c}_0} \frac{\beta_A d\bar{c}_0}{\bar{m}_0}, \quad (4)$$

где $K'_A = K_A/\gamma_A^{\beta_A}$, $\bar{m}_0 = \bar{c}_{AR} + \beta_A \bar{c}_R$, $\bar{N}_{AR} = \bar{c}_{AR}/\bar{m}_0$, $d\bar{c}_0 = d\bar{c}_{AR} + d\bar{c}_R$ [6]. Таким образом, для расчета коэффициентов активности компонентов фазы смолы $\bar{\gamma}_{AR}$ и $\bar{\gamma}_R$ необходимо знать коэффициенты равновесия K'_A , мольные доли компонентов в

фазе ионообменника $\bar{N}_{AR}$ и $\bar{N}_R$ и зависимость этих величин друг от друга.

Для расчета коэффициентов равновесия $K'_A = K_A/\gamma_A^{\beta_A}$ коэффициенты активности аминокислот в растворе рассчитывали по расширенному уравнению Дебая–Хюккеля [8]. Для интегрирования в уравнениях (3)–(4) зависимости $\ln K'_A = f(\bar{N}_{AR})$ и $\ln K'_A = f(\bar{N}_R)$ представляли в виде полиномов различной степени. За состояние сравнения принято равновесие анионообменника в HCl-форме с чистым растворителем – водой: $\bar{\gamma}_{AR} \rightarrow 1$ соответственно при $\bar{c}_{AR} \rightarrow \bar{c}_{AR}^0 \rightarrow 0$, $\bar{c}_R \rightarrow \bar{c}_R^0 \rightarrow$ ПОЕ (ПОЕ – полная обменная емкость сорбента).

Величина коэффициента активности любого компонента в сорбенте определяется двумя факторами: содержанием вещества и его способностью к дополнительным взаимодействиям, к структурированию, что необходимо учитывать при описании взаимодействий в системе “анионообменник – аминокислота”. На рис. 3 представлена зависимость коэффициентов активности аминокислоты, локализованной у ионообменных групп ($\bar{\gamma}_{AR}$), и функциональных групп, не связанных с сорбатом ($\bar{\gamma}_R$), от концентрации внешнего раствора для различных систем.

Коэффициенты активности сорбированного гистидина меньше единицы, аналогично ранее полученным для других систем с участием аминокислот [7]. Наибольшее отклонение наблюдается при малых концентрациях – начальное отклонение от исходного состояния. Дальнейшее увеличение $\bar{\gamma}_{AR}$ связано с накоплением гистидина в сорбенте, следовательно, концентрационный фактор имеет определяющее значение.

При сорбции гистидина коэффициенты активности функциональных групп сорбента, не связанных с аминокислотой, незначительно отличаются от единицы. Необходимо отметить, что основная часть функциональных групп ионообменников остается в “несвязанном” виде, и взаимодействия, возникающие в фазе смолы, практически не изменяют состояния функциональных групп, что и обуславливает малое отклонение $\bar{\gamma}_R$ от единицы.

Для исследуемых систем из величин K'_A , $\bar{\gamma}_{AR}$ и $\bar{\gamma}_R$ по уравнению (2) проведен расчет термодинамических констант сорбции. Используя уравнение

$$-\Delta G = RT \ln \bar{K}_A, \quad (5)$$

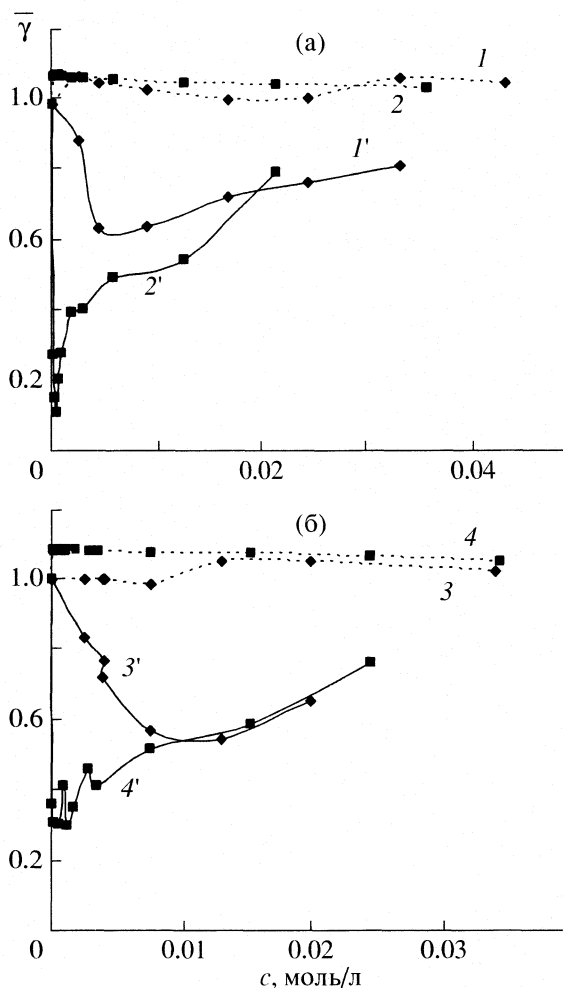


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности компонентов фазы сорбента от концентрации внешнего раствора при сорбции гистидина: а – АН-221 (1), АН-251 (2); б – АН-31 (3), ЭДЭ-10П (4); 1'–4' – $\bar{\gamma}_{AR}$, 1–4 – $\bar{\gamma}_R$.

получили значения энергий Гиббса процесса сорбции.

Термодинамические константы сорбции для каждой из исследуемых систем являются постоянными величинами во всем исследованном концентрационном интервале ($\bar{K}_A \pm 9\%$) (табл. 2). Как видно из табл. 2, термодинамические харак-

Таблица 2. Некоторые термодинамические характеристики необменной сорбции гистидина низкоосновными анионитами

Анионит	$-\Delta G$, кДж/моль	$\bar{K}_A$
АН-221	1.97	2.25
АН-251	1.69	2.00
АН-31	1.22	1.65
ЭДЭ-10П	0.78	1.38

теристики сорбции ($-\Delta G$, $\bar{K}_A$) больше у анионита АН-221, меньше – у ЭДЭ-10П, а у АН-251 и АН-31 имеют промежуточные значения. Исходя из этого, по сорбционной способности анионообменники можно выстроить в ряд: АН-221 > АН-251 > АН-31 > ЭДЭ-10П.

Таким образом, природа сорбата и сорбента определяет особенности необменной сорбции в системе низкоосновный анионит – аминокислота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
2. Хохлова О.Н., Распопина Н.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж: ВГУ, 2001. Т. 1. Вып. 6. С. 957.
3. Мануковская А.Н., Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1999. Вып. 24. С. 28.
4. Иониты. Каталог. Черкассы: НИИТЭХим, 1980. 36 с.
5. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Кузнецова Л.В., Хохлов В.Ю. // Журн. физ. химии. 2001. Т.75. № 11. С. 2002.
6. Толмачев А.М. // Там же. 1978. Т. 52, № 4. С. 746.
7. Хохлова О.Н. Хохлов В.Ю. // Там же. 2005. Т. 79. № 2. С. 313.
8. Батлер Д.Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 446 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВАРИАНТ КРУГОВОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ПРИНУДИТЕЛЬНЫМ ПОТОКОМ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ, СОЗДАВАЕМЫМ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИМ НАСОСОМ

© 2007 г. В. Г. Березкин, Г. А. Нехорошев

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчева, Москва

E-mail: berezkin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию: 01.08.2006 г.

Предложен новый вариант круговой тонкослойной хроматографии (ТСХ) с закрытым сорбционным слоем, в котором принудительное движение подвижной фазы создается и управляется внешним электроосмотическим насосом, для реализации кругового варианта, расположенным в центре пластинки ТСХ. Проведена экспериментальная проверка метода, подтверждены его работоспособность и возможность использования в планарной хроматографии.

Традиционная тонкослойная хроматография (ТСХ) широко используется в науке, медицине, контроле окружающей среды и т.п. [1–4]. ТСХ является одним из наиболее простых и эффективных методов разделения. Однако этому простому методу присущи и определенные недостатки, одним из которых является нестабильность скорости подвижной жидкой фазы в сорбенте. Целью настоящей работы являлась разработка такого варианта ТСХ, в котором скорость движения подвижной фазы по пластинке ТСХ была бы стабильной.

Одним из доступных и эффективных методов создания принудительного потока подвижной фазы в ТСХ, по нашему мнению, является использование электроосмоса, т.е. использование методов электроосмотической ТСХ. Как известно (см. например [5, 6]), в электроосмотической ТСХ движение нейтральных соединений определяется электроосмотическим движением подвижной фазы, однако результат движения заряженных молекул определяется как электроосмотическим движением подвижной фазы, так и электрофоретическим эффектом, непосредственно влияющим на заряженные молекулы.

Поэтому для того, чтобы непосредственно использовать данные традиционной ТСХ, нам представлялось целесообразным использовать электроосмотический эффект для движения подвижной фазы в качестве внешнего насоса, т.е. в условиях, когда электрическое поле (и связанный с полем электроосмотический эффект) расположено вне “рабочей части” хроматографической пластинки (или ее части), на которой и происходит хроматографическое разделение. Использование внешнего электроосмотического насоса в ТСХ практически возможно только в ее вариан-

тах с закрытым сорбционным слоем. Различные варианты ТСХ с закрытым слоем описаны в литературе [7, 8]. Недавно нами был предложен вариант линейной ТСХ с принудительным движением подвижной фазы, которое создавалось присоединенным к пластинке внешним электроосмотическим насосом [9].

Круговая хроматография имеет ряд известных преимуществ по сравнению с линейной хроматографией (см., например, [10, 11]). Поэтому настоящая работа посвящена разработке и экспериментальной реализации круговой ТСХ с закрытым сорбционным слоем с принудительным стабильным движением подвижной фазы, создаваемым внешним электроосмотическим насосом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема устройства для проведения хроматографического разделения компонентов смеси с использованием стандартной пластинки на полимерной подложке при подаче подвижной фазы с использованием внешнего электроосмотического насоса приведена на рис. 1.

Колонка с насадкой, выполняющая роль внешнего электроосмотического насоса, имеет длину 35 мм и диаметр 3 мм. Она заполнена пористым стеклом (средний диаметр пор – 1800 Å, $V_{\text{пор}} = 0.9$, фракция 80–100 мкм). Объем стеклянного наполнителя в колонке составляет 82.4 мм³.

Подвижная фаза – толуол–этанол (9 : 1). Стандартные смеси для исследования движения сорбатов – стандартная смесь фирмы Gamag для неполярного толуола; она включает следующие кра-

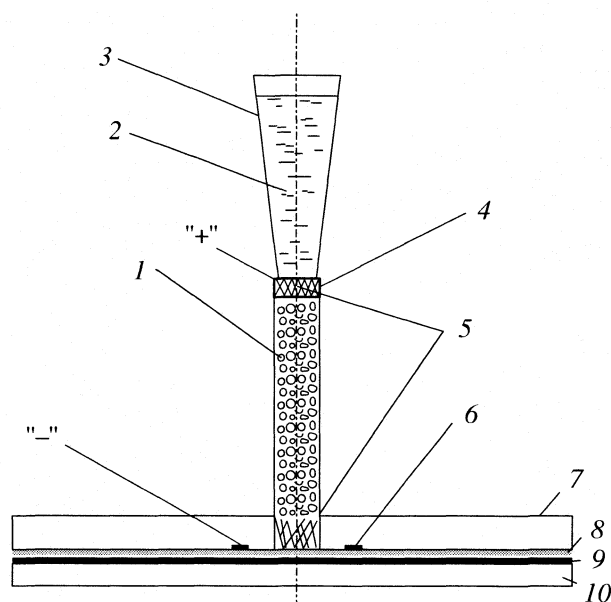


Рис. 1. Схема установки для круговой ТСХ с внешним электроосмотическим насосом: 1 – внешняя стеклянная колонка, заполненная пористым стеклом, 2 – подвижная фаза, 3 – резервуар трубчатого типа для подвижной фазы, 4 – анод, выполненный из алюминиевой фольги и расположенный на внутренней стенке стеклянной колонки, 5 – слой ваты, 6 – круговой металлический электрод (катод), нанесенный на стекло, 7 – верхнее прямоугольное стекло с отверстием в центре и сбоку для соединения кругового электрода с отрицательным полюсом внешнего источника напряжения, 8 – сорбционный слой на пластинке ТСХ, 9 – полимерная подложка пластинки ТСХ, 10 – нижнее прямоугольное стекло.

сители: 1 – Ciba F II, 2 – Indophenol, 3 – Ariabel red, 4 – Sudan blue II, 5 – Sudan IV.

Перед использованием устройства, приведенного на рис. 1, оно заполняется подвижной фазой (ПФ) до полного смачивания всей поверхности насадки в колонке. Для этого вначале ПФ пропускается через колонку, а затем производится “холостой прогон” (т.е. внешний электроосмотический насос устанавливается в рабочее положение и работает при включенном напряжении 30 мин).

После проведения вышеуказанной подготовки использованную (“холостую”) пластинку заменяют на пластинку с нанесенными пробами и проводят разделение. Результаты исследования хроматографического процесса в круговой ТСХ с внешним электрическим насосом изложены ниже.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При применении в круговой ТСХ внешнего электроосмотического насоса наблюдается увеличение скорости движения ПФ (толуол–этанол (9 : 1)) по сравнению с традиционной круговой ТСХ, когда ПФ подается по капилляру (внутрен-

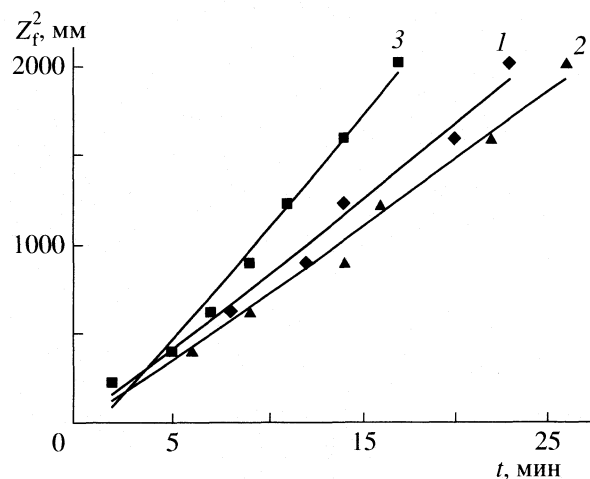


Рис. 2. Сравнение зависимостей перемещения фронта ПФ (толуол–этанол (9 : 1)) в круговой ТСХ, при применении внешнего ЭОН и традиционной круговой ТСХ при подаче ПФ с помощью капилляра в центр пластинки: 1 и 2 – зависимости $Z_f^2 = f(t)$ для традиционной круговой ТСХ на пластинках с закрытым слоем при подаче ПФ через капилляр в центр пластинки $Z_f^2 = 84.7t - 16.1$, $R^2 = 0.9866$ и $Z_f^2 = 75.6t - 25.4$, $R^2 = 0.9846$ соответственно; 3 – зависимость $Z_f^2 = f(t)$ для круговой ТСХ на пластинках с закрытым слоем при применении ЭОН при напряжении 2.5 кВ ($Z_f^2 = 125.3t - 163.4$, $R^2 = 0.9850$).

ний диаметр 0.32 мм) в центр пластинки ТСХ, на 74%. Это увеличение скорости подвижной фазы получено при относительной погрешности эксперимента 4–8% (для случая применения электроосмотического насоса) и при относительной погрешности 7–10% в случае подачи ПФ с помощью капилляра, причем генеральная выборка для обоих вариантов составляет 7.

Важно отметить, что эффективность разделения смеси Gamag для исследуемой подвижной фазы на основе толуола практически не изменяется, причем относительная погрешность определения числа теоретических тарелок составляет в обоих случаях 4–6%.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по зависимости линейного перемещения фронта подвижной фазы во времени для различных вариантов круговой ТСХ. Наибольшие значения скорости движения фронта подвижной фазы получены при использовании внешнего электроосмотического насоса. Так, при продвижении фронта подвижной фазы на расстояние 45 мм необходимое время составляло для варианта круговой хроматографии с внешним электроосмотическим насосом (при напряжении 2.5 кВ) – 17 мин, а для традиционных ва-

риантов круговой хроматографии: с открытым слоем – 26 мин, а с закрытым слоем – 23 мин.

Следует отметить, что, как и в случае линейной хроматографии с закрытым сорбционным слоем [8], в изучаемом нами варианте круговой ТСХ с внешним электроосмотическим насосом движение фронта подвижной фазы отвечает следующему уравнению:

$$Z_f^2 = kt + a, \quad (1)$$

где Z_f – путь, пройденный фронтом подвижной фазы от линии поступления подвижной фазы на пластинку до положения, которое занимает фронт в момент времени t , k – константа скорости, a – постоянная.

На рис. 2 приведены зависимости типа приведенного выше уравнения для традиционных вариантов круговой ТСХ с закрытым (зависимость 1) и открытым (зависимость 2) сорбционным слоем, а также для варианта круговой хроматографии с внешним электроосмотическим насосом (зависимость 3). Как и следовало ожидать, все изученные нами зависимости можно рассматривать как линейные.

Важной характеристикой любого варианта хроматографии является его эффективность, для количественной характеристики которой используют общее число теоретических тарелок (N). В табл. 2 приведены значения эффективности для зон различных красителей при прохождении фронтом подвижной фазы расстояния в 45 мм. Принимая во внимание, что воспроизводимость характеристик эффективности обычно невелика, то, используя приведенные в табл. 1 данные, можно сделать заключение, что средние значения $N_{\text{ср}}$ незначительно отличаются для различных изученных вариантов круговой ТСХ. Полученный результат является ожидаемым, поскольку авторы не видят физических причин, которые могли бы заметно повлиять на эффективность хроматографического процесса. Также следовало ожидать, что и величины удерживания R_f в различных изученных в настоящей работе вариантах ТСХ также должны достаточно хорошо согласовываться друг с другом (см. табл. 3).

В заключение отметим, что предложен и реализован новый вариант круговой ТСХ с внешним электроосмотическим насосом. Новый вариант круговой ТСХ характеризуется большей экспрессностью (время движения подвижной фазы на расстояние 45 мм уменьшается на 74% по сравнению с традиционными вариантами круговой ТСХ), а характеристики движения хроматографических зон

Таблица 1. Зависимость движения фронта подвижной фазы (Z_f) во времени (t) для различных вариантов круговой хроматографии

Z_f , мм	t , мин		
	ОС	ЗС	ЗС–ЭОН
15	2	2	2
20	6	5	5
25	9	8	7
30	14	12	9
35	16	14	11
40	22	20	14
45	26	23	17

Обозначения: ОС – круговая хроматография с открытым адсорбционным слоем при подаче подвижной фазы через капилляр в центр пластинки, ЗС – круговая хроматография с закрытым адсорбционным слоем при подаче подвижной фазы через капилляр в центр пластинки, ЗС–ЭОН – круговая хроматография с закрытым адсорбционным слоем при подаче подвижной фазы через внешний электроосмотический насос при напряжении 2.5 кВ.

Таблица 2. Сравнение эффективности (числа теоретических тарелок) для различных вариантов круговой хроматографии. Традиционная круговая ТСХ без электроосмотического насоса (ЭОН) с открытым (А) и закрытым (В) сорбционным слоем и вариант круговой хроматографии с ЭОН (С)

Сорбаты	А	В	С
Ciba F II	90	110	100
Indophenol	320	334	345
Ariabel red	380	366	359
Sudan blue II	603	544	700
Sudan IV	512 (381)	455 (362)	450 (390)

Примечание: В случаях А и В подачу ПФ проводили через капилляр (плавленый кварц), внутренний диаметр капилляра 0.32 мм, время прохождения фронтом растворителя расстояния 45 мм – 23 мин в случае закрытого слоя, 26 мин в случае открытого слоя. В случае С для подачи ПФ применяли внешний электроосмотический насос, соединенный с пластинкой на полимерной подложке, $I < 20$ мкА, $U = 2.5$ кВ, время прохождения фронтом растворителя расстояния 45 мм – 17 мин. Значения в скобках – $N_{\text{ср}}$.

практически не зависят от используемых вариантов круговой ТСХ.

Предложенный вариант представляет интерес для решения широкого круга практических задач.

Проект поддержан грантом ОХНМ РАН по

Таблица 3. Величины удерживания хроматографируемых соединений (R_F) при использовании различных вариантов круговой ТСХ на пластинках с полимерной подложкой (ПФ толуол–этанол (9 : 1))

Сорбат	A	B	C
Ciba F II	0.11	0.09	0.12
Indophenol	0.28	0.30	0.31
Ariabel red	0.41	0.39	0.45
Sudan blue II	0.53	0.52	0.55
Sudan IV	0.69	0.70	0.72

Обозначения: А и В – традиционные варианты круговой ТСХ, открытый и закрытый слой соответственно; С – ТСХ с внешним электроосмотическим насосом ($U = 2.5$ кВ).

программе “Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии.

Москва, Научный совет РАН по хроматографии, 1999. Т. 1. 405 с., Т. 2. 348 с.

2. Poole C.F. The Essence of Chromatography. Chapter 6. Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 499.

3. Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии. С.-Пб.: Химиздат, 2005. 232 с.

4. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 2002. 105 с.

5. Berezkin V.G., Litvin E.F., Balushkin A.O. et al. // Chem. Anal. (Warsaw) 2005. V. 50. P. 349.

6. Березкин В.Г., Балушкин А.О., Непоклонов Э.Б. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. Вып. 7. С. 1094.

7. Tyihak E., Mincsovics E., Kalasz H. // J. Chromatogr. 1979. V. 174. P. 75.

8. Березкин В.Г., Бузаев В.В. // Докл. АН. 1996. Т. 347. С. 481.

9. Березкин В.Г., Нехорошев Г.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1089.

10. Kaiser R.E. Einführung in die HPPLC (Hochdruck Planar Flüssigkeits Chromatographie). Heidelberg, Huethig Verlag, 1987.

11. Высокоэффективная тонкослойная хроматография / Под ред. А. Златкис, Р. Кайзер. М.: Мир, 1979.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 543.456

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШУНГИТОСОДЕРЖАЩИХ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА
И ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2007 г. С. С. Рожков*, Н. Ф. Кедрина*, В. А. Тимофеева*, И. А. Чмутин**,
Н. Г. Рывкина**, А. Б. Соловьева*

Российская академия наук,

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

***Институт радиотехники и электроники (Фрязинское отделение),*

Фрязино Московской области

E-mail: rozhkovserg@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2007 г.

Установлены закономерности изменения удельной электропроводности на постоянном и переменном токе шунгитонаполненных композиций на основе смесей полипропилена и полиэтилена высокой плотности (ПП–ПЭ) в зависимости от состава полимерной смеси, объемной концентрации наполнителя и порядка введения компонентов при формировании композиций. Показано, что величины удельной электропроводности композиций могут зависеть от порядка введения компонентов в смесь. Методом атомно-силовой микроскопии исследована структура исходных и шунгитонаполненных смесей ПП–ПЭ различного состава. Показано, что особенности структуры композиций зависят как от состава исходной смеси (ПП–ПЭ), так и от порядка введения компонентов в шунгитонаполненные смеси ПП–ПЭ.

Ранее было показано, что на основе полипропилена (ПП) и углеродсодержащего минерального шунгитового наполнителя (ШН) с объемным содержанием (Ф) от 5 до 50 об. % можно формировать электропроводящие композиции с удельной электропроводностью на постоянном токе σ_{dc} в диапазоне 10^{-11} – 10^{-2} (Ом см) $^{-1}$ в зависимости от типа и концентрации мелко измельченного ШН [1, 2]. Основными компонентами шунгита, горной породы Карелии, являются некристаллический углерод и диоксид кремния. В состав шунгита входит также ряд оксидов металлов [3]. Содержание углерода в породах изменяется от 2 до 98 мас. %.

Характерным свойством ШН является хорошая совместимость как с полярными, так и с неполярными полимерами, что позволяет получать композиции с высокими степенями наполнения [1, 4, 5]. Предполагается, что хорошая совместимость ШН с полимерами разной природы связана с мозаичной структурой поверхности шунгита, включающей гидрофобные и гидрофильные участки [6, 7]. В [2] показано, что для получения электропроводящих материалов с $\sigma_{dc} = 10^{-6}$ – 10^{-3} (Ом см) $^{-1}$ шунгитовый наполнитель оказывается более перспективным по сравнению с традиционными углеродными наполнителями (сажа, графит), поскольку при изготовлении шунгитосодержащих композиций легче было получать системы с воспроизводимыми электропроводящими свойствами.

Это связано с тем, что σ_{dc} саже- и графитонаполненных композиций резко возрастает при увеличении объемного содержания наполнителя выше некоторого предела Φ^* , определяемого как порог протекания [8]. Величина σ_{dc} изменяется очень резко (на порядки) при небольших, трудно контролируемых вариациях величины Φ вблизи значений Φ^* , что обуславливает низкую воспроизводимость электропроводящих свойств при формировании саже- или графитсодержащих композиций в указанном диапазоне изменений σ_{dc} [9]. При использовании ШН композиции с указанным уровнем σ_{dc} могут быть получены при объемных содержаниях (степенях наполнения) Φ , превосходящих соответствующие значения Φ^* , когда электрические свойства композиций не столь резко зависят от небольших вариаций величины Φ , что существенно повышает воспроизводимость электрических характеристик формируемых систем.

Ранее для получения сажесодержащих электропроводящих композиций использовались смеси полиэтилена с полипропиленом, полиоксиметиленом и полистиролом [10–12]. В некоторых случаях возможно снижение порога протекания для сажесодержащих смесей полимеров (по сравнению с композициями полимер–сажа) в несколько раз. Такие эффекты обычно связывались с неоднородным распределением наполнителя в полимерных смесях.

В данной работе изучена возможность контролируемого изменения электропроводящих свойств шунгитонаполненных композиций при формировании их на основе несовместимых термопластичных полимеров полипропилена (ПП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭ). Особенности структуры поверхности шунгитонаполненных композиций исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композиций в работе использовали порошкообразный полипропилен с показателем текучести расплава (ПТР) 1.7 г/10 мин (нагрузка 2.1 кг, температура 190°C) и гранулированный полиэтилен высокой плотности с ПТР 3 г/10 мин (нагрузка 5 кг, температура 190°C). В качестве минерального наполнителя использовали измельченный ШН¹ с содержанием углерода 39 мас. % (ШН-39). Удельная электропроводность блочных шунгитовых пород, определяемая содержанием в них углерода, равна 10^{-1} (Ом см)⁻¹ для ШН-39 [6]. Согласно данным электронно-микроскопического анализа, частицы используемого ШН характеризовались широким распределением по размерам [1]. Размер основной фракции частиц составлял 0.5–10 мкм. При этом доля такой фракции достигала 70 мас. %.

Композиции получали смешением в расплаве в смесителе типа “Брабендер”, изготовленном на опытном производстве ИХФ РАН. Скорость вращения роторов 60 об./мин. Смешение проводилось в присутствии стабилизатора термоокислительной деструкции (Irganox) (0.1% от массы полимера). Температура смешения составляла 180°C. Получали двойные полипропилен–полиэтилен (ПП–ПЭ), полипропилен–ШН (ПП–ШН) и тройные ПП–ПЭ–ШН композиции. При получении двойных композиций ПП–ПЭ в смеситель сначала вводили необходимое количество ПП, после 5 мин смешения добавляли ПЭ, и полученную смесь обрабатывали еще 5 мин. Для приготовления смесей ПП–ПЭ–ШН использовали два способа. В первом случае ШН вводили в расплав ПП, и после 5 мин смешения такой системы добавляли ПЭ, а затем полученную смесь обрабатывали еще 5 мин (способ 1). Во втором случае ШН вводили в приготовленную двойную композицию ПП и ПЭ (ПЭ добавляли в расплав ПП через 5 мин), а ШН вводили в систему сразу (через 10–20 с) после введения ПЭ (способ 2). Тройную композицию перемешивали в тех же условиях 5 мин. Таким образом, общее время смешения во всех случаях составляло 10 мин. Тройные композиции при предварительном введении ШН в ПЭ не

рассматривали, так как при введении ШН в ПЭ возможно изготовить композиции ПЭ–ШН с Ф не выше 20–22 об. %, в то же время содержание ШН в ПП могло достигать 45–50 об. %. Такие различия в количествах вводимого ШН в исследуемые системы определялись меньшей смачиваемостью поверхности ШН полиэтиленом по сравнению с ПП, характеризующимся большей, по сравнению с ПЭ, полярностью, а поверхность шунгита содержит полярные кислородсодержащие группировки (карбоксильные, фенольные и лактонные группы) [13].

Объемное содержание Ф шунгитового наполнителя в композициях варьировали от 5 до 45 об. %. Образцы для электрофизических испытаний в виде пластин толщиной 0.5 мм готовили прессованием при температуре 190°C и давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением со скоростью 20 К/мин.

Измерение удельной электропроводности на постоянном токе σ_{dc} проводили с использованием потенциометрического метода, позволяющего исключить влияние контактного сопротивления. В качестве вольтметра использовался цифровой ампервольтметр Р386, в качестве амперметра – цифровой ампервольтметр Щ-300 или В7-27А/1. Источником тока служил источник постоянного тока Б5-49.

Для измерения σ_{dc} готовили образцы двух типов. В первом случае для предельно низких значений σ_{dc} , которые свойственны композициям с малым наполнением ШН, когда еще не достигается Φ^* , образцы готовили в виде дисков диаметром 22 мм. На плоских поверхностях образцов с помощью электропроводящего клея формировали измерительные электроды диаметром 20 мм. Во втором случае для измерения σ_{dc} композиций с $\Phi \geq \Phi^*$ использовали образцы в виде прямоугольных пластин размерами 40 × 5 × 0.5 мм. С помощью электропроводящего серебряного клея Dotti (электропроводность 10^4 (Ом см)⁻¹) присоединяли четыре медных электрода.

Действительную ϵ' и мнимую ϵ'' части комплексной диэлектрической проницаемости в СВЧ-области измеряли резонаторным методом [14] с использованием измерителей КСВН (коэффициента стоячей волны) панорамных Р2-114 (на частоте 7.2 ГГц) и Р2-61 (на частоте 11.1 ГГц). Образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды размерами 50 × 0.5 × 1 мм. Из величины ϵ'' по формуле [15]

$$\sigma_{ac} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'',$$

где $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума, f – частота электромагнитного поля, находили значение удельной электропроводности в СВЧ-области (σ_{ac}).

¹ Измельченный ШН был любезно предоставлен Н.Н. Рожковой (Институт геологии Карельского центра РАН).

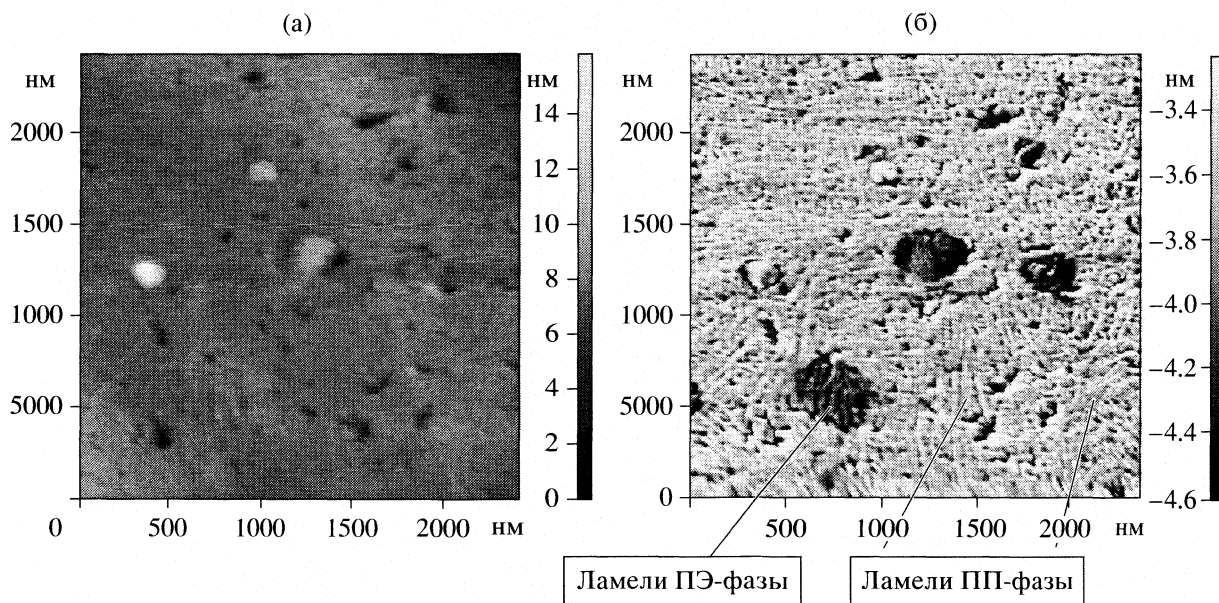


Рис. 1. АСМ-изображения участка поверхности ($3 \times 3 \text{ мкм}^2$) смеси ПП80–ПЭ20, полученные в режиме топографии (а), фазового контраста (б).

Величины электропроводности для каждой концентрации ШН определяли усреднением значений, полученных при измерениях на трех образцах. Разброс в значениях σ_{dc} для образцов с одинаковым содержанием наполнителя составлял 7–14% в области высоких концентраций ШН при $\Phi > \Phi^*$, при $\Phi \sim \Phi^*$ разброс измеряемых значений составлял 20–30%, а при $\Phi < \Phi^*$ – увеличился до 40%. Для резонаторного метода измерения σ_{ac} ошибка составляла 15–20%.

Для получения АСМ-изображений использовали сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 (производство NT-MDT, г. Зеленоград). АСМ-исследования проводили в полуконтактной моде (tapping mode) в режимах топографии и “фазового контраста”. Все измерения проводили кантилевром серии NSG 11 с жесткостью 40 Н/м и резонансной частотой 160 кГц. Образцы для АСМ-исследований готовили в виде пленок, которые получали при свободной кристаллизации из расплава формируемых композиций, помещенных между пластинами слюды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что ПП и ПЭ несовместимы при любых соотношениях в смеси, т.е. один полимер образует дисперсную фазу в матрице другого полимера, либо оба полимера присутствуют в смеси в виде двух непрерывных фаз [16]. Вследствие несовместимости этих полимеров при их смешении формируется смесевая композиция с гетерогенной структурой, особенности морфологии которой зависят от соотношения компонентов в смеси.

На рис. 1 приведены АСМ-изображения участка $3 \times 3 \text{ мкм}^2$ поверхности композиции, содержащей 80 об. % ПП и 20 об. % ПЭ (ПП80–ПЭ20), полученные в режимах топографии и фазового контраста соответственно. В данном случае особенности структуры композиции наиболее отчетливо проявляются на изображениях, полученных при фазовом контрасте. На фоне упорядоченной ламеллярной структуры ПП, как следует из рис. 1б, наблюдаются сферические включения (0.2–2 мкм) ПЭ, также имеющего ламеллярную структуру. При этом на изображениях не фиксируется типичная для ПП сферолитная структура с радиально расположенными ламелями [17]. Известно, что сферолитная структура ПП формируется в условиях равновесной кристаллизации полимера из расплава. В наполненных полимерных системах, когда наполнитель (полимерный или минеральный) не является зародышеобразователем для полимерной матрицы, не происходит образования сложноорганизованных структур (сферолитов), а формируются “лентообразные” фибриллярные структуры [18].

На рис. 2 приведены полученные в режимах топографии и фазового контраста АСМ-изображения участка $7 \times 7 \text{ мкм}^2$ поверхности композиции с содержанием 50 об. % ПП и 50 об. % ПЭ (ПП50–ПЭ50). На АСМ-изображениях поверхности смесей полимеров с равным соотношением компонентов выявляются достаточно протяженные области ламеллярной структуры для ПП и ПЭ, причем структура фрагментов ПП менее “организована”, чем в смесях с содержанием 20 об. % ПЭ.

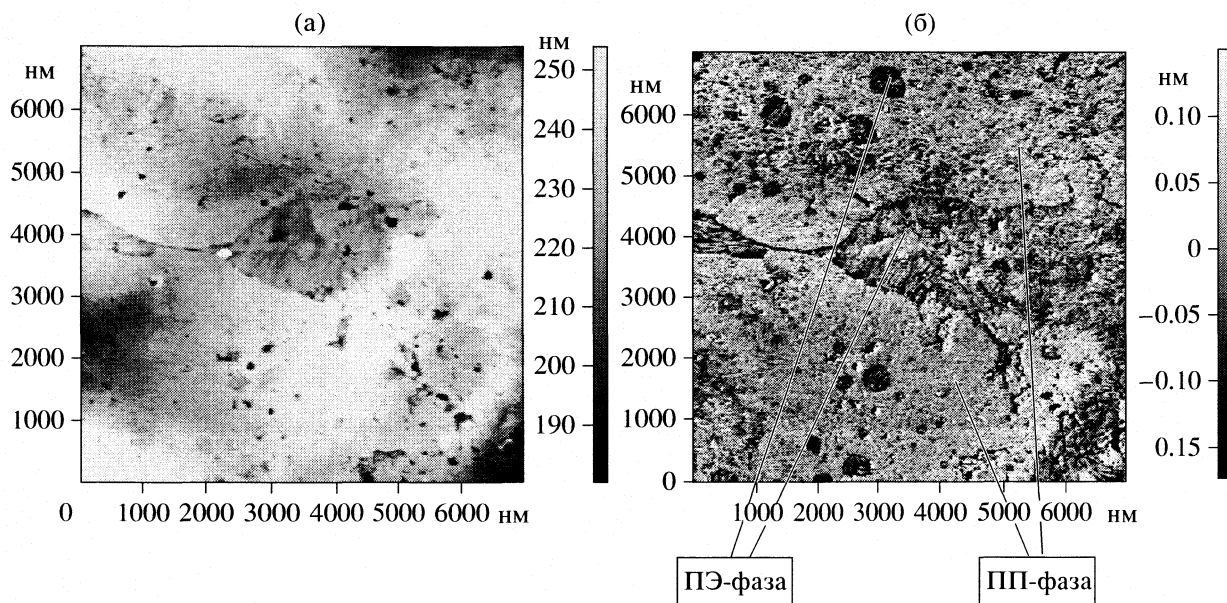


Рис. 2. АСМ-изображения участка поверхности ($7 \times 7 \text{ мкм}^2$) смеси ПП50–ПЭ50, полученные в режиме топографии (а), фазового контраста (б).

Полученные данные согласуются с работой [16], в которой методом сканирующей электронной микроскопии показано, что при содержании ПЭ менее 30 об. % в смесях ПП–ПЭ фаза ПЭ находится в виде сферических включений диаметром $\sim 1 \text{ мкм}$ в матрице другого полимера, а при содержании компонентов от 40 до 60 об. % оба полимера формируют отдельные непрерывные фазы.

На рис. 3а, б представлены полученные в режиме топографии АСМ-изображения участков $6 \times 6 \text{ мкм}^2$ поверхности шунгитонаполненной композиции ПП80–ПЭ20, содержащей 22 об. % ШН, полученной способами 1 и 2 соответственно. Порядок введения ШН, как видно из сопоставления рис. 3а и б, оказывает заметное влияние на морфологию смеси ПП80–ПЭ20–ШН. Видно, что предварительное введение ШН в ПП способствует его кристаллизации в смеси в форме сферолитов. При введении ШН в смесь полимеров ПП кристаллизуется в виде фибрилл. Структура сферических включений ПЭ, как и в смесях ПП–ПЭ (рис. 1, 2), вне зависимости от способа введения ШН, является ламеллярной.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ

Результаты исследования электропроводности на постоянном токе σ_{dc} композиций ПП–ШН и смесей ПП–ПЭ–ШН, полученных различными способами, приведены на рис. 4. Как следует из рис. 4, величины σ_{dc} резко возрастают в узком диапазоне концентрации Φ наполнителя. При из-

менении объемной концентрации ШН на 18% величина σ_{dc} композиций меняется от 10^{-16} до $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Порог протекания Φ^* для композиции ПП–ШН соответствует 32%, в случае шунгитонаполненной смеси ПП80–ПЭ20 величины порогов протекания составляют 31 и 25% (рис. 4а), в случае смеси ПП50–ПЭ50 составляют 28 и 24% (рис. 4б) для 1 и 2 способов получения композиций соответственно. Как видно из рис. 4а, б разница в величинах σ_{dc} для зависимостей 2 и 3 (1 и 2 способы введения компонентов) во много раз превышает разброс экспериментальных данных, получаемых при измерениях на отдельных образцах, что позволяет сделать вывод о влиянии порядка введения компонентов на электропроводность тройных композиций.

Как следует из [10–12, 19], дисперсный наполнитель может преимущественно локализоваться в объеме одного из компонентов полимерной смеси или на границе между ними. Распределение наполнителя в смеси полимеров определяется, прежде всего, термодинамическими факторами, проявляющимися в разной адгезии смешиваемых полимеров к поверхности наполнителя, обуславливающей разную смачиваемость его поверхности разными полимерами. В формировании композиций помимо термодинамических играют роль и чисто кинетические факторы. Распределение наполнителя в смеси полимеров зависит прежде всего от различия в величинах вязкости смешиваемых полимеров, которая определяет разную скорость деформации каждой фазы при заданном напряжении сдвига в смесительном оборудовании. Перенос наполнителей из одной поли-

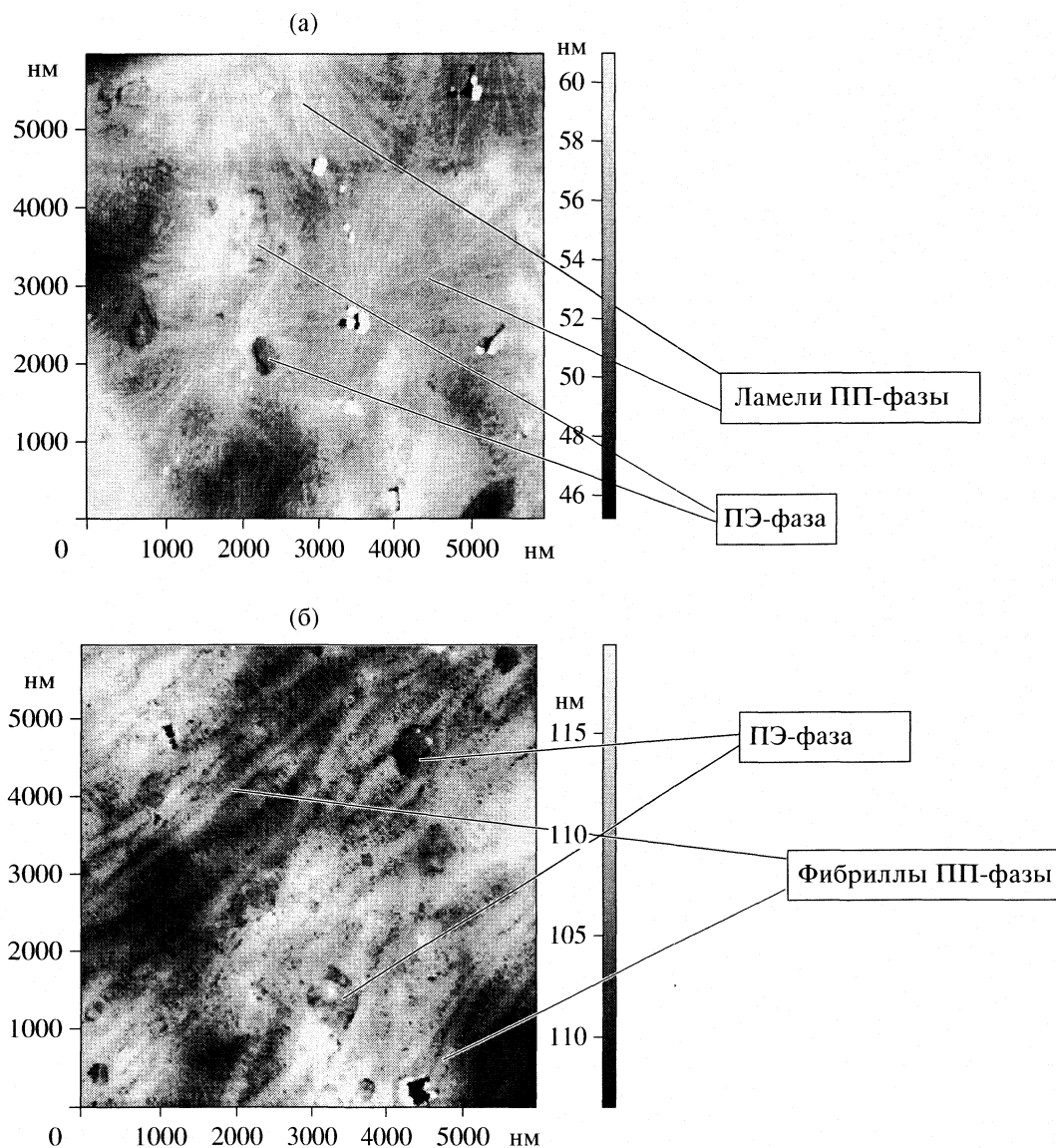


Рис. 3. АСМ-изображения участка поверхности ($6 \times 6 \text{ мкм}^2$) шунгитонаполненной смеси ПП80–ПЭ20 с содержанием ШН 22 об. %, полученные в режиме топографии: а – ШН вводили в ПП (способ 1), б – ШН вводили в смесь ПП–ПЭ (способ 2).

мерной фазы в другую и переход их из исходно дисперсного состояния в состояние дисперсии в вязком полимере определяется процессом механического перемешивания, вследствие чего условия процесса смешения и порядок введения компонентов в смесь оказывают решающее влияние на распределение наполнителя между фазами [19], следовательно, и на электрические свойства композиций.

Действительно, как следует из рис. 4, последовательность введения компонентов оказывается существенной для формирования композиций с заданными электрофизическими характеристиками, причем пороги протекания ниже в том случае, когда ШН вводился в смесь ПП–ПЭ (способ 2).

Для шунгитонаполненных композиций на основе смеси ПП–ПЭ порог протекания ниже, чем для шунгитонаполненного ПП. Этот эффект может быть обусловлен тем, что при предварительном введении ШН в ПП, вследствие хорошей адгезии компонентов друг к другу, наполнитель преимущественно остается в матрице ПП и при последующем введении в исследуемые системы ПЭ. В случае введения ШН в расплавленную смесь полимеров частицы ШН могут попадать как в ПП-фазу, так и в ПЭ-фазу. При длительном смешении частицы ШН стремятся перейти в ПП из-за большей адгезии к ПП. Но из-за кинетических затруднений эффективно может переходить лишь малая часть частиц ШН, а большая часть напол-

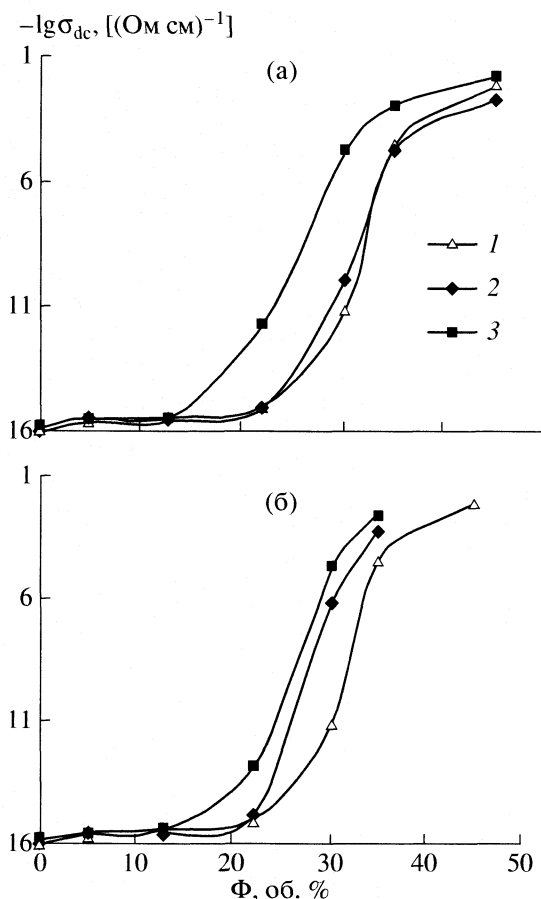


Рис. 4. Зависимости удельной электропроводности на постоянном токе шунгитонаполненного ПП (1) и смесей: а – ПП80–ПЭ20 (2, 3) и б – ПП50–ПЭ50 (2, 3) от объемного содержания ШН при различном порядке введения компонентов: 2 – ШН вводили в ПП (способ 1); 3 – ШН вводили в смесь ПП–ПЭ (способ 2).

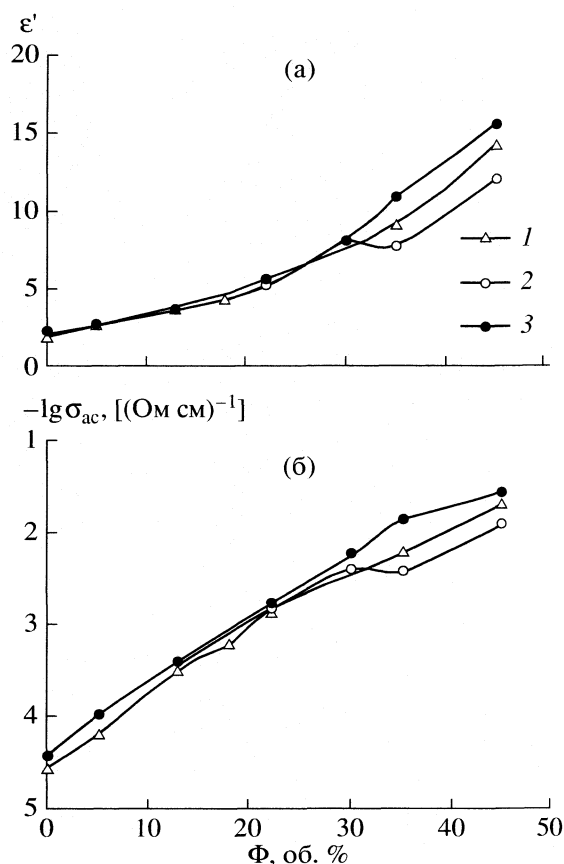


Рис. 5. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (а) и удельной электропроводности в СВЧ-области σ_{ac} б) на частоте 7.2 ГГц для шунгитонаполненного ПП (1) и смеси ПП80–ПЭ20 (2, 3) от объемного содержания ШН при различном порядке введения компонентов: 2 – ШН вводили в ПП (способ 1); 3 – ШН вводили в смесь ПП–ПЭ (способ 2).

нителя локализуется на границе ПП–ПЭ. Концентрация ШН на границе возрастает, и, следовательно, снижается порог протекания. При соотношении ПП50–ПЭ50 вследствие большей, чем для смесей ПП80–ПЭ20, неоднородности концентрации ШН на границе растет быстрее, и порог протекания снижается по сравнению с Φ^* для смеси ПП80–ПЭ20.

Кроме того, возможно, что на величины σ_{dc} композиций оказывает влияние и структура ПП в композиции. Из рис. 3а видно, что в том случае, когда ШН вводится в систему по способу 1, в фазе ПП в композиции сохраняется сферолитная структура, характерная для двойных смесей ПП–ШН [20]. Частицы ШН в этом случае вероятнее всего локализируются в межсферолитном пространстве. При введении ШН в смесь ПП–ПЭ по способу 2 для ПП наблюдается преимущественно фибриллярная структура (рис. 3б). В этом случае частицы ШН могут ориентироваться вдоль фибрилл, образуя, таким образом, цепочечные струк-

туры, что приводит к увеличению значений σ_{dc} и снижению величины порога протекания.

Необходимо отметить, что различие в σ_{dc} для композиций, полученных различными способами, уменьшается с ростом концентрации ШН при $\Phi > \Phi^*$. Так, для композиций ПП80–ПЭ20–ШН, полученных способами 1 и 2 при объемных концентрациях Φ наполнителя, равных 30, 35 и 45%, разница в величинах σ_{dc} составляет пять порядков, два порядка и 6 раз соответственно. Уменьшение различия связано с тем, что для σ_{dc} выше порога протекания Φ^* справедливо соотношение:

$$\sigma_{dc} \sim \sigma_f (\Phi/100 - \Phi^*/100)^t, \quad (1)$$

где σ_f – электропроводность наполнителя, t – критический индекс.

Из (1) следует, что с увеличением концентрации наполнителя величина σ_{dc} стремится к общему для всех рассматриваемых композиций пределу σ_f .

Концентрационные зависимости σ_{ac} от Φ на частоте 7.2 ГГц для композиций ПП–ШН и тройных композиций ПП80–ПЭ20–ШН, полученных различными способами, приведены на рис. 5. Аналогичный характер зависимостей наблюдался и на частоте 11.1 ГГц. Зависимость $\epsilon'(\Phi)$ характеризует изменение электрической поляризуемости композиции, определяемой дипольными фрагментами химической структуры материала при введении в полимерную среду ШН с разным объемным содержанием, а зависимость $\sigma_{ac}(\Phi)$, пропорциональная $\epsilon''(\Phi)$, отражает изменение джоулевых потерь в композициях с разным содержанием ШН. Как следует из рис. 5, концентрационные зависимости ϵ' и σ_{ac} от степени наполнения Φ не имеют выраженного порога протекания в отличие от σ_{ac} , но заметно различаются для рассматриваемых способов введения ШН в смеси при превышении значением Φ величины порога протекания Φ^* для постоянного тока.

Наблюдаемый эффект может быть обусловлен особенностями формирования композиций при смешении компонентов в смесителе “Брабендер”. Если при $\Phi < \Phi^*$ вводимые в композицию частицы ШН взаимодействуют, как правило, только с полимером, то при $\Phi \approx \Phi^*$ или $\Phi > \Phi^*$ ситуация принципиально изменяется. Достижение порога протекания при увеличении доли ШН с образованием “бесконечных” кластеров – проходящих через весь исследуемый образец цепочек, образованных электрически связанными в пределах этих цепочек частицами ШН, означает, что при формировании такой композиции вводимые “жесткие” частицы ШН контактируют друг с другом непосредственно. Наличие прослоек полимера, преимущественно ПП, имеющего “химическое сродство” к ШН, у взаимодействующих при перемешивании в “Брабендере” частиц ШН принципиально не влияет на реализующиеся сдвиговые механические усилия при контактах между частицами ШН, которые могут сопровождаться разрушением агрегатов частиц ШН. Действительно, как было показано в [21], при обработке ШН в лабораторной шаровой мельнице в течение трех минут площадь поверхности ШН увеличивалась с 19 до 30 м²/г. При этом образующиеся микрочастицы ШН, размеры которых могут составлять сотни или даже десятки нанометров, импрегнируются в окружающую ШН полимерную среду. Это могут быть мельчайшие фракции ШН, относительно слабо связанные с “основными” микрочастицами ШН и образованные еще на стадиях измельчения шунгита. Нельзя исключать и возможность, в силу эффекта Ребиндера, непосредственного разрушения поверхностных слоев ШН при указанных взаимодействиях микрочастиц ШН.

Очевидно, рассматриваемые эффекты разрушения агрегатов частиц ШН начинают заметно

проявляться при заполнениях Φ вблизи порога протекания, формируя в окрестности “макрочастиц” ШН наполненную микро- и наночастицами ШН полимерную среду. В этих условиях могут формироваться электропроводящие цепочки из частиц ШН разных размеров, посредством которых и обеспечивается электропроводность композиций, даже при наличии субтонких прослоек ПП между контактирующими частицами. При толщинах таких прослоек порядка десятков нанометров электрические контакты частиц ШН могут осуществляться путем туннелирования носителей заряда. Развиваемые представления о формировании в шунгитонаполненных композициях электропроводящих цепочек из частиц ШН позволяют качественно понять представленные на рис. 5 экспериментальные результаты, демонстрирующие зависимости величин ϵ' и σ_{ac} от способа введения ШН в композиции при объемных заполнениях Φ , превышающих величины порога протекания Φ^* для постоянного тока.

Очевидно, что обсуждаемые выше эффекты “истирания” микрочастиц ШН, сопровождающиеся импрегнированием микро- и наночастиц ШН в полимерную среду в окрестности каждой микрочастицы ШН, участвующую в формировании “электропроводящих цепочек” в шунгитонаполненной композиции, зависят от последовательности смешения компонентов при получении композиции. Так, при предварительном смешении ПП и ПЭ вводимый в эту смесь ШН в силу обсуждаемых выше факторов преимущественно будет локализоваться в ПП-фазе. Поэтому при фиксируемой объемной доле вводимого ШН локальная концентрация ШН в ПП-фазе будет превышать соответствующую объемную брутто-концентрацию ШН при формировании двойного композита ПП–ШН. Это означает, что в тройной смеси ПП–ПЭ–ШН, образуемой по способу 2, эффекты “истирания” частиц ШН, сопровождающиеся импрегнированием мельчайших частиц ШН в полимерную среду в окрестности микрочастиц ШН, должны проявляться в большей мере, нежели при формировании смеси ПП–ШН. В таком случае, в согласии с полученными результатами, оба значения ϵ' и σ_{ac} , измеряемые для композиции ПП–ПЭ–ШН, формируемой по способу 2, превышают соответствующие значения для композиции ПП–ШН, измеренные при одинаковом значении степени заполнения Φ при $\Phi > \Phi^*$.

Таким образом, в тройных наполненных композициях (ПП–ПЭ–электропроводящий шунгитовый наполнитель) на основе несовместимых ПП и ПЭ достигаются более высокие значения удельной электропроводности по сравнению с двухкомпонентными системами (ПП–ШН). Как оказалось, порядок введения компонентов в систему (ПП–ПЭ–ШН) значительно влияет на вели-

чину порогов протекания и значений электропроводности композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубникова И.Л., Кедрин Н.Ф., Соловьева А.Б. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 324.
2. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б. и др. // Там же. 2004. Т. 46. № 6. С. 1061.
3. Шунгиты – новое углеродистое сырье. / Под ред. Ю.К. Калинина. Петрозаводск: Карелия, 1984.
4. Соловьева А.Б., Нецадина Л.В., Рожкова Н.Н., Калинин Ю.К. // Хим. пром-сть. 2001. № 3. С. 27.
5. Rozhkova N.N., Chmutin I.A., Sokolov V.I. // Carbon'02. An International Conference. Beijing, 2002. Extended abstract on CD.
6. Рожкова Н.Н. Влияние модифицирования поверхностно-активными веществами дисперсных шунгитов на физико-механические свойства наполненных ими полимерных композиционных материалов: Дис. ... канд. тех. наук. Ленинград: Ленинградский технологический институт. 1992. 145 с.
7. Rozhkova N.N. // Composite Interfaces. 2001. V. 8. № 3–4. Р. 307.
8. Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. // Высокомолекуляр. соединения. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
9. Гуль В.Е., Царский Л.Н. Электропроводящие полимерные материалы. М.:Химия, 1968. 248 с.
10. Matyjas J.P. // J. Macromolecules Science. Physics. 1999. V. 38. № 5–6. Р. 615.
11. Заикин А.Е., Миндубаев Р.Ю., Архиреев В.П. // Коллоидный журнал, 1999. Т. 61. № 4. С. 495.
12. Ponomarenko A.T., Dubois P., Tchmutin I.A. et al. // Eurofillers 97. Manchester (UK) September 8–11. 1997. Р. 235.
13. Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии, 1999. Т. 73. № 2. С. 299.
14. Луцкейкин Г.Ф. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. 160 с.
15. Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев.: Наукова Думка, 1977, 232 с.
16. Jose S., Aprem A.S., Francis B. et al. // European Polym. J., 2004. V. 40. № 9. Sept., P.2105.
17. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2. 574 с.
18. Андрианова Г.П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974. 234 с.
19. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
20. Тимофеева В.А. Структурные изменения поверхности полимерных материалов в условиях объемной и поверхностной модификации по данным атомно-силовой микроскопии: Дис. ... канд. хим. наук. Москва: Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, 2005, 125 с.
21. Горбаткина Ю.А., Тимофеева В.А., Зархина Т.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2005. Т. 47. № 10. С. 1080.

УДК 541.(14+64)+546.774'221

РОЛЬ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ В ФОТОПРОЦЕССАХ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ ФОТОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МОНОСЛОЕВЫХ ДИСПЕРСИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

© 2007 г. Б. М. Румянцев*, В. И. Берендаев**, А. С. Голубь***, Н. Д. Лененко***,
Ю. Н. Новиков***, И. В. Клименко*, Т. С. Журавлева**

*Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

**Государственный научный центр Российской Федерации

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

***Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: rum@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 19.05.2006 г.

Получены и исследованы двухслойные гетероструктуры с высоким выходом заряженных носителей тока на основе слоев композита частиц монослоевых дисперсий MoS_2 в поливиниловом спирте (нижний слой) и верхнего транспортного слоя (ТС) p -, n - или биполярного типа. Обнаружено значительное возрастание темновой проводимости двухслойных гетероструктур по сравнению с контрольными образцами на основе ТС, не содержащими MoS_2 . При возбуждении со стороны ТС максимальные величины фотоэлектрической чувствительности выявлены на спаде длинноволновой полосы поглощения ТС, когда имеется достаточно высокая концентрация возбужденных состояний ТС на межфазной границе, взаимодействующих с поверхностью частиц MoS_2 . Показано, что это взаимодействие приводит к тушению люминесценции транспортных центров ТС и к фотогенерации заряженных носителей тока обоих знаков на межфазной границе. Получена значительная величина тушения люминесценции (до 50–60%) при высоком содержании MoS_2 в нижнем слое (90–100 мас. %), свидетельствующая о том, что площадь контакта частиц MoS_2 с полимерным ТС превышает ее геометрические размеры и межфазная граница имеет рельефный характер (заметную толщину). Обнаружено, что большое значение для фотогенерации носителей заряда на границе имеют донорно-акцепторные свойства как частиц MoS_2 , так и полимерного ТС. Показано, что при максимальном содержании MoS_2 в нижнем слое наблюдается существенный рост эффективности сбора неосновных носителей благодаря образованию альтернативной транспортной сети, связанной с частицами MoS_2 . Сделан вывод, что фотогенерация зарядов на границе происходит в результате фотопереноса электрона между частицами MoS_2 и возбужденными состояниями ТС.

Фотопроводящие полимерные композиты используются для записи и отображения информации, в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии, пространственно-временных модуляторах света и других устройствах оптоэлектроники. В последние десятилетия значительные усилия были направлены на разработку солнечных фотовольтаических ячеек на основе органических молекул и полимеров, что обусловлено потребностями в недорогих возобновляемых источниках энергии [1]. Особенно обнадеживающие результаты были получены в работах Гретцеля [2, 3] и Сарисифтси с соавторами [1]. В [2, 3] эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую (η) составила более 10% для фотоэлектрохимической ячейки. Авторы использовали в качестве одного электрода мезопористый наноструктурированный TiO_2 , что привело к увеличению эффективной площади контакта с красителем-сенситизатором в ~800 раз и, как след-

ствие, к значительному возрастанию эффективности фотогенерации зарядов.

В работе [1] для фотовольтаической ячейки с объемными микрогетеропереводами на основе производных проводящего полимера поли- n -фенилвинилена и фуллерена получено $\eta \sim 3\%$. Фуллерен в виде наночастиц обладает пористой поверхностью, увеличивающей площадь контакта с полимером. Недостатком полимерных фотовольтаических ячеек типа [1] является нестабильность фотоэлектрических характеристик полимера, а при использовании ячеек типа Гретцеля [2, 3] в фотовольтаических структурах большой площади возникают проблемы из-за наличия жидкого электролита.

В настоящей работе получены и исследованы фотоэлектрические свойства двухслойных гетерофазных систем, состоящих из пленок MoS_2 в поливиниловом спирте (ПВС) и пленок полимер-

ных композитов с добавками различных органических фотопроводников, улучшающих оптические и фотоэлектрические свойства. Такие системы являются аналогом двухслойных фотовольтаических ячеек на гетеропереходе. Выбор MoS_2 обусловлен его устойчивостью к фотокоррозии и высоким квантовым выходом генерированных зарядов (β) в фотоэлектрохимических ячейках (до 60%), а также широкой полосой оптического поглощения (до 1 мкм) [4]. Мы использовали MoS_2 в виде ультрадисперсных частиц, полученных новым методом монослоевого диспергирования [5]. Пленки MoS_2 в ПВС при больших концентрациях частиц ($c > 80\%$) имели рельефную поверхность на границе со слоем композитного фотопроводника, который, подобно электролиту в фотоэлектрохимической ячейке, выполнял функции транспортного слоя (ТС) для заряженных носителей.

Основная цель наших исследований – выяснение роли границы раздела органической и неорганических фаз в процессе фотогенерации носителей заряда, и возможного влияния размеров частиц MoS_2 на границе на их акцепторные свойства и положение электронных уровней.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления фотопроводящих слоев в качестве полимерных матриц использовали следующие органорастворимые композиты:

1) *n*-транспортные – полиметилфенилсилоксан, содержащий эффективный электронный акцептор 2,4,7-тринитрофлуоренон в боковой цепи (ПМФС–ТНФ) и поли-*N*-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) или поли-*N*-винилкарбазол (ПВК), допированные (до 50 мас. %) низкомолекулярным *n*-проводником – α -фенилэтинилпроизводным перилендиимида (ППДИ) в агрегированной форме [6],

2) *p*-транспортные – полиимиды (ПИ) на основе диаминотетрафенилбензидина и диангидридов дифенилоксидтетракарбоновой (ПИ1) или бензофенонтетракарбоновой кислот (ПИ3) [7]; ПИ, допированные до 50 мас. % ППДИ в агрегированной форме [8], и ПЭПК, допированный 40–50 мас. % *N,N'*-дифенилгидразоном *n*-диэтиламинобензальдегида (ДФГ),

3) с биполярным транспортом – смесь ПИ–ПВК (1 : 1), допированная до 50 мас. % ППДИ в агрегированной форме [6].

Толщина пленок композитов (d) составляла 2–4 мкм. Нижний слой с MoS_2 получали поливом водного раствора ПВС, содержащего дисперсные частицы MoS_2 , на стеклянные проводящие (ИТО) подложки с последующей сушкой при 100°C в течение 5 ч. Дисперсный MoS_2 получали путем монослоевого диспергирования (расслаивания) интеркаляционного соединения LiMoS_2 в воде (1 г л⁻¹) при ультразвуковой обработке с последующим оса-

ждением частиц MoS_2 в кислой среде (рН 2), центрифугированием и промывкой водой. Содержание частиц в слое (c) варьировалось от 10 до 100 мас. %. После сушки нижнего слоя на него поливали полимерный фотопроводящий транспортный слой (ТС) из тетрачлорэтана. При нанесении ТС нижний слой не растворялся, так что имелась межфазная граница между ними. При содержании MoS_2 более 80 мас. % межфазная граница представляла собой рельефную поверхность, так как количество полимерного связующего (ПВС) было недостаточно для полного покрытия частиц MoS_2 .

Фотоэлектрическую чувствительность S (ФЭЧ) и эффективный квантовый выход фотогенерации заряженных носителей тока β измеряли электрофотографическим методом [9]. Значение S определяли по величине экспозиции H , необходимой для снижения начального (максимального) потенциала зарядки $U(t = 0)$ в 2 раза (экспозиция полуспада потенциала $H = It_{1/2}$, I – интенсивность возбуждающего света) при фиксированной величине U ($U = \text{const}$): $S = H^{-1}$ м²/Дж. Соблюдение последнего условия необходимо, так как определенная таким образом величина S зависит от U (что определяется полевыми зависимостями $\beta(E)$), эффективности сбора носителей (если дрейфовая длина $l = \mu E \tau < d$, μ и τ – подвижность и время жизни носителей соответственно) и максимального заряда образца $Q = CU$, где C – емкость образца. Величина U определяется темновой проводимостью образца, которая, как обнаружено, гораздо выше для двухслойных образцов, что приводит к существенному снижению величины U для них ($U < 50$ В). Так как при одинаковых β и l величина $S \sim U^{-1}$, то при низких U высокие значения S могут быть достигнуты при сравнительно невысоких β , что характерно для двухслойных образцов.

Фоторазрядные кривые $U(t)$ регистрировали при помощи самописца КСП-4, при этом измеряемое время полуспада $t_{1/2} \gg t_p$ – постоянной времени регистрации ($t_p \sim 0.5$ –1.0 с). Для этого использовали низкую интенсивность возбуждающего света ($I < 10^{-6}$ Вт/см²). Величину I калибровали при помощи термостолбика РТН-11С (ВНИИОФИ). Квантовый выход фотогенерации носителей определялся величинами dU/dt ($t = 0$) и долей поглощенного и отраженного света. Величину dU/dt ($t = 0$) измеряли на прямолинейном начальном участке фоторазрядной кривой. При измерении величины dU/dt ($t = 0$) учитывали скорость темнового спада потенциала $(dU/dt)_\tau$. Величина β связана с истинным квантовым выходом β_0 соотношением $\beta = \beta_0 f(l/d)$, где $f(l/d)$ – эффективность сбора носителей. При $l/d > 1$ значение $f(l/d) = 1$ (условие полного сбора).

Тип основных носителей и фотопроводимости определяли из сравнения величин ФЭЧ при зарядке освещаемой поверхности образца в поле поло-

жительного (S^+) или отрицательного (S^-) коронного разряда в условиях неоднородного возбуждения. Для изменения потенциала зарядки образца использовали коронатор с управляемой сеткой (скоротрон), потенциал которой изменяли с помощью независимого источника напряжения БЛ БНВ-3-0.5. Для двухслойных образцов при определении величины ФЭЧ (Δ), обусловленной слоем с MoS_2 , учитывали собственную чувствительность ТС при возбуждении в полосе его поглощения. Для этого измеряли ФЭЧ (S_k) аналогичного образца без слоя с MoS_2 (образец сравнения) и $\Delta = S - S_k$. Интегральную интенсивность люминесценции образцов L измеряли с помощью фотоумножителя ФЭУ-79Б со стеклянными светофильтрами при возбуждении в полосе поглощения ТС. В качестве источников света использовали галогенную лампу накаливания КГМ-12-100 или ртутную лампу среднего давления ДРК-120 с монохроматором МСД-1 или стеклянными светофильтрами.

Спектры люминесценции образцов регистрировали с помощью спектрофлуориметра "Панорама", спектры поглощения – с помощью спектрофотометра "Спекорд" или путем измерения оптической плотности пленок композитов при возбуждении монохроматическим светом лампы КГМ-12-100 с монохроматором МСД-1 (приведены в [10]). Так как апертура регистрации при этом была недостаточно высока, регистрируемая оптическая плотность определяется как поглощением, так и рассеянием света на самых крупных частицах. Рассеяние света приводит к искажению спектра, особенно в области слабого поглощения ($\lambda > 600$ нм для ТС с ППДИ и для слоя с MoS_2), где наблюдается усиление оптической плотности за счет увеличения оптического пути света. Поскольку эти искажения не учитывали, полученные спектры использовали не для детального анализа, а только для приближенной оценки положения длинноволнового края поглощения. Для MoS_2 средний размер наночастиц при различных c был оценен по положению края поглощения благодаря наличию большого квантово-размерного эффекта [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные характеристики. Длинноволновый край спектров поглощения слоев MoS_2 при $c = 90$ и 100 мас. % соответствует длинноволновому порогу поглощения для объемных образцов (~ 800 нм [11]). Для $c = 10$ мас. % наблюдается сдвиг спектра в синюю область с краем поглощения около 600 нм (квантово-размерный эффект), что соответствует максимальному размеру частиц ~ 5 нм [11]. Спектры поглощения ТС включают полосы поглощения полимера (ПИ1 (200–480 нм), ПИ3 (200–600 нм), ПВК (200–390 нм), ПЭПК (200–380 нм), ПМФС-ТНФ (200–590 нм)) и низкомолеку-

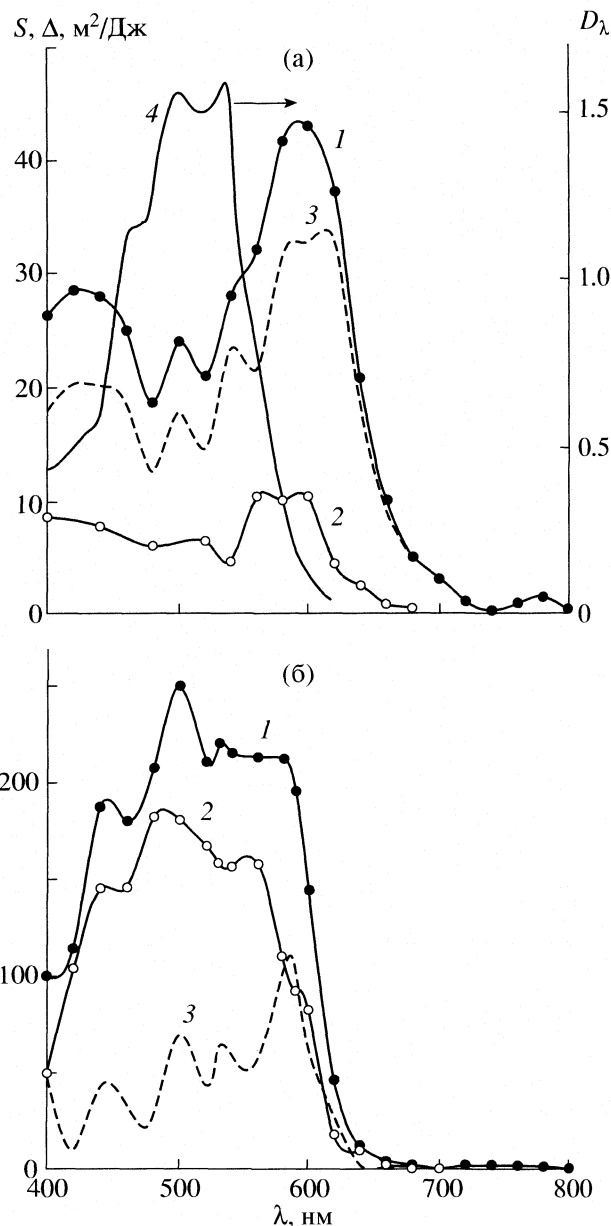


Рис. 1. Спектральные зависимости S (1), S_k (2) и Δ (3) (образец сравнения ПЭПК–ППДИ) для двухслойного образца (ПВС – 90 мас. % MoS_2)/(ПЭПК–ППДИ) при фронтальном возбуждении в полосе поглощения ТС и разных знаках зарядки поверхности и спектр поглощения слоя ПЭПК–ППДИ (4); а – положительная зарядка (потенциал зарядки $U = 6\text{--}8$ В), б – отрицательная ($U = 20\text{--}30$ В).

лярной транспортной добавки (ППДИ (400–620 нм), ДФГ (250–450 нм)). На рис. 1а (кривая 4) приведен спектр поглощения пленки ПЭПК–ППДИ. Следует отметить, что для всех ТС имела слабая полоса ФЭЧ в ИК-области (700–1000 нм), обусловленная, по-видимому, слабым поглощением, возникающим при образовании комплексов с переносом заряда между эффективными донорами (остаток диамин в основной цепи ПИ, карбазолильный фраг-

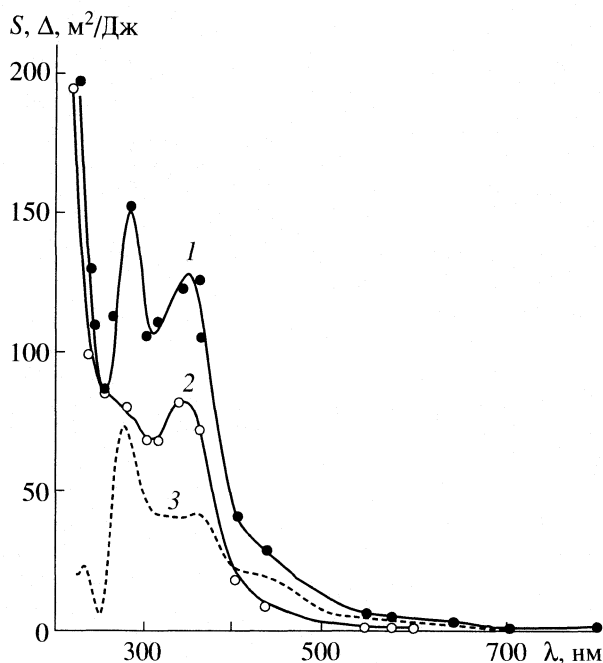


Рис. 2. Спектральные зависимости S (1), S_k (2) и Δ (3) (образец сравнения ПИ1) для двухслойного образца (ПВС – 90 мас. % MoS_2)/ПИ1 [7]) при фронтальном возбуждении и положительной зарядке поверхности ($U = 50\text{--}60$ В).

мент ПВК и ПЭПК, ДФГ) и акцепторами (ППДИ, ТНФ фрагмент в ПМФС–ТНФ, продукты окисления в карбазолилсодержащих полимерах).

Влияние MoS_2 -содержащего слоя на темновые характеристики образцов. Обнаружено значительное (в 10–30 раз) усиление скорости темнового спада потенциала $(dU/dt)_T$ для двухслойных образцов по сравнению с образцами сравнения при высоком содержании MoS_2 в нижнем слое ($c > 80$ мас. %), что приводит к соответствующему снижению максимального потенциала зарядки U (от 100–200 до 5–50 В). Такое влияние нижнего MoS_2 -содержащего слоя на темновую проводимость образца свидетельствует о том, что частицы полупроводника проникают в объем ТС и межфазная граница не является резкой.

Фотоэлектрическая чувствительность. Обнаружено, что все двухслойные системы при фронтальном возбуждении (со стороны свободной поверхности пленки) в полосе поглощения ТС при зарядке, соответствующей знаку его основных носителей, обладают фотоэлектрической чувствительностью. Наиболее высокие значения S получены для ТС на основе ПИ1 (рис. 2), карбазолилсодержащих полимеров (ПВК, ПЭПК), допированных ППДИ (50 мас. %) (рис. 1), а также композита с биполярным транспортом (ПИЗ–ПВК–ППДИ). Результаты подробных исследований этих систем представлены ниже. Для остальных ТС n -типа (ПМФС–ТНФ) и p -типа (ПЭПК–

ДФГ) значения ФЭЧ и Δ в видимой области не превышали 40 и 2–15 $\text{м}^2/\text{Дж}$ соответственно.

Существенное отличие фотоэлектрических характеристик двухслойных образцов и образцов сравнения (без слоя MoS_2) обнаружено как при фронтальном, так и при тыловом (через слой с MoS_2) возбуждении. Для высокой концентрации MoS_2 в первом случае максимальное увеличение ФЭЧ (Δ) в полосе поглощения ТС составляет 70–100 $\text{м}^2/\text{Дж}$ (рис. 1, 2). Гораздо более низкие величины S и Δ (0.01–1.0 $\text{м}^2/\text{Дж}$) наблюдаются при тыловом возбуждении в красной области спектра ($\lambda > 600$ нм), где имеется слабое поглощение крупных кластеров MoS_2 и ТС. При фронтальном возбуждении максимальные значения величин S и Δ наблюдаются в полосе поглощения ТС при условии $D_\lambda = k_\lambda d \sim 1$ (D_λ и k_λ – оптическая плотность и коэффициент поглощения ТС соответственно), когда имеется достаточно высокая концентрация возбужденных состояний ТС (экситонов) на межфазной границе (рис. 1, 2). При тыловом возбуждении наблюдается корреляция спектральных зависимостей S и D во всем спектральном диапазоне (при учете поглощения слоя MoS_2). Эти факты позволяют предположить, что эффективная фотогенерация заряженных носителей тока происходит на межфазной границе с участием возбужденных состояний ТС (экситонов), взаимодействующих с поверхностью частиц MoS_2 .

Влияние MoS_2 -содержащего слоя на люминесценцию ППДИ. Обнаружено сильное тушение люминесценции (L) частиц ППДИ в ТС в двухслойных образцах по отношению к интенсивности люминесценции образцов сравнения (L_k) $\gamma = (L - L_k)/L_k$. При измерении в интегральном режиме регистрации величина γ зависит от концентрации MoS_2 в нижнем слое c . Для матрицы ПЭПК–ППДИ (50 мас. %) при $\lambda_{\text{возб}} = 530$ нм (максимум в полосе поглощения ППДИ) значение $\gamma = 0, 24\text{--}30$ и 50–60% для $c = 10, 90$ и 100 мас. % соответственно. Как следует из рис. 3, добавление слоя с MoS_2 приводит не только к уменьшению интенсивности люминесценции ППДИ в ТС, но и к деформации спектра. Такое изменение формы спектра, по-видимому, обусловлено различной природой полос люминесценции (кривая 1). Ранее проведенные исследования спектров люминесценции ППДИ в различных полимерных матрицах и при различных концентрациях (от 0.01 до 50 мас. %) позволили приписать полосе 500–600 нм эмиссии молекул ППДИ, свечение в области $\lambda > 600$ нм – агрегатам ППДИ и при 650–800 нм – возбужденным комплексам с переносом заряда (эксиплексов с карбазолильными группами ПЭПК и ПВК) [12]. Независимо от природы люминесценции ее тушение при наличии нижнего MoS_2 -содержащего слоя может быть обусловлено или достаточно близким контактом возбужденного состояния с поверхностью частицы (менее 10 нм при безызлу-

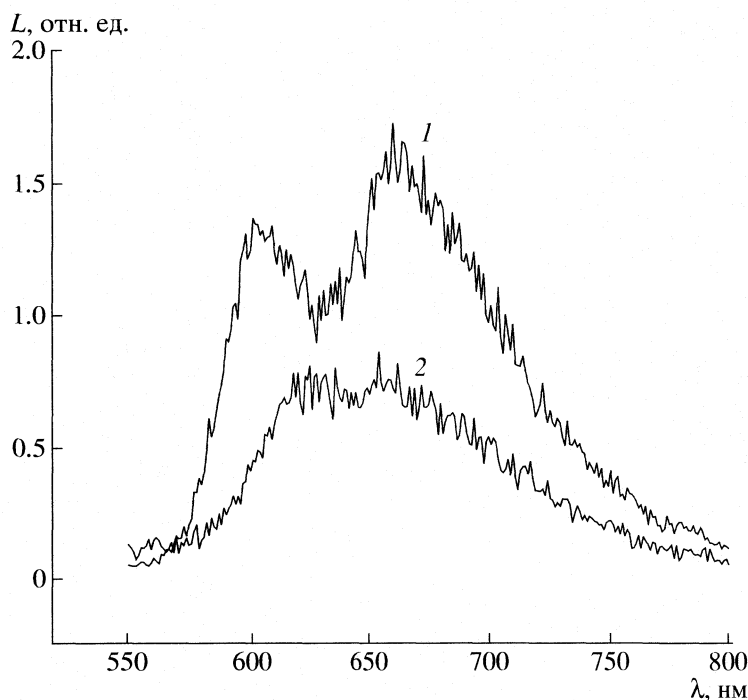


Рис. 3. Спектры люминесценции одно- (1) и двухслойных (2) пленочных нанокомпозитов; 1 – ПЭПК – 50 мас. % ППДИ, 2 – (ПВС – 90 мас. % MoS_2)/(ПЭПК – 50 мас. % ППДИ).

чательном переносе энергии по механизму Ферстера, или при миграции экситона [13]), или неактивным поглощением частицами MoS_2 возбуждающего света, или люминесценции (эффект внутреннего фильтра). В обоих случаях для получения наблюдаемой величины γ при высоких c необходимо достаточно равномерное распределение частиц MoS_2 в какой-то части объема ТС. Это возможно, если на межфазной границе имеется переходная область с конечной толщиной $\delta \leq d$. Тогда высокое значение γ получается за счет большой площади контакта ТС с частицами MoS_2 на межфазной границе, превышающей ее геометрические размеры. Таким образом, для высоких c (>80 мас. %) поверхность межфазной границы имеет рельефный характер с достаточно развитой поверхностью, так как количество полимера (ПВС) в нижнем слое недостаточно для полного покрытия поверхности частиц. Этот вывод подтверждается также существенным возрастанием темновой проводимости в аналогичных двухслойных структурах.

Оценки вклада межфазной границы в процессы фотогенерации носителей заряда. Величину квантового выхода фотогенерации зарядов на межфазной границе β_i и его полевою зависимость определили при тыловом возбуждении (когда вклад межфазной границы существенно выше по сравнению с фронтальным) с использованием монохроматического света $\lambda_{\text{возб}} = 577$ нм (для которого наблюдается достаточно высокая величина

S при фронтальном возбуждении образцов с ТС, содержащим ППДИ (рис. 1а)). Поскольку, как было показано выше, толщина межфазной границы составляет определенную долю общей толщины ТС, то использование сравнительно слабо поглощаемого ТС света ($\lambda = 577$ нм) позволяет осуществлять возбуждение и фотогенерацию носителей заряда во всем объеме межфазной границы. Величину β_i вычисляли по формуле

$$\beta_i = B[W_1 - T_{2\lambda}W_2]/d\lambda P_i T_{1\lambda}. \quad (1)$$

Здесь B – коэффициент, учитывающий диэлектрическую постоянную полимерного ТС, площадь образца, а также размерности всех величин; W_1 и W_2 – скорости фоторазрядки потенциала U при тыловом и фронтальном возбуждении соответственно, при одинаковом потенциале и знаке зарядки поверхности ТС, $W = [dU/dt]/I_\lambda$, I_λ – интенсивность возбуждения; T_1 и T_2 – оптическое пропускание слоя с MoS_2 и ТС соответственно. Формула учитывает вклад фотогенерации носителей противоположного знака у свободной поверхности образца, что необходимо при сравнительно однородном возбуждении, а также ослабление возбуждающего света при прохождении через слой с MoS_2 . Вклад носителей противоположного знака приближенно считается равным выходу фотогенерации при фронтальном возбуждении при том же знаке зарядки и скорости фоторазрядки W_2 , уменьшенной в $1/T_{2\lambda}$ раз вследствие ослабления возбуждающего света при прохождении через ТС.

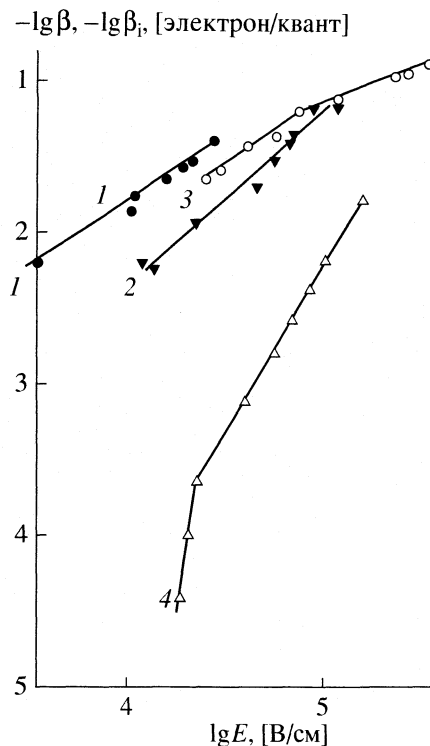


Рис. 4. Полевые зависимости квантового выхода фотогенерации заряженных носителей на межфазной границе β_i (1, 2) для двухслойного образца (ПВС – 90 мас. % MoS_2)/(ПЭПК–ППДИ) и для образца сравнения ПЭПК–ППДИ β (3, 4); 1, 3 – для электронов, 2, 4 – для дырок; тыловое возбуждение $\lambda_{\text{возб}} = 577$ нм.

Для всех использованных ТС с ППДИ (p -типа, n -типа и биполярного) на межфазной границе наблюдается фотогенерация носителей зарядов обоих знаков. При этом обнаружено, что величина β_i существенно превосходит соответствующую величину для объема ТС для тех носителей, которые являются неосновными для данного типа ТС: электронов для p -матрицы (ПИ–ППДИ) или дырок для n -матрицы (ПЭПК–ППДИ и ПВК–ППДИ) (рис. 4, кривые 2 и 4). Наблюдается изменение в разности выходов фотогенерации основных и неосновных носителей заряда обоих знаков на межфазной границе в зависимости от концентрации MoS_2 : существенное различие для $c = 10$ мас. % (примерно такое же, как и для соответствующего ТС, например, ПЭПК–ППДИ, $\beta_i^- \gg \beta_i^+$) (рис. 5), гораздо меньше для $c = 90$ мас. % ($\beta_i^- > \beta_i^+$) (рис. 4, кривые 1 и 2) и почти не отличаются для $c = 100$ мас. % ($\beta_i^- \approx \beta_i^+$) (рис. 6). Снижение эффективной величины β для неосновных носителей в объеме ТС связано с неполнотой их сбора на электроде ($l/d < 1$).

Подобные различия в величинах выходов фотогенерации основных и неосновных носителей заряда на межфазной границе можно объяснить

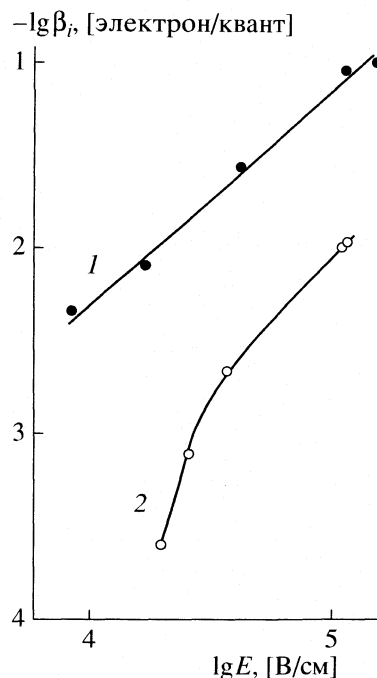
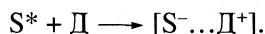


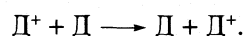
Рис. 5. Полевые зависимости квантового выхода фотогенерации заряженных носителей на межфазной границе β_i для двухслойного образца (ПВС – 10 мас. % MoS_2)/(ПЭПК – 50 мас. % ППДИ); 1 – для электронов, положительная зарядка поверхности; 2 – для дырок, отрицательная зарядка поверхности; тыловое возбуждение $\lambda_{\text{возб}} = 577$ нм.

также различием эффективности их сбора на электродах, так как часть дрейфового пути зарядов проходит через объем ТС. Действительно, при $c = 10$ мас. % и в отсутствие конечной толщины межфазного слоя ($\delta = 0$) транспорт генерированных носителей происходит через объем ТС с характерной для него подвижностью неосновных носителей. Для $c = 90$ и 100 мас. % конечный размер межфазного слоя, соизмеримый с толщиной ТС, может привести к увеличению эффективности сбора (и соответственно к снижению различий в эффективных выходах фотогенерации зарядов для носителей обоих знаков), если предположить, что в области межфазного слоя подвижность неосновных носителей увеличивается за счет образования альтернативной транспортной сети, связанной с частицами MoS_2 (например, за счет прыжков между ними). Высокая локальная подвижность в области межфазной границы приводит также к росту квантового выхода фотогенерации основных носителей в области слабых полей E за счет более высокого первичного разделения зарядов в электрон-дырочной паре, что вызывает ослабление полевой зависимости $\beta_i(E)$ (рис. 6, кривая 1 для электронов в n -матрице) по сравнению с аналогичной зависимостью для объема ТС (рис. 4, кривая 3).

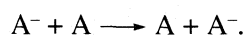
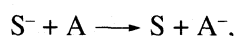
Механизм фотогенерации и транспорта заряженных носителей. В пределе при полном сборе носителей обоих знаков ($l/d > 1$) значения квантовых выходов дырок и электронов на межфазной границе должны быть равными, если носители генерируются в одном процессе. Так как достаточно высокая ФЭЧ наблюдается только в полосе поглощения ТС, можно считать, что для тех ТС, где поглощение определяется частицами ППДИ, первичным является его возбужденное состояние S^* (экситон). Для частицы MoS_2 , имеющей донорный характер (Д), происходит перенос электрона от нее к возбужденному состоянию S^* :



В n -матрице перезарядка ППДИ ($S^- + S \longrightarrow S + S^-$) приводит к транспорту электронов, а транспорт дырок может осуществляться путем эстафетного переноса между донорными частицами MoS_2 :



Для p -матрицы, где неосновными являются электроны, их транспорт по частицам MoS_2 может осуществляться, если эти частицы имеют акцепторный характер (А):



Дырки эффективно транспортируются путем перезарядки Д^+ на донорных фрагментах ПИ. Наши исследования гомогенных композиций на основе частиц MoS_2 при низкой концентрации $c < 3$ мас. % показали, что стабилизированные наночастицы MoS_2 размером не более 5 нм имеют акцепторный характер с энергией сродства выше, чем у ППДИ (1.8–2.0 эВ в основном состоянии) [10] благодаря высокому удельному содержанию поверхностных состояний для электронов из-за наличия разорванных связей на поверхности частиц [14]. При этом для крупных кластеров наночастиц со средним размером более 5 нм наблюдается ослабление акцепторных и появление донорных свойств по отношению к возбужденному состоянию акцепторной частицы ППДИ.

Влияние распределения размеров наночастиц MoS_2 на акцепторно-донорные свойства. Существенное отличие свойств частиц MoS_2 различного размера (площади поверхности) связано с формированием квазидвумерных зон у частиц (кластеров) с достаточно большой площадью. При этом появление донорных свойств у крупных кластеров MoS_2 возможно при частичном заполнении поверхностных состояний электронами из первой (нижней) зоны проводимости. Появление электронов в этой зоне, вероятно, обусловлено термическим возбуждением из валентной зоны, так как они разделены достаточно малым промежутком $\Delta E_g = 1.2$ эВ. Возникновение зонной струк-

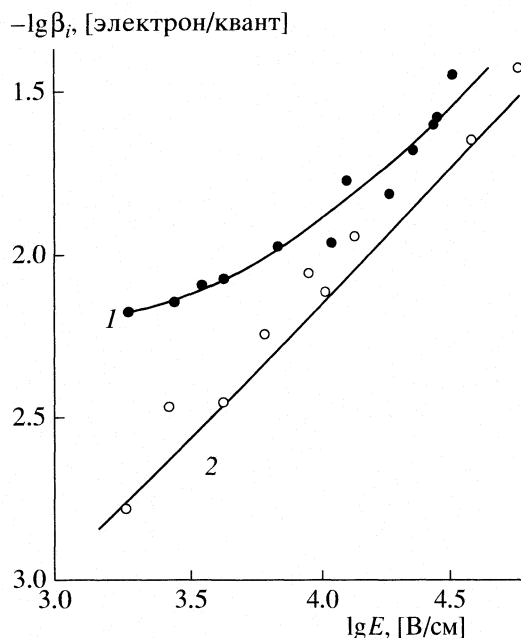


Рис. 6. Полевые зависимости квантового выхода фотогенерации заряженных носителей на межфазной границе β_i для двухслойного образца $\text{MoS}_2/(\text{ПЭПК} - 50 \text{ мас. \% ППДИ})$; 1 и 2 — см. рис. 5.

туры у крупных кластеров подтверждается спектрами поглощения, которые подобны спектрам поглощения объемных образцов [11]. Длинноволновый край поглощения около 1 мкм в этих спектрах соответствует переходу из валентной в низшую зону проводимости.

Таким образом, при наличии определенной плотности состояний для электронов в этой зоне возможно существование достаточно долгоживущих крупных кластеров с разделенными зарядами. Для наночастиц с размером менее 5 нм отсутствует выраженная зонная структура, так что поверхностные состояния могут заполняться только извне, что и является причиной их акцепторного характера. Существенное влияние поверхностных состояний на характеристики электродов из монокристаллов дихалькогенидов переходных металлов было отмечено ранее в работе [4]. Наличие донорных и акцепторных свойств у частиц MoS_2 на межфазной границе обеспечивается достаточно широким их распределением по размерам.

Оценки взаимного положения энергетических уровней ВЗМО и НВМО для ТС и краев зон полупроводника [15] показывают, что отсутствие значительной ФЭЧ, обусловленной фотогенерацией носителей в области зонного поглощения крупных кластеров ($\lambda > 600$ нм) также связано скорее с наличием поверхностных состояний, определяющих донорно-акцепторные свойства частиц, и захватом на них носителей зарядов, а не с несоот-

ветствием энергетических уровней зоны проводимости MoS_2 и уровней ВЗМО и НВМО для ТС.

№ 05-03-33052 и № 05-03-32886), МНТЦ (проект 2207).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фотоэлектрическая чувствительность (ФЭЧ) и квантовый выход зарядов в полимерных двухслойных структурах с гетеропереходом при возбуждении в полосе поглощения ТС значительно увеличиваются по сравнению с однослойными, состоящими только из транспортного слоя. Граница раздела в двухслойных гетерогенных структурах имеет рельефный характер с развитой площадью контакта фаз. На границе происходит эффективная фотогенерация заряженных носителей обоих знаков. Наиболее высокие значения ФЭЧ и квантового выхода фотогенерации для носителей обоих знаков в области 300–620 нм (полоса поглощения ТС) получены для двухслойных гетероструктур, состоящих из слоя MoS_2 (90–100 мас. %) – ПВС и транспортного слоя ПЭПК–ППДИ 50 мас. %; (*n*-тип проводимости). Для двухслойных структур обнаружено значительное увеличение эффективности сбора неосновных носителей при возбуждении в полосе ТС, благодаря образованию альтернативной транспортной сети из частиц MoS_2 при их высоком содержании в нижнем слое (>90 мас. %). Размер (площадь поверхности) монослоевых частиц MoS_2 влияет как на спектральные (квантово-размерный эффект), так и на акцепторные их свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов”), РФФИ (коды проектов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C. // *Adv. Funct. Mater.* 2001. V. 11. № 11. P. 15.
2. O'Regan B., Gratzel M. // *Nature*. 1991. V. 353. P. 737.
3. Hagfeld A., Gratzel M. // *Acc. Chem. Res.* 2000. V. 33. P. 269.
4. Kam K.K., Parkinson B.A. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. P. 463.
5. Голубь А.С., Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л., Новиков Ю.Н. // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 2. С. 138.
6. Rumyantsev B.M., Zhuravleva T.S., Klimenko I.V. et al. // *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* 2005. V. 426. P. 139.
7. Котов Б.В., Берендяев В.И., Румянцев Б.М. и др. // *Докл. АН*. 1999. Т. 367. № 1. С. 81.
8. Rumyantsev B.M., Berendyaev V.I., Tsegelskaya A.Yu., Kotov B.V. // *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* 2002. V. 384. P. 61.
9. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. // *Сенсибилизированный фотоэффект*. М.: Наука, 1980. С. 205.
10. Румянцев Б.М., Журавлева Т.С., Бибииков С.Б. и др. // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80. № 6. С. 1117.
11. Wilcoxon J.P., Samara G.A. // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 51. P. 7299.
12. Rumyantsev B.M., Berendyaev V.I., Tsegel'skaya A.Yu. et al. // *Synth. Metals*. 2005. V. 152. P. 85.
13. Powell R.C., Soos Z.G. // *J. Luminescence*. 1975. V. 11. № 1/2. P. 1.
14. Benavente E., Santa Ana M.A., Mendizabal F., Gonzalez G. // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 224. P. 87.
15. Schneemeyer L.F., Wrighton M.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. № 22. P. 6496.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В НАБУХШЕМ СОСТОЯНИИ

© 2007 г. А. П. Бойченко, А. В. Прокопенко, Н. А. Яковенко

Кубанский государственный университет, Краснодар

E-mail: bojchenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.07.2006 г.

Представлены результаты первых исследований по электролюминесценции у полимерных ионообменных мембран МК-40Л, МК-40К, МФ-4СК, МА-40Л, МА-41Л, МА-40К и МА-41К, находящихся в набухшем состоянии. Выявлен вспыхивающий характер электролюминесценции и количественно определена зависимость ее яркостных и временных параметров от концентрации растворов NaCl в диапазоне от 0 до 0.1 М, а по фотоизображениям – характерные особенности электролюминесценции ионообменных мембран. Установлено отсутствие явления у перечисленных марок мембран, находящихся в воздушно-сухом состоянии.

В нашей работе [1] обнаружено и описано явление спонтанной сверхслабой люминесценции у полимерной ионообменной мембраны (ИОМ) МА-40К, находящейся в набухшем состоянии. Тогда же, как для нее, так и для других ионообменников, было предсказано существование и вынужденной люминесценции, возникающей, например, при протекании через них электрического тока в процессе электродиализа, т.е. электролюминесценция (ЭЛ), яркость которой должна превышать спонтанную на несколько порядков [1]. Выявлению предсказанного явления и результатам его первых экспериментальных исследований посвящена настоящая работа.

Ее реализация осуществлялась в два этапа. На первом проводилась фотографическая регистрация ЭЛ ИОМ на аэрофотоплёнке “Изопанхром-29” (светочувствительность 2800 ед. ГОСТ), а на втором – количественно оценивались яркостные и временные параметры ЭЛ по методике, описанной нами в [2]. Но вместо фотоматериала в ней использовали фотоэлектронный умножитель.

Для исследований по фоторегистрации ЭЛ произвольно выбирали следующие марки мембран: МК-40Л, МК-40К, МФ-4СК (катионообменные) и МА-40Л, МА-41Л, МА-40К, МА-41К (анионообменные). Их образцы вырезали из рулона квадратами со сторонами 20 × 20 мм и кругами диаметром 20 мм и приводили в набухшее состояние по общепринятой методике [3]. Катионообменные мембраны находились в Na-форме, а анионообменные – в Cl-форме. После чего ИОМ оставляли в дистиллированной воде до проведения экспериментов. Фоторегистрация их ЭЛ осуществлялась в следующем порядке.

Образец ИОМ размещали на кварцевом стекле (толщина 1 мм), к противоположной стороне

которого прикладывалась эмульсионным слоем фотоплёнка. Не контактировавшая со стеклом сторона ИОМ приводилась в контакт с ячейкой, содержащей круглый электрод (диаметр 10 мм) из нержавеющей стали в полости толщиной 3 мм, которая образовывалась этим электродом и ИОМ. Через полость непрерывно прокачивалась вода или ее растворы NaCl, омывая ИОМ. Вторым электрод в виде кольца из проволоки того же металла прижимался к выступающей части набухшей ИОМ. Таким способом достигалась возможность всегда поддерживать мембрану в набухшем состоянии и исключить протекание тока непосредственно через воду или растворы электролита, минуя ИОМ.

Предварительные эксперименты с постоянным напряжением показали, что возбуждение ЭЛ носит у ИОМ пороговый характер и зависит от многих факторов (от природы ионообменника и контактирующего с ним раствора, его температуры и степени набухания в нем мембран, скорости диффузии раствора электролита и пр.), а ее наибольшее разгорание для перечисленных марок ИОМ начинается от ~50 В и выше. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили при напряжении, зафиксированном на указанной величине. При этом у всех перечисленных марок ИОМ была сфотографирована ЭЛ. Ее изображения, отобранные по наиболее характерным особенностям, представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1 отображен фрагмент ИОМ МА-40К квадратного сечения (запечатлен край мембраны), а на рис. 2 – ИОМ МФ-4СК, круглого. Распределение ЭЛ по телу мембран неоднородно и выражено яркими пятнами различного размера и формы, сливающимися между собой на некоторых участках мембран (рис. 1, 2). Кроме того, как видно из фотогра-

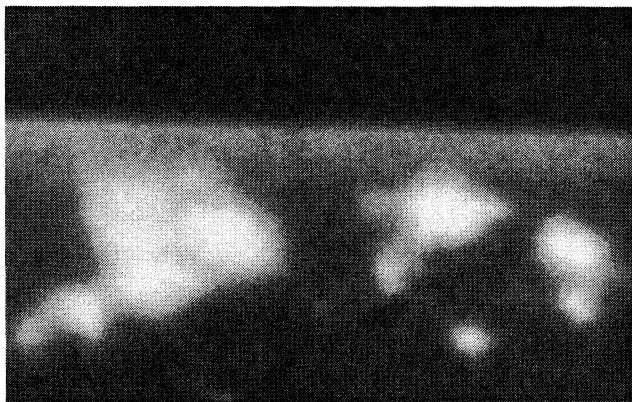


Рис. 1. Фрагмент изображения ЭЛ ИОМ МА-40К, пропитанной дистиллированной водой, $\times 3$.

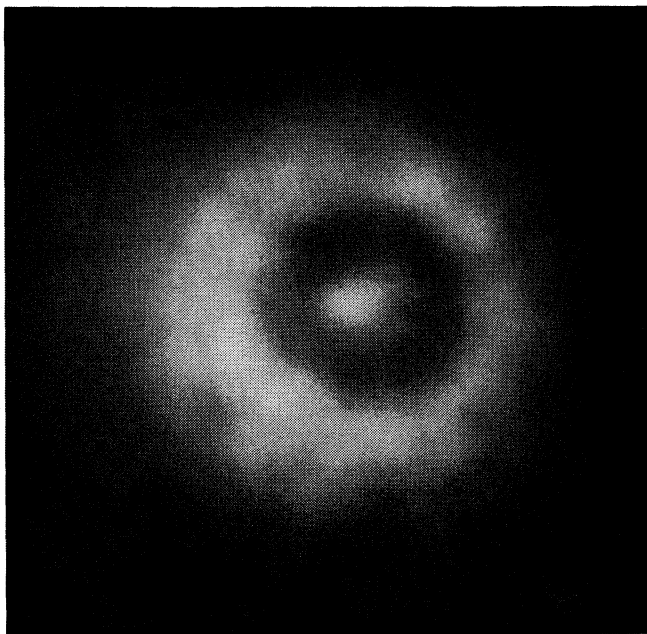


Рис. 2. Изображение ЭЛ ИОМ МФ-4СК, пропитанной дистиллированной водой, $\times 3$.

фий, форма свечения, охватывающая ИОМ, в некоторой степени зависит от геометрической формы самих образцов. Отметим, что попытки обнаружить ЭЛ у мембран, находящихся в воздушно-сухом состоянии, не увенчались успехом. Аналогичный результат получен для сложенной в четыре слоя и пропитанной дистиллятом или растворами NaCl фильтровальной бумаги, использованной в качестве объекта сравнения.

Количественная оценка параметров ЭЛ на втором этапе работы проводилась только на ИОМ МК-40Л и МА-40Л и изучалось влияние на нее растворов NaCl различных молярных концентраций c , М: 0.001, 0.01, 0.1 (при 298 К). Как и в предыдущем эксперименте, во всех вариантах настоящего на них в течение 50 с подавали постоянное напряжение, зафиксированное на уровне 50 В. В результате была выявлена следующая для обе-

их марок ИОМ закономерность, которую отражает таблица с представленными в ней усредненными значениями параметров по трем опытам и ИОМ каждой марки.

Как и было предсказано в [1], яркость ЭЛ (B) оказалась на два и более порядков выше спонтанной, составив 10^{-8} – 10^{-6} кд/м². Величины B минимум на семь порядков ниже яркости ЭЛ известных кристаллических электролюминофоров (например, на основе ZnS [4–6]) и на шесть – жидких

Результаты оценок яркостных и временных параметров ЭЛ ИОМ, находящихся в набухшем состоянии с равновесными растворами NaCl различных молярных концентраций и дистиллированной водой

Параметр	c , М NaCl			
	0	0.001	0.01	0.1
МК-40Л				
j , А/м ²	12.92 ± 0.26	40.61 ± 0.81	63.10 ± 1.26	647.09 ± 13.00
$B \times 10^{-7}$, кд/м ²	0.51 ± 0.01	2.24 ± 0.04	2.70 ± 0.05	21.49 ± 0.32
τ , с	1.50 ± 0.02	1.50 ± 0.03	2.50 ± 0.05	7.75 ± 0.12
t , с	1.00 ± 0.01	1.50 ± 0.03	1.00 ± 0.01	1.25 ± 0.02
N	10–15	5	1	1
МА-40Л				
j , А/м ²	13.90 ± 0.26	145.63 ± 2.91	180.00 ± 3.60	323.30 ± 6.47
$B \times 10^{-7}$, кд/м ²	0.57 ± 0.01	1.85 ± 0.02	53.60 ± 0.85	37.31 ± 0.60
τ , с	3.65 ± 0.05	2.00 ± 0.04	2.00 ± 0.04	2.75 ± 0.05
t , с	3.25 ± 0.04	1.00 ± 0.02	1.00 ± 0.02	1.50 ± 0.02
N	10–15	3	3	15–18

электрохемилюминофоров (электрофлоров) [6], что отличает люминесценцию ИОМ от перечисленных видов ЭЛ. В то же время, при напряжении 50 В и средней толщине набухших ИОМ 500 мкм, создаваемая для возбуждения их ЭЛ напряженность электрического поля (E) оказывается сопоставима с E в случае вышеперечисленных электролюминофоров и составляет $\sim 10^3$ В/см [4–6].

Общей чертой исследованных марок мембран является выявленный у них вспышечный характер ЭЛ, несмотря на то, что к мембранам прикладывалось постоянное электрическое поле. Это является вторым отличительным признаком люминесценции ИОМ и в целом указывает на несколько иной механизм ее возникновения. Вспышки ЭЛ наблюдались у МК-40Л и МА-40Л независимо от природы пропитывающего раствора. Однако яркость вспышек, их количество (N), длительность (τ) и время запаздывания (t) относительно момента возникновения в ИОМ тока, носили определенную взаимосвязь с концентрацией равновесного раствора NaCl. Так, для ИОМ, пропитанных только дистиллированной водой, появление вспышек имело стохастический характер, а их количество колебалось от 10 до 15 штук за 50 с приложенного напряжения. При этом их яркость не превышала 5.7×10^{-8} кд/м². На фоне малоразличимых величин плотностей токов j , протекающих через ИОМ, длительности вспышек (на уровне 0.1) и их время запаздывания, в среднем различаются между МК-40Л и МА-40Л на 2 с для каждого параметра.

Появление в дистиллированной воде ионов Na⁺ и Cl⁻ (0.001 М раствор NaCl) резко меняет характер и почти все значения параметров ЭЛ. Так, для обеих марок ИОМ величина B увеличилась на порядок, а количество вспышек уменьшилось на ту же величину. Примерно на 1.5 с уменьшились длительность и время запаздывания ЭЛ для ИОМ МА-40Л. Для МК-40Л незначительно увеличился параметр t . Однако существенно изменение плотности тока у мембран. Для МК-40Л она возросла в 3 раза, а для МА-40Л – на порядок. Несмотря на столь существенную разницу в величинах j это сколько-нибудь заметно не повлияло на яркость между ЭЛ ИОМ.

Увеличение концентрации NaCl до 0.01 М привело к увеличению плотности токов через мембраны в среднем в ~ 1.4 раза. Однако яркость ЭЛ МК-40Л при этом существенно не изменилась, тогда как у МА-40Л она увеличилась в ~ 30 раз. Наконец, при концентрации NaCl 0.1 М картина для обеих марок мембран качественно меняется. Для ИОМ МК-40Л на порядок увеличилась плотность тока и яркость люминесценции, тогда как для МА-40Л, наоборот, последний па-

раметр уменьшился в ~ 1.4 раза при увеличившемся токе в ~ 1.8 раза. Существенно, в 3 раза, возросла и длительность вспышек ЭЛ у МК-40Л, а у МА-40Л при этом на порядок увеличилось их число. Остальные параметры для обеих мембран существенных изменений не претерпели.

Обобщая результаты проведенных исследований можно сделать следующие предварительные выводы.

Впервые зарегистрирована ЭЛ у набухших полимерных ИОМ марок МК-40Л, МК-40К, МФ-4СК, МА-40Л, МА-41Л, МА-40К и МА-41К, предсказанная в [1], и показаны ее отличительные признаки от ЭЛ кристаллических и жидкофазных электролюминофоров. Подчеркивая тот факт, что само по себе явление люминесценции универсально, можно предположить существование ЭЛ на ИОМ других марок и на других ионообменниках.

Несмотря на отсутствие какой-либо теоретической базы у ЭЛ набухших ИОМ (ей планируется посветить отдельную статью), пока можно предполагать, что явление связано с состоянием воды или растворов электролитов в мембранах и зависит от характера переноса ионов через них, а также от микро- и макроструктуры ионообменника.

С учетом того, что испускание квантов света есть результат энергетических изменений атомов и молекул [7] обнаруженное явление может стать основой для разработки метода диагностики и контроля ионообменных, диффузионных и других физико-химических процессов в ионообменниках на атомно-молекулярном уровне. Поэтому одна из перспектив его усовершенствования – спектральный анализ излучения ЭЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойченко А.П. // Кирлиановские чтения. Кирлиан-2000. Сб. докл. и статей, посвящ. 100-летию со дня рожд. засл. изобр. РСФСР С.Д. Кирлиана. Краснодар: НПО “Инфотайм ко. ЛТД”, 1998. С. 167.
2. Бойченко А.П. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 6. С. 48.
3. Гнусин Н.П., Березина Н.П. Электротранспортные характеристики ионитных систем. Методические указания. Краснодар: Изд-во КубГУ, 1984. 37 с.
4. Пайпер В., Вильямс Ф. // Успехи физ. наук. 1960. Т. 70. Вып. 4. С. 621.
5. Фок М.В. // Там же. 1960. Т. 72. Вып. 3. С. 467.
6. Казанкин О.Н., Лямичев И.Я., Николаев Ю.Н. и др. Прикладная электролюминесценция / Под ред. М.В. Фока. М.: Сов. радио, 1974. 416 с.
7. Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Физматлит, 2003. 848 с.

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАЗГОРАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ДИФТОРИДА БОРА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

© 2007 г. А. Г. Мирочник, Е. В. Федоренко, Д. Х. Гиззатулина, В. Е. Карасев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

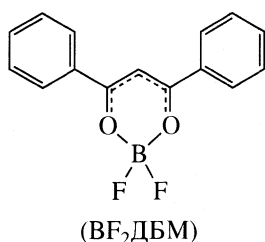
E-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 26.10.2006 г.

Исследовано фотохимическое поведение дибензоилметаната дифторида бора ($\text{BF}_2\text{ДБМ}$) в полиметилметакрилатной матрице. Обнаружено фотоиндуцированное разгорание люминесценции, предложен механизм процесса, связанный с агрегированием высокополярных молекул люминофора при облучении.

В последнее время значительно возрос интерес к люминесцирующим оптически прозрачным полимерным композициям, которые находят применение в лазерной технике, в качестве люминесцентных солнечных концентраторов [1].

Для разработки новых светочувствительных сред с использованием органических соединений особый интерес представляют фотопревращения молекул с обратимым изменением флуоресценции [2–4]. В работе [5] исследована фотоиндуцированная агрегация дибензоилметаната дифторида бора в полиэтилене высокого давления. Данная статья посвящена дальнейшему исследованию фотохимического поведения дибензоилметаната дифторида бора ($\text{BF}_2\text{ДБМ}$) в полиметилметакрилатной матрице (ПММК)



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ синтезировали и очищали по методике, приведенной в [6]. Пленки ПММК с концентрациями $\text{BF}_2\text{ДБМ}$: 9.2×10^{-6} (1), 1.33×10^{-5} (2), 1.84×10^{-5} моль/г (3) получены методом полива: раствор 0.7 г ПММК и навеску $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ в 10 мл смеси толуол–хлороформ (1 : 1) выливали в чашку Петри и высушивали в течение 20 ч в закрытой камере.

Спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1 при 300 К, источником возбуждения служила лампа ДРШ-250, фильтр УФС-6

($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$). Фотолиз полимерных композиций проводили облучением образцов нефильтрованным светом ртутной лампы ДРТ-250. Кинетика затухания люминесценции измерена на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показана эволюция спектров люминесценции композиции 1 при УФ-облучении. Для всех исследуемых полимерных композиций 1–3 зафиксировано фотоиндуцированное увеличение интенсивности флуоресценции примерно в 2 раза.

С увеличением концентрации $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ уменьшается время, необходимое для разгорания флуоресценции. Из рис. 2, на котором приведен гра-

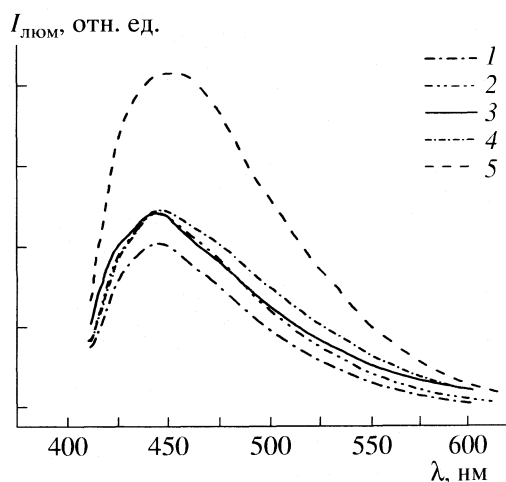


Рис. 1. Изменения спектра $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ (концентрация 9.2×10^{-6} моль/г) в процессе облучения: 1 – без облучения, 2 – 0.5, 3 – 1, 4 – 1.5, 5 – 2 ч.

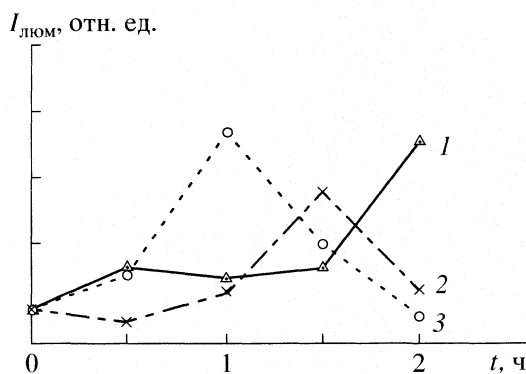


Рис. 2. Зависимости интенсивности флуоресценции полимерных композиций 1–3 (1–3 соответственно) с различными концентрациями $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ от времени облучения.

фик зависимости интегральных интенсивностей флуоресценции образцов 1–3 от времени облучения, видно, что интенсивность флуоресценции образца 1 растет после 1.5 ч облучения и достигает максимума через 2 ч, в то время как для образца 3 эта величина начинает увеличиваться уже после 0.5 ч облучения.

При всех концентрациях люминофора спектр люминесценции необлученной пленки представляет собой бесструктурную широкую полосу с $\lambda_{\text{max}} = 445$ нм. Для детального анализа спектров люминесценции $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ в ПММК-матрице было проведено разложение спектров на субкомпоненты по функциям Гаусса при помощи программы Origin 7.5. Результат разложения спектров люминесценции образца 1 до и после облучения представлен на рис. 3. В спектре необлученной пленки (рис. 3а) выделены пять компонент – 426, 446, 463, 491, 511 нм. Согласно [7, 8], полосы 426, 446, 463 нм принадлежат мономерной флуоресценции соединения $\text{BF}_2\text{ДБМ}$, а полоса 510 нм – к флуоресценции эксимеров, существующих в концентрированных растворах и кристаллах $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ [7]. Наличие трех полос в спектре мономерной флуоресценции $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ авторы [8] объясняют существованием ротамеров, отличающихся положением фенильной группы относительно плоскости хелатного цикла. Четвертую полосу, находящуюся между полосами мономерной и эксимерной флуоресценции, согласно [9], можно отнести к эмиссии “вторых” эксимеров, отличающихся от эксимеров, существующих в концентрированных растворах иным геометрическим строением.

Ранее [10] для анизоилбензоилметаната и дианизоилметаната дифторида бора в растворе были обнаружены эксимеры, имеющие структуру, отличную от структуры эксимеров, образующихся в кристалле. Очевидно, в случае $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ полоса вторых эксимеров также соответствует другому типу перекрывания молекул. Тип перекрывания

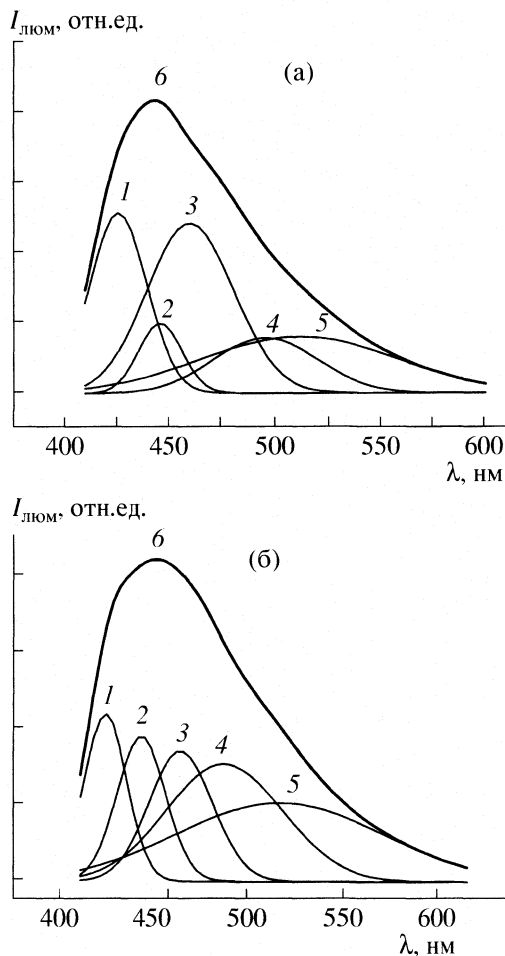


Рис. 3. Разложение спектра образца с концентрацией $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ 9.2×10^{-6} моль/г до (а) и после облучения в течение 2 ч (б).

молекул $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ в кристаллах подробно исследован методом РСА в работах [11, 12]. Обнаружено, что имеет место перекрывание как фенильного кольца с дикетонатным, так и фенильных колец соседних молекул, такой тип перекрывания соответствует эксимерам, существующим в кристалле. В полимере вследствие затруднения движения молекул $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ более вероятно образование эксимеров с неполным перекрыванием молекул (увеличивается относительная доля структур с перекрыванием только фенильных колец близлежащих молекул). Именно данный неполный тип перекрывания молекул, по-видимому, соответствует флуоресценции “вторых” эксимеров. Аналогичную структуру имеют спектры флуоресценции образцов 2 и 3.

Наблюдаемое разгорание фотолюминесценции $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ в пленке ПММК (рис. 1, 2) можно связать с процессом фотоиндуцированного агрегирования, при этом процесс агрегирования ускоряется с ростом концентрации люминофора. Как показал де-

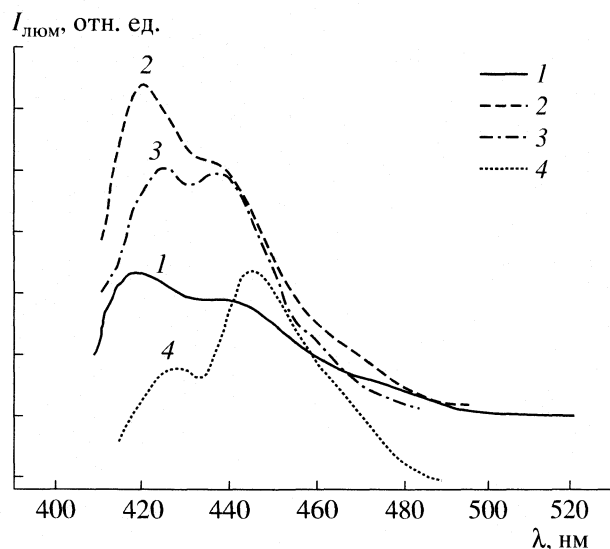


Рис. 4. Изменение спектра флуоресценции $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ в процессе агрегации в растворах: 1 – ацетон, 2 – ацетон–вода (1 : 0.5), 3 – ацетон–вода (1 : 0.6), 4 – ацетон–вода (1 : 0.8).

тальный анализ спектров полимерных композиций 1–3, разгорание люминесценции связано с ростом интенсивности мономерной флуоресценции.

Разгорание люминесценции органических соединений при агрегации в растворах исследовано в работах [13, 14]. Агрегацию 1-метил-1,2,3,4,5-пентафенилсилола осуществляли путем добавления воды к раствору люминофора в ацетоне, при этом наблюдалось агрегационное разгорание флуоресценции. Механизм разгорания связывается с увеличением доли копланарных молекул при агрегировании, что приводит к усилению π -сопряжения в молекуле. Как известно, одним из основных путей дезактивации возбужденного состояния является вращение фрагментов молекул. Увеличение числа копланарных молекул при агрегировании резко замедляет этот процесс, что также приводит к росту интенсивности флуоресценции.

Нами проведено исследование влияния степени агрегирования $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ в системе ацетон–вода на люминесцентные характеристики. На рис. 4 показаны изменения в спектре люминесценции $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ при изменении соотношения ацетон–вода. При добавлении воды увеличивается степень агрегирования люминофора, при этом возрастает интенсивность мономерной флуоресценции, причем при повышении концентрации воды происходит повышение интенсивности длинноволновой

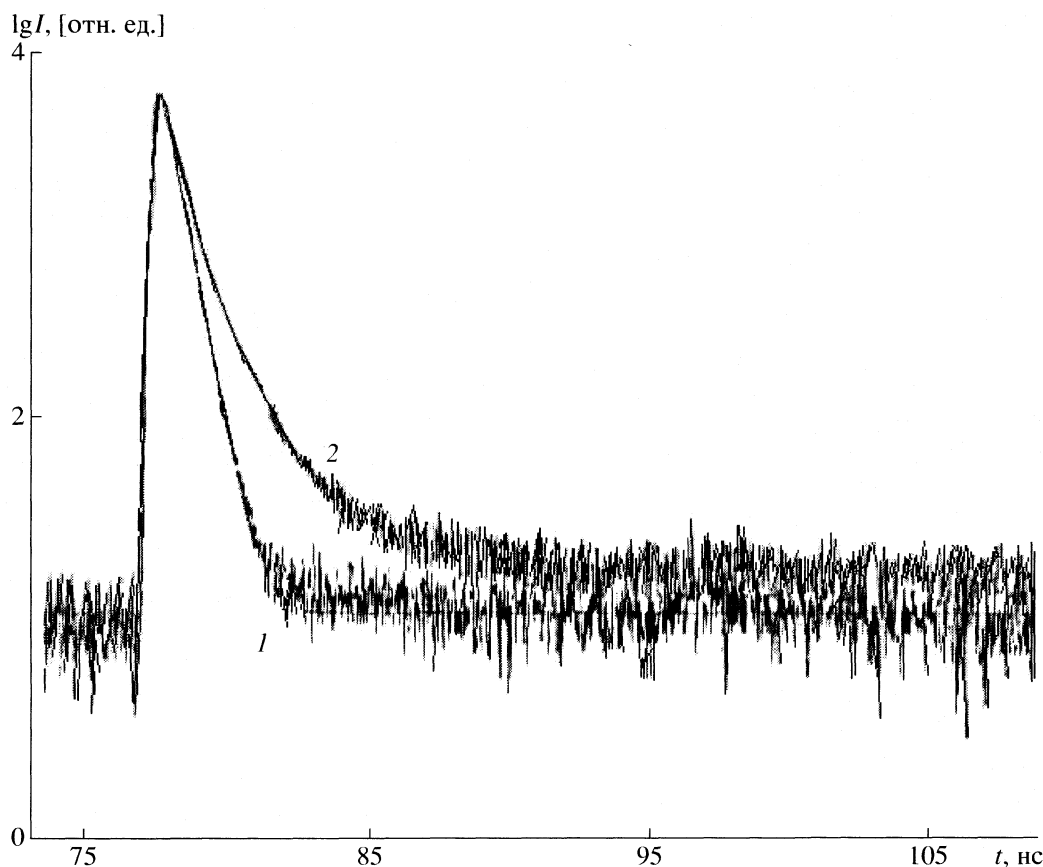


Рис. 5. Кинетика затухания флуоресценции $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ в растворах: 1 – ацетон, 2 – ацетон–вода (1 : 0.8).

компоненты спектра, связанной с флуоресценцией копланарных молекул. Увеличение степени агрегации проявляется и в росте времени жизни возбужденного состояния $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ с 0.5 до 2.4 нс, как показывают данные спектроскопии с временным разрешением (система FluoTime 200) (рис. 5).

Полученные нами экспериментальные данные (рис. 1–3) свидетельствуют, что при облучении УФ-светом полимерных композиций 1–3 происходит сильное ориентационное взаимодействие молекул $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ приводящее к компенсации их диполей. Действительно, молекула $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ является высокополярной ($\mu = 6.7 \text{ D}$) [15]. По данным квантово-химических расчетов, в возбужденном состоянии происходит удлинение связей С–О молекулы и, следовательно, возрастает ее дипольный момент [16].

Возрастание дипольного взаимодействия молекул $\text{BF}_2\text{ДБМ}$ в ПММК при фотовозбуждении находит отражение в их реориентационном движении, способствующем агрегированию и возрастанию интенсивности флуоресценции.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бараишков Н.Н., Сахно Т.В. Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1992. 76 с.
2. Naumann W. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 6. P. 2414.
3. Zhang X., Li Z.-C., Xu N. et al. // Tetrahedron Lett. 2006. V. 47. № 15. P. 2623
4. Wang X., Zeng H., Wei Y., Lin J.-M. // Sensors and Actuator B: Chemical. 2006. V. 114. № 2. P. 565.
5. Mirochnik A.G., Gukhman E.V., Zhihareva P.A., Karasev V.E. // Spectroscopy Lett. 2002. V. 35. № 2. P. 309.
6. Карасев В.Е., Коротких О.А. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 4. С. 869.
7. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Буквецкий Б.В., Карасев В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 54. С. 17.
8. Harju T.O., Erotyak J., Chow Y.L., Korppi-Tommola J.E.I. // Chem. Phys. 1994. № 181. № 1–2. P. 259.
9. Бараишков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 6. С. 579.
10. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Карасев В.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 2. С. 279.
11. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В. и др. // Там же. 2001. № 50. С. 1535.
12. Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V. et al. // J. Fluores. 2006. V. 16. № 3. P. 279.
13. Luo J., Xie Z., Lam J.W.Y. et al. // Chem. Commun. 2001. № 18. P. 1740.
14. Bhongate C.J., Chang C.-W., Diau E.W.-G. et al. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 419. № 4–6. P. 444.
15. Hariju T.O. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1996. V. 360. № 1. P. 135.
16. Gustav K., Storch M., Schreiber H. // Monatsh. Chem. 1989. V. 120. № 6. P. 473.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.781-785-548.1

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПЕРЕГРЕВА КРИСТАЛЛОВ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ И ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2007 г. В. Д. Александров, О. В. Соболев

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина

E-mail: cluck@mail.ru

Поступила в редакцию 31.07.2006 г.

Проанализированы роль сил поверхностного натяжения, а также влияние дислокационной структуры кристаллов на зарождение центров новой фазы, как при плавлении, так и при кристаллизации. Показано, что основной причиной резкого различия между перегревами твердой фазы при плавлении и переохлаждении жидкой фазы при кристаллизации являются дефекты на поверхности тел.

Как известно, расплавы перед началом кристаллизации допускают переохлаждения ΔT_L^- на десятки и сотни градусов ниже температуры плавления T_L [1–6]. В то же время при обратном фазовом превращении – плавлении – твердые тела практически не перегреваются. Имеются лишь отдельные сведения о перегревах ΔT_S^+ кристаллов, причем эти перегревы незначительны и на один-два порядка меньше величины ΔT_L^- [4, 6].

Причины такого большого различия между переохлаждением жидкой фазы и перегревом кристаллов при соответствующем фазовом переходе не совсем ясны. Например, в [4] утверждается, что причина – в различии между силами поверхностного натяжения на границе жидкость–газ (σ_L) и твердое тело–газ (σ_S), так как оба фазовых превращения начинаются, как правило, с поверхности конденсированной среды. Однако еще одной причиной могут служить дефекты на поверхности кристаллов при плавлении и их возникновение в твердой фазе при ее формировании из жидкой среды.

Так как и плавление, и кристаллизация начинаются на поверхности тела, представляет интерес провести анализ начальных стадий фазовых превращений плавление $\longleftrightarrow$ кристаллизация и их сопоставление друг с другом, что может прояснить механизм формирования центров зарождения и причины резкого различия величины предкристаллизационного переохлаждения ΔT_L^- ($\Delta T_L^- = T_L - T$, где T_L – температура плавления) расплава от перегрева ΔT_S^+ ($\Delta T_S^+ = T^+ - T_L$) кристалла при его превращении в жидкую фазу.

В данной работе анализируется влияние сил поверхностного натяжения, а также дислокационной структуры кристаллов на зарождение центров новой фазы, как при плавлении, так и при

кристаллизации, и сравниваются между собой величины ΔT_L^- и ΔT_S^+ , при которых могут образовываться подобные зародыши равного размера.

Опишем образование зародыша жидкой фазы в форме диска глубиной h и радиусом r на идеально ненарушенной поверхности кристалла при плавлении. Изменение энергии Гиббса $\Delta G_{LS}^{ид}$ для такого центра, состоящее из объемной ΔG_V и поверхностной ΔG_S составляющих, можно представить в виде $\Delta G_{LS} = -\Delta G_V + \Delta G_S$ [1, 2]:

$$\Delta G_{LS}^{ид} = -\pi r^2 h \Delta q_L + 2\pi r h \sigma_{LS} + \pi r^2 \sigma_{LS} + \pi r^2 \sigma_L, \quad (1)$$

где $\Delta q_L = \rho_L \Delta H_L \Delta T_S^+ / T_L$ – удельное изменение энергии Гиббса при плавлении, σ_{LS} – удельная поверхностная энергия на границе жидкость (L) – твердое тело (S), σ_L – удельная энергия Гиббса поверхности жидкой фазы, ρ_L – плотность жидкой фазы, ΔH_L – удельная энтальпия плавления.

Из условий

$$\left. \frac{\partial(\Delta G_{LS}^{ид})}{\partial r} \right|_h = 0, \quad \left. \frac{\partial(\Delta G_{LS}^{ид})}{\partial h} \right|_r = 0$$

найдем критические размеры r_L^k и h_L^k зародыша жидкой фазы при плавлении

$$r_L^k = 2\sigma_{LS} T_L / \rho_L \Delta H_L \Delta T_S^+, \quad (2)$$

$$h_L^k = 2T_L \sigma_{LS} (\sigma_{LS} + \sigma_L) / \rho_L \Delta H_L \Delta T_S^+ (2\sigma_{LS} - \sigma_L). \quad (3)$$

Поскольку, как плавление, так и кристаллизация начинаются обычно на поверхности тел, резонно проанализировать обратный процесс – формирование кристаллического зародыша на поверхности расплава. В данном случае изменение энергии Гиббса ΔG_{SL} при кристаллизации единичного за-

Расчетные значения отношений $(\Delta T_L^-/\Delta T_S^+)_{\sigma}$ и $(\Delta T_L^-/\Delta T_S^+)_d$, силы поверхностных натяжений (σ_{LS} , σ_L , σ_S , мН/м), модули сдвига (G , Н/м²), плотности фаз (ρ_L и ρ_S , г/см³), температуры (T_L) и теплоты (ΔH_L , кДж/кг) плавления, а также параметры решеток (a , нм) для некоторых веществ [7–13] (для веществ с некубической решеткой приведен только один параметр a)

Веще- ство	σ_{LS}	σ_L	σ_S	ρ_L	ρ_S	T_L , К	ΔH_L	a	$G \times 10^{-10}$	$\left(\frac{\Delta T_L^-}{\Delta T_S^+}\right)_{\sigma}$	$\left(\frac{\Delta T_L^-}{\Delta T_S^+}\right)_d$
In	25.9	569	633.4	7.00	7.21	429.78	28.50	0.33	0.60	0.95	4.3
Bi	54.4	300	370	9.75	10.07	544.59	54.69	0.47	1.10	0.84	39
Sn	32.3	455	560.5	10.69	11.06	505.12	59.56	0.58	1.64	0.92	15
Pb	54.5	554	673	6.98	7.18	600.65	23.02	0.50	0.60	0.91	3.7
Cu	177	1351	1550	8.00	8.36	1357.6	239.00	0.36	4.15	0.90	7
Au	132	1128	1400	17.17	18.27	1337.6	64.40	0.41	2.90	0.86	12
Fe	146	1710	1840	7.04	7.59	1811.0	272.00	0.29	6.00	0.90	1.9
H ₂ O	32.0	75.62	182	1.0	0.90	27.30	335.00	0.45	1.10	0.20	1.3
C ₆ H ₆	9.55	29.16	40	0.89	0.90	278.50	126.00	0.73	0.36	0.60	1.8

родыша дискообразной формы с теми же параметрами r и h будет иметь вид

$$\Delta G_{SL}^{ид} = -\pi r^2 h \Delta q_S + 2\pi r h \sigma_{LS} + \pi r^2 \sigma_{LS} + \pi r^2 \sigma_S, \quad (4)$$

где $\Delta q_S = \rho_S \Delta H_S \Delta T_L^- / T_S$ – удельное изменение энергии Гиббса при кристаллизации, σ_S – удельная поверхностная энергия свободной поверхности твердой фазы, ρ_S – плотность твердой фазы, ΔH_S – удельная теплота кристаллизации, ΔT_L^- – степень переохлаждения жидкой фазы, T_S – температура кристаллизации.

Положим, что температура плавления T_L равна температуре равновесной кристаллизации T_S , а теплоты фазовых превращений одинаковы, т.е. $\Delta H_S = \Delta H_L$. После операций над уравнением (4), аналогичных проведенным выше над уравнением (1), найдем критические размеры r_S^k и h_S^k идеальных кристаллических зародышей:

$$r_S^k = 2\sigma_{LS} T_L / \rho_L \Delta H_L \Delta T_L^-, \quad (5)$$

$$h_S^k = 2T_L \sigma_{LS} (\sigma_{LS} + \sigma_S) / \rho_S \Delta H_L \Delta T_L^- (2\sigma_{LS} - \sigma_S). \quad (6)$$

Сравнивая выражения (2) с (5) и (3) с (6), можно оценить соотношения переохлаждений ΔT_L^- и перегревов ΔT_S^+ , которые привели бы к одинаковым размерам ($r_S^k = r_L^k$, $h_S^k = h_L^k$) идеальных зародышей плавления и зародышей кристаллизации. Из (2) и (5) при условии $r_S^k = r_L^k$, $h_S^k = h_L^k$ имеем

$$(\Delta T_L^- / \Delta T_S^+)_{\sigma} = \rho_L / \rho_S, \quad (7)$$

$$\left(\frac{\Delta T_L^-}{\Delta T_S^+}\right)_{\sigma} = \frac{\rho_L (\sigma_S + \sigma_{LS}) (2\sigma_{SL} - \sigma_L)}{\rho_S (\sigma_L + \sigma_{LS}) (2\sigma_{SL} - \sigma_S)}. \quad (8)$$

Как видно из равенства (7), отличие ΔT_L^- от ΔT_S^+ незначительно и определяется лишь различием плотностей жидкой и твердой фаз. Более информативным должно служить уравнение (8), куда входят силы поверхностного натяжения σ_L и σ_S , ответственные за различие сил, формирующих зародыши расплава и твердой фазы соответственно. В таблице приведены параметры, входящие в уравнения (6)–(8), а также рассчитанные по формуле (8) значения отношения $(\Delta T_L^- / \Delta T_S^+)_{\sigma}$. Из таблицы видно, что различия между ΔT_L^- и ΔT_S^+ , рассчитанные по формуле (8), для целого ряда веществ слишком малы и не соответствуют известным данным [3–6]. Это противоречит утверждениям [4] о том, что причина большого различия между ΔT_L^- и ΔT_S^+ заключается в различии сил поверхностного натяжения σ_S и σ_L .

Несмотря на то, что величина ΔT_S^+ экспериментально трудноопределима вследствие ее незначительности, тем не менее, согласно термодинамическим соображениям, движущей силой плавления должна быть разность энергий Гиббса как функция перегрева $\Delta G_{LS} = f(\Delta T_S^+)$ наподобие движущей силы кристаллизации $\Delta G_{SL} = f(\Delta T_L^-)$.

Значения ΔT_L^- и ΔT_S^+ могут зависеть не только от сил поверхностного натяжения, но и от наличия разнообразных дефектов и пр. Рассмотрим, в частности, роль в формировании зародышей но-

вой фазы таких дефектов, как дислокации. Дислокации могут не только облегчить рост кристаллов, но и ускорить процесс плавления. Однако, например, дислокационный механизм [14, 15] роста кристаллов предполагает заранее наличие дислокаций на поверхности растущей грани кристалла.

Механизм же формирования дислокаций в возникающем кристаллическом зародыше практически не изучен. Имеются лишь предположения о том, что причинами появления дислокаций могут быть неоднородности состава и температур, дефектная поверхность подложки и пр. Наиболее приемлема так называемая кластерно-коагуляционная модель [16], согласно которой, например, два соседних симметрично разориентированных кристаллоподобных кластера могут скоагулировать с образованием устойчивого кристаллического зародыша с “захлопнувшейся” в нем дислокацией. Очевидно, что для “удержания” этой дислокации необходима затрата дополнительной энергии ($+\Delta G_d$).

При плавлении же предпочтителен механизм образования первичных жидких капель на дислокациях, чем на идеально ненарушенной поверхности кристалла [6]. В этом случае упругая деформация решетки, вызванная дислокацией, создает в окрестности дислокационной линии поле напряжений, которое при образовании капли жидкости может разрушиться с высвобождением энергии ($-\Delta G_d$) упругого искажения. Поэтому в выражение для общего изменения энергии Гиббса при образовании жидких зародышей на реальной поверхности кристалла, либо реальных кристаллических зародышей из жидкой фазы должен входить член $\pm\Delta G_d$, обусловленный деформацией решетки ($\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s \pm \Delta G_d$).

Учитывая несущественную роль сил поверхностного натяжения σ_L и σ_S в различии величин ΔT_L^+ и ΔT_S^+ для идеальных зародышей, в дальнейшем будем анализировать величину $\Delta G_{LS}^{\text{реал}}$ и $\Delta G_{SL}^{\text{реал}}$ с учетом слагаемого $\pm\Delta G_d$ на примере изотропного зародыша новой фазы, образующегося внутри исходной фазы, в форме диска радиуса r , равного толщине зародыша h ($r = h$). Причем вид дефекта (дислокации) и его параметры примем одинаковыми, как при его возникновении в кристаллическом зародыше, так и при начале плавления на подобной дислокации.

В этом случае уравнение (1) для процесса плавления реального кристалла на дислокациях примет вид:

$$\Delta G_{LS}^{\text{реал}} = -\pi r^3 \Delta q_L + 4\pi r^2 \sigma_{LS} - WN r, \quad (9)$$

а для процесса образования реального кристаллического зародыша с дислокациями –

$$\Delta G_{SL}^{\text{реал}} = -\pi r^3 \Delta q_S + 4\pi r^2 \sigma_{LS} + WN r, \quad (10)$$

где W – энергия, приходящаяся на единицу длины дислокации, N – число дислокаций.

Анализируя выражения (9) и (10) на предмет наличия экстремумов

$$\frac{\partial(\Delta G_{SL}^{\text{реал}})}{\partial r} = 0 \text{ и } \frac{\partial^2(\Delta G_{SL}^{\text{реал}})}{\partial r^2} = 0,$$

$$\frac{\partial(\Delta G_{LS}^{\text{реал}})}{\partial r} = 0 \text{ и } \frac{\partial^2(\Delta G_{LS}^{\text{реал}})}{\partial r^2} = 0,$$

находим критические размеры зародышей жидкой фазы

$$r_L^k = r'_0 [1 \pm (1 - \xi')^{1/2}] \quad (11)$$

и критические размеры зародышей твердой фазы

$$r_S^k = r''_0 [1 \pm (1 + \xi'')^{1/2}], \quad (12)$$

где

$$r'_0 = \frac{4\sigma_{LS} T_L}{3\rho_L \Delta H_L \Delta T_S^+}, \quad r''_0 = \frac{4\sigma_{LS} T_S}{3\rho_S \Delta H_S \Delta T_S^-},$$

$$\xi' = \frac{3W\rho_L \Delta H_L \Delta T_S^+}{16\pi\sigma_{LS}^2 T_L}, \quad \xi'' = \frac{3W\rho_S \Delta H_S \Delta T_L^-}{16\pi\sigma_{LS}^2 T_L}.$$

Возьмем два первых члена разложения выражений (11) и (12) со знаком “плюс” перед корнем, отвечающих за критические размеры зародышей соответственно жидкой и твердой фаз. В результате получим

$$r_L^{\text{реал}} = r_L^{\text{ид}} - N r_d, \quad (13)$$

$$r_S^{\text{реал}} = r_S^{\text{ид}} + N r_d, \quad (14)$$

где

$$r_L^{\text{ид}} = 8\sigma_{SL} T_L / 3\rho_L \Delta H_L \Delta T_S^+, \quad (15)$$

$$r_S^{\text{ид}} = 8\sigma_{SL} T_L / 3\rho_S \Delta H_S \Delta T_L^-. \quad (16)$$

Величины $r_L^{\text{ид}}$ и $r_S^{\text{ид}}$ в (13) и (14) соответствуют критическим размерам зародышей дискообразной формы, формирующимся без дефектов $r_d = W/8\pi\sigma_{SL}$.

Как видно из (13) и (14), реальные размеры ($r_L^{\text{реал}}$ и $r_S^{\text{реал}}$) отличаются от идеальных размеров ($r_L^{\text{ид}}$ и $r_S^{\text{ид}}$) критических зародышей соответствующих фаз на постоянную величину $N r_d$, “ответственную” за вклад дислокаций в плавление либо кристаллизацию зародыша. Преобразовав выражения (13) и (14) с учетом значений $r_L^{\text{ид}}$ и $r_S^{\text{ид}}$ из (15) и (16) и поделив друг на друга, получим при

условии $\rho_L = \rho_S$, $\Delta H_L = \Delta H_S$ отношение переохлаждений к перегревам в виде:

$$\left(\frac{\Delta T_L^-}{\Delta T_S^+} \right) = \frac{r_S^{\text{реал}} + N r_d}{r_L^{\text{реал}} - N r_d}. \quad (17)$$

Из выражения (17) видно, что чем больше дефектов в зародыше, тем больше различие между переохлаждениями ΔT_L^- и перегревами ΔT_S^+ .

Для количественных расчетов $(\Delta T_L^- / \Delta T_S^+)_d$ был выбран пример формирования зародышей новой фазы с одной дислокацией ($N = 1$), а условные размеры критических зародышей реальных кристаллов $r_S^{\text{реал}}$ были приравнены к реальным критическим размерам зародышей жидкой фазы $r_L^{\text{реал}}$.

В качестве ориентира был выбран одинаковый размер $r_S^{\text{реал}} = r_L^{\text{реал}} = 4$ нм. Подобные размеры, например, для кристаллических зародышей предполагают ~ 10 межатомных расстояний и число элементарных ячеек от 300 до 1000, что совпадает со многими расчетными данными [17, 18]. Величину энергии W рассчитывали на примере винтовой дислокации [19]

$$W = (G^* b^2 / 4\pi) \ln(r^* / a), \quad (18)$$

где G^* – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, a – размер ядра дислокации, r^* – зона распространения дефектной области от ядра дислокации.

За отсутствием в литературе величины b она приравнивалась к параметру решетки a , а величина r^* – к размеру зародыша.

С учетом изложенного по формуле (17) были рассчитаны отношения $(\Delta T_L^- / \Delta T_S^+)_d$ для различных веществ. Как видно из таблицы, отношение $(\Delta T_L^- / \Delta T_S^+)_d$, выведенное с учетом наличия дислокаций в кристалле, дает более реальное различие между ΔT_L^- и ΔT_S^+ , близкое к экспериментально наблюдаемому. Можно сделать вывод о том, что невозможность значительного перегрева кристаллов при плавлении может быть связана с наличием дефектов реального кристалла. Существование же значительных переохлаждений перед началом кристаллизации из жидкой фазы, возможно, зависит от трудностей удержания устойчивого зароды-

ша, способного к дальнейшему росту при наличии в нем дефектов, в частности, дислокаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 204 с.
2. Холломон Р.Н., Торнбалл Д. // Успехи физики металлов. М.: Гос. научн.-техн. изд. лит-ры по черной и цв. металлургии, 1956. Т. 1. С. 304–367.
3. Паунд Г.М. // Жидкие металлы и их затвердевание. М.: Металлургиздат, 1962. С. 107–125.
4. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. 287 с.
5. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. Т. 1. 806 с.
6. Уббеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 375 с.
7. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
8. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Драца. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
9. Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел / Под ред. В.Н. Еременко, Ю.К. Найдигер. Киев: Наукова думка, 1972. 348 с.
10. Физическая химия поверхностных явлений в расплавах / Под ред. В.Н. Еременко. Киев: Наукова думка, 1971. 296 с.
11. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. М.: Металлургия, 1989. 382 с.
12. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейликова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
13. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник. Т. 2. М.: Металлургия, 1988. 357 с.
14. Коттрелл А. // Успехи физики металлов. М.: Гос. научн.-техн. изд. лит-ры по черной и цв. металлургии, 1956. Т. 1. С. 155–223.
15. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1980. 368 с.
16. Александров В.Д. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 567.
17. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 422 с.
18. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972. 490 с.
19. Штремель М.А. Прочность сплавов. Дефекты решетки. М.: Металлургия, 1982. 278 с.

УДК 541.572.5

ОЦЕНКА СРЕДНЕГО ЧИСЛА МОЛЕКУЛ В АССОЦИАТАХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2007 г. Д. А. Бешнова, М. П. Евстигнеев

Севастопольский национальный технический университет

E-mail: max_evstigneev@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2006 г.

Проанализированы различные способы оценки среднего числа молекул в комплексах ароматических соединений. Выделены три критерия определения данной величины. Проведен их сравнительный анализ и выбран наиболее оптимальный.

Самоассоциация (взаимодействие однотипных молекул) ароматических молекул в растворе является предметом исследования уже более полувека и достаточно подробно освещена в ряде обзоров и монографий [1–4]. Считается, что ароматические молекулы образуют в водном растворе стопки, стабилизированные вертикальными стэкинг-взаимодействиями ароматических хромофоров. Стопчатая ассоциация обычно описывается схемой последовательного нарастания агрегата $X_n + X_1 \rightleftharpoons X_{n+1}$ с равновесной константой K , не зависящей от числа молекул n в комплексе X_n [1]. Исходя из закона действия масс, молярная доля агрегатов f_n и суммарная концентрация молекул в растворе $[X_0]$ записываются в виде:

$$f_n = \frac{[X_n]}{[X_0]} = \frac{K^{n-1} [X_1]^n}{[X_0]}, \quad (1)$$

$$[X_0] = \sum_{n=1}^{\infty} n f_n = \frac{[X_1]}{(1 - K[X_1])^2},$$

где $[X_1]$ – концентрация мономерных типов комплексов в растворе. Уравнения (1) составляют основу некооперативной бесконечномерной модели самоассоциации ароматических молекул, широко используемой в настоящее время [1–3].

Для изучения процессов ассоциации ароматических молекул используют различные экспериментальные методы: осмометрии, седиментации, светорассеяния, измерения коэффициента распределения в водно-органической фазе, а также методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и спектроскопии. Для обеспечения необходимой чувствительности в некоторых экспериментальных методиках достаточно использования микромолярных концентраций в растворе (например, спектрофотометрия), причем анализ ди-

намического равновесия в этом случае чаще всего ограничивается образованием агрегатов размерностью не выше димера ($X_1 + X_1 \rightleftharpoons X_2$). Однако для ряда других методов, например ЯМР, необходимы работа с миллимолярными концентрациями растворенных молекул и применение полной бесконечномерной модели самоассоциации.

В настоящее время основным параметром, характеризующим агрегацию ароматических молекул, является равновесная константа самоассоциации K . Учитывая, что самоассоциация носит стопчатый характер, сравнительный анализ агрегации молекул в миллимолярном диапазоне в некоторых случаях удобнее проводить не по константе K , а по среднему числу молекул, находящихся в стопках. Вместе с тем, несмотря на распространенность исследований самоассоциации ароматических молекул, единый критерий оценки среднего числа молекул в агрегатах в настоящее время отсутствует.

Анализ литературных данных позволил выделить два метода, используемых для оценки среднего числа молекул в стопках, и на основании сравнительного анализа предложить другой более оптимальный, на наш взгляд, критерий определения этой величины.

Метод среднего [5]. Зная функцию распределения агрегатов по числу молекул в комплексе f_n (1), определяем среднее значение $\langle N \rangle$ согласно выражению:

$$\langle N \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} n f_n / \sum_{n=1}^{\infty} f_n = \frac{2K[X_0]}{(1 + 4K[X_0])^{1/2} - 1}. \quad (2)$$

При этом параметр $[X_1]$ находится из решения уравнений (1).

Статистический метод [6, 7]. Согласно бесконечномерной модели самоассоциации, концен-

Среднее число молекул в комплексе, рассчитанное различными методами

[x ₀], мМ	Система								
	NMD	CAF	PI	FMN	EB	DAU	AMD	AO	NOV
Метод среднего									
0.1	1.00	1.00	1.01	1.03	1.03	1.07	1.13	1.34	2.27
1	1.00	1.01	1.06	1.22	1.24	1.49	1.79	2.70	5.90
10	1.01	1.11	1.44	2.20	2.30	3.30	4.30	7.30	17.51
Статистический метод									
0.1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.72
1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.23	2.16	5.38
10	1.00	1.00	1.00	1.65	1.76	2.70	3.78	6.79	17.00
Метод аппроксимация									
0.1	1.11	1.15	1.20	1.27	1.28	1.36	1.46	1.73	2.67
1	1.14	1.22	1.35	1.58	1.61	1.89	2.22	3.17	6.66
10	1.20	1.43	1.84	2.65	2.76	3.70	4.79	7.88	22.10

трация молекул A_n в комплексе размерностью n записывается в виде:

$$[A_n] = n f_n, \quad (3)$$

$$[X_1] = [2K[X_0] + 1 - (4K[X_0] + 1)^{1/2}] / 2K[X_0].$$

Преобразование (3) приводит к выражению:

$$[A_n] = \frac{n}{K} \left(1 + \frac{1 - (1 + 4K[X_0])^{1/2}}{2K[X_0]} \right)^n. \quad (4)$$

Зависимость $[A_n] = F(n)$ является статистическим представлением распределения молекул по различным комплексам в растворе. Такая кривая имеет максимум, соответствующий среднему числу молекул при образовании наиболее вероятного типа комплекса. Дифференцируя выражение (4) по n , получим формулу для расчета среднего числа молекул $\langle N \rangle$:

$$\langle N \rangle = -1 / \ln \left(1 + \frac{1 - (1 + 4K[X_0])^{1/2}}{2K[X_0]} \right). \quad (5)$$

В дополнение к описанным выше методам оценки среднего числа молекул в агрегатах предлагается альтернативный метод – метод аппроксимации.

Метод аппроксимации. Зависимость $f_n = F(n)$ (1) имеет вид спадающей функции. Среднее число молекул в комплексе может быть найдено как пересечение касательной, проведенной к функции $f_n = F(n)$, с осью n . Учитывая, что в миллимолярном диапазоне концентраций в растворах типичных ароматических соединений, как правило, преобладают мономеры, касательную целесообразно проводить через точку, соответствующую

молярной доле мономеров ($n_0 = 1$, $f_{n_0} = [X_1]/[X_0]$).

Уравнение касательной можно представить в виде:

$$f_n - f_{n_0} = f'_n(n_0)(n - n_0). \quad (6)$$

Дифференцируя уравнение f_n (1) по n , определяем $f'_n(n_0)$; преобразование (6) дает

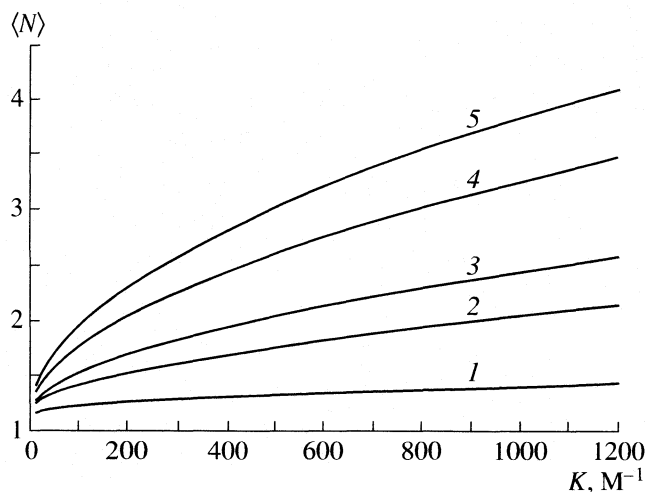
$$f_n - \frac{[X_1]}{[X_0]} = \frac{[X_1]}{[X_0]} \ln(K[X_1])(n - 1).$$

Окончательно имеем

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= 1 - \frac{1}{\ln(K[X_1])} = \\ &= 1 - \ln \left(\frac{2K[X_0] + 1 - (4K[X_0] + 1)^{1/2}}{2K[X_0]} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

В настоящей работе с использованием описанных выше методов и ранее опубликованных экспериментальных данных был проведен расчет среднего числа молекул в комплексах биологически важных ароматических молекул: антибиотиков дауномицина (DAU), актиномицина D (AMD) и митоксантрона (NOV); ароматических красителей акридинового оранжевого (AO), бромистого этидия (EB) и иодистого пропидия (PI); гидрофобных агентов кофеина (CAF) и никотинамида (NMD); а также витамина флавин-монопонуклеотида (FMN). Значения $\langle N \rangle$, расположенные по возрастанию константы самоассоциации K , представлены в таблице.

Сравнение результатов расчета $\langle N \rangle$ по всем трем методам свидетельствует о том, что метод среднего и статистический метод дают несколько заниженные значения $\langle N \rangle$ для слабоассоциирую-



Рассчитанные методом аппроксимации зависимости среднего числа молекул в комплексе от равновесной константы самоассоциации при различных концентрациях $[X_0]$: 1 – 0.1, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 5, 5 – 8 мМ.

щих молекул (NMD, CAF, PI). Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что димеризация NMD и CAF регистрируется в диапазоне 10^1 – 10^2 мМ [8, 9]. Это не коррелирует с результатами расчета по методу среднего и статистиче-

скому методу (см. таблицу). Следовательно, наиболее адекватным критерием оценки среднего числа молекул в стопках, на наш взгляд, является метод аппроксимации.

Для экспресс-оценки числа $\langle N \rangle$ по известному значению K и концентрационному диапазону $[X_0]$ удобно пользоваться графиками (рисунок), рассчитанными по формуле (7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martin R.B. // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 8. P. 3043.
2. Attwood D., Florence A.T. Pharmacy and Biology. N.Y.: Chapman and Hall, 1983. 233 p.
3. Davies D.B., Djimant L.N., Veselkov A.N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. № 3. P. 383.
4. Beckerdite J.M., Wan C.C., Adams E.T. // Biophys. Chem. 1980. V. 12. P. 199.
5. Poland D. // Ibid. 2001. V. 94. P. 185.
6. Delbarre A., Roques B.P., Le Pecq O.B. et al. // Ibid. 1976. V. 4. P. 275.
7. Horowitz V.R., Janowitz L.A., Modic A.L. et al. // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. 041710.
8. Coffman R.E., Kildsig D.O. // Pharm. Res. 1996. V. 13. P. 1460.
9. Lim L.-Y., Go M.-L. // Eur. J. Pharm. Sci. 2000. V. 10. P. 17.

УДК 541.11

ФРАГМЕНТЫ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ СИСТЕМ В ОБЛАСТИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВТОРОГО КОМПОНЕНТА

© 2007 г. М. Н. Родникова, Д. Б. Каюмова, Ж. В. Доброхотова, А. В. Хорошилов, Т. М. Вальковская

Российская академия наук,

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 23.03.2007 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены фрагменты фазовых диаграмм систем этиленгликоль (ЭГ) – *трет*-бутанол (*t*-BuOH) и ЭГ – тетраметилмочевина (ТММ) в области, богатой ЭГ, до концентраций второго компонента ~40 мол. %. Показано жидкофазное расслаивание в области концентраций ~10–37 мол. % *t*-BuOH и ~8–25 мол. % ТММ при –37°C в системе ЭГ–*t*-BuOH и –22°C в системе ЭГ–ТММ. Наличие жидкостного расслаивания также подтверждено визуальным наблюдением растворов указанных концентраций, термостатированных при –20°C. Сравнением полученных результатов с данными по рассеянию света в исследуемых системах в области 25–50°C подтверждена гипотеза о предкритическом состоянии растворов неэлектролитов малых концентраций в растворителях с пространственной сеткой водородных связей.

Этиленгликоль (ЭГ), так же как и вода, обладает пространственной сеткой водородных связей. Это показано как для кристаллического состояния [1], так и для жидкой фазы [2, 3]. Пространственная сетка ЭГ как растворителя менее подвижна и менее лабильна, чем в воде, что связано со строением его молекулы (наличие мостика –CH₂–CH₂– и возможности образовывать внутримолекулярную Н-связь). Упругость же трехмерной сетки Н-связей ЭГ сравнима с упругостью водной сетки [4–6].

Исследование рассеяния света в системах ЭГ – *t*-BuOH и ЭГ – тетраметилмочевина (ТММ) показало наличие аномальных малоконцентрационных максимумов, интенсивность которых уменьшается с повышением температуры [7, 8]. Ранее аномальные малоконцентрационные максимумы рассеяния света были получены в водных системах указанных неэлектролитов, но при несколько меньших концентрациях *t*-BuOH и ТММ [9, 10]. В работах [10–12] было предположено существование недостижимой критической точки расслаивания в растворах неэлектролитов малых концентраций в растворителях с пространственной сеткой Н-связей (H₂O и ЭГ). Именно близостью к этой точке, т.е. предкритическим состоянием системы, объясняется в указанных работах наличие аномального малоконцентрационного максимума рассеяния света.

Следует отметить, что расслаивание в водных системах указанных неэлектролитов не было обнаружено ни при каких температурах. Фазовая диаграмма водной системы с *t*-BuOH до концентраций ~50 мол. % характеризуется наличием

клатратов в области малых концентраций и конгруэнтно плавящегося соединения 1 : 2 [13]. В системе H₂O–ТММ имеется конгруэнтно плавящееся соединение при концентрации 20 мол. % ТММ, температура плавления которого –30°C [14]. Теоретически в водной системе *t*-BuOH предсказана верхняя критическая точка расслаивания при ~1000 атм и ~10 мол. % *t*-BuOH [15].

С целью прояснения возможности жидкофазного расслаивания в этиленгликолевых системах была поставлена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЭГ, *t*-BuOH и ТММ фирмы “Aldrich” содержались над ситами 4А. Количество воды в реактивах определялось методом Фишера и составляло не более 1% в ЭГ и ТММ и 0.49% в *t*-BuOH. Растворы готовились гравиметрически и содержались в сухом боксе в токе сухого азота. Определение температур ликвидуса в изучаемых системах проводилось на термоанализаторе TA-4000 фирмы “Mettler” на модуле DSC-30. Изучаемые растворы охлаждались до –100°C в течение 10 мин в режиме охлаждения прибора, термостатировались в течение 2 мин при начальной температуре эксперимента, а затем нагревались со скоростью 3 К/мин в интервале от –100 до +30°C. Все эксперименты проводились в токе аргона высокой чистоты.

Исследовались фрагменты фазовых диаграмм систем ЭГ – *t*-BuOH и ЭГ–ТММ в области концен-

Таблица 1. Температуры ликвидуса в системе ЭГ – *t*-BuOH

[<i>t</i> -BuOH], мол. %	$t_{пл} \pm 2.0^\circ\text{C}$	[<i>t</i> -BuOH], мол. %	$t_{пл} \pm 2.0^\circ\text{C}$
0	-13.00	8.86	-24.00
1.91	-18.62	13.61	-28.2
2.88	-13.06	27.67	-28.4
3.44	-34.70	38.51	-23.4
6.12	-27.20	42.87	-17.4

Таблица 2. Температуры ликвидуса в системе ЭГ – ТММ

[ТММ], мол. %	$t_{пл} \pm 2.0^\circ\text{C}$	[ТММ], мол. %	$t_{пл} \pm 2.0^\circ\text{C}$
0	-12.50	9.84	-22.00
1.92	-13.90	19.68	-21.80
3.93	-17.50	29.26	-27.00
5.85	-18.8	39.35	-51.00
7.76	-21.80	49.71	-54.20

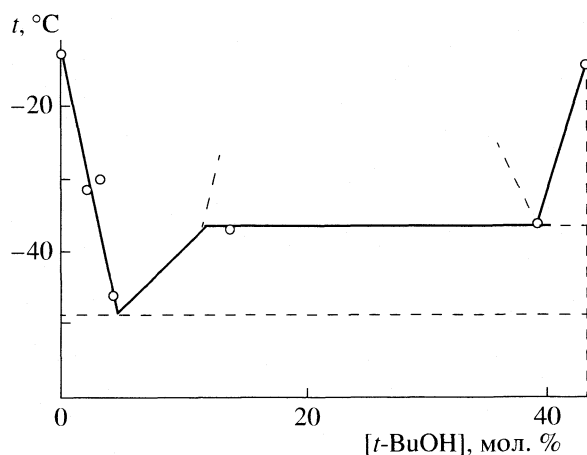
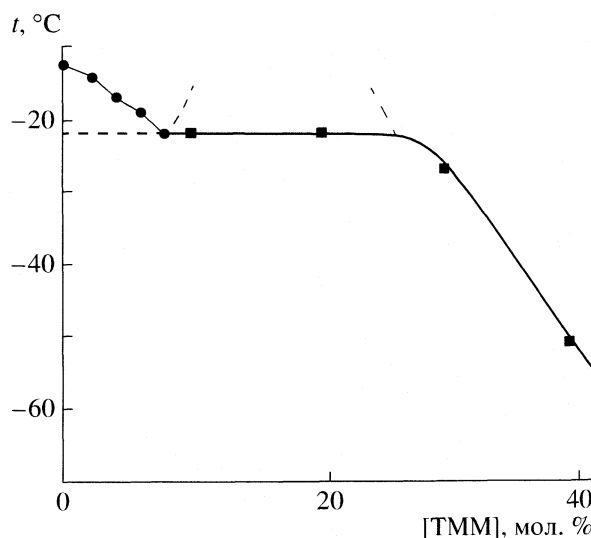
траций до ~40 мол. % второго компонента. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1 и 2. По виду полученных фрагментов фазовых диаграмм можно предположить, что в обеих системах существуют области жидкофазового расслаивания с верхней критической температурой. При -37 и -22°C в областях 10–37 мол. % *t*-BuOH в системе ЭГ – *t*-BuOH и 8–25 мол. % ТММ в системе ЭГ–ТММ факт расслаивания подтвержден данными метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Для проверки гипотезы о жидкофазовом расслаивании в исследуемых системах мы провели термостатирование образцов при -30°C. Для растворов 10.83 мол. % *t*-BuOH и 14.00 и 23.00 мол. % ТММ расслаивание наблюдали

визуально. Для образцов составов 2 мол. % *t*-BuOH и 3.98 и 40.00 мол. % ТММ, термостатированных в таких же условиях, расслаивания не отмечено.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных результатов можно сделать вывод о существовании жидкофазового расслаивания в этиленгликолевых системах с *t*-BuOH и ТММ. В системе ЭГ – *t*-BuOH жидкофазное расслаивание наблюдается при ~-37°C и ~10–37 мол. % *t*-BuOH. Малоконцентрационный аномальный максимум рассеяния света в системе ЭГ – *t*-BuOH наблюдался при ~4 мол. % *t*-BuOH при 25 и 50°C, причем с увеличением температуры интенсивность максимума уменьшалась [7].

В системе ЭГ – ТММ жидкофазное расслаивание наблюдается при температуре -22°C и 8–25 мол. % ТММ. Малоконцентрационный аномальный максимум рассеянного света в этой системе был зарегистрирован при ~4 мол. % ТММ и температурах 25 и 50°C. Интенсивность этого максимума при 50°C меньше, чем при 25°C [15]. Мы уже отмечали, что аномальные максимумы рассеяния света объяснялись предкритическим состоянием системы, рассеянием света на предкритических флуктуациях, существованием недостижимой критической точки расслаивания в растворах неэлектролитов малых концентраций в растворителях с пространственной сеткой водородных связей (H₂O и ЭГ). Неэлектролиты, молекулы которых обладают значительной сольвофобностью, упрочняют пространственную сетку. Именно на пространственной сетке, обладающей большой упругостью, происходит агрегация молекул неэлектролита – как бы микрорасслаивание. До

**Рис. 1.** Фрагмент фазовой диаграммы системы ЭГ–трет-бутанол.**Рис. 2.** Фрагмент фазовой диаграммы системы ЭГ–ТММ.

макрорасслаивания процесс не доходит, так как увеличение концентрации неэлектролита начинает разрушать пространственную сетку. Поэтому критическая точка расслаивания считается недостижимой [10–12]. Но система чувствует это состояние и по концентрации и, как видно из наших результатов, по температуре.

Предкритическое состояние растворов в области малых концентраций неэлектролитов, обладающих сольвофобностью, в растворителях с пространственной сеткой водородных связей – весьма важный вывод, сделанный из сравнения результатов этой работы и данных по рассеянию света в исследованных системах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32605) и грантом ФИ ОХНМ-02.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boese R., Weiss H.-C. // *Acta Crystallogr.* 1988. V. C54. P. 24.
2. Gubskaya A.V., Kusalic P.G. // *J. Phys. Chem.* 2004. V. 108. P. 7151.
3. Bako I., Grosz T., Palinkas G., Bellissent-Funel M.C. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. №7. P. 3215.
4. Родникова М.Н. // *Журн. физ. химии* 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
5. Родникова М.Н. // *Современные проблемы общей и неорганической химии* М.: Наука, 2004. С. 276.
6. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. // *Журн. структур. химии (Приложение)*. 2006. Т. 47. С. 154.
7. Каюмова Д.Б., Родникова М.Н. // *Краткие сообщения по физике*. ФИАН. 2004. № 1. С. 44.
8. Чабан И.А., Родникова М.Н., Чайков Л.Л., Кривохижа // *Журн. физ. химии* 1997. Т. 71. № 12. С. 2183.
9. Вукс М.Ф. *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах*. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. С. 320.
10. Чабан И.А., Родникова М.Н., Жакова В.В. // *Биофизика*. 1996. Т. 41. № 2 С. 293.
11. Родникова М.Н., Ланишина Л.В., Чабан И.А. // *Докл. АН СССР*. 1990. Т. 315. № 1. С. 148.
12. Ланишина Л.В., Родникова М.Н., Чабан И.А. // *Журн. физ. химии* 1992. Т. 66. № 1. С. 204.
13. Takaizumi K. // *J. Sol. Chem.* 2000. V.29. № 4. P. 377–388.
14. Родникова М.Н., Клапшин Ю.П., Джабарова С.Т., Товчигречко А.Д. // *Журн. неорганической химии*. 1998. Т. 43. № 3. С. 523–526.
15. Polishuk I., Wisniak J., Segura H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 5. P. 879.

УДК 621.036; 621.7

О НЕКОТОРЫХ СЛЕДСТВИЯХ ПРИНЦИПА ТРАНЗИТИВНОСТИ ТЕПЛОВОГО РАВНОВЕСИЯ

© 2007 г. В. Ю. Воскресенский

Московский государственный университет технологий и управления

E-mail: refst@mosfirm.ru

Поступила в редакцию 10.10.2006 г.

Приведено доказательство отсутствия термодинамических систем с нулевой теплоемкостью, что в свою очередь служит основанием для односвязности пространства состояний простых систем.

Известно, что из второго закона следует, в частности, односвязность области определения энтропии, т.е. отсутствие в этой области особых точек, через которые проходит множество или не проходит ни одна из адиабат. Однако односвязность области определения энтропии в случае, по крайней мере, простых систем можно обосновать и без ссылки на второй закон.

Цель данной работы – доказательство исходного положения, что теплоемкость системы C_x при постоянных значениях внешних параметров $\{x\}$ не может равняться нулю:

$$C_x = (\delta Q/dt)_x \neq 0, \quad (1)$$

и что из этого положения следует односвязность области определения энтропии.

Согласно Н.Н. Шиллеру [1], отсутствие систем с нулевой теплоемкостью обосновывается тем, что “изменение *только* температуры тела, при *неизменных* всех его других параметрах, может быть понимаемо лишь в смысле получения или потери телом тепла, ибо работа внешних сил исключается условием неизменности всех остальных параметров”.

Согласно М.А. Леонтовичу [2], монотонная в строгом смысле зависимость внутренней энергии от температуры также позволяет утверждать, что теплоемкость системы C_x при постоянных значениях внешних параметров $\{x\}$ не может равняться нулю. Основанием для монотонной зависимости внутренней энергии от температуры являются вытекающие из опыта единственность распределения энергии равновесной системы по ее частям и одновременный рост энергии этих частей при увеличении общей энергии системы.

Согласно И.И. Новикову [3], заведомо положительное значение теплоемкости является необходимым условием устойчивости для всех состояний тела за исключением критической точки.

Выражение (1) можно обосновать и в связи с изложением нулевого закона. Известно, что по-

нятие температуры вводят непосредственно нулевым законом, используя принцип транзитивности теплового равновесия. Остается обратить внимание на то, что принцип транзитивности не применим к системам с нулевой теплоемкостью C_x .

Действительно, понятие теплового равновесия не может быть определено без понятия теплового взаимодействия при тепловом контакте термодинамических систем. Тепловое взаимодействие термодинамических систем осуществляется через теплопроводящую границу между ними, оно может совершаться при неизменных значениях внешних параметров $\{x\}$, соответственно его нельзя объяснить ничем другим, кроме как существованием на границе тела потоков немеханической природы или тепловых потоков. Последние имеют иную природу, нежели при совершении работы сил, но также однозначно связаны с изменением состояния системы. Употребление терминов “теплопроводящая стенка” [4], “теплопроводящая граница” лишь скрывает и в то же время подчеркивает необходимость в рассмотрении теплового потока как необходимого и достаточного условия теплового взаимодействия систем. Соответственно отсутствие теплового потока есть необходимое и достаточное условие сохранения теплового равновесия при тепловом контакте систем, в частности, систем А, В и С при обсуждении транзитивности их теплового равновесия.

Кроме того, изложению принципа транзитивности предшествует, хотя и в неявном виде, деление множества равновесных систем на подмножества – по их способности к сохранению или нарушению исходного равновесного состояния в случае теплового контакта между собой. Само выделение принципом транзитивности систем А, В и С, сохраняющих тепловое равновесие между собой при тепловом контакте, указывает на существование других равновесных систем, тепловой контакт которых с выделенными системами нарушил бы их равновесное состояние. Определив существование эмпирической температуры, принцип транзитив-

ности приписывает всем другим системам, не состоящим в тепловом равновесии с системами А, В и С, иные значения температуры. Тем самым понятие об эмпирической температуре t формируется на основе принципа транзитивности теплового равновесия, а принцип транзитивности формулируется на основе деления систем по способности и неспособности к тепловому равновесию при тепловом контакте между собой, т.е. на основе представления об отсутствии или наличии теплового потока через теплопроводящую границу между системами.

Из понятия теплового потока и существования температуры равновесной термически однородной системы определяется понятие теплоемкости C_x системы в процессах при постоянстве внешних параметров. В отношении теплоемкости C_x и температуры можно доказать теорему, обосновывающую выражение (1): *принципом транзитивности теплового равновесия устанавливается существование температуры у термодинамической системы тогда и только тогда, когда теплоемкость C_x этой системы в процессе при постоянных значениях внешних параметров отлична от нуля.*

Действительно, в противном случае принцип транзитивности теплового равновесия не выполняется, в чем легко убедиться. Пусть имеются два тела с теплоемкостью, отличной от нуля, и известной температурой: тело В с температурой t и тело С с температурой $t + dt$, а также тело А с теплоемкостью $C_x = 0$. В случае теплового контакта тела А при постоянстве значений его внешних параметров $\{x\}$ с телами В или С тепловые потоки не возникают:

$$\delta Q_{AB} = \delta Q_{AC} = C_x dt = 0.$$

Но из изложенного выше следует, что отсутствие теплового потока должно рассматриваться как свидетельство сохранения теплового равновесия в случае тепловых контактов А с В или А с С. Тогда, в соответствии с принципом транзитивности теплового равновесия, должно иметь место тепловое равновесие и при тепловом контакте В с С. Однако по условию эти тела имеют разную температуру и их тепловое равновесие невозможно, поскольку возникнут ненулевые тепловые потоки. Следовательно, принцип транзитивности теплового равновесия, действительно, не выполняется. Соответственно нет оснований для вывода о существовании температуры системы А.

Очевидно, что равенство $C_x = 0$ не совместимо с принципом транзитивности теплового равновесия. При нулевом значении теплоемкости лишаются смысла понятия температуры, следовательно, и самой теплоемкости. Неравенство (1) доказано. Его следствием является односвязность пространства состояний простых термодинамических систем, т.е. систем с двумя независимыми

переменными – одной обобщенной координатой x и температурой t . Действительно, уравнение первого закона для такой системы имеет двучленную, соответственно заведомо голономную пфаффову форму, определяющую δq :

$$\delta q = c_x dt + \left(\frac{\partial u}{\partial x} + X \right) dx, \quad (2)$$

где $c_x = (\partial u / \partial t)_x$ – теплоемкость системы при постоянстве обобщенной координаты, $u = u(x, t)$ – внутренняя энергия, $X = X(x, t)$ – обобщенная сила. Коэффициенты пфаффовой формы суть непрерывные дифференцируемые и однозначные функции.

Известно, что одной только голономности пфаффовой формы δq недостаточно для однозначности энтропии, на что впервые указала Т.А. Афанасьева-Эренфест [5]. Возможная неоднозначность энтропии является, в частности, следствием предположения, что область изменения независимых переменных данной системы может быть неодносвязной, т.е. иметь особые точки (дыры), где решения уравнения адиабаты

$$c_x dt + (\partial u / \partial x + X) dx = 0$$

не существует, или решение существует, но не единственно.

Вторым законом доказывается отсутствие таких особых точек, соответственно устанавливается и однозначность энтропии, и ее существование в любой точке области определения энтропии любой термодинамической системы. В то же время в случае простых систем односвязность области определения может быть установлена на основании теории обыкновенных дифференциальных уравнений. Известно [6], что необходимое и достаточное условие отсутствия особых точек состоит в том, что, по крайней мере, один из коэффициентов пфаффовой формы δq в уравнении (2) не должен быть равен нулю. В данном случае, как было установлено, не равна нулю теплоемкость c_x . Отсюда следует вывод об односвязности пространств состояний простых систем, причем без ссылки на второй закон.

Представляется существенным то, что тем самым подтверждается и отсутствие тех особых точек, через которые не проходит ни одна из адиабат, т.е. точек, в которых не могла бы существовать энтропия. Последнее замечание можно рассматривать как дополнение к выводу М. Планком [7] существования энтропии простой системы без ссылки на второй закон. Согласно этому дополнению, принцип существования энтропии распространяется на всю без ограничений область существования простых систем и при этом не опирается на второй закон.

Таким образом, вывод о том, что теплоемкость всех термодинамических систем всегда от-

личается от нуля, служит основанием для утверждения, что существуют системы, по крайней мере, простые системы, имеющие энтропию вне связи со вторым законом. Соответственно второй закон не может рассматриваться как необходимое основание и в отношении термодинамической температуры, оставаясь при этом основанием для однозначности энтропии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шиллер Н.Н. // Отчет и протоколы физико-математического общества при императорском университете за 1897 г. Киев: Типография Университета, 1898. С. 1–12.
2. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. М.; Л.: Гос. изд. техн.-теор. лит., 1952.
3. Новиков И.И. Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984.
4. Квасников И.А. Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002.
5. Афанасьева-Эренфест Т.А. // Журн. прикл. физики. 1928. Т. 5. Вып. 3–4. С. 3–30.
6. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1969.
7. Plank M. Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Sitzungsberichte der preuss. Akad. der Wissenschaften, Phys.-Math. Klasse, XXI, 1926.

Сдано в набор 16.05.2007 г.

Подписано к печати 30.08.2007 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. 667

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