

ISSN 0044-4537

Том 82, Номер 8

Август 2008



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 82 № 8 2008 Август

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. Полтораки, **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. Ягодовский

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119049 Москва, Мароковский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство “Наука”»

© Российская академия наук, 2008 г.
© Редакция “Журнала физической химии” (составитель), 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 82, номер 8, 2008

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Избыточные термодинамические функции трехкомпонентных
леннард-джонсовых систем на основе бинарных функций распределения
А. А. Тарзиманов, А. В. Клинов, А. В. Малыгин, А. А. Нургалиева 1407
- Термодинамическое описание фаз в системе неодим–барий–медь–кислород
В. А. Лысенко 1413

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Объемные характеристики растворения нафталина в растворах гептан–этанол при 298.15 К
А. А. Дышин, О. В. Елисеева, М. Г. Киселев, Г. А. Альпер 1419
- Растворимость и кинетика разложения озона в водных растворах нитратов
Н. М. Панич, Б. Г. Еришов 1423
- Термодинамические характеристики растворов системы диэтилцинк–диэтилсера
А. К. Баев 1427
- Влияние природы растворителя и коиона на свойства ионообменных систем
С. А. Мечковский, Н. А. Санкевич, А. Н. Трифонова 1435

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Квантово-химический расчет структуры триоксильных радикалов
Д. Г. Семеско, С. Л. Хурсан 1439
- Применение модели погруженного атома к жидкому цезию
Д. К. Белащенко, Н. Ю. Никитин 1445
- Стабильность плотнейших упаковок леннард-джонсовых частиц
с подрешетками вакансий при отрицательных давлениях
В. А. Шестаков, В. И. Косяков 1453
- Моно- и дифеноксизамещенные циклотрифосфазены:
молекулярная структура и атомные взаимодействия
М. Ф. Бобров, Г. В. Попова, В. Г. Цирельсон 1458
- Изучение механизма самоконсервации газовых гидратов
методами компьютерного моделирования
О. С. Субботин, В. Р. Белослудов, Е. Н. Бродская, Е. М. Пиотровская, В. В. Сизов 1467
- Метод прогнозирования поляризации веществ
Д. Н. Путинцев, Н. М. Путинцев 1474

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

- Влияние вакуумного отжига на концентрацию радикалов в фуллерите C₆₀
*Ю. М. Шульга, А. В. Куликов, В. М. Мартыненко, В. В. Опенько,
В. Г. Каратевский, Ю. Г. Морозов* 1479
- Растворимость фуллеренов в ряду *n*-алкановых спиртов
К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, О. В. Арапов 1483
- Стабилизация нанодисперсного серебра в сульфокатионообменнике
С. В. Пешков, Е. В. Золотухина, М. Ю. Чайка, В. А. Крысанов, Т. А. Кравченко 1493
- Композитные пленки Ленгмюра–Блоджетт
для селективного определения кальция в водных растворах
*М. А. Калинина, О. А. Райтман, Д. С. Турыгин,
С. Л. Селектор, Н. В. Голубев, В. В. Арсланов* 1501

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Взаимосвязь пространственной структуры молекул насыщенных углеводородов с теплотами их адсорбции

*В. Н. Сережкин, М. А. Прокаева, Д. В. Пушкин,
Л. Б. Сережкина, Л. А. Онучак*

1511

Взаимосвязь пространственной структуры молекул ненасыщенных углеводородов с теплотами их адсорбции

*В. Н. Сережкин, М. А. Прокаева, Д. В. Пушкин,
Л. Б. Сережкина, С. Ю. Кудряшов*

1518

Адсорбция ртути (II) на поверхности кремнезема, модифицированного β -циклодекстрином

Л. А. Белякова, А. Н. Швец, А. Ф. Дэниел де Намор

1527

Обратная задача кинетики редокс-сорбции с учетом размера ультрадисперсных частиц металла в электронообменнике

Д. В. Конев, В. В. Фертников, Т. А. Кравченко, А. И. Калинин

1533

Микрокалориметрическое исследование сорбции меди(II) на карбоксильном катионите КБ-4

Е. А. Зауэр

1539

Сорбционные свойства модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к катионам меди, серебра и свинца в водных растворах

В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, М. Л. Подвязников

1542

Селективность модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к смесям катионов цветных металлов в водных растворах

В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, М. Л. Подвязников

1547

Энтальпия сорбции глицина из водных растворов на карбоксильных катионитах в медной и смешанных формах

Д. В. Овсянникова, Л. П. Бондарева, В. Ф. Селеменев

1552

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Конусная тонкослойная хроматография

В. Г. Березкин, Е. В. Кормишкина

1556

Спиральные поликапиллярные колонки

А. П. Ефименко, И. И. Науменко, В. К. Соболева

1560

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Взаимодействия поли- и олигосахаридов на основе арабиногалактана с 5-аминосалициловой кислотой

*Р. Х. Мударисова, Л. А. Бадыкова, И. М. Борисов, А. А. Фатыхов,
Е. Н. Медведева, В. А. Бабкин, Ю. Б. Монаков*

1566

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диффузия атомов водорода и спектр внутреннего трения системы PdH_x

В. А. Ломовской, Б. Ф. Ляхов, Н. Ю. Ломовская, Е. Г. Беляев

1571

Получение и физико-химические свойства биоморфных волокон оксида циркония

А. О. Туракулова, Н. В. Залетова, Г. П. Муравьева, М. В. Бурова, В. В. Лунин

1577

Кинетические уравнения электронно-диффузионной модели пространственно-временного распределения радикалов в кавитационном поле

М. А. Маргулис

1581

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Теплоемкость и фазовые переходы смеси ионных жидкостей [C ₂ mim]NTf ₂ + [C ₆ mim]NTf ₂ <i>Е. В. Павлечко, Г. Я. Кабо</i>	1586
Адсорбция водорода пленочными наноструктурами палладия <i>В. К. Потапов, В. М. Матюк, А. С. Батурин, Л. И. Трахтенберг</i>	1589
Объемная вязкость этиленгликолевых растворов тетраметилмочевины малых концентраций в интервале давлений 0.1–300 МПа <i>В. М. Троицкий, М. Н. Родникова, Т. М. Вальковская, М. А. Солонина</i>	1593

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Газовый термометр для тензиметрических измерений <i>А. Д. Русин</i>	1595
--	------

Contents

Vol. 82, No. 8, 2008

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 Excess Thermodynamic Functions of Three-Component Lennard-Jones Systems
Based on Binary Distribution Functions

A. A. Tarzimanov, A. V. Klinov, A. V. Malygin, and A. A. Nurgalieva 1407

Thermodynamic Calculations of Phase Equilibria
in the Neodymium–Barium–Copper–Oxygen System

V. A. Lysenko 1413

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Volume Characteristics of Solution of Naphthalene
in Heptane–Ethanol Mixtures at 298.15 K

A. A. Dyshin, O. V. Eliseeva, M. G. Kiselev, and G. A. Al'per 1419

The Solubility and Kinetics of Decomposition of Ozone in Aqueous Solutions of Nitrates

N. M. Panich and B. G. Ershov 1423

The Thermodynamic Characteristics of Diethylzinc–Diethylsulfur Solutions

A. K. Baev 1427

The Influence of the Natures of the Solvent and Coion
on the Properties of Ion-Exchange Systems

S. A. Mechkovskii, N. A. Sankevich, and A. N. Trifonova 1435

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Quantum-Chemical Calculations of the Structure of Trioxyl Radicals

D. G. Semes'ko and S. L. Khursan 1439

The Embedded Atom Model of Liquid Cesium

D. K. Belashchenko and N. Yu. Nikitin 1445

The Stability of the Closest Packings of Lennard-Jones Particles
with Vacancy Sublattices at Negative Pressures

V. A. Shestakov and V. I. Kosyakov 1453

Mono- and Diphenoxy-Substituted Cyclotriphosphazenes:
The Molecular Structure and Interatomic Interactions

M. F. Bobrov, G. V. Popova, and V. G. Tsirel'son 1458

A Computer Simulation Study of the Mechanism
of Self-Conservation of Gas Hydrates

*O. S. Subbotin, V. R. Belosludov, E. N. Brodskaya,
E. M. Piotrovskaya, and V. V. Sizov* 1467

A Method for Predicting the Polarization of Substances

D. N. Putintsev and N. M. Putintsev 1474

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCLOUDS AND NANOMATERIALS

The Influence of Annealing in a Vacuum on the Concentration of Radicals in Fullerite C₆₀

*Yu. M. Shul'ga, A. V. Kulikov, V. M. Martynenko,
V. V. Open'ko, V. G. Karatevskii, and Yu. G. Morozov* 1479

The Solubility of Fullerenes in *n*-Alkane Alcohols

K. N. Semenov, N. A. Charykov, and O. V. Arapov 1483

The Stabilization of Nanodisperse Silver in a Sulfo Cation Exchanger <i>S. V. Peshkov, E. V. Zolotukhina, M. Yu. Chaika, V. A. Krysanov, and T. A. Kravchenko</i>	1493
Langmuir–Blodgett Composite Films for the Selective Determination of Calcium in Aqueous Solutions <i>M. A. Kalinina, O. A. Raitman, D. S. Turygin, S. L. Selektor, N. V. Golubev, and V. V. Arslanov</i>	1501

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMEN

Correlation between the Spatial Structure of Molecules of Saturated Hydrocarbons and Their Heats of Adsorption <i>V. N. Serezhkin, M. A. Prokaeva, D. V. Pushkin, L. B. Serezhkina, and L. A. Onuchak</i>	1511
Interrelation between the Spatial Structure of Unsaturated Hydrocarbon Molecules and Heats of Their Adsorption <i>V. N. Serezhkin, M. A. Prokaeva, D. V. Pushkin, L. B. Serezhkina, and S. Yu. Kudryashov</i>	1518
The Adsorption of Mercury on the Surface of Silica Modified with β -Cyclodextrin <i>L. A. Belyakova, A. N. Shvets, and A. F. Denil de Namor</i>	1527
The Inverse Problem of the Kinetics of Redox Sorption Taking into Account the Size of Ultradisperse Metal Particles in an Electron-Ion Exchanger <i>D. V. Konev, V. V. Fertikov, T. A. Kravchenko, and A. I. Kalinichev</i>	1533
A Microcalorimetric Study of the Sorption of Copper(II) on KB-4 Carboxyl Cationite <i>E. A. Zauer</i>	1539
The Sorption Properties of Active Carbons Modified with Fullerenes with Respect to Copper, Silver, and Lead Cations in Aqueous Solutions <i>V. V. Samonin, V. Yu. Nikonova, and M. L. Podvyaznikov</i>	1542
The Selectivity of Active Carbons Modified by Fullerenes with Respect to Mixtures of Metal Cations in Aqueous Solutions <i>V. V. Samonin, V. Yu. Nikonova, and M. L. Podvyaznikov</i>	1547
The Enthalpy of Sorption of Glycine from Aqueous Solutions by Carboxyl Cationites in the Copper and Mixed Forms <i>D. V. Ovsyannikova, L. P. Bondareva, and V. F. Selemenov</i>	1552

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Cone Thin-Layer Chromatography <i>V. G. Berezkin and E. V. Kormishkina</i>	1556
Spiral Multicapillary Columns <i>A. P. Efimenko, I. I. Naumenko, and V. K. Soboleva</i>	1560

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

The Interaction of Poly- and Oligosaccharides Based on Arabinogalactan with 5-Aminosalicylic Acid <i>R. Kh. Mudarisova, L. A. Badykova, I. M. Borisov, A. A. Fatykhov, E. N. Medvedeva, V. A. Babkin, and Yu. B. Monakov</i>	1566
--	------

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Diffusion of Hydrogen Atoms and the Internal Friction Spectrum of the PdH _x System <i>V. A. Lomovskoi, B. F. Lyakhov, N. Yu. Lomovskaya, and E. G. Belyaev</i>	1571
Synthesis and Physicochemical Properties of Biomorphic Zirconia Fibers <i>A. O. Turakulova, N. V. Zaletova, G. P. Murav'eva, M. V. Burova, and V. V. Lunin</i>	1577

The Kinetic Equations of the Electron-Diffusion Model of the Space–Time Distribution
of Radicals in a Cavitation Field

M. A. Margulis

1581

SHORT COMMUNICATIONS

Heat Capacity and Phase Transitions of a Mixture of Ionic Liquids [C₂mim]NTf₂ + [C₆mim]NTf₂

E. V. Pavlechko and G. Ya. Kabo

1586

Adsorption of Hydrogen on Palladium Film Nanostructures

V. K. Potapov, V. M. Matyk, A. S. Baturin, and L. I. Trakhtenberg

1589

Bulk Viscosity of Low-Concentration Solutions of Tetramethylurea
in Ethylene Glycol over the Pressure Range 0.1–300 MPa

V. M. Troitskii, M. N. Rodnikova, T. M. Val'kovskaya, and M. A. Solonina

1593

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL STUDIES

A Gas Thermometer for Vapor Pressure Measurements

A. D. Rusin

1595

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.011

ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

© 2008 г. А. А. Тарзиманов, А. В. Клинов, А. В. Малыгин, А. А. Нургалиева

Казанский государственный технологический университет

E-mail: alklin@kstu.ru

Поступила в редакцию 10.04.2007 г.

В рамках теории интегральных уравнений исследованы бинарные функции распределения избыточных свойств трехкомпонентных леннард-джонсовых смесей. Приведены результаты исследования поведения избыточных функций калорических свойств: внутренней энергии, энтальпии и изохорной теплоемкости. Показано влияние на избыточные функции третьего компонента с различными параметрами потенциала. Расчеты проведены для систем, находящихся в сверх- и субкритических условиях, компоненты которых отличались друг от друга размерами молекул $\sigma_1/\sigma_2 = 1-4$ и энергиями притяжения $\epsilon_1/\epsilon_2 = 1-4$. Сравнением результатов с данными численного эксперимента показана хорошая точность используемого подхода.

В предыдущей работе [1] была показана возможность теории интегральных уравнений при расчете избыточных функций калорических свойств бинарных леннард-джонсовых (ЛД) систем. В представленной работе приведены результаты исследования для тройных газожидкофазных систем, также в области сверх- и субкритического состояния.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Объектом исследований являлись системы, взаимодействие между молекулами которых описывалось с помощью потенциала ЛД:

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij}((\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6). \quad (1)$$

Исследования модельных систем проводились по методике, представленной в работе [1], где исследования строились на определении избыточных функций A^E , представляющих собой разность между функцией неидеального раствора (определенной из нашего расчета) A^m и значением этой функции соответствующего гипотетического идеального раствора $A_{ид}^m$ при тех же значениях температуры T , концентрации x_i (в мольных долях) и давления P :

$$A^E = A^m(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) - A_{ид}^m(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}). \quad (2)$$

Таким образом, избыточные функции представляют собой избыток (положительный или отрицательный) данного свойства раствора над тем же свойством гипотетического идеального раствора

сравнения, составленного из тех же компонентов. Здесь свойства идеального раствора определялись по правилу аддитивности:

$$A_{ид}^m = \sum_i^m A_i^0(T, P)x_i, \quad (3)$$

где A_i^0 – термодинамическая функция чистого компонента i .

Согласно теории интегральных уравнений на основе радиальной функции распределения (РФР) можно выразить следующие макросвойства веществ [2]:

– давление:

$$P = \rho k_B T - \frac{2}{3} \pi \rho^2 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \int_0^\infty g_{ij}(r) \frac{d\varphi_{ij}(r)}{dr} r^3 dr, \quad (4)$$

– внутреннюю энергию:

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + 2 \pi N \rho \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \int_0^\infty g_{ij}(r) \varphi_{ij}(r) r^2 dr, \quad (5)$$

где $g_{ij}(r)$ – РФР, $\varphi_{ij}(r)$ – потенциал межмолекулярного взаимодействия, k_B – константа Больцмана, ρ – числовая плотность.

Используя известные термодинамические соотношения, получили необходимые термодина-

Таблица 1. Избыточная функция энтальпии H^E для эквимоллярных трехкомпонентных ЛД-смесей М1, М2 и М3

kT/ϵ_{11}	$P\sigma_{11}^3/\epsilon_{11}$	H^E (расчет)	H^E [5]
М1			
1.5	1	49.93	32 ± 20
1.5	1.5	52.11	43 ± 20
2.5	1.5	78.20	87 ± 20
2.5	4	52.30	44 ± 20
М2			
1.5	1	147.10	140 ± 20
1.5	1.5	155.66	145 ± 20
2.5	1.5	229.29	238 ± 20
2.5	4	165.12	163 ± 20
М3			
1.5	1	235.97	251 ± 30
1.5	1.5	250.84	263 ± 30
2.5	1.5	278.23	291 ± 30
2	1.5	349.93	389 ± 30

Таблица 2. Параметры потенциала компонентов ленинград-джонсовской смеси

ЛД-смесь	$\epsilon_{22}/\epsilon_{11}$	$\epsilon_{33}/\epsilon_{11}$
М1	1.20	1.40
М2	1.375	1.75
М3	1.50	2.00

мические функции – энтальпию и теплоемкость:

$$H/Nk_B T = E/Nk_B T + P_V/\rho k_B T,$$

$$C_V = C_V^0 + 2\pi N\rho \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \int_0^\infty \Phi_{ij}(r) \frac{\partial g_{ij}(r)}{\partial T} r^2 dr. \quad (6)$$

Основным уравнением для расчета РФР является известное интегральное уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ), которое для случая m -компонентной системы запишется в виде:

$$h_{ij}(r_{ij}) = c_{ij}(r_{ij}) + \sum_{k=1}^m \rho_k \int_V c_{ik}(r_{ik}) h_{jk}(r_{jk}) dr_k, \quad (7)$$

$$i = 1, \dots, m; \quad j = 1, \dots, m,$$

где $h_{ij}(r)$ – полная корреляционная функция, $c_{ij}(r)$ – прямая корреляционная функция, $\rho_i = N_i/V$ – числовая плотность компонента i , N – число частиц, V –

объем. Функции, входящие в уравнение ОЦ, имеют следующие определения:

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 = \exp\left(-\frac{\Phi_{ij}(r)}{k_B T} + \omega_{ij}(r)\right) - 1, \quad (8)$$

$$c_{ij}(r) = h_{ij}(r) - \omega_{ij}(r) + B_{ij}(r),$$

где $\omega_{ij}(r)$ – термический потенциал; $B_{ij}(r)$ – бридж-функционал [3].

В выражении (2) термодинамическое состояние системы задается давлением и температурой, в то время как в уравнении ОЦ (7) оно задается плотностью и температурой. Поэтому необходимо решить систему уравнений ОЦ (7) и давления (4) относительно РФР и плотности. Для решения уравнения ОЦ (7) использовался обобщенный на многокомпонентный случай метод Лабика–Магиевского [4]. Решение находилось на интервале, который задавался числом точек $m = 2^{11}$ с шагом $\Delta r/\sigma = 0.01$, критерий точности $\xi = 10^{-5}$. При представлении результатов использовались следующие обозначения $P^* = P\sigma_{11}^3/\epsilon_{11}$, $T^* = k_B T/\epsilon_{11}$, $\rho^* = \rho\sigma_{11}^3$, концентрации компонентов приведены в мольных долях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки достоверности получаемых результатов в табл. 1 представлены результаты сравнения избыточной функции энтальпии H^E для эквимоллярной трехкомпонентной ЛД-смеси с данными численного эксперимента [5]. Параметры потенциала компонентов смеси приведены в табл. 2. Сравнение расчетных данных с результатами численного эксперимента показывает хорошую точность предлагаемого подхода.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости избыточных функций калорических характеристик: изохорной теплоемкости C_V^E , внутренней энергии E^E и энтальпии H^E для трехкомпонентной ЛД-смеси при $x_3 = 0.1$ (мол. доли). Рассмотрена как область сверхкритического состояния системы ($T^* = 3$), так и область температур ниже критической точки ($T^* = 1$), чтобы иметь представление о характере поведения свойств в различных областях термодинамического состояния. Из рис. 1 видно, что наибольшее значение избыточные функции имеют в области низких температур, соответствующих области жидкого состояния. При этом функции E^E и H^E при обеих температурах имеют положительные отклонения от идеальности, функция же C_V^E , имея при $T^* = 1$ как отрицательные, так и положительные отклонения от идеальности, в области $T^* = 3$ имеет уже только отрицательное отклонение. На рис. 1 также продемонстрировано влияние параметров по-

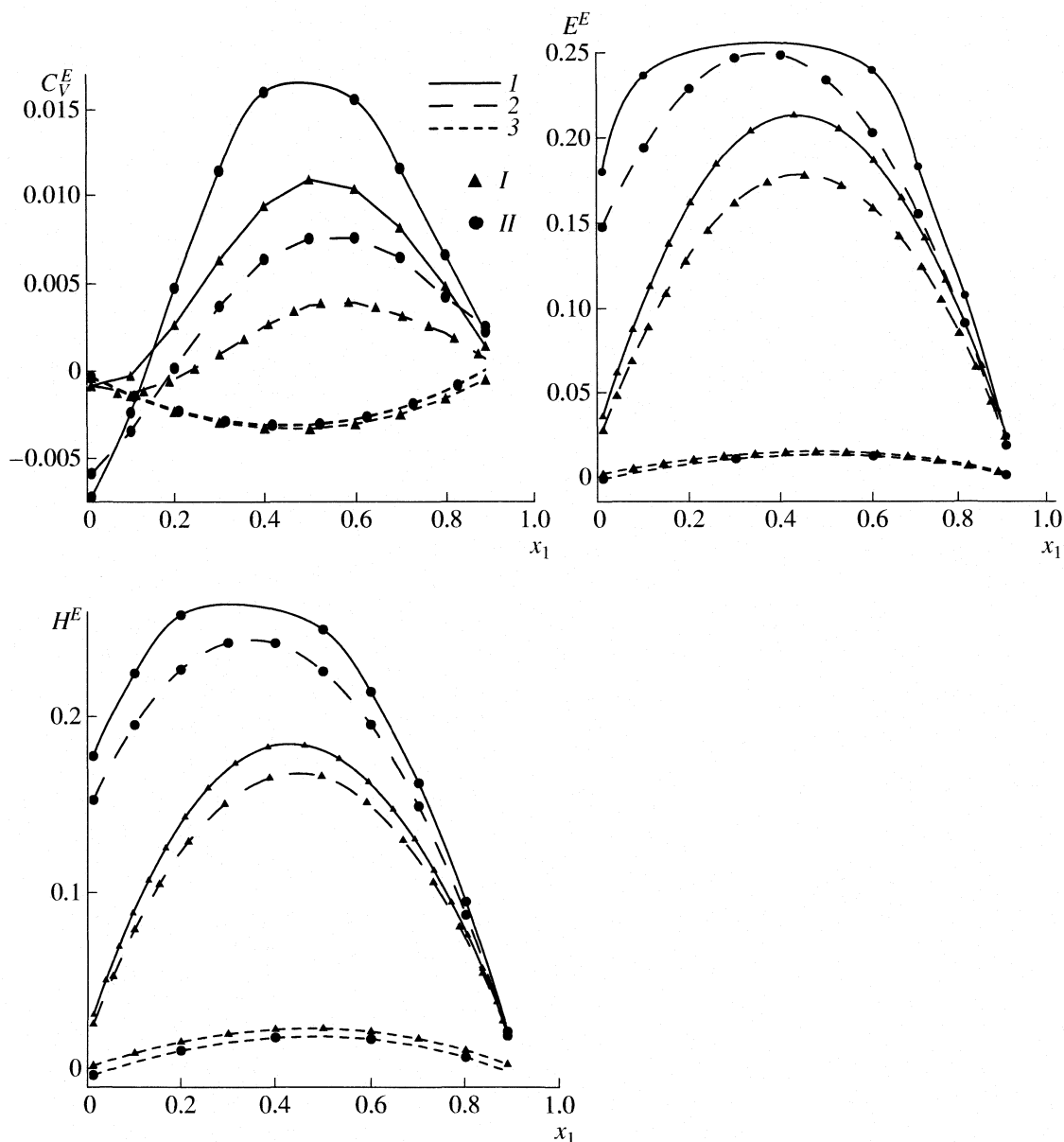


Рис. 1. Концентрационные зависимости избыточных термодинамических функций трехкомпонентной ЛД-смеси ($x_3 = 0.1$) при $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 2$ (I – $\varepsilon_1/\varepsilon_3 = 1.33$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$; II – $\varepsilon_1 = \varepsilon_3$, $\sigma_1/\sigma_3 = 1.33$), $T^* = 1$ (1, 2) и 3 (3); $P^* = 0.5$ (3), 1 (1) и 2.5 (2).

тенциала третьего компонента на значения избыточных функций. Видно, что в области низких температур наибольшее отклонение от идеальности имеет система, третий компонент которой отличается от первого размерами молекул; в области высоких температур, наоборот, – система, третий компонент которой отличается энергией взаимодействия.

На рис. 2 показано сравнение концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций бинарной и трехкомпонентной ЛД-смесей при $T^* = 1$ и $P^* = 1$ на примере C_V^E . Продемонстрирован характер влияния на избыточную

функцию третьего компонента, точнее, его параметров потенциала и концентрации. Видно, что отличие третьего компонента от первого по энергии взаимодействия приводит к уменьшению избыточной функции (кривая 2). Отличие же третьего компонента по параметру потенциала, характеризующего размер молекулы, приводит к увеличению отклонения от идеальности (кривая 3). На рис. 2 показано также влияние концентрации третьего компонента на величину отклонения от идеальности. Видно, что максимальное отклонение от идеальности наблюдается в области эквимолярной смеси (кривая 4), как и у бинарных смесей [1].

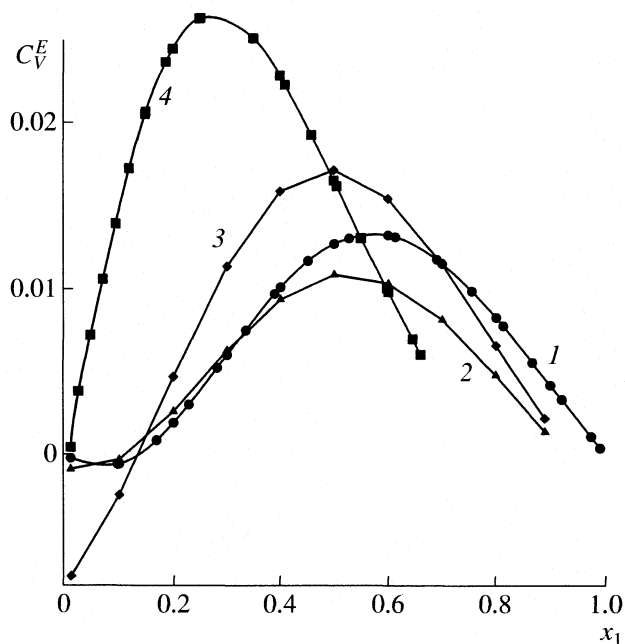


Рис. 2. Сравнение концентрационных зависимостей избыточной термодинамической функции C_V^E бинарной (1) и трехкомпонентных ЛД-смесей (2–4) при $\epsilon_1/\epsilon_2 = 2$, $\sigma_1 = \sigma_2$ (1, 3, 4), $\sigma_1/\sigma_3 = 1.33$ (3, 4), $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ (2); $\epsilon_1/\epsilon_3 = 1.33$ (2), 1 (3, 4); $x_3 = 0.1$ (2, 3) и 0.3333 (4); $T^* = 1$, $P^* = 1$.

На рис. 3 представлены зависимости избыточных функций C_V^E , H^E от отношений энергий взаимодействия первого и второго компонентов при условии, что третий компонент отличается от первого по энергии взаимодействия в 2 раза. Видно, что для системы в сверхкритическом состоянии отклонение от идеальности для C_V^E отрицательно и остается практически постоянным при

изменении отношения ϵ_1/ϵ_2 . В случае с H^E в сверхкритическом состоянии наблюдается такая же картина, единственное отличие заключается в том, что при $P^* = 0.5$ отклонение положительное. При $T^* = 1$ меняется закономерность поведения избыточных функций. При $P^* = 2.5$ величина C_V^E имеет отрицательное отклонение от идеальности, а H^E – положительное; обе функции остаются практически постоянными величинами при изменении отношения ϵ_1/ϵ_2 . При $P^* = 0.5$ функция C_V^E имеет как отрицательное, так и положительное отклонение от идеальности с максимумом при $\epsilon_1/\epsilon_2 = 2.75$, а H^E возрастает в области положительного отклонения.

На рис. 4 представлены зависимости избыточных функций C_V^E , H^E от отношения энергий взаимодействия первого и второго компонентов при условии, что третий компонент отличается от первого по размеру молекул. В этом случае наблюдается влияние параметров второго компонента на избыточные функции при обеих температурах.

При $T^* = 3$ функция C_V^E при обоих давлениях монотонно убывает; функция H^E при увеличении давления меняет величину отклонения с монотонно увеличивающейся из отрицательной области на монотонно уменьшающуюся из положительной области. При $T^* = 1$ функция C_V^E имеет минимум в области положительного отклонения, который смещается при увеличении давлений в область большего отклонения отношения энергии взаимодействий первого и второго компонентов; функ-

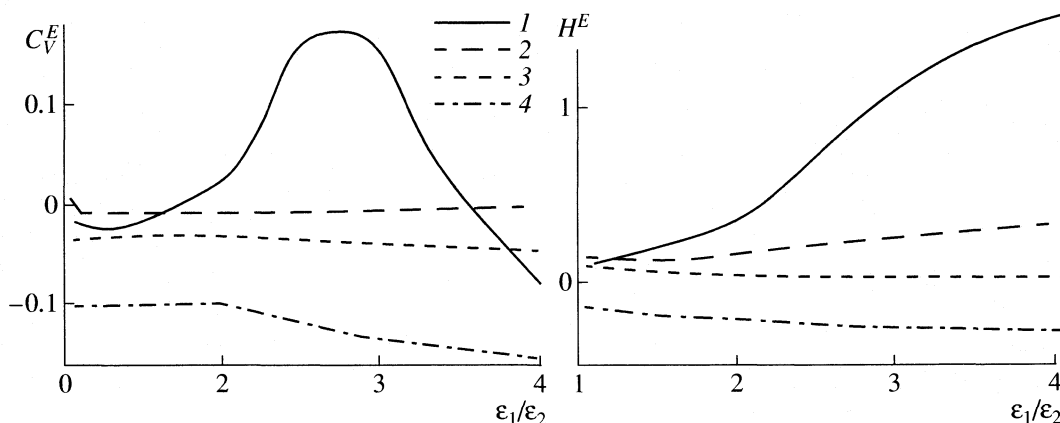


Рис. 3. Избыточные термодинамические функции C_V^E , H^E для эквимольной тройной ЛД-смеси при $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$, $\epsilon_1/\epsilon_3 = 2$; $T^* = 1$ (1, 2), 3 (3, 4); $P^* = 0.5$ (1, 3), 2.5 (2, 4).

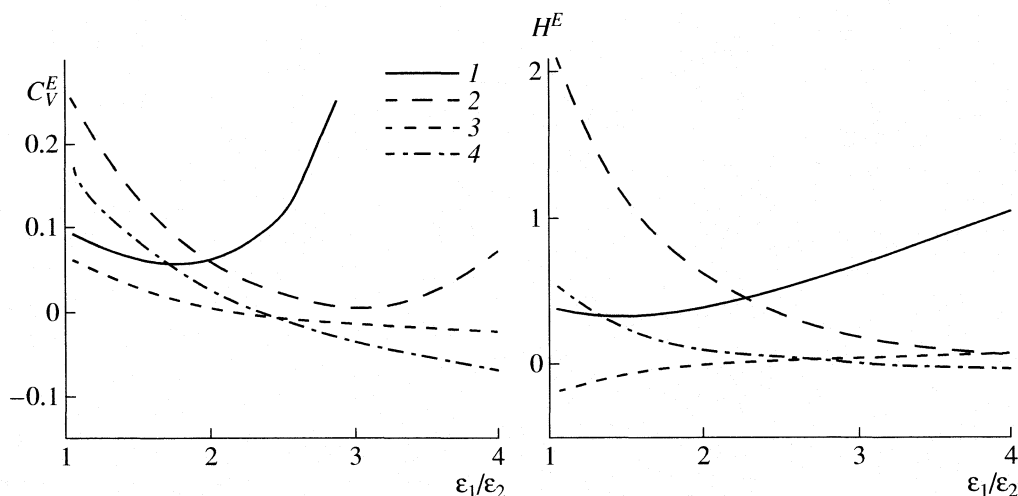


Рис. 4. Избыточные термодинамические функции C_V^E , H^E для эквимольной тройной ЛД-смеси при $\sigma_1/\sigma_3 = 1.33$, $\sigma_1 = \sigma_2$, $\epsilon_1 = \epsilon_3$; 1–4 – см. рис. 3.

ция H^E при увеличении давления меняет характер поведения с возрастающего на убывающий.

На рис. 5 представлены результаты исследования влияния коэффициента ξ_{ij} в выражении Лорентца–Бертелло:

$$\sigma_{ij} = \eta_{ij}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2, \quad \epsilon_{ij} = \xi_{ij}(\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2} \quad (9)$$

для перекрестной энергии взаимодействия молекул третьего компонента смеси на избыточную функцию C_V^E при изменении ϵ_1/ϵ_2 . Коэффициент ξ_{ij} , учитывающий степень неидеальности раствора, брался в диапазоне от 0.9 до 1.1. Исследовано отдельное влияние коэффициентов ξ_{13} , ξ_{23} , а также их совместное влияние. Из рис. 5 видно, что изменение ξ_{ij} не приводит к изменению поведения избыточной функции, а только увеличивает или уменьшает ее значение. То же самое наблюдалось и для бинарных ЛД-смесей [1], причем наибольшее отклонение наблюдается при усилении перекрестного взаимодействия между компонентами, отличающимися энергиями взаимодействия. В нашем случае это – первый и третий компоненты, при $\xi_{13} = 1.1$ (кривые 4, 6 и 7); при $\xi_{13} = 0.9$ отклонение от идеальности, наоборот, уменьшается (кривые 3 и 5). При изменении перекрестного взаимодействия между одинаковыми компонентами (в данном случае это второй и третий) отклонение от идеальности незначительно (кривые 1 и 2).

Таким образом, показаны возможности теории интегральных уравнений для бинарных функций распределения для описания калорических свойств трехкомпонентных систем как в области сверхкритического состояния системы, так и в области температур ниже критической точки. Выявлено, что

для всех систем наибольшие значения избыточных функций наблюдаются при температурах ниже критической точки, т.е. в области жидкого состояния. При изменении отношений энергий взаимодействия молекул у трехкомпонентных эквимольных ЛД-систем появляются максимумы и минимумы избыточных функций, преимущественно в области низких температур. Коэффициент ξ_{ij} , учи-

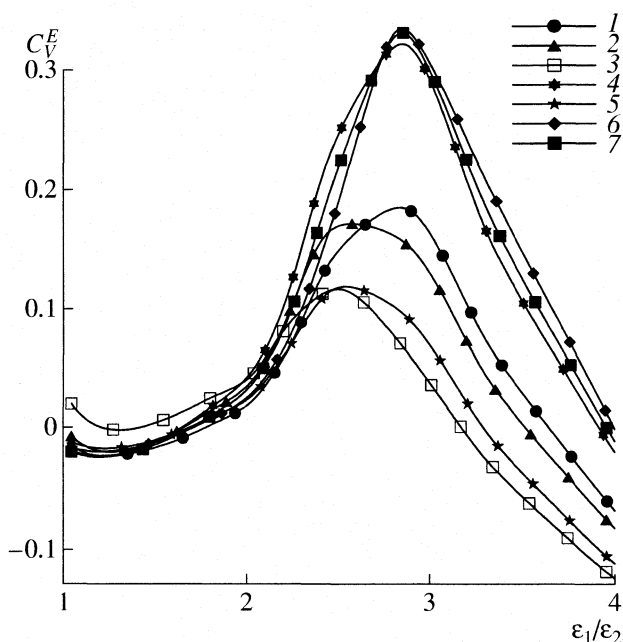


Рис. 5. Избыточные функции C_V^E эквимольной трехкомпонентной ЛД-смеси при $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$, $\epsilon_1/\epsilon_3 = 2$, $T^* = 1$, $P^* = 0.5$ и $\xi_{13} = \xi_{31} = 1$ (1, 2), 0.9 (3, 5), 1.1 (4, 6, 7); $\xi_{23} = \xi_{32} = 1.1$ (1, 5, 6), 0.9 (2–4), 1 (7).

тывающий степень неидеальности раствора, не изменяет характера поведения избыточных функций, а только увеличивает или уменьшает их значения. Наибольшее отклонение наблюдается в случае, если усиливается перекрестное взаимодействие между компонентами, отличающимися энергиями взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-08-18126-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарзиманов А.А., Клинов А.В., Малыгин А.В., Нургадиева А.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 1. С. 53.
2. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. С. 336.
3. Дьяконов С.Г., Клинов А.В., Дьяконов Г.С. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 602.
4. Labik S., Malijevsky A., Vonka P. // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. P. 709.
5. Fotouh K., Shukla K. // Chem. Ing. Sci. 1996. V. 51. № 21. P. 4923.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗ В СИСТЕМЕ НЕОДИМ–БАРИЙ–МЕДЬ–КИСЛОРОД

© 2008 г. В. А. Лысенко

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

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

Поступила в редакцию 24.04.2007 г.

На базе имеющейся экспериментальной информации построены термодинамические модели фаз системы Nd–Ba–Cu–O. Определены координаты невариантных точек этой системы, а также рассчитана диаграмма состояний соединения $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ ($x = 10^{-4}$).

В [1] получены в общем виде аналитические выражения для энергии Гиббса и других термодинамических функций твердого раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$. Чтобы получить возможность рассчитывать при различных условиях равновесия в системе Nd–Ba–Cu–O, необходимо с помощью имеющейся экспериментальной информации по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз найти величины входящих в эти выражения параметров, а также определить аналитические зависимости для энергий Гиббса остальных фаз системы. Решение данной задачи является целью настоящей работы.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТВЕРДЫХ ФАЗ

Бинарные фазы. Аналитические выражения для энергий Гиббса образования соединений BaCu, BaCu₁₃, Cu₆Nd, Cu₅Nd, Cu₇Nd₂, Cu₂Nd, CuNd, Cu₂O, CuO, Nd₂O₃, а также растворов BaO_{1+x} ($0 \leq x \leq 1$) и NdO_x ($0 \leq x < 0.02$) определены в [2–6].

Тройные фазы. Выражения для энергий Гиббса образования соединений BaCuO₂, BaCu₂O₂, Ba₂CuO_{3.1}, Ba₂CuO_{3.3}, BaNd₂O₄, NdCuO₂, а также растворов Ba₂Cu₃O_{5+x} ($0 \leq x \leq 1$), Nd₂CuO_{4-x} ($0 \leq x < 0.1$) определены в [7–10].

Четвертные фазы. Аналитическое выражение для энергии Гиббса раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$, обозначаемого далее символом Nd123 (или 123) в соответствии с числом атомов Nd, Ba, Cu в соединении, имеет вид [1]:

$$\Delta_f G_m = G^{\text{conf}} + \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} A_{ij} x^i z^j + \\ + \eta_1^2 \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} B_{ij} x^i z^j + \eta_2^2 \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} C_{ij} x^i z^j,$$

$$G^{\text{conf}}/RT = 0.5(x - \eta_1) \ln(0.5(x - \eta_1)) + \\ + (1 - 0.5(x - \eta_1)) \ln(1 - 0.5(x - \eta_1)) + \\ + 0.5(x + \eta_1) \ln(0.5(x + \eta_1)) + \\ + (1 - 0.5(x + \eta_1)) \ln(1 - 0.5(x + \eta_1)) + \\ + (1 - 2z + x + y_3) \ln(1 - 2z + x + y_3) + \\ + (2z - x - 2y_3) \ln(2z - x - 2y_3) + y_3 \ln y_3 + \\ + 0.5(z - \eta_2) \ln(0.5(z - \eta_2)) + \\ + (1 - 0.5(z - \eta_2)) \ln(1 - 0.5(z - \eta_2)) + \\ + 0.5(z + \eta_2) \ln(0.5(z + \eta_2)) + \\ + (1 - 0.5(z + \eta_2)) \ln(1 - 0.5(z + \eta_2)),$$

где $\Delta_f G_m$ – энергия Гиббса образования из элементов 1 моля раствора Nd123; G^{conf} – конфигурационная составляющая $\Delta_f G_m$; A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} – подбираемые параметры, η_1, η_2 – параметры порядка, y_3 – мольная доля ионов Cu³⁺ в базовой плоскости.

В отличие от Nd123, в соединении Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀ атомы бария могут замещать атомы неодима с образованием раствора Nd_{4-y}Ba_{2+y}Cu_{2-y/2}O_{10-y} (Nd422 или 422) [11–14], который на воздухе существует в интервале $0 \leq y \leq 0.4$. Поскольку детальные структурные исследования раствора Nd422 отсутствуют, для описания этой фазы мы использовали удовлетворяющую общим граничным условиям модель раствора замещения с компонентами Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀ и Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{9.6}.

Остальные твердые фазы системы Nd–Ba–Cu–O изучены хуже Nd123 и Nd422. Достаточно надежно установлено существование соединения NdBa₆Cu₃O_{10.5} (Nd163) [11, 15]. Соединение NdBa₄Cu₃O_z по данным [11] является оксикарбонатом. Что касается фаз Nd₂Ba₄Cu₂O₉ [16], Nd_xBa_{2-x}CuO_{3+z} [17, 18], NdBa₂Cu₄O₈ [19, 20], Nd₂Ba₄Cu₇O_z [21], то имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы считать эти фа-

зы термодинамически устойчивыми и определить их термодинамические функции.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЖИДКОСТИ

Для описания свойств жидкости во всем интервале составов использовали модель [4], согласно которой в расплаве выделяются две подрешетки – катионная и анионная (по терминологии [22]). Одна из них заполнена ионами Ba^{2+} , Cu^{1+} , Cu^{2+} , Nd^{3+} , а другая – ионами O^{2-} и нейтральными атомами компонентов Ba, Cu, Nd, O. Базисом для построения поверхности отсчета энергии Гиббса служат жидкости следующего состава (нижние индексы обозначают емкости подрешеток): $(\text{Ba})_{1,0}$, $(\text{Cu})_{1,0}$, $(\text{Nd})_{1,0}$, $(\text{O})_{1,0}$, $(\text{Ba}^{2+})_{0,5}$, $(\text{O}^{2-})_{0,5}$, $(\text{Cu}^{1+})_{2/3}$, $(\text{O}^{2-})_{1/3}$, $(\text{Cu}^{2+})_{0,5}$, $(\text{O}^{2-})_{0,5}$, $(\text{Nd}^{3+})_{0,4}$, $(\text{O}^{2-})_{0,6}$. Далее эти базисные жидкости будут обозначаться индексами от 1 до 8 соответственно. Считая, что гипотеза [23] о статистическом распределении частиц в каждой из подрешеток справедлива и в данном случае и учитывая взаимодействие между базисными жидкостями, получаем следующее выражение для энергии Гиббса жидкого раствора, содержащего 1 моль компонентов:

$$G_m(L) = \sum_{i=1}^8 y_i G_i^\circ(L) + RT \sum_{s=1}^2 \sum_{j=1}^9 n_j^s \ln(n_j^s/C_s) + G_m^{\text{ex}}(L),$$

$$G_m^{\text{ex}}(L) = \sum_{i < j} y_i y_j L_{ij} + \sum_{i < j < k} y_i y_j y_k L_{ijk} + \sum_i L_i(y_1, \dots, y_n),$$

где y_i , $G_i^\circ(L)$ – количество и энергия Гиббса i -й базисной жидкости, n_j^s – количество j -й составляющей (атома или иона) в s -й подрешетке емкостью C_s ; L_{ij} , L_{ijk} – функции избыточной энергии Гиббса $G_m^{\text{ex}}(L)$, зависящие от состава и температуры; $L_i(y_1, \dots, y_n)$ – дополнительные функции, позволяющие существенно улучшить описание экспериментальных данных по ликвидусу системы.

Зависимость L_{ij} , L_{ijk} от состава определяется соотношениями

$$L_{ij} = \sum_{n=0} L_{ij(i-j)^n} (y_i - y_j)^n,$$

$$L_{ijk} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} L_{ijk(i-j)^{n_1} (i-k)^{n_2} (j-k)^{n_3}} \times$$

$$\times (y_i - y_j)^{n_1} (y_i - y_k)^{n_2} (y_j - y_k)^{n_3},$$

где $L_{ij(i-j)^n}$, $L_{ijk(i-j)^{n_1} (i-k)^{n_2} (j-k)^{n_3}}$ зависят от температуры. Функции $G_i^\circ(L)$, L_{ij} , L_{ijk} находили из экспериментальных данных для двух- и трехкомпонентных подсистем [3–6, 8–10].

В качестве функций $L_i(y_1, \dots, y_n)$ использовали выражения $L_{i(\alpha)(\beta)(\gamma)} y_i^\alpha y_j^\beta y_k^\gamma$ ($0 < \alpha, \beta, \gamma < 1$), содержащие определяемые параметры $L_{i(\alpha)(\beta)(\gamma)}$ и произведения $y_i^\alpha y_j^\beta y_k^\gamma$, величины которых находили по формуле $\prod_i y_i^{\alpha_i} = \exp(\sum_i \alpha_i \ln y_i)$. Использование таких функций связано с низкой растворимостью Nd в расплаве BaO-CuO_x , вследствие чего величины y_8 близки к нулю и функции, содержащие множитель y_8^n ($n = 1, 2, \dots$), становятся малоэффективными по сравнению с y_8^α ($\alpha < 1$) для описания существенного изменения ликвидуса Nd–Ba–Cu–O при малом изменении содержания Nd. Кроме того, функции $y_i^\alpha y_j^\beta y_k^\gamma$ ($0 < \alpha, \beta, \gamma < 1$) обладают интересными свойствами с точки зрения выпуклости [24].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕИЗВЕСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ И РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Nd–Ba–Cu–O

Величины неизвестных параметров определяли путем минимизации целевой функции:

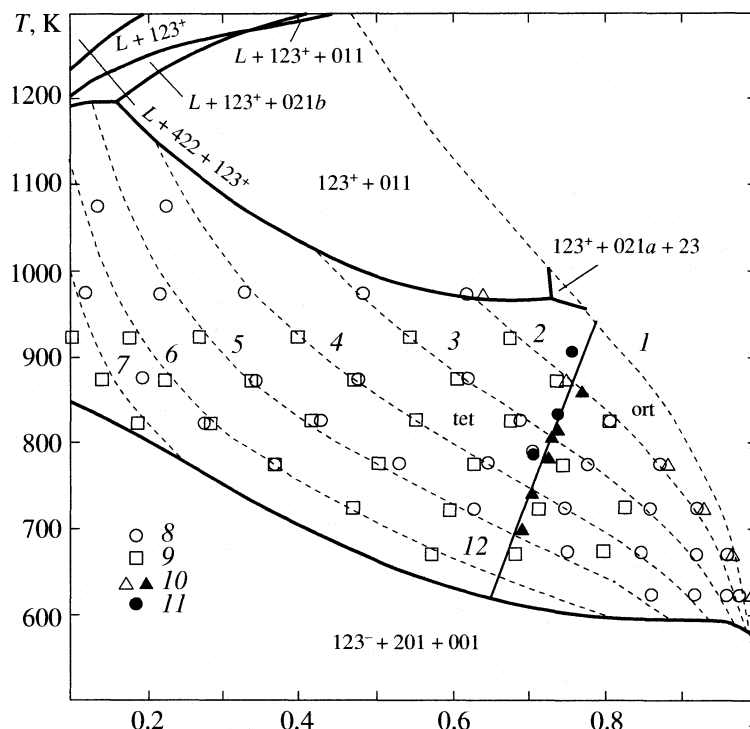
$$F(\mathbf{P}) = \sum_i \omega_i^2 (Z_i(\mathbf{P}) - Z_i^*)^2, \quad (1)$$

где символом $\mathbf{P}$ обозначен определяемый набор параметров; Z_i^* – экспериментальные величины характеристик фазовых равновесий (температура, состав фаз, парциальное давление кислорода и др.) или термодинамических свойств фаз, $Z_i(\mathbf{P})$ – соответствующие Z_i^* расчетные величины; ω_i – весовые множители, которые принимали равными обратной величине погрешности определения Z_i^* .

Величины $Z_i(\mathbf{P})$, относящиеся к фазовым равновесиям системы Nd–Ba–Cu–O при заданном $p(\text{O}_2)$, находили, решая методом Ньютона систему уравнений, следующую из условия равновесия фаз:

$$G^\alpha - \sum_{k=1}^4 v_k^\alpha \mu_k^{\text{eq}} = 0,$$

$$G_i^\beta(x^\beta) - \sum_{k=1}^4 v_{ik}^\beta \mu_k^{\text{eq}} = 0 \quad (i = 1, \dots, c),$$



Рассчитанная диаграмма состояний соединения $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ ($x = 10^{-4}$); цифры 1–7 обозначают изобары, соответствующие $p(\text{O}_2) = 10, 1, \dots, 10^{-5}$ бар; значки (цифры 8–11) обозначают экспериментальные данные [25, 27, 28, 41] ($x = 0$); цифра 12 обозначает линию фазового перехода из тетрагональной структуры $\text{Nd}_{1.0001}\text{Ba}_{1.9999}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ в орторомбическую (данные, относящиеся к этой линии, обозначены темными значками); символы 001, 011, 021a, 021b, 023, 201, 422, 123⁺, 123⁻ обозначают фазы CuO , BaCuO_2 , $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.3}$, $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.1}$, $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+z}$, $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-z}$, $\text{Nd}_{4-y}\text{Ba}_{2+y}\text{Cu}_{2-y/2}\text{O}_{10-y}$, $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ ($x < 10^{-4}$), $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ ($x > 10^{-4}$) соответственно.

$$Y_j^\beta(y^\beta) = 0, \quad G^\circ(\text{O}_2, \text{г}) + RT \ln p(\text{O}_2) - 2\mu_{\text{O}}^{\text{eq}} = 0,$$

$$\sum_j m_j v_k^j = n_k^\circ \quad (k = 1, \dots, 4),$$

где индексами α и β обозначены участвующие в равновесии точечные фазы и растворы соответственно; индекс k обозначает компоненты системы Nd–Ba–Cu–O, i -компоненты фазы β , которые в общем случае могут отличаться от компонентов системы; x^β – мольные доли компонентов фазы β , G^α – энергия Гиббса фазы α , G_i^β – химический потенциал i -го компонента фазы β ; Y_j^β – дополнительные уравнения, появляющиеся, когда число составляющих y^β , используемых для термодинамического описания раствора β , превышает его компонентность; μ_k^{eq} – вспомогательная переменная, соответствующая значению химического потенциала компонента k при равновесии; v_k^α , v_{ik}^β – число молей компонента k в фазе α и в i -м компоненте фазы β соответственно; c – число компонентов в фазе β ; m_j – количество j -й фазы равно-

весия, v_k^j – число молей компонента k в 1 моле этой фазы, n_k° – общее количество k -го компонента в системе.

При определении параметров использовали следующую экспериментальную информацию.

1. Данные о кислородной нестехиометрии $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ [25–28] при $T = 573\text{--}1273$ К, $p(\text{O}_2) = 10^{-11}$ – 1 бар, $x = 0\text{--}0.9$. Погрешность определения индекса z в [25–28] оценена равной 0.1 на основании проведенного в [25] сравнения точности определения z разными авторами.

2. Величины предельной растворимости неодима в расплаве при давлении кислорода 0.01–1 бар, определенные в [29–31] для различных сечений Nd–Ba–Cu–O. Погрешность этих данных считали равной 0.6 ат. % Nd на основании разброса данных, приведенных на рис. 6а в [30].

3. Данные о зависимости степени замещения x в фазе $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ от состава равновесного с ней расплава при $T = 1253\text{--}1373$ К и $p(\text{O}_2) = 0.01\text{--}1$ бар [30, 31]. Точность определения x принимали равной 0.03 для $x = 0\text{--}0.09$ и 0.1 для $x = 0.1\text{--}1$.

4. Состав (x) фазы Nd123 в равновесиях 123 + 201 + CuO, 123 + 201 + L при 0.21 и 1 бар O_2 [17, 30–33] с погрешностью определения 0.1.

5. Температуры моновариантных равновесий L + 123 + 201 + 422, L + 123 + 201 + CuO [11, 17, 25, 32, 33] при $p(O_2)=10^{-3}$ –1 бар, характеризующиеся погрешностью 10 К.

6. Данные о зависимости температуры плавления Nd123 от индекса x при 0.21 и 1 бар O_2 [25, 32–36]. Разброс этих данных позволяет оценить их погрешность в 10 К.

7. Температуры начала первичной и вторичной кристаллизации фаз 123 и 422 на сечении $Ba_{0.5}Cu_{0.5}O_y$ – $Nd_{0.5}Cu_{0.5}O_z$ при 10^{-3} –1 бар O_2 [11, 17, 25, 32, 33, 35, 37–40]. Погрешность этих данных считали равной 20 К.

8. Величины температур, парциальных давлений кислорода и составов, соответствующих превращению тетрагональной структуры Nd123 в орторомбическую [27, 41]. Погрешности определения величин T , x при заданном $p(O_2)$ оценены равными 30 К, 0.05 (данные [28]) и 40 К, 0.1 (данные [41]).

9. Температуру превращения (983 ± 10 К) низкотемпературной орторомбической модификации Nd123 ($x = 0.9$) в высокотемпературную при 0.21 бар O_2 [26].

10. Температуры плавления фаз Nd422 [17, 42] и Nd163 (величина 1300 К для $T_m(163)$ получены путем экстраполяции кривой, приведенной на рис. 5 [17]), а также температуры субсолидусного распада Nd163 [15]. Погрешность этих данных оценена равной 20 К.

11. Энтальпии образования $NdBa_xCu_3O_z$ из BaO, CuO, Nd_2O_3 при 298 К [43] и 323 К [44] с погрешностями определения 12 кДж/моль (удвоенная величина приводимой авторами погрешности) и 30 кДж/моль (удвоенная величина от сообщаемой авторами погрешности и неучтенной авторами погрешности определения $\Delta_{ox}H(BaCO_3)$) соответственно.

12. Энергию Гиббса образования соединения $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ из BaO, CuO, Nd_2O_3 при 1132 К (-121.4 кДж/моль) [45] с погрешностью определения 10 кДж/моль.

Минимизацию (1) проводили методами Дэвидона–Флетчера–Пауэлла и Марквардта [46]. В результате оптимизации получен следующий набор параметров (в Дж/моль):

$$A_{00} = -2531052 + 566.793T,$$

$$A_{10} = -76957 - 105.948T, \quad A_{01} = -78253 + 84.447T,$$

$$A_{11} = -198332 + 41.186T, \quad A_{20} = 52.707T,$$

$$A_{02} = -3.048T, \quad A_{30} = 43140 - 8.093T,$$

$$A_{21} = -46553 - 31.281T, \quad A_{12} = 101882,$$

$$A_{22} = -13302,$$

$$B_{00} = -220.4 - 9.1473T, \quad C_{00} = -1386.8 - 7.2445T,$$

$$C_{10} = 3918.0, \quad C_{20} = -4447.6 + 0.2608T,$$

$$L_{578(7-5)^2} = -131951,$$

$$L_{5(0.9)7(0.7)8(0.8)} = -51279 - 9.007T,$$

$$\Delta_f G^{ox}(Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}) = -103639 - 16.679T, \quad (2)$$

$$\Delta_f G^{ox}(Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{9.6}) = -119256 + 33.850T, \quad (3)$$

$$\Delta_f G^{ox}(NdBa_6Cu_3O_{10.5}) = -216047 + 58.441T. \quad (4)$$

Уравнения (2)–(4) приводят к следующим выражениям для $\Delta_f G(Nd_4Ba_2Cu_2O_{10})$, $\Delta_f G(Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{9.6})$ и $\Delta_f G(NdBa_6Cu_3O_{10.5})$ (в Дж/моль):

$$\Delta_f G(Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}) =$$

$$= -5124234 + 1055.527T - 19.3882T \ln T,$$

$$\Delta_f G(Nd_{3.6}Ba_{2.4}Cu_{1.8}O_{9.6}) =$$

$$= -4965942 + 1040.165T - 15.1659T \ln T,$$

$$\Delta_f G(NdBa_6Cu_3O_{10.5}) =$$

$$= -4860376 + 919.245T + 16.0853T \ln T.$$

Полученный набор параметров хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные. Из 435 экспериментальных определений индекса $z = f(x, T, p(O_2))$ фазы $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ [25–28] 377 точек удалось описать в пределах 0.03; для остальных точек расхождение не превысило 0.07. В пределах оцененных погрешностей удалось описать данные, упомянутые выше, а также 52 из 54 экспериментальных точек, относящихся к п.3 (см. выше). Данные, относящиеся к равновесию 123 + 201 + L при 1 бар O_2 (п. 4), описать в пределах экспериментальных погрешностей не удалось.

Полученные термодинамические модели фаз использовали для расчета фазовых равновесий посредством минимизации энергии Гиббса системы. Рассчитанные координаты невариантных равновесий в системе Nd–Ba–Cu–O представлены в таблице. Из этих равновесий четыре относятся к эвтектическому типу, десять – к перитектическому и четыре – к переходному. Все равновесия характеризуются низким содержанием неодима в расплаве, не превышающим 2.2 ат. %.

Рассчитанная диаграмма состояний соединения $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ ($x = 10^{-4}$), являющегося аналогом соединения $YBa_2Cu_3O_{6+z}$, представлена на рисунке. При $z = 0.9$ и $p(O_2) \leq 10$ бар фаза $Nd_{1.0001}Ba_{1.9999}Cu_3O_{6+z}$ устойчива в интервале 596–815 К, а при $z = 0.1$ – в интервале 847–1193 К. Высокотемпературный распад этой фазы приводит к увеличению в ней степени замещения x . Низкотемпературный распад $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ ($x = 10^{-4}$) приводит к уменьшению в этой фазе степени замещения x и к появлению в небольших количествах

Рассчитанные невариантные равновесия в системе Nd–Ba–Cu–O

Равновесие	Тип	T, К	Состав жидкости, ат. %			$\lg p(\text{O}_2)$ [бар]
			Cu	Nd	O	
021b + 422 = 021a + 123 + 163	T_1	834				–3.69
L = 001 + 002 + 012 + 123	E_1	1103	44.9	0.06	41.1	–2.62
L + 011 = 001 + 012 + 123	P_1	1110	42.6	0.04	41.8	–2.05
L = 011 + 012 + 021b + 123	E_2	1153	32.3	0.14	44.0	–3.76
L + 201 = 002 + 123 + 422	P_2	1190	45.3	1.00	40.8	–4.01
L + 101 + 201 = 002 + 422	P_3	1194	45.3	1.04	40.7	–4.16
L + 023 = 001 + 011 + 123	P_4	1212	39.3	0.12	43.5	0.16
L + 001 + 201 = 002 + 123	P_5	1221	48.5	1.46	41.0	–1.37
010a + 422 = 021b + 210 + 163	T_2	1248				–0.40
L + 010a + 422 = 163 + 210	P_6	1254	21.0	1.48	47.3	–3.55
L + 200 + 201 = 101 + 422	P_7	1259	43.8	1.70	41.3	–3.81
010a + 422 = 021a + 021b + 210	T_3	1260				0.74
021a + 210 = 010a + 010b + 422	T_4	1266				0.95
L = 010a + 010b + 021a + 422	E_3	1269	8.7	1.36	55.8	0.962
L + 210 = 010a + 010b + 422	P_8	1269	8.7	1.36	55.8	0.965
L + 021b = 010a + 021a + 422	P_9	1273	9.2	1.52	54.8	0.83
L + 021b + 422 = 123 + 163	P_{10}	1280	22.3	1.47	47.5	–1.22
L = 010a + 021b + 163 + 422	E_4	1293	11.6	2.17	51.0	–0.39

Примечание. Приведены только те равновесия, парциальное давление кислорода в которых находится в интервале от 10^{-5} до 10 бар. Во всех равновесиях подразумевается присутствие газовой фазы. Расположение равновесий соответствует возрастанию температуры. Символы E_i , P_i , T_i обозначают равновесия эвтектического, перитектического и переходного типа соответственно. Символами 200, 010a, 010b, 001, 002, 011, 012, 021a, 021b, 023, 101, 201, 210, 123, 163, 422 обозначены фазы Nd_2O_3 , BaO_{1+z} , BaO_{2-z} , CuO , Cu_2O , BaCuO_2 , BaCu_2O_2 , $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.3}$, $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.1}$, $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+z}$, NdCuO_2 , $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-z}$, Nd_2BaO_4 , $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$, $\text{NdBa}_6\text{Cu}_3\text{O}_{10.5}$, $\text{Nd}_{4-y}\text{Ba}_{2+y}\text{Cu}_{2-y/2}\text{O}_{10-y}$ соответственно.

фаз $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-z}$ и CuO , которые могут служить дополнительными центрами пиннинга.

Граница фазового перехода из тетрагональной структуры $\text{Nd}_{1.0001}\text{Ba}_{1.9999}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ в орторомбическую меняется от $z = 0.661$ ($p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ бар) до $z = 0.786$ ($p(\text{O}_2) = 10$ бар). По сравнению с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ [47], эта граница в интервале 650–900 К сдвинута на 0.10–0.14 в сторону больших величин z . Другим отличием от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ является отсутствие расслоения в фазе $\text{Nd}_{1.0001}\text{Ba}_{1.9999}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$, что показала проверка выпуклости полученного выражения для энергии Гиббса этой фазы. Стоит, однако, отметить, что полученная термодинамическая модель $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ ($x = 10^{-4}$) основана на высокотемпературных измерениях $z = f(T, p(\text{O}_2))$, поэтому вывод об отсутствии расслоения в данной фазе при низких температурах нуждается в дополнительной экспериментальной проверке.

Диаграмма состояний фазы $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ при $x < 0.01$ важна для анализа явления сверхпроводимости в системе Nd–Ba–Cu–O, однако синтезировать такую фазу достаточно сложно из-за сильной склонности атомов неодима замещать атомы бария. Такое замещение зависит от парциального

давления кислорода и температуры, поэтому построение фазовой диаграммы $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ при различных $p(\text{O}_2)$ является необходимым условием для нахождения оптимального пути синтеза этой фазы. Расчету фазовых равновесий в системе Nd–Ba–Cu–O при различных $p(\text{O}_2)$ будут посвящены следующие части настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32960 и 05-03-32963).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лысенко В.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1358.
2. Рудный Е.Б. // Там же. 1996. Т. 70. № 6. С. 986.
3. Лысенко В.А. // Там же. 2003. Т. 77. № 9. С. 1556.
4. Лысенко В.А. // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 9. С. 1108.
5. Лысенко В.А. // Там же. 1998. Т. 34. № 9. С. 1090.
6. Лысенко В.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 223.
7. Voronin G.F., Degterov S.A. // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. № 1. P. 50.

8. Лысенко В.А. // Неорг. материалы. 1998. Т. 34. № 10. С. 1189.
9. Лысенко В.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 680.
10. Лысенко В.А. // Там же. 2004. Т. 78. № 12. С. 2140.
11. Yoo S.I., McCallum R.W. // Physica C. 1993. V. 210. № 1–2. P. 147.
12. Wong-Ng W., Cook L.P., Paretzkin B. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1994. V. 77. № 9. P. 2354.
13. Kojo H., Yoo S.I., Murakami M. // Physica C. 1997. V. 289. № 1–2. P. 85.
14. Gombos M., Gomis V., Carrillo A.E. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2003. V. 16. № 8. P. 865.
15. Gombos M., Gomis V., Carrillo A.E. et al. // J. Mater. Res. 2003. V. 18. № 9. P. 2050.
16. Domenges B., Abbattista F., Michel C. et al. // J. Solid State Chem. 1993. V. 106. № 2. P. 271.
17. Osamura K., Zhang W. // Z. Metallkd. 1993. B. 84. № 8. S. 522.
18. Wong-Ng W., Cook L.P., Suh J. et al. // J. Solid State Chem. 2003. V. 173. № 2. P. 476.
19. Morris D.E., Nickel J.H., Wei J.Y.T. et al. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 10. P. 7347.
20. Adachi S., Adachi H., Setsune K., Wasa K. // Physica C. 1991. V. 175. № 5–6. P. 523.
21. Manojlovic V., Staines M.P., Gao Wei, Tallon J.L. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 1997. V. 7. № 2. P. 1793.
22. Hillert M., Jonsson S., Sundman B., Agren J. // Metall. Trans. A. 1985. V. 16. № 2. P. 261.
23. Темкин М. // Журн. физ. хим. 1946. Т. 20. № 1. С. 105.
24. Лысенко В.А. // Там же. 2002. Т. 76. № 12. С. 2199.
25. Lindemer T.B., Specht E.D., Martin P.M., Flitcroft M.L. // Physica C. 1995. V. 255. № 1–2. P. 65.
26. Goodilin E., Limonov M., Panfilov A. et al. // Ibid. 1998. V. 300. № 3–4. P. 250.
27. Tetenbaum M. // Metall. Mater. Trans. B. 2000. V. 31. № 4. P. 661.
28. Prado F., Caneiro A., Serquis A. // Physica C. 1998. V. 295. № 3–4. P. 235.
29. Nakamura M., Kambara M., Umeda T., Shiohara Y. // Physica C. 1996. V. 266. № 3–4. P. 178.
30. Kambara M., Umeda T., Tagami M. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 8. P. 2116.
31. Yoshizumi M., Kambara M., Shiohara Y., Umeda T. // Physica C. 2000. V. 334. № 1–2. P. 77.
32. Goodilin E.A., Oleynikov N.N., Antipov E.V. et al. // Ibid. 1996. V. 272. № 1–2. P. 65.
33. Goodilin E., Khasanova N., Wu X.J. et al. // High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials/Ed. by G. Van Tendeloo, E.V. Antipov, S.N. Putilin. Kluwer Academic Publishers. 1999. P. 145.
34. McCallum R.W., Kramer M.J., Dennis K.W. et al. // J. Electronic Mater. 1995. V. 24. № 12. P. 1931.
35. Wu H., Kramer M.J., Dennis K.W., McCallum R.W. // Physica C. 1997. V. 290. № 3–4. P. 252.
36. Bieger W., Krabbes G., Schätzle P. et al. // Ibid. 1996. V. 257. № 1–2. P. 46.
37. Yossefov P., Shter G.E., Reisner G.M. et al. // Ibid. 1997. V. 275. № 3–4. P. 299.
38. Krabbes G., Bieger W., Schätzle P., Wiesner U. // Supercond. Sci. Technol. 1998. V. 11. № 1. P. 144.
39. Banzai S., Osabe G., Sakai N. et al. // Ibid. 2000. V. 13. № 6. P. 633.
40. Osabe G., Yoo S.I., Sakai N. et al. // Ibid. 2000. V. 13. № 6. P. 637.
41. Yoshizumi M., Nakamura Y., Izumi T. et al. // Physica C. 2001. V. 357–360. P. 354.
42. Murakami M., Sakai N., Higuchi T., Yoo S.I. // Supercond. Sci. Technol. 1996. V. 9. № 12. P. 1015.
43. Lamberti V.E., Rodriguez M.A., Trybulski J.D. et al. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 4. P. 932.
44. Matskevich N.I., McCallum R.W. // Thermochimica Acta. 1999. V. 342. № 1–2. P. 41.
45. Kovba M.L., Saushev A.V., Vakhovskaya Z.S. et al. // Book of Abstracts of the 6-th International Workshop “High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering” (MSU-HTSC VI). Moscow-St. Petersburg, Russia. June 24–30. 2001. P. PIII–34.
46. Реклейтис Г., Рейвиндран А., Рэгсдел К. Оптимизация в технике. Т. 1. М.: Мир, 1986. С. 117.
47. Rudnyi E.B., Kuzmenko V.V., Voronin G.F. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 27. № 5. P. 855.

ОБЪЕМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ НАФТАЛИНА В РАСТВОРАХ ГЕПТАН–ЭТАНОЛ ПРИ 298.15 К

© 2008 г. А. А. Дышин, О. В. Елисеева, М. Г. Киселев, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: eov@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 12.04.2007 г.

Измерена растворимость нафталина (методом изотермического насыщения) и плотность растворов нафталин–гептан–этанол при 298.15 К с помощью вибрационного денсиметра. Из полученных данных рассчитаны объемные характеристики нафталина в указанных системах. Установлено, что растворимость нафталина существенно больше в гептане по сравнению с этанолом. Показано, что зависимости кажущихся и парциальных мольных объемов от состава носят экстремальный характер. Отмечено, что такая нелинейная зависимость может быть обусловлена резким изменением вклада в энтропию смешения, связанную с упаковкой молекул различной геометрии (нафталин, гептан); другой возможный механизм возникающих аномалий может быть связан с замеченной ранее стабилизацией структуры алканолов в сольватной оболочке алканов.

Знание термодинамических свойств в смесях, содержащих полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и алканы, важно вследствие использования этих смесей в нефтяной промышленности. Большинство ПАУ являются сопутствующими компонентами топлив, а с другой стороны, канцерогенными соединениями, поэтому актуальным является исследование условий их экстракции.

Исследования смесей ПАУ с алканами [1, 2] показали, что для этих систем отклонения от идеальности невелики. По этой причине влияние сорастворителя может быть решающим в процессах экстракции.

Одними из наиболее подходящих сорастворителей являются *n*-спирты. Термодинамические свойства смесей *n*-алканолов с алканами [3–18] характеризуются значительным отклонением от идеальности, проявляющимся в больших величинах избыточных термодинамических величин, в особенности избыточной теплоемкости. Объяснение этого поведения основано на предположении о частичном разрушении структуры водородных связей между молекулами спирта. С другой стороны, комплексные исследования некоторых *n*-алканолов с алканами показывают наличие некоторой стабилизации структуры спирта в сольватной оболочке молекул алканов [19]. В частности, показано, что в смеси метанол–гептан, этанол–гептан, этанол–октан обнаружено увеличение числа водородных связей во второй сольватной оболочке алкана и нелинейное поведение объемных характеристик в зависимости от концентрации [19]. В этой работе изучены объемные характеристики и растворимость нафталина, который является одним

из наиболее простых, с точки зрения строения молекулы, ПАУ в бинарном растворителе этанол–гептан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворимость изучали методом изотермического насыщения при 298.15 К. Точность термостатирования составляла ± 0.01 К. Равновесие устанавливалось в течение 2 суток.

Измерения плотности проводились с использованием вибрационного денсиметра, разработанного В.В. Королевым [20]. Достоинством данной конструкции является возможность работать с небольшими объемами растворов, при этом экспериментальная погрешность составляет $\pm 2 \times 10^{-6}$ г/см³.

В работе использовали гептан марки “х.ч.” для хроматографии без дополнительной очистки. Этанол осушали по методике [21]. Остаточную воду определяли амперометрическим титрованием по Фишеру, и она составляла 0.002%. Для проведения эксперимента использовался нафталин фирмы “Riedel-de Haën” без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили на весах марки ВЛР-200 с точностью ± 0.00005 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные по растворимости нафталина (табл. 1) очевидно демонстрируют существенно большую растворимость в гептане по сравнению с этанолом. Этот результат находится в хорошем согласии с экспериментом, выполненным Рюэллем с соавторами [22]. Теоретический подход Хьюскинса, основан-

Таблица 1. Растворимость нафталина в смеси этанол–гептан при 298.15 К

x , мол. доля	m , моль/кг
0	0.90690
0.0200	0.92210
0.0404	0.94325
0.0600	1.15012
1.0000	1.30125

Обозначения: x – концентрация гептана, m – растворимость нафталина.

ный на концепции лабильных структур [23] в приближении, учитывающем как неспецифические силы когезии, так и водородные связи [24], дает хорошее согласие с полученными данными, при этом меньшая растворимость в этаноле связывается с вкладом от энтропии смешения. Интересно отме-

тить, что даже небольшие добавки гептана к спирту приводят к увеличению растворимости нафталина. Вероятным объяснением этого эффекта, в рамках теории Хьюскинса, может быть отрицательный вклад от энтропии смешения, связанный с относительным увеличением объемов полостей в растворе (табл. 1).

На основе экспериментальных данных по плотности (табл. 2) рассчитаны парциальные и кажущиеся молярные объемы нафталина. Погрешность определения кажущегося молярного объема составила <0.01 см³/моль. Расчет проводили по уравнениям:

$$V_{\Phi} = \frac{10^3(\rho_0 - \rho)}{m\rho\rho_0} + \frac{M_2}{\rho},$$

$$V_2 = \frac{M_2}{\rho} - \frac{(10^3 + mM_2)\partial\rho}{\rho^2 \partial m},$$

Таблица 2. Плотности в системе этанол–гептан–нафталин при 298.15 К

m	ρ	m	ρ	m	ρ
$x = 0$		$x = 0.0200$		$x = 0.0600$	
0	0.785043	0.48940	0.791960	0.92108	0.792564
0.01686	0.785480	0.71891	0.797431	0.95823	0.793415
0.05098	0.786263	0.89186	0.801454	0.96222	0.793579
0.06693	0.786658	$x = 0.0404$		0.98614	0.794159
0.09189	0.787332	0	0.774012	1.02280	0.794965
0.11145	0.787888	0.04740	0.775243	1.15012	0.798109
0.13200	0.788495	0.08571	0.776400	$x = 1.0000$	
0.15100	0.788900	0.16416	0.778676	0	0.679473
0.17248	0.789492	0.23881	0.780605	0.01368	0.679853
0.19252	0.790311	0.29991	0.782183	0.02169	0.680076
0.21259	0.790869	0.40480	0.784829	0.03395	0.680601
0.22748	0.791189	0.49888	0.787106	0.04450	0.681060
0.33929	0.794182	0.69101	0.791766	0.05267	0.681081
0.39374	0.795119	0.86486	0.796014	0.05932	0.681214
0.56178	0.799320	0.92068	0.797345	0.07122	0.681503
0.72211	0.803105	0.94325	0.797923	0.08047	0.681953
0.83721	0.805738	$x = 0.0600$		0.09647	0.682368
0.90690	0.807259	0	0.768787	0.20391	0.685905
$x = 0.0200$		0.04709	0.770233	0.32102	0.689039
0	0.779033	0.10096	0.771714	0.45299	0.692945
0.02648	0.780023	0.20071	0.774419	0.59767	0.696962
0.05571	0.780974	0.30035	0.777031	0.74601	0.701045
0.09897	0.782205	0.50011	0.782244	0.93374	0.706083
0.15299	0.783509	0.69621	0.787098	1.09892	0.710181
0.30261	0.787222	0.81362	0.789926	1.30125	0.715457

Обозначения: x – молярная доля гептана; m – молярность нафталина, моль/кг; ρ – плотность раствора, г/см³.

где ρ – плотность раствора, г/см³; ρ_0 – плотность чистого растворителя, г/см³; M_2 – молекулярная масса растворенного вещества, г/моль; m – моляльная концентрация раствора, моль/кг; V_Φ – кажущийся молярный объем, см³/моль; V_2 – парциальный молярный объем, см³/моль.

Зависимость плотности растворов от концентрации нафталина является линейной при всех составах смешанных растворителей и описывается уравнением

$$\rho = a + bm, \quad (1)$$

где ρ – плотность раствора, г/см³; m – моляльная концентрация раствора, моль/кг; коэффициенты a и b приведены в табл. 3. Совсем другая картина наблюдается для концентрационной зависимости объемных характеристик.

Зависимости кажущегося молярного объема от концентрации растворенного вещества проходят через небольшой максимум, как для чистых, так и смешанных растворителей (рис. 1). Интересно, что небольшие добавки гептана (0.02, 0.04 мол. доли) приводят к значительному изменению кажущихся молярных объемов по сравнению с чистым растворителем, а именно при малых концентрациях нафталина V_Φ меньше, чем в чистых растворителях. Причины такой нелинейной зависимости могут быть обусловлены резким изменением вклада в энтропию смешения, связанную с упаковкой молекул различной геометрии (нафталин, гептан) [24]. Другой возможный механизм возникающих аномалий может быть связан с замеченной ранее стабилизацией структуры алканолов в сольватной оболочке алканов [19], причем для раствора гептана в этаноле концентрация мак-

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (1)

x , мол. доля	a	b
0.0000	0.78526	0.02468
0.0200	0.77952	0.02489
0.0404	0.77437	0.02514
0.0600	0.76919	0.02535
1.0000	0.67974	0.02797

Обозначения: x – концентрация гептана.

симальной стабилизации структуры спирта в сольватной оболочке соответствует 0.02–0.04 мол. доли алкана.

Наблюдаемые нелинейные зависимости объемных характеристик от концентрации существенно более заметно проявляются для парциальных молярных объемов, увеличивающихся с ростом концентрации нафталина при мол. долях 0.04 и 0.02 гептана (рис. 2). С увеличением концентрации гептана наблюдается сглаживание экстремума на зависимостях парциальных молярных объемов.

Возможная причина обнаруженной нелинейной зависимости исследована в работе Сато с соавторами [25]. Авторами показано, что молярные объемы ПАУ существенно меньше молярных объемов алканов при одинаковом числе атомов углерода в молекулярном составе обоих компонентов. Указанный эффект связан с высокой конформационной подвижностью алканов, что, с другой стороны, означает значительное увеличение объема пустот, создаваемых молекулами алкана по сравнению с ПАУ. Это, в свою очередь, может приводить к частичному перекрытию объемов, зани-

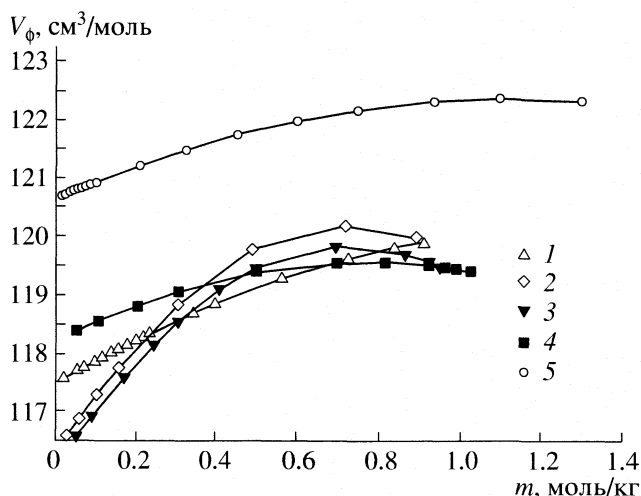


Рис. 1. Кажущиеся молярные объемы нафталина в системе этанол–гептан–нафталин при 298.15 К; $x = 0.00$ (1), 0.0200 (2), 0.0404 (3), 0.0600 (4), 1.0000 мол. доли (5); x – концентрация гептана, m – моляльность нафталина.

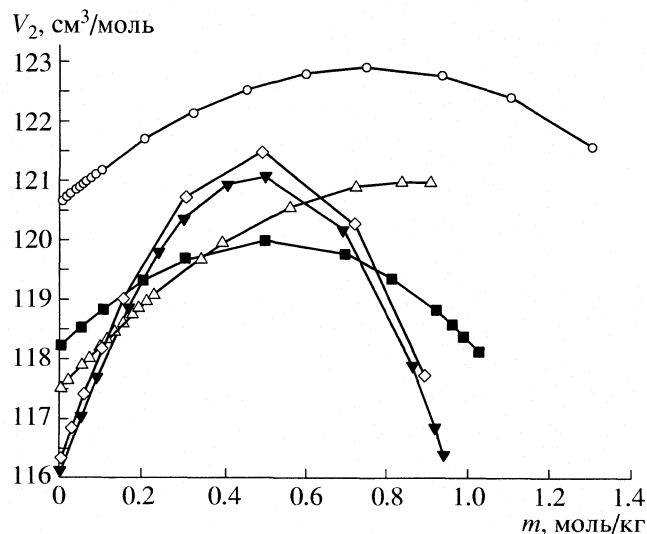


Рис. 2. Парциальные молярные объемы нафталина в системе этанол–гептан–нафталин при 298.15 К. Обозначения: см. рис. 1.

маемых этими молекулами при их смешивании и, как следствие, к резкому уменьшению парциального мольного объема нафталина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Djordjevic N.M. // *Thermochimica Acta*. 1991. V. 177. P. 109.
2. Aoulmi A., Bouroukba M., Solimando R., Rogalski M. // *Fluid Phase Equilibria*. 1995. V. 110. P. 283.
3. Brown Y., Fock W., Smith F. // *Aust. J. Chem.* 1964. V. 17. P. 1106.
4. Renon H., Prausnitz J.M. // *Chem. Eng. Sci.* 1967. V. 22. P. 299.
5. Caceres-Alonso M., Costas M., Andreolli-Ball L., Patterson D. // *Can. J. Chem.* 1988. V. 66. P. 989.
6. Ott J.D., Brown P.R., Sipowska J.T. // *J. Chem. Thermodyn.* 1996. V. 28. P. 379.
7. Ott J.D., Sipowska J.T. // *J. Chem. Eng. Data*. 1996. V. 41. P. 987.
8. Treszczanowicz A.J., Kiyohara O., Benson G.C. // *J. Chem. Thermodyn.* 1981. V. 13. P. 253.
9. Costas M., Patterson D. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1985. V. 81. P. 635.
10. Costas M., Patterson D. // *Thermochim. Acta*. 1987. V. 120. P. 161.
11. Gonzalez D., Cerdeirín C.A., Carballo E., Romani R. // *J. Phys. Chem.* 2000. V. B104. P. 11275.
12. Cerdeirín C.A., Tovar C.A., Carballo E. et al. // *Ibid.* 2002. V. B106. P. 185.
13. Heintz A. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1985. B. 89. S. 172.
14. Bender M., Heintz A. // *Fluid Phase Equilib.* 1993. V. 89. P. 197.
15. Liu A., Kohler F., Karrer L. et al. // *Pure Appl. Chem.* 1989. V. 61. P. 1441.
16. Kaur H., Samra N.S., Mahl B.S. et al. // *Fluid Phase Equilib.* 1991. V. 67. P. 241.
17. Ernst S., Dzida M. // *Ibid.* 1998. V. 146. P. 25.
18. Panayiotou G. // *Ibid.* 1990. V. 56. P. 171.
19. Ивлев Д.В., Киселев М.Г. // *Журн. физ. химии*. 2001. Т. 75. С. 79.
20. Королев В.В. // Там же. 1989. Т. 64. С. 1701.
21. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, 1976. 402 с.
22. Ruelle P., Buchmann M., Ho N.T., Kesselring U.W. // *Int. J. Pharm.* 1992. V. 87. P. 47.
23. Huyskens P.L. // *J. Mol. Struct.* 1992. V. 274. P. 223.
24. Ruelle P. // *J. Phys. Org. Chemistry*. 1999. V. 12. P. 769.
25. Satou M., Nakamura T., Hattori H., Chiba T. // *Fuel*. 2000. V. 79. P. 1057.

РАСТВОРИМОСТЬ И КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТОВ

© 2008 г. Н. М. Панич, Б. Г. Ершов

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: ershov@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию: 02.05.2007 г.

Изучено влияние концентрации NaNO_3 на растворимость озона в воде при 20, 30 и 40°C. Рассчитаны коэффициенты растворимости озона, определены константы Генри и коэффициенты Сеченова. Установлено, что коэффициенты K_c незначительно уменьшаются при повышении температуры. Проанализирована кинетика превращения растворенного O_3 в данных растворах. Показано, что распад озона описывается уравнением псевдопервого порядка по концентрации соли, константа скорости (k_c) разложения озона в присутствии NaNO_3 равна 3.5×10^{-4} л моль $^{-1}$ с $^{-1}$.

Растворимость озона в воде уменьшается в присутствии хлоридов (NaCl , KCl) и сульфатов (Na_2SO_4 , MgSO_4) [1–5]. Влияние нитратов на растворимость и разложение озона подробно не изучалось. В то же время существует необходимость в установлении количественных закономерностей такого влияния. Дело в том, что при дезактивации оборудования радиохимических производств образуются значительные объемы растворов, содержащих радиоактивные элементы и органические соединения. Эффективный метод переработки таких радиоактивных отходов (РАО) состоит в предварительном окислительном разрушении органических соединений с помощью озона [6]. После этой операции заметно упрощаются процессы очистки РАО от радиоактивных изотопов. Жидкие РАО также содержат значительные концентрации растворенных солей, преимущественно нитратов (до 400 г/л). Поэтому очень важно знать растворимость озона и его стойкость в растворах с высоким содержанием нитратов, чтобы прогнозировать технологические операции переработки РАО.

Цель настоящей работы – исследование поведения озона в концентрированных растворах NaNO_3 : определение его растворимости и выяснение влияния соли на скорость разложения озона в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали соль NaNO_3 марки “х.ч.”. Концентрации водных растворов изменяли в интервале от 0.6 до 3.5 моль/л. Значение pH составляло 4.5. Озонирование проводили в термостатируемой ячейке при 20, 30 и 40°C. Для получения озона использовали озонатор (разработан ООО “ЛОТ”) с капиллярной разрядной камерой, обеспечивающий создание озono-кислородной смеси (ОКС) с высокой концентрацией озона (вплоть до 200 мг/л).

Определение O_3 в ОКС проводили с помощью оптического УФ-анализатора. Концентрация озона в ОКС составляла 166 мг/л.

Озono-кислородную смесь пропускали через исследуемый раствор при заданной температуре до установления стационарной концентрации O_3 в водном растворе. Непрерывный контроль концентрации озона осуществляли по спектру его поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 258$ нм и $\epsilon = 2900$ М $^{-1}$ см $^{-1}$ [7]), что позволило своевременно установить время достижения предельной растворимости (~10 мин). Специальными опытами установили, что положение и форма полосы поглощения озона в водных растворах в присутствии солей и в рассмотренном интервале температур остаются без изменений.

Оптические спектры озона в растворах записывали на спектрофотометре “СФ-2000”. Измерения проводили в специальной кварцевой ячейке, заполненной раствором и при отсутствии газовой фазы.

Нитрат-ион имеет две характерные полосы поглощения при 202 и 304 нм с коэффициентами экстинкции 9500 и 7.1 М $^{-1}$ см $^{-1}$ соответственно [8]. Трудность определения концентрации озона в растворах нитратов состояла в том, что их спектры поглощения частично перекрываются. Поэтому для измерений использовали кюветы с длиной оптического пути 0.2 см. Поглощение озона в растворе, содержащем нитрат, оценивали путем вычитания из суммарного спектра раствора поглощения присутствующей соли. На рис.1 видно, что полоса поглощения озона после вычитания совпадает по форме и положению с полосой озона, растворенного в воде. Такая процедура позволила определить поглощение озона и кинетику его распада в растворах с концентрацией нитрата до 3.5 моль/л.

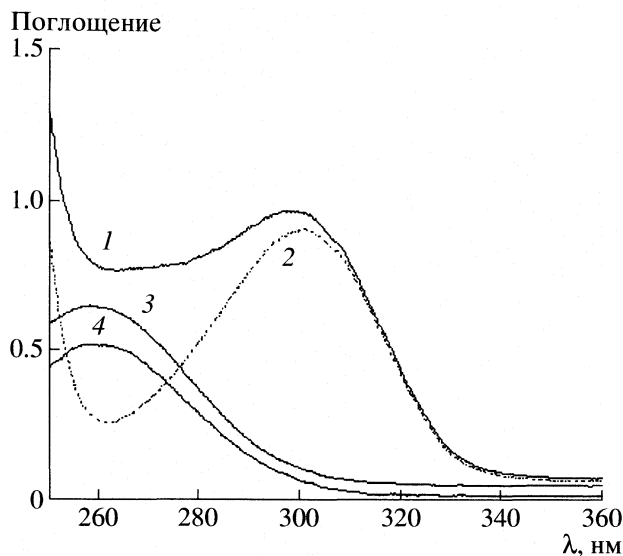


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов: 1 – озона (8.9×10^{-4} моль/л) и NaNO_3 (0.6 моль/л); 2 – NaNO_3 (0.6 моль/л); 3 – озона (10.4×10^{-4} моль/л); 4 – озона после вычитания из спектра раствора 1 спектра раствора 2; 20°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость озона в водных растворах сульфатов или хлоридов уменьшается при увеличении их концентрации [1–5]. В таблице представлены данные для озона в растворах NaNO_3 . Растворимость рассчитывали как безразмерную величину – коэффициент растворимости α , который определяли как отношение концентрации O_3 в жидкой фазе к концентрации O_3 в газе:

$$\alpha = c_{\text{ж}}/c_{\text{г}}.$$

Коэффициенты растворимости O_3 (α) в чистой воде, полученные разными авторами при температуре 293 К и давлении 0.1 МПа, находятся в пределах 0.23 – 0.41 [2–4]. В наших опытах он оказался равным 0.3. Из представленных данных следует, что растворимость озона уменьшается с увеличением концентрации соли в растворе (явление

Влияние концентрации соли (c_s , моль/л) на растворимость озона в растворах NaNO_3 и константы Генри (H)

c_s	α			$H \times 10^{-3}$, МПа см ³ моль ⁻¹		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
0	0.30	0.23	0.16	7.5	9.4	13.3
0.6	0.26	0.19	0.14	8.5	11.3	14.6
1.2	0.22	0.17	0.14	10.2	12.5	15.3
1.8	0.18	0.15	0.11	12.1	14.1	18.4
2.4	0.15	0.14	0.10	15.4	15.6	20.1
3.5	0.12	0.10	0.08	17.3	22.7	25.0

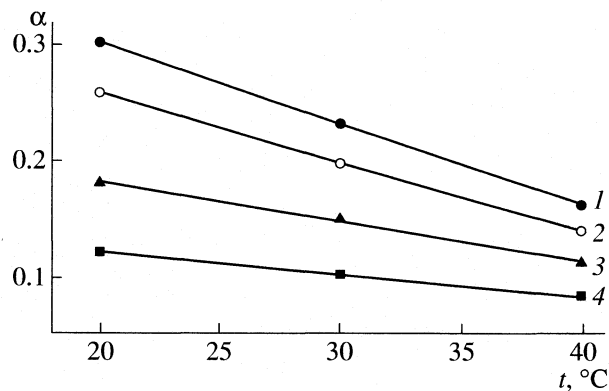


Рис. 2 Зависимости коэффициента растворимости озона (α) от температуры растворов NaNO_3 различной концентрации: 1 – 0; 2 – 0.6; 3 – 1.8; 4 – 3.5 (моль/л).

высаливания), а также с повышением температуры. Зависимость коэффициента растворимости озона от температуры раствора NaNO_3 в исследуемом интервале температур прямолинейна (рис. 2). Из зависимости в координатах $\ln[\text{O}_3] - 1/T$ была определена теплота растворения озона. Для воды она составила 30.2 кДж/моль, что согласуется с данными [3]. Полученные величины уменьшаются от 30.2 до 19.2 кДж/моль с ростом концентрации соли.

Согласно закону Генри, концентрация газа в растворе прямо пропорциональна его давлению в газовой фазе. Авторы [3, 5] отмечают, что закон Генри выполняется в широком интервале концентраций озона. Увеличивая концентрацию озона в газовой фазе, можно получать большие концентрации растворенного озона. В таблице приведены величины константы Генри (H), которые рассчитывали по следующему уравнению:

$$H = p_{\text{O}_3}/M_{\text{O}_3},$$

где p_{O_3} – парциальное давление озона в газовой фазе, M_{O_3} – молярная концентрация озона в растворе. Для воды $H_0 = 7.5 \times 10^3$ МПа см³ моль⁻¹, что хорошо согласуется с величиной, полученной авторами [2, 3, 5] для 20°C. Константа Генри возрастает с увеличением концентрации электролита в растворе.

При обработке экспериментальных данных было установлено, что с увеличением содержания соли (c_s) в водном растворе растворимость озона уменьшается закономерно: высаливающее действие электролита описывается уравнением Сеченова (в [9] приведено теоретическое обоснование закономерности):

$$\lg(c_0/c) = K_c c_s,$$

где c_0 – растворимость газа в чистой воде, c – растворимость газа в солевом растворе, K_c – коэф-

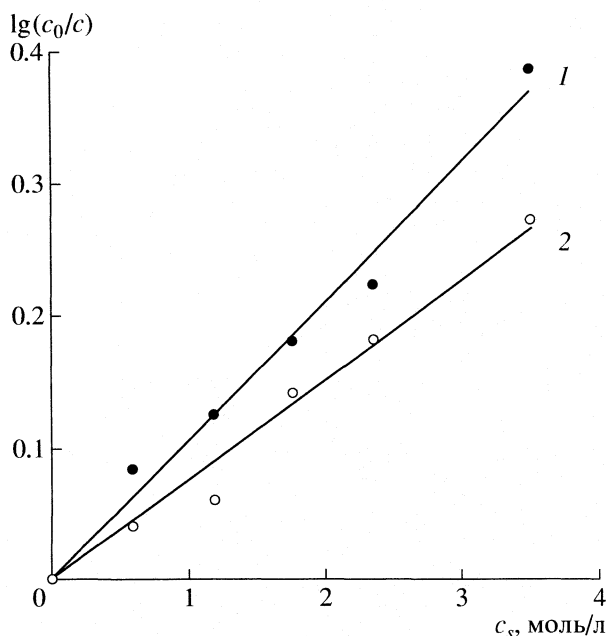


Рис. 3. Зависимости растворимости озона от концентрации NaNO_3 в координатах уравнения Сеченова для 30 (1) и 40°C (2).

коэффициент высаливания или константа Сеченова. На рис. 3 представлена зависимость растворимости озона в растворе NaNO_3 (для 30 и 40°C) в координатах уравнения Сеченова. Видно, что во всей изученной области содержания соли хорошо выполняется линейная зависимость $\lg(c_0/c)$ от c_s . Рассчитанные графически коэффициенты K_c оказались равными 0.114, 0.105 и 0.076 для 20, 30 и 40°C соответственно. Полученные значения K_c можно использовать для оценки содержания озона в технологических стоках, содержащих NaNO_3 .

Разложение озона. Растворы озона в воде и водных растворах NaNO_3 не стабильны во времени. Увеличение содержания соли приводит к ускорению разложения озона. Специальными опытами было установлено, что дополнительная очистка соли заметно не влияет на процесс разложения озона, т.е. имеет место реакция озона с растворенным нитратом, а не с примесью. Кинетика распада озона в воде и водных растворах хорошо описывается уравнением первого порядка. На рис. 4 кинетические зависимости разложения озона в воде и водных растворах NaNO_3 представлены в координатах $-\ln(c_t/c_0)$ от времени (t). Здесь c_0 и c_t — концентрации озона в начальный и текущий момент времени. На рис. 5 показана зависимость полученных эффективных констант скорости $k_{\text{эф}}$ от концентрации растворенной соли. Изменение значения $k_{\text{эф}}$ от содержания соли может быть выражено следующим уравнением:

$$k_{\text{эф}} = k_b + k_c c_s.$$

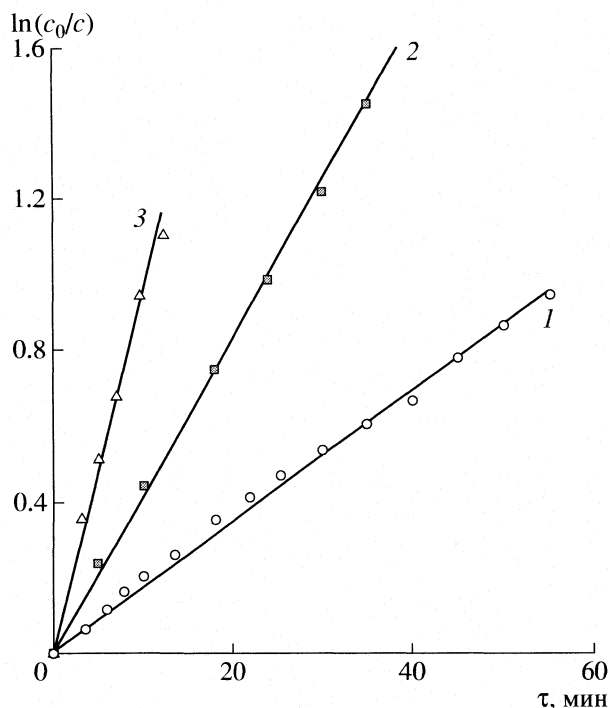


Рис. 4. Кинетика разложения озона в координатах уравнения реакции первого порядка в растворах NaNO_3 различной концентрации: 1 — 0; 2 — 0.6; 3 — 3.5 моль/л.

Полученные значения эффективной константы скорости $k_{\text{эф}}$ практически пропорционально изменяются с мольной концентрацией соли (рис. 5), т.е. реакция разложения озона является реакцией псевдопервого порядка. Из тангенса угла наклона зависимости находим истинную константу скоро-

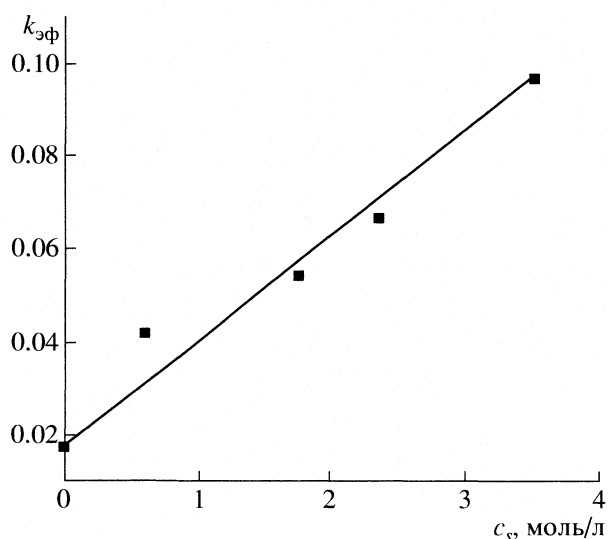


Рис. 5. Изменение $k_{\text{эф}}$ реакции распада озона в растворе NaNO_3 в зависимости от концентрации соли при 20°C.

сти (k_c) разложения озона в растворе NaNO_3 , равную 3.5×10^{-4} л моль $^{-1}$ с $^{-1}$. Линейная зависимость $k_{\text{эф}}$ при нулевой концентрации соли отсекает на ординате отрезок, отвечающий константе скорости разложения озона в чистой воде (k_w), который равен 2.9×10^{-4} с $^{-1}$. Рассчитанная таким образом константа скорости разложения озона в воде совпала с измеренной экспериментально.

Механизм разложения озона в присутствии NaNO_3 остается неясным. В работе [10] были систематически изучены реакции озона с 40 неорганическими соединениями. Для реакции с ионом NO_3^- при pH 2 дается только оценочное значение константы $\leq 10^{-4}$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$. По порядку величины она соответствует константе, измеренной нами при pH 4.5 и равной 3.5×10^{-4} л моль $^{-1}$ с $^{-1}$. Необходимо отметить, что ионы NO_3^- , так же как Cl^- и SO_4^{2-} , являются примером субстратов, инертных по отношению к озону [10–12]. Однако в [11] обнаружено каталитическое ускорение реакции O_3 с ионом Cl^- в присутствии ионов H^+ , а в [12] – в присутствии MnO_4^- . Наблюдаемая в наших опытах линейная зависимость скорости от концентрации соли свидетельствует в пользу того, что озон реагирует с нитратом. Возможно, при этом образуется неустойчивый и быстро распадающийся в реакции с водой перекисный ион NO_4^- . Не исключено также, что влияние соли на скорость вызвано тем, что озон разлагается в двух процессах: с участием свободной воды и воды, специфически связанной с NO_3^- в гидратной сфере иона. Концентрация гидратной воды, более энергично взаимодействующей с озоном, также пропорциональна концентрации соли в растворе. Этим, по-видимому, обусловлена наблюдаемая зависимость скорости разложения озона от содержания NO_3^- .

Таким образом, установлены количественные закономерности растворимости озона в концен-

трированных водных растворах NaNO_3 . Полученные данные полезны для оценки эффективности окислительного разложения органических соединений в жидких РАО с высоким содержанием нитратов. Данные по растворимости озона в солевых водных растворах хорошо согласуются с эмпирической моделью высаливания газов.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за частичную финансовую поддержку (код проекта № 06-03-32682).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rischbieter E., Stein H., Schumpe A. // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. № 2. P. 338.
2. Kosak-Channing L.E., Helz G.R. // Env. Sci. Technol. 1983. V. 17. № 3. P. 145.
3. Александров Ю.А., Тарунин Б.И., Переpletчиков М.Л. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 10. С. 2385.
4. Паукас М.М., Мунтер Р.Р., Сийрде Э.К. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 11. С. 2597.
5. Панич Н.М., Еришов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Басиев А.Г. // Там же. 2007. В печати.
6. Еришов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Панич Н.М. и др. // Тр. 5-й Международной научно-технической конференции “Обращение с радиоактивными отходами”. Москва, ВНИИАЭС, 22–24 ноября 2005 г.
7. Bader H., Holgne J. // Ozone: Sci. Eng. 1982. V. 4. № 4. P. 169.
8. Malcolm D., Meyers R.V., Belardo E.V. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 2. P. 389.
9. Long F.A., McDevit // Chem. Rev. 1952. V. 51. № 1. P. 119.
10. Hoigne J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J. // Water Res. 1985. V. 19. № 8. P. 993.
11. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 6. С. 810.
12. Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лушин В.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 653.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541:122.3(547/254.7+661.2)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ
СИСТЕМЫ ДИЭТИЛЦИНК–ДИЭТИЛСЕРА

© 2008 г. А. К. Баев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: alexeibaev@mail.ru

Поступила в редакцию 09.05.2007 г.

Измерены p – T – x -зависимости для диэтилсеры и растворов системы диэтилцинк–диэтилсера, определены энтальпии и энтропии испарения, рассчитаны состав пара и обоснована мономерность $S(C_2H_5)_2$ в парах, установлены коэффициенты активности компонентов, избыточные энергии Гиббса. Показано, что образующиеся в растворе структуры относятся к сольватоккомплексам, а специфические межмолекулярные взаимодействия в них образованы существенно неподеленной $2s^2(c)$ -электронной парой пентакоординированного атома углерода. Энергии реализующихся в структурах сольватоккомплексов специфических межмолекулярных взаимодействий располагаются в ряд $D_{Zn \rightarrow S}(11.50) > D_{Zn-C_2H_5 \rightarrow Zn}(9.70) > D_{S-C_2H_5 \rightarrow S}(8.72) > D_{Zn-C_2H_5 \rightarrow C_2H_5 \rightarrow S}(4.5 \text{ кДж/моль})$.

Изменения типов связей в структурах растворов отражаются на величинах энтальпий и энтропий испарения, связанных с числом и энергией межмолекулярных взаимодействий [1]. Мы выполнили термодинамические исследования растворов двойных систем метильных соединений элементов главных групп с комплексообразованием [2–4] в жидкой фазе и в парах, с сольватоккомплексами [5–9] и сольватами [10–13], различающимися типами специфических взаимодействий. Результаты таких исследований позволяют понять причины, обуславливающие отклонение изотерм давления пара от закона Рауля, и выявить влияние координирующих молекул на величину энергий специфических межмолекулярных взаимодействий. Данная работа продолжает исследования в этом направлении и посвящена определению термодинамических характеристик процесса испарения на основе экспериментальных измерений p – T – x -зависимостей растворов системы диэтилцинк с диэтилсерой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Давление насыщенного и ненасыщенного пара диэтилсеры и давление насыщенного пара над растворами измеряли в статических условиях с использованием мембранного нуль-манометра. Исходные соединения содержали 99.9 мол. % основного вещества. Растворы заданного состава готовили в мембранной камере дистилляцией в вакууме в цельнопаяной системе охлаждением жидким азотом. Составы растворов получали подбором ампул с веществами, предварительно разогнанными под вакуумом с применением специальных стеклянных систем. Количества веществ определяли по разности взвешивания пустых ампул со шлифом и

шлифа с отпаянной ампулой с веществом. Мембранную камеру совместно со всей стеклянной системой предварительно прогревали под вакуумом с цеолитовым насосом для удаления следовых количеств влаги, адсорбированной на стенках системы, затем вскрывали ампулу, и вещество перегоняли в мембранную камеру, после чего ее герметизировали.

Исходные растворы брали в количествах, частичное испарение компонентов которых не влияло на состав растворов. Давление пара измеряли при фиксированных температурах манометром МЧР-3 с ценою деления 0.1 мм рт. ст. Ниже 273 К термостатирующей жидкостью служил изопропиловый спирт, охлажденный жидким азотом. Выше этой температуры использовали воду, а выше 360 К – силиконовую жидкость. Точность термостатирования в рассматриваемом интервале температур составила 0.05 К. Мембранную камеру охлаждали жидким азотом перед началом и после эксперимента, и по давлению пара могли судить о возможности протекания побочных процессов при нагревании системы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные давления пара диэтилцинк и рассчитанные из них энтальпии и энтропии испарения хорошо согласуются с приведенными в работе [14]. Результаты измерения давления пара $S(C_2H_5)_2$ представлены в табл. 1. Полученные значения давления пара описываются зависимостью $p = f(T)$, для которой характерен четкий переход из насыщенного в ненасыщенный пар. Это обусловлено высокой степенью чистоты исходного

Таблица 1. Давление (мм рт. ст.) насыщенного и ненасыщенного пара диэтилсеры

<i>T</i> , К	<i>p</i>	<i>T</i> , К	<i>p</i>	<i>T</i> , К	<i>p</i>
293.05	42.7	332.25	251.9	363.35	665.0
298.15	57.7	336.05	287.3	365.70	672.4
303.20	74.6	340.15	335.1	367.35	675.8
306.55	86.1	343.50	377.5	368.75	678.4
312.00	110.8	346.75	408.5	370.75	683.7
317.35	139.7	350.95	485.5	370.85	687.3
320.65	159.3	354.38	539.5	367.20	678.3
325.30	194.0	357.55	600.0	364.45	671.4
327.05	213.5	360.75	647.6	361.05	656.4

Таблица 2. Давление (мм рт. ст.) насыщенного пара над растворами системы диэтилцинк–диэтилсеры (*x* – мол. доли $S(C_2H_5)_2$)

<i>T</i> , К	<i>p</i>	<i>T</i> , К	<i>p</i>	<i>T</i> , К	<i>p</i>
<i>x</i> = 0.2478		322.9	70.7	<i>x</i> = 0.6277	
283.35	6.7	329.35	92.0	285.0	13.8
286.35	8.0	333.25	109.0	292.35	18.7
295.45	13.6	337.65	129.6	298.55	25.6
301.05	19.0	343.65	164.9	304.45	33.1
307.15	26.9	343.65	164.9	310.75	45.0
312.45	35.7	354.85	251.3	316.65	57.7
317.65	45.6	359.35	298.8	323.05	74.2
323.15	59.6	366.05	366.9	329.45	93.5
329.45	79.8	372.25	437.4	335.55	112.7
334.95	101.9	378.15	457.0	335.75	116.7
340.05	126.7	385.00	466.0	341.75	122.5
345.35	157.8	392.55	476.3	353.35	127.2
351.05	197.8	398.65	484.4	<i>x</i> = 0.7446	
357.45	252.0	404.55	492.5	289.55	22.2
361.95	301.1	410.75	501.7	298.55	37.7
<i>x</i> = 0.3858		418.85	511.6	302.85	47.2
260.15	1.7	424.75	520.4	314.65	84.5
294.05	14.6	<i>x</i> = 0.4989		324.45	128.6
303.35	23.8	291.65	16.5	332.05	176.0
309.75	32.6	297.35	20.8	343.15	270.6
315.45	43.2	304.65	31.3	350.25	339.4
321.45	55.3	310.65	43.1	363.25	520.5
334.35	99.1	316.95	57.3		
<i>x</i> = 0.4729		321.55	70.9		
295.75	20.3	326.85	88.7		
305.25	31.5	331.95	112.8		
311.15	41.2	335.75	131.8		
316.85	54.3	340.85	162.5		

соединения и отсутствием в ненасыщенном паре процессов, протекающих с изменением числа газовых молей. Из данных по давлению ненасыщенного пара, объема мембранной камеры, количества вещества и температуры рассчитана средняя молекулярная масса ($M_{\text{ср}} = 90 \pm 1$) диэтилсеры в парах. Хорошее согласие этой величины с вычисленной из формулы ($M = 90.18$) указывает на присутствие в парах мономерных молекул диэтилсеры. Рассчитанные из данных по давлению насыщенного пара коэффициенты уравнения Антуана, энтальпия и энтропия процесса испарения равны $A = 1825.0$, $B = 7.890$, $C = 279.15$, $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(T) = 34.9$ кДж/моль, $\Delta_{\text{исп}}S^\circ(T) = 95.9$ Дж/(моль К). Экспериментально установленные зависимости давления пара от температуры (табл. 2) для растворов различного состава системы $Zn(C_2H_5)_2$ – $S(C_2H_5)_2$ описываются уравнением $\lg p = -A/T + B$, коэффициенты которого, а также величины энтальпии и энтропии испарения приведены в табл. 3.

Построенные по экспериментальным данным изотермы давления пара системы $Zn(C_2H_5)_2$ – $S(C_2H_5)_2$ (рис. 1) свидетельствуют о значительном отрицательном отклонении от закона Рауля. Максимальное отклонение на изотермах давления пара проявляется при 293 К. С повышением температуры и давления пара оно несколько уменьшается, и максимальное отклонение смещается в область более высоких содержаний труднолетучего диэтилцинка. Отрицательное отклонение от аддитивности связывается с прочным химическим взаимодействием между компонентами и возможностью образования комплекса в растворах и в парах. В этой связи изучен ненасыщенный пар раствора системы $Zn(C_2H_5)_2$ – $S(C_2H_5)_2$ состава 0.4729 и 0.6277 мол. доли диэтилсеры. Для первого состава раствора на рис. 2 представлено измеренное в предварительном опыте давление пара диэтилсеры. После вскрытия в мембранной камере ампулы с диэтилцинком проведено повторное измерение суммарного давления пара. Вычисленные значения средней молекулярной массы 112.1 ± 2.0 (278 К) и 111.1 ± 2.0 из данных по суммарному давлению пара, объема мембранной камеры, исходной навески вещества и ее состава, температуры в пределах погрешности близки к рассчитанной в предположении об идеальности пара. Для второго состава раствора (0.6277 мол. доли диэтилсеры) экспериментально установленная средняя молекулярная масса в парах (102.8 ± 0.5) и рассчитанная (102.2 ± 0.6) также совпадают в пределах погрешности. Таким образом, совпадение рассчитанной и экспериментально установленной молекулярных масс в двух независимых опытах является следствием присутствия в парах мономерных молекул диэтилцинка и диэтилсеры. Из приведенных экспериментальных данных следует, что реализующиеся в рас-

Таблица 3. Коэффициенты уравнения $\lg p = -A/T + B$, энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) испарения растворов системы $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{--S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

x	T , К	A	B	$\Delta_{\text{исп}}H^\circ(T)$	$\Delta_{\text{исп}}S^\circ(T)$
0.0	283–378	2025 ± 12	8.63 ± 0.05	38.80 ± 0.40	99.0 ± 0.8
0.2478	283–362	2117 ± 5	8.33 ± 0.02	40.50 ± 0.10	104.3 ± 0.3
0.3858	260–334	2967 ± 15	8.18 ± 0.04	39.60 ± 0.30	101.6 ± 0.8
0.4729	296–424	2068 ± 16	8.25 ± 0.04	39.60 ± 0.30	102.8 ± 0.8
0.4989	292–363	2031 ± 10	8.17 ± 0.03	38.90 ± 0.30	101.2 ± 0.6
0.6277	285–366	2000 ± 15	8.16 ± 0.04	38.30 ± 0.30	101.1 ± 0.8
0.7446	289–363	1948 ± 25	8.10 ± 0.08	37.30 ± 0.50	100.0 ± 1.0
1.0	293–347	1825 ± 15	7.89 ± 0.02	34.90 ± 0.10	95.9 ± 0.6

творе специфические межмолекулярные взаимодействия этильных соединений цинка и серы не обеспечивают переход комплекса в пар.

Для более полного описания системы полученные экспериментальные зависимости p – T – x аппроксимированы по двухпараметрическому уравнению Вильсона для нескольких изотерм, что позволило определить состав пара (y_1 , y_2), коэффициенты активности компонентов (γ_1 , γ_2), избыточные энергии Гиббса (табл. 4). Уравнение Вильсона, используемое для описания зависимости групповых коэффициентов активности, позволяет определить наиболее надежные данные по составу пара. Согласно установленным данным (табл. 4), коэффициенты активности компонентов имеют одинаковые значения при составе конденсированной фазы от 54 до 50 мол. % $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ соответственно при 293 и 363 К. С повышением температуры коэффициенты активности увеличиваются, что следует объяснить повышением степени процесса диссоциации. Одновременно происходит уве-

личение содержания в парах (от 4 до 10 мол. %) более труднолетучего диэтилцинка при содержании в конденсированной фазе диэтилсеры 62.77 мол. %. Здесь следует обратить внимание на то, что энтальпии испарения раствора существенно превышают аддитивную величину энтальпии испарения компонентов с учетом их мольного содержания в растворе (рис. 3). Информация о взаимном влиянии компонентов системы $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{--S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ невелика, но ее можно получить из термодинамических данных.

Анализ сложной зависимости энтальпии и энтропии испарения от состава раствора упрощается, если учесть, что каждая из этих характеристик связана с числом и энергией разрывающихся межмолекулярных связей [1] и что процесс испарения сопровождается переходом в пар мономерных молекул компонентов раствора. Отсюда следует, что величина $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(T)$ служит характеристикой стабильности реализующихся в растворах структур

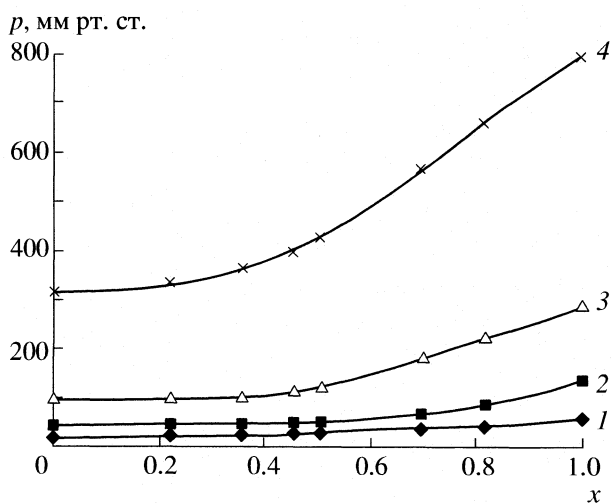


Рис. 1. Изотермы давления пара растворов двойной системы диэтилцинк–диэтилсеры при 293 (1), 313 (2), 363 (3) и 383 К (4).

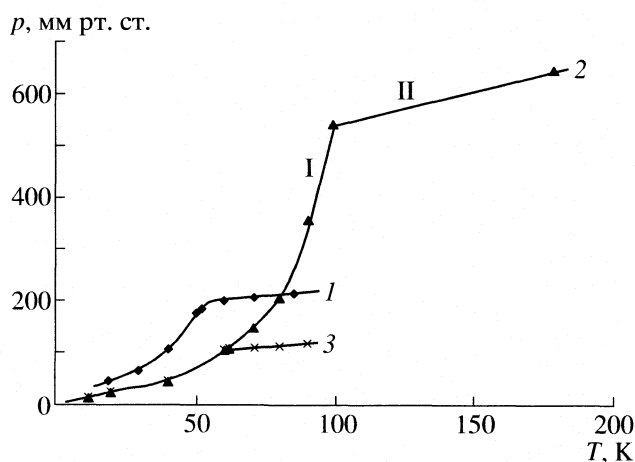


Рис. 2. Зависимости $p = f(T)$ растворов системы диэтилцинк–диэтилсеры; 0.4729 мол. доли диэтилсеры: 1 – давление диэтилсеры, 2 – суммарное давление; 0.6277 мол. доли диэтилсеры: 3 – суммарное давление пара; I – насыщенный, II – ненасыщенный пар.

Таблица 4. Параметры уравнения Вильсона и расчетные термодинамические величины системы диэтилцинк–диэтилсеры (p , мм рт. ст.)

x	P_p	P_s	y_1	y_2	γ_1	γ_2	$G^{E/RT}$
$T = 293 \text{ K}, k_1 = 3.4343, k_2 = 1.5425$							
0.2478	12.2	12.74	0.2844	0.7155	0.3163	0.9141	0.3528
0.3858	13.6	14.08	0.5400	0.4600	0.4264	0.7954	0.4695
0.4729	15.9	15.96	0.6942	0.3058	0.5068	0.6982	0.5108
0.4989	17.3	16.70	0.7349	0.2651	0.5323	0.6665	0.5179
0.6277	21.8	21.84	0.8879	0.1121	0.6684	0.4458	0.5141
0.7446	28.5	28.66	0.9606	0.0394	0.7994	0.3335	0.4467
$T = 363 \text{ K}, k_1 = 1.9253, k_2 = 1.4432$							
0.2478	315.8	295.5	0.3200	0.6800	0.5207	0.9387	0.2043
0.3858	310.1	329.3	0.5458	0.4442	0.6357	0.8551	0.2706
0.4729	363.9	363.9	0.6751	0.3249	0.3249	0.7089	0.2882
0.4989	375.4	376.4	0.7094	0.2903	0.7305	0.7661	0.2902
0.6277	451.6	451.6	0.8482	0.1518	0.8326	0.6469	0.2772
0.7446	545.2	536.2	0.9283	0.0717	0.9125	0.5290	0.2368

сольватов, комплексов, сольваток комплексов, энергий донорно-акцепторных связей. Значение последних можно определить, исходя из того положения, что все связевые вакансии координирующей молекулы, т.е. структурообразующей молекулы, должны быть заняты [4, 10, 15, 16]. В связи с этим энергию специфического взаимодействия в жидких компонентах можно определить из энтальпии испарения, учитывая линейную структуру молекулы $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и угловую молекулу диэтилсеры, каждая из которых образует в жидком состоянии четыре донорно-акцепторные связи. Поэтому каждая из них равна $\Delta_{\text{исп}} H^\circ(T)/4$ и, следовательно, $D(\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Zn}) = 9.70$ и $D(\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5 \leftarrow \text{S}) = 8.72$

[17]. Их следует отнести к предельным значениям, так как не учтены слабые универсальные взаимодействия. При термодинамическом анализе систем неэлектролитов, к которым относится система $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, необходимо дополнительно учитывать еще одно положение, принципиальная сущность которого состоит в гипотезе Крестова о доминирующем влиянии структур компонентов раствора [18]. При использовании этого представления в растворе выделяется несколько областей, в которых структура раствора определяется структурой чистого компонента или структурой их смеси. Из характера зависимости $\Delta_{\text{исп}} H^\circ(T) = f(x)$ (рис. 3) следует, что при резком увеличении энтальпии испарения в области составов 0–20 мол. % $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ происходит образование более прочной донорно-акцепторной связи $\text{Zn} \leftarrow \text{S}$ в сравнении с реализующимися в жидких исходных соединениях

$$D(\text{Zn} \leftarrow \text{S}) > D(\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Zn}) = 9.70 > D(\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5 \leftarrow \text{S}) = 8.72 \text{ кДж/моль.}$$

Растворение диэтилсеры в диэтилцинке стабилизирует структуру и сопровождается образованием двух более стабильных связей $\text{Zn} \leftarrow \text{S}$ (структура 1, рис. 4). При этом сохраняются специфические межмолекулярные взаимодействия $\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Zn}$, реализующиеся в исходном диэтилцинке, и появляются (два) менее стабильные специфические взаимодействия ($\delta_1 > \delta_2$). Они достаточно сильны, хотя не способны компенсировать стабилизирующий эффект прочных взаимодействий $\text{Zn} \leftarrow \text{S}$. Это подтверждается наличием максимума на зависимости $\Delta_{\text{исп}} H^\circ(T) = f(x)$, указывающего

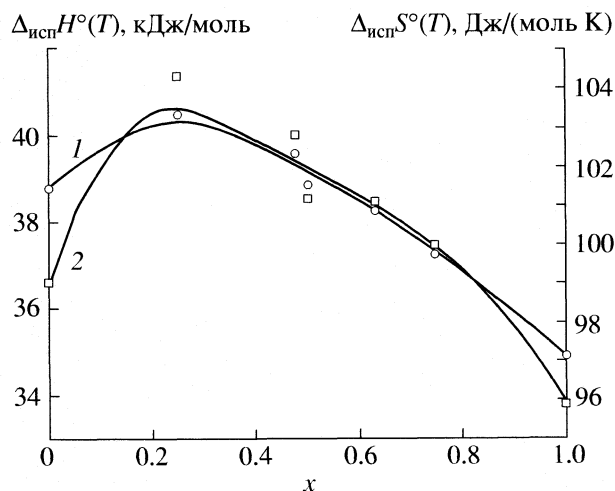


Рис. 3. Зависимости энтальпии (1) и энтропии (2) испарения от температуры растворов системы $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ от состава.

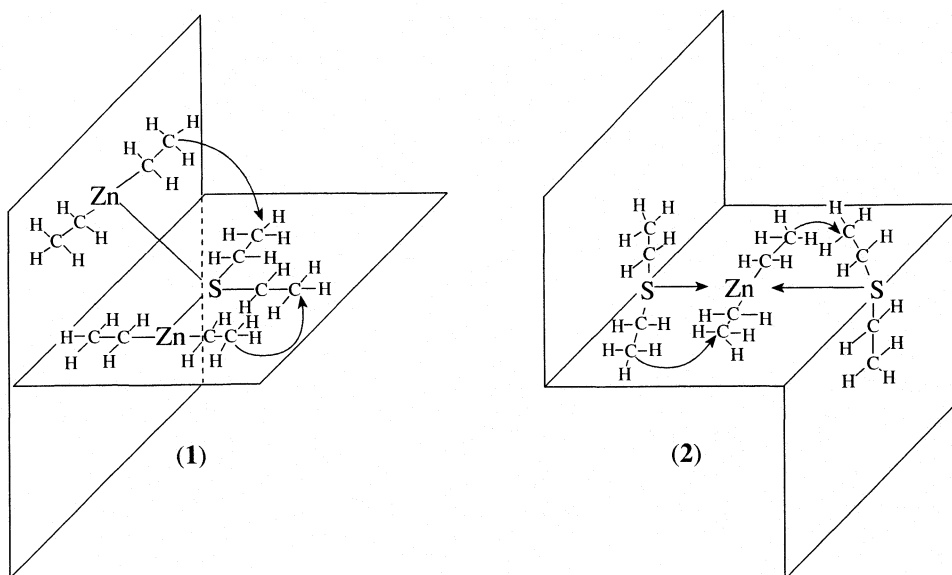


Рис. 4. Структура сольватоккомплексов в растворах системы диэтилцинк–диэтилсеры.

на выполнение неравенства для энергий специфических межмолекулярных взаимодействий

$$D(\text{Zn} \leftarrow \text{S}) > D(\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Zn}) = 9.70 >$$

$$> D(\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5 \leftarrow \text{S}) = 8.72 \text{ кДж/моль} >$$

$$> D(\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}).$$

Выполненные неэмпирические квантово-химические расчеты электронных структур три- и тетраметильных комплексов AR_k [19] показали, что одна из электронных пар каждого фрагмента $\text{A}-\text{CH}_3$ локализована преимущественно на атоме углерода, который обеспечивает образование дативной связи $\text{C}(2e) \rightarrow \text{A}(0e)$. Существенно неподеленная $2s^2(\text{C})$ -электронная пара атома углерода, или, точнее, алкильного лиганда R, локализована в основном на атоме C, а вакантная орбиталь локализована преимущественно на центральном атоме A. Даже в молекуле метана валентная $2s^2$ -электронная пара остается существенно локализованной на атоме C, и лишь два электрона (из четырех валентных электронов) атома углерода на его вакантных АО $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ принимают участие в гипервалентных связях $\text{C}-\text{H}$ со всеми четырьмя атомами водорода. Это также означает, что атомы углерода в комплексах ZnR_2 и $\text{S}(\text{Se}, \text{Te})\text{R}_2$ вследствие противоположно направленного смещения электронной плотности в $\text{Zn} \rightarrow \text{C}$ и $\text{E} \leftarrow \text{C}$ имеют определенный избыток и недостаток соответственно отрицательного заряда на атомах углерода концевой метильной группы. Как следствие этого создается предпосылка для формирования донорно-акцепторного, специфического межмолекулярного взаимодействия $\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}$

в растворах, обусловленного донорными свойствами метильной группы этильного лиганда диэтилцинка и акцепторными свойствами той же группы аналогичного лиганда диэтилсеры.

В рассматриваемой структуре раствора диэтилсеры выступает в качестве координирующей молекулы, а диэтилцинк – сольватирующего агента. Здесь важно отметить, что максимум на зависимости $\Delta_{\text{исп}} H^\circ(T) = f(x)$ приходится на 33 мол. % диэтилсеры, когда раствор представлен структурой 1 и разрушена структура жидкого диэтилцинка. Увеличение содержания диэтилсеры в растворе приводит к формированию специфического взаимодействия $\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5 \leftarrow \text{S}$ с меньшей (на 1 кДж/моль) энергией по сравнению с $D(\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Zn})$, и поэтому происходит снижение суммарной величины энтальпии испарения растворов. С повышением содержания $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ доля этих взаимодействий растет. Растворение диэтилцинка в диэтилсере приводит к образованию двух связей $\text{Zn} \leftarrow \text{S}$, двух межмолекулярных взаимодействий $\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5 \leftarrow \text{S}$ и двух межмолекулярных взаимодействий $\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}$ (структура 2, рис. 4). Различие двух рассматриваемых структур состоит в координирующей молекуле. В структуре 2 координирующей молекулой является диэтилцинк, а роль сольватирующего агента выполняет диэтилсеры. В этой структуре сохраняются менее стабильные специфические межмолекулярные взаимодействия $\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5 \leftarrow \text{S}$. Однако две более стабильные донорно-акцепторные связи $\text{Zn} \leftarrow \text{S}$ не только компенсируют в энергетическом отношении слабые специфические взаимодействия $\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}$, но и обеспечивают высокое значение суммарной величины энтальпии испарения раствора по сравнению с аддитивной величиной. В области 33.3–66.6 мол. % диэтилсеры

происходит закономерное снижение энтальпии испарения растворов, что отражает большее влияние специфического взаимодействия $S-C_2H_5 \leftarrow S$ с пониженной величиной энергии, чем $D(Zn-C_2H_5 \rightarrow Zn)$ при сохранении числа частиц в структуре.

В растворе с содержанием компонентов 50 мол. % и равном числе связевых вакансий у молекул исходных соединений в структуре раствора реализуются донорно-акцепторное взаимодействие (одно) и специфические взаимодействия $Zn-C_2H_5 \rightarrow Zn$ (одно), $S-C_2H_5 \leftarrow S$ (одно) и $Zn-C_2H_5 \rightarrow C_2H_5-S$ (два). Принимая энергии специфических взаимодействий $Zn-C_2H_5 \rightarrow Zn$, $S-C_2H_5 \leftarrow S$ в жидких исходных соединениях и в растворах неизменными и пренебрегая слабыми дисперсионными взаимодействиями, мы получаем суммарную величину

$$D(Zn-C_2H_5 \rightarrow Zn) + 2D(Zn-C_2H_5 \rightarrow C_2H_5-S) = 20.53 \text{ кДж/моль.}$$

При этом мы учитывали состав паровой фазы (табл. 4), величину энтальпии испарения раствора (33.95 кДж/моль) с 50 мол. % диэтилсеры. Во всей области составов раствора энтальпия испарения превышает аддитивную величину. Так, при 33.3, 50 и 66.6 мол. % $S(C_2H_5)_2$ эти избыточные величины энтальпий следует отнести за счет вклада реализующихся донорно-акцепторных взаимодействий $D_{Zn \leftarrow S}$. Из этого следует, что взаимодействие $Zn \leftarrow S$ стабилизируется в структурах 1 и 2 на 1.3 и 0.9 кДж/моль. Полученные величины стабилизации взаимодействия $D_{Zn \leftarrow S}$ находятся в пределах погрешности и отражают лишь тенденцию снижения влияния координирующего центра на величину донорно-акцепторной связи $Zn \leftarrow S$. Это согласуется с результатами изучения других систем [8].

Энергию специфического взаимодействия $Zn-C_2H_5 \rightarrow C_2H_5-S$ можно оценить на основании следующих представлений. Энергия данного специфического межмолекулярного взаимодействия, реализующегося между двумя частицами, должна быть больше энергии аналогичного взаимодействия в жидком метане [19] и меньше энергии донорно-акцепторного взаимодействия жидкой более легколетучей диметилсеры [8]. Если принять справедливым данное различие в энергиях диссоциации этого типа, то можно установить закономерный ряд изменения энергий всех реализующихся в растворе типов взаимодействий. В результате энергия специфического взаимодействия $Zn-C_2H_5 \rightarrow C_2H_5-S$ получается равной 4.5, а энергия донорно-акцепторной связи $D(Zn \leftarrow S)$ соответственно 11.50 кДж/моль. Итак, подтверждается неравенство в энергиях реализующихся в растворе раз-

личных типов специфических межмолекулярных взаимодействий

$$\begin{aligned} D(Zn \leftarrow S) &= 11.50 > D(Zn-C_2H_5 \rightarrow Zn) = \\ &= 9.70 > D(S-C_2H_5 \leftarrow S) = \\ &= 8.72 > D(Zn-C_2H_5 \rightarrow C_2H_5-S) = 4.5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Для системы $Zn(C_2H_5)_2-Se(C_2H_5)_2$ также характерно наличие максимума на зависимости $\Delta_{исп} H^\circ(T) = f(x)$ при 33 мол. % $Se(C_2H_5)_2$ и отрицательного отклонения на изотермах давления пара от закона Рауля по причине образования более стабильной донорно-акцепторной связи $Zn \leftarrow Se$ [8]. Результаты выполненных расчетов энергий специфических межмолекулярных взаимодействий и донорно-акцепторной связи $Zn \leftarrow Se$ иллюстрируют сходство приведенного ряда расположения их стабильности

$$\begin{aligned} D(Zn \leftarrow Se) &= 11.50 > D(Zn-C_2H_5 \rightarrow Zn) = \\ &= 9.70 > D(Se-C_2H_5 \leftarrow Se) = \\ &= 9.20 > D(Zn-C_2H_5 \rightarrow C_2H_5-S) = 4.5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Аналогичная закономерность установлена для растворов системы $Zn(C_2H_5)_2-Te(C_2H_5)_2$ [9]:

$$\begin{aligned} D(Zn \leftarrow Te) &= 12.29 > D(Te-C_2H_5 \leftarrow Te) = \\ &= 9.98 > D(Zn-C_2H_5 \rightarrow Zn) = \\ &= 9.70 > D(Zn-C_2H_5 \rightarrow C_2H_5-Te) = 4.4 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Следовательно, среди реализующихся четырех типов специфических межмолекулярных взаимодействий в растворах рассматриваемых двойных систем менее стабильны $Zn-C_2H_5 \rightarrow C_2H_5-E$ ($E = S, Se, Te$), образованные атомами углерода концевых метильных групп этильного лиганда компонентов системы. Атом углерода в каждой из этих групп при образовании специфического взаимодействия находится в пентакоординированном состоянии. Само существование метильных и этильных комплексов с мостиковыми CH_3 -группами (классический пример $Al_2(CH_3)_6$ и $Al_2(C_2H_5)_6$) предопределяет наличие в их структуре пентакоординированного углерода [20]. Теоретические представления о пентакоординированном атоме углерода развиваются в ряде работ на основе термодинамических и квантово-химических расчетов [3–16, 19–21].

Приведенная на рис. 3 зависимость $\Delta_{исп} S^\circ(T) = f(x)$ симбатна зависимости энтальпийной характеристики и отражает структурные изменения в растворах системы, связанные с энергией и числом специфических взаимодействий, реализующихся в структурах раствора. Согласно существующим представлениям, минимум на теплотах смешения и зависимости избыточной энергии Гиббса смешения $G^{E/RT}$ от состава раствора (рис. 3) объясняют образованием комплекса. В рассматриваемых двойных смесях диэтилцинк с этильными

производными серы, селена и теллура энергия донорно-акцепторной связи $Zn \leftarrow E$ в структурах раствора превышает энергии других типов специфических взаимодействий на ~ 2 кДж/моль. Поэтому структуры **1** и **2** с донорно-акцепторными связями $Zn \leftarrow S$, $Zn \leftarrow Se$, $Zn \leftarrow Te$ в растворах бинарных систем $Zn(C_2H_5)_2-S(C_2H_5)_2$, $Zn(C_2H_5)_2-Se(C_2H_5)_2$, $Zn(C_2H_5)_2-Te(C_2H_5)_2$ необходимо отнести к сольватоккомплексам, а минимум на зависимостях $\Delta_{исп}H^\circ(T) = f(x)$, $\Delta_{исп}S^\circ(T) = f(x)$ и $G^{E/RT} = f(x)$ следует рассматривать в качестве точки инверсии, за которой в растворе образуются сольватоккомплексы с различными координируемыми молекулами. В растворах таких систем с малым различием энергий донорно-акцепторной связи и энергий специфических межмолекулярных взаимодействий отсутствует возможность установить различные типы взаимодействий спектральными методами, так как именно незначительные отличия в их энергиях приводят к слабым изменениям спектров относительно простой суперпозиции спектров исходных ассоциатов. Именно к такому выводу пришли авторы [22] при исследовании систем $Cd(CH_3)_2-E(CH_3)_2$ ($E = S, Se, Te$).

Необходимо отметить, что сравнение макроскопического свойства раствора – избыточной энергии смешения Гиббса – с энергиями специфических межмолекулярных взаимодействий привело к обоснованному отказу от сложившегося в научной литературе мнения о связи экстремума на теплотах смешения с присутствием комплекса. Это мнение следует отнести к частному случаю, когда имеет место образование донорно-акцепторной связи с энергией, значительно превышающей энергию специфических межмолекулярных взаимодействий в жидких компонентах бинарной системы.

Сопоставим теперь накопленные данные по специфическим межмолекулярным взаимодействиям в растворах двойных систем с отрицательным отклонением на изотермах давления пара от закона Рауля. Отрицательное отклонение на изотермах давления пара в системе $Zn(C_2H_5)_2-S(C_2H_5)_2$ от аддитивности и наличие экстремума на зависимости энтальпии испарения при 80 мол. % $Zn(C_2H_5)_2$ обусловлено образованием более стабильной донорно-акцепторной связи [8, 9]: $D(Zn-C_2H_5 \rightarrow Zn) < < D(Zn \leftarrow S) > D(S-C_2H_5 \leftarrow S)$.

В системе $Zn(C_2H_5)_2-Se(C_2H_5)_2$ при отрицательном отклонении на изотермах давления пара экстремум на зависимости $\Delta_{исп}H^\circ(T) = f(x)$ проявляется при 66.7 мол. % $Zn(C_2H_5)_2$, и для энергий специфических межмолекулярных взаимодействий выполняется неравенство [20]: $D(Zn-C_2H_5 \rightarrow Zn) < < D(Zn \leftarrow Se) > D(Se-C_2H_5 \leftarrow Se)$.

Смещение экстремума на зависимости $\Delta_{исп}H^\circ(T) = f(x)$ следует связать с уменьшением различия в энергиях специфических взаимодей-

ствий и донорно-акцепторной связи $Zn \leftarrow Se$ при переходе от диэтилсеры к диэтилселену. Данная последовательность смещения экстремума на зависимости $\Delta_{исп}H^\circ(T) = f(x)$ и отрицательное отклонение на изотермах давления пара от закона Рауля сохраняется в системах $Zn(CH_3)_2-E(CH_3)_2$ ($E = S, Se, Te$) [8] и $Zn(C_2H_5)_2-Te(C_2H_5)_2$ [9].

Анализ рассматриваемых зависимостей позволяет сформулировать следующие общие правила:

- экстремум на зависимости $\Delta_{исп}H^\circ(T) = f(x)$ проявляется при эквимолярном содержании компонентов и близких значениях энергий специфических взаимодействий (энтальпий испарения) исходных компонентов;

- экстремум на зависимости $\Delta_{исп}H^\circ(T) = f(x)$ проявляется в области составов растворов, близких к компоненту с более стабильными энергиями специфических взаимодействий, или более труднолетучему компоненту;

- отрицательное отклонение на изотермах давления пара от закона Рауля и соответствующее положительное отклонение от аддитивности на зависимости $\Delta_{исп}H^\circ(T) = f(x)$ обусловлены более стабильной донорно-акцепторной связью $M \leftarrow E$ по сравнению с энергией специфических взаимодействий $M-R \rightarrow M$ и $E-R \leftarrow E$, реализующихся в жидких исходных соединениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баев А.К. // Общая и прикладная химия. Минск: Высшая школа, 1972. Вып. 5. С. 35.
2. Баев А.К., Михайлов В.Е., Черняк И.Н. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 68. № 6. С. 923.
3. Баев А.К., Черняк И.Н. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 6. С. 431.
4. Baev A.K., Cherniak I.N. // J. Mol. Liq. 2004. V. 110. P. 87.
5. Баев А.К., Подковыров А.И. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 205.
6. Баев А.К. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 7. С. 1214.
7. Баев А.К., Подковыров А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 39. № 12. С. 45.
8. Баев А.К. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 4. С. 662.
9. Баев А.К., // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1157.
10. Баев А.К. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. С.-Петербург, 2002. С. 135.
11. Баев А.К. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 621.
12. Баев А.К., Черняк И.Н. // Там же. 2002. Т. 76. № 4. С. 704.
13. Баев А.К. // Там же. 2003. Т. 77. № 9. С. 1543.
14. Баев А.К., Соколовский А.И. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 1. С. 103.

15. *Baev A.K.* // Book of Abstr. 28 Intern. Conf. on Solution Chemistry. Debresen. Hungary, 2003. P. 79.
16. *Baev A.K.* // Book of Abstr. IX Intern. Conf. on Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. Plyos. Russia, P. 62.
17. *Баев А.К., Подковыров А.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 6. С. 3.
18. *Крестов Г.А., Виноградов И.И., Кесслер Ю.М. и др.* Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1988. 284 с.
19. *Baev A.K., Korolkov D.V.* // Book of Abstr. XIVth FECHM Conf. on Organometallic Chemistry. University of Zurich, 2003. P. 350.
20. *Baev A.K.* // Book of Abstr. XVI Intern. Symp. on Carbanion Chemistry. Marburg, 2001. P. 75.
21. *Баев А.К.* // Коорд. химия. 1996. Т. 22. № 5. С. 399.
22. *Алферов В.А., Леогонья Т.И., Подольская И.И. и др.* // Получение, свойства, анализ и применение соединений с молекулярной кристаллической решеткой для новой техники. Н. Новгород, 1991. С. 38.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И КОИОНА НА СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ СИСТЕМ

© 2008 г. С. А. Мечковский, Н. А. Санкевич, А. Н. Трифонова

Белорусский государственный университет, Минск

E-mail: nat_san@tut.by

Поступила в редакцию 13.07.2007 г.

Изучены эффекты коиона и соотношений компонентов бинарного растворителя вода – ацетон в процессах катионного и анионного обмена на сульфо- и аминостирольных ионообменниках со средней степенью сшивки. Установлено, что форма зависимости коэффициентов селективности от степени заполнения ионита целевым компонентом существенно варьирует с изменением состава растворителя и радиуса коиона.

Традиционно при оценке селективных свойств ионообменных материалов в качестве основных критериев рассматриваются электростатические характеристики полиэлектролитных цепей или поверхностей частиц высокодисперсных твердых веществ, а также способность функциональных групп к участию в химическом взаимодействии с низкомолекулярными компонентами жидкой фазы [1, 2].

Моделирование равновесий на основе этих представлений не приводит к количественным соотношениям, обладающим достаточно надежной предсказательной способностью в связи с проявлением эффектов кооперативности в межионных взаимодействиях, смысл которых трактуется неоднозначно [1, 3]. Обусловлено это, как нам представляется, крайне ограниченными возможностями количественной оценки структурных факторов процесса гидратации ионов как в полиэлектролитных гелях (или граничных жидких слоях на поверхности твердых частиц), так и в контактирующих с сорбентами жидких фазах.

Структурные преобразования растворителя при варьировании природы подвижных ионов и фиксированных функциональных групп, как показывают результаты исследований [4–6], могут играть определяющую роль в межфазном переносе. Последнее указывает на целесообразность экспериментального изучения систем, где с достаточной очевидностью обнаруживается влияние структуры растворителя.

С учетом установленных ранее фактов немонотонного изменения величины коэффициентов доннановского распределения низкомолекулярных электролитов в системах ионит–смешанный растворитель и соответствующих измерений электрохимических свойств ионообменных мембран [7, 8], нами исследовано влияние количественного соотношения воды и ацетона в контактирующих

с ионитами растворах низкомолекулярных электролитов на коэффициенты селективности катионного и анионного обмена в условиях минимального проявления ковалентности во взаимодействиях фиксированный ион – противоион. С этой целью изучены равновесия обмена однозарядных катионов и анионов с жесткой электронной структурой на полистирольных ионитах с ионогенными группами, не проявляющими склонности к протолитическим взаимодействиям. Смеси вода–ацетон выбраны в качестве типичных с точки зрения контрастности структуры и донорно-акцепторных свойств компонентов [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катионит КРС-8п (Н-форма) и анионит АРА-8п (NO₃-форма) предварительно обрабатывали водно-ацетоновой смесью, содержащей 0.5 мол. долей ацетона, в динамическом режиме при отношении массы ионита (г) к объему подвижной фазы (см³) 1:20 и скорости потока 0.5 см³/мин. Ионообменное равновесие изучали в двух сериях экспериментов. В первой серии (динамический метод) навеску ионита (1.000 г в расчете на сухой образец) помещали в колонку диаметром 7.2 мм, через которую пропускали раствор исследуемого электролита заданной концентрации при заданном соотношении воды и ацетона до установления равновесия (контроль по концентрации одного из обменивающихся ионов – Н⁺ при обмене на катионите, Cl[–] и Br[–] при обмене на анионите). Измерения проводили методом потенциометрического титрования с использованием хлорсеребряного электрода сравнения, стеклянного и серебряного индикаторных электродов. Этим методом определялась также концентрация обменных ионов в фазе сорбента. Во второй серии опытов (статический метод) навески ионитов помещали в

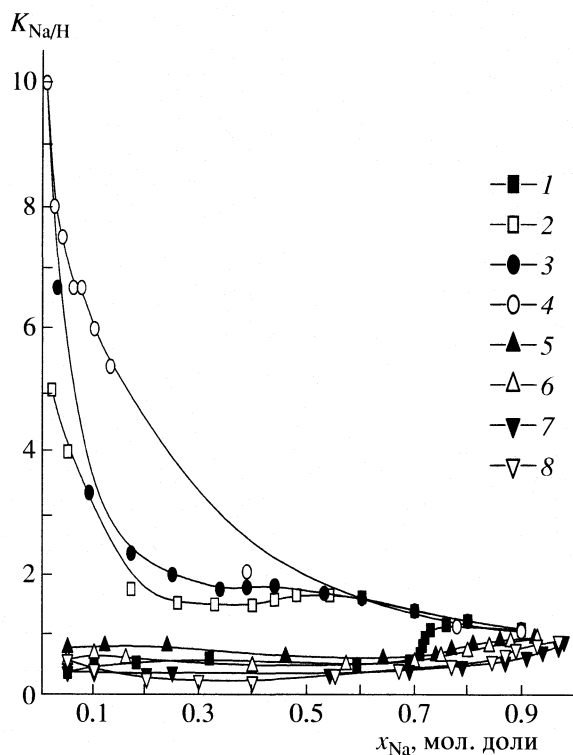


Рис. 1. Коэффициенты селективности обмена H^+ – Na^+ в зависимости от степени заполнения КРС-8п ионом Na^+ ; коионы: Cl^- (1–4), ClO_4^- (5–8); мольные доли ацетона: 0.1 (1, 5); 0.3 (2, 6); 0.5 (3, 7); 0.7 (4, 8).

стеклянные сосуды и заливали растворами с контролируемым соотношением обменивающихся ионов (при постоянной ионной силе) и заданным соотношением воды и ацетона. После установления равновесия (2 суток) определяли концентрацию H^+ , Cl^- и Br^- в растворе и ионите. В обеих сериях опытов контролировали температуру систем ($20 \pm 0.2^\circ\text{C}$).

По результатам измерений рассчитывали величины коэффициентов селективности $K_{\text{B/A}}$ [6]:

$$K_{\text{B/A}} = (\bar{x}_{\text{B}}/\bar{x}_{\text{A}})(x_{\text{A}}/x_{\text{B}}),$$

где $\bar{x}_{\text{A}}$ и $\bar{x}_{\text{B}}$, x_{A} и x_{B} – соответственно мольные доли обменивающихся ионов А и В в гелевой и жидкой фазах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость коэффициентов селективности катионного обмена H^+ – Na^+ на сульфокатионите от степени замещения протона функциональных групп на ион натрия при варьировании содержания ацетона (N) во внешнем растворе в пределах 0.1–0.7 мол. долей представлена на рис. 1. Водно-ацетоновые смеси, как показано в работе [11], обладают исключительно высокой дифференциру-

ющей способностью в процессах межфазного переноса коионов, что связано с сильно выраженной асимметричностью распределения компонентов растворителя между гелевой и жидкой фазами [12], обусловленной, по-видимому, не только большим различием полярности и донорно-акцепторных свойств молекул воды и ацетона, но и структурным несоответствием смешанных сольватных образований в средах с низкой и высокой концентрацией ионизированных компонентов [10, 13]. Этими факторами определяется и контрастность величины $K_{\text{Na/H}}$, а также форма зависимости $K_{\text{Na/H}}$ от степени заполнения катионита ионами Na^+ для систем, отличающихся только свойствами коиона (рис. 1). Наблюдаемые изменения селективности катионного обмена при замене Cl^- на ClO_4^- правомерно рассматривать с учетом влияния величины радиуса коиона, поскольку образование ковалентных связей в системах такого рода не характерно [6]. Безусловно, в случаях сочетания электростатических и ковалентных взаимодействий в обеих фазах роль коиона может быть не менее значимой. Однако этой проблеме до последнего времени уделяется мало внимания [6, 14, 15]. Вклад коиона в ионообменное равновесие хорошо согласуется с данными об ионообменной сорбции электролитов высокоионизированными ионообменниками [11], где для жестких катионов и анионов имеет место четкая корреляция между радиусом иона и величиной сорбции.

Зависимость величин $K_{\text{Na/H}}$ от соотношения концентраций Na^+ и H^+ в ионите (рис. 1) существенно отличается от аналогичной зависимости для водных растворов [13]. Монотонное снижение коэффициента селективности для предпочитаемого катиона с ростом его содержания в ионите, характерное для водной среды, сменяется в водно-ацетоновой смеси нерегулярным изменением этих величин. Особенно это проявляется для систем с относительно малым радиусом коиона (кривые 1–4, рис. 1).

Ход кривых $K_{\text{Na/H}} - x_{\text{Na}}$ существенно варьирует с изменением состава растворителя. При низком содержании ацетона ($N = 0.1$), т.е. в области, где молекулы ацетона способствуют упорядочению структуры воды (отрицательные $\Delta_{\text{mix}}H$ [16]) величины $K_{\text{Na/H}} < 1$ в интервале значений x_{Na} от 0.05 до 0.7 с последующим изломом, указывающим на качественное изменение сольватации катионов в области x_{Na} от 0.7 до 0.9. С ростом концентрации ацетона ($N = 0.3$ и 0.5), т.е. в условиях, когда его структурирующее действие сменяется формированием бинарных структур [14], излом на кривых $K_{\text{Na/H}} - x_{\text{Na}}$ сглаживается и смещается в сторону более низких значений x_{Na} . Изменение характера данной функции обнаруживается в области перехода к преобладанию структуры ацетона (макси-

мум $\Delta_{\text{mix}}H$ [10, 16]). Система приобретает обменные свойства, сопоставимые с водной средой [15], что соответствует значительно более высоким значениям $K_{\text{Na/H}}$ и менее выраженным наклонам кривых $K = f(x)$.

Влияние растворителя и коиона в процессах анионного обмена также весьма существенно. Как показывают результаты экспериментов, представленные на рис. 2, относительно простая форма кривых $K_{\text{NO}_3/\text{Cl}} - x_{\text{Cl}}$ в обмене $\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$ свойственна для систем, содержащих в качестве коиона Na^+ (рис. 2а). Дифференцирующее действие ацетона в большой мере проявляется только при низких значениях x_{Cl} (0.02–0.2). Здесь максимальные величины коэффициентов селективности наблюдаются в области средних соотношений компонентов растворителя ($N = 0.5$ и 0.7), характеризующихся промежуточными значениями теплот смешения [16]. В интервале x_{Cl} от 0.2 до 0.9 коэффициенты селективности монотонно уменьшаются при фиксированном составе растворителя. Сходные зависимости наблюдаются для систем, содержащих в качестве коиона Li^+ (рис. 2б).

Эффекты ионного радиуса в большей мере проявляются при переходе к K^+ и H^+ в качестве коионов (рис. 2в). Увеличение радиуса коиона приводит к повышению чувствительности коэффициента селективности обмена по отношению к степени замещения NO_3^- на Cl^- и к составу растворителя, что можно объяснить соответствующим повышением лабильности сольватных структур [6].

Увеличение собственного размера противоиона, как следует из данных рис. 3, сопровождается повышением дифференцирующей способности растворителя (рис. 2 и 3), а также возрастанием эффектов, связанных с изменением соотношения концентраций конкурирующих противоионов в гелевой фазе. При обмене нитрат- на галогенид-ионы характерно проявление специфики составов бинарного растворителя [7], находящихся за пределами сингулярных точек [16], согласно данным о $\Delta_{\text{mix}}H$ [10]. Так, в отличие от обмена $\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$ обмен $\text{NO}_3^- - \text{Br}^-$ при мольных долях ацетона 0.1 и 0.9, где свойственно сохранение структуры основного растворителя с заполнением полостей молекулами другого компонента смеси [11], наблюдается контрастное, в сравнении с водной средой, изменение коэффициентов селективности обмена как функций степени заполнения ионогенных групп предпочитаемым противоионом [15]. Следовательно, в бинарном растворителе со сравнительно низким содержанием неводного компонента вместо снижения величин коэффициентов селективности для противоиона, обладающего повышенным родством к иониту по мере увели-

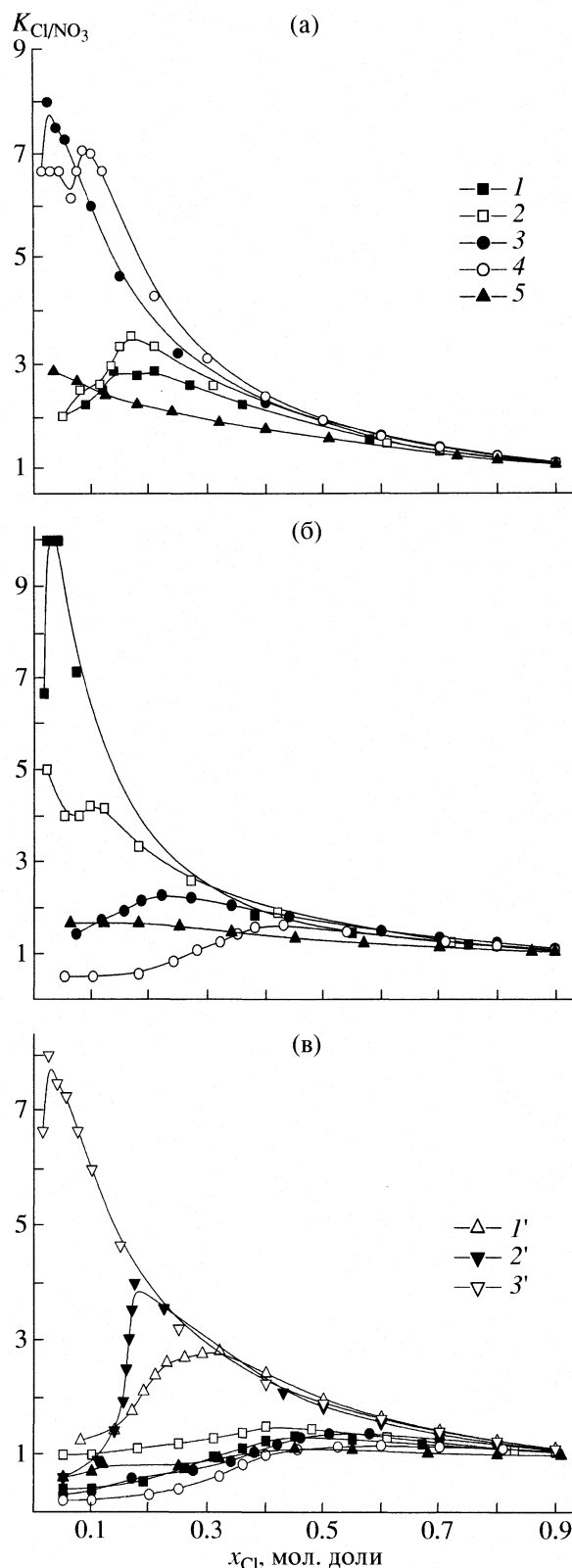


Рис. 2. Коэффициенты селективности обмена $\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$ в зависимости от степени заполнения АРА-8п ионом Cl^- ; коионы: Na^+ – а, Li^+ – б, H^+ и K^+ – в; мольные доли ацетона: 0.1 (1, 1'), 0.3 (2, 2'), 0.5 (3, 3'), 0.7 (4), 0.9 (5).

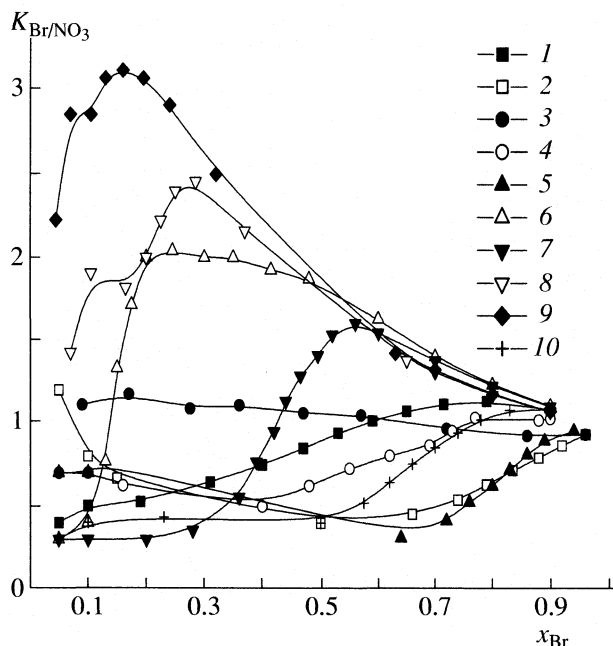


Рис. 3. Коэффициенты селективности обмена NO_3^- – Br^- в зависимости от степени заполнения АРА-8п ионом Br^- ; катионы: H^+ (1), Li^+ (2–5), Na^+ (6–10); молярные доли ацетона: 0.1 (1, 6), 0.3 (2, 7), 0.5 (3, 8), 0.7 (4, 9), 0.9 (5, 10).

чения его содержания в гелевой фазе наблюдается сильно выраженное возрастание этих величин.

Таким образом, как показывают результаты экспериментов, наиболее общей особенностью анионообменных равновесий в бинарном растворителе является возрастание коэффициентов селективности сорбции предпочитаемого противоиона с

ростом собственного радиуса коиона. В катионном обмене влияние радиуса коиона противоположно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холин Ю.В., Мирошник Л.В., Бугаевский А.А. и др. // Неформальные математические модели в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1991. С. 26.
2. Белинская Ф.А. // Ионный обмен и ионометрия. 2000. Вып. 10. С. 7.
3. Галактионов С.Г., Голубович В.П., Шендерович М.Д. и др. Введение в теорию рецепторов. Минск: Наука и техника, 1986. 199 с.
4. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998.
5. Лук В. // Вода в полимерах. М.: Мир, 1984.
6. Яшикчиев В.И. Вода, движение молекул, структура, межфазные процессы и отклик на внешнее воздействие. М.: Агар, 1998.
7. Мечковский С.А. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 1. С. 127.
8. Мечковский С.А. // Там же. 1978. Т. 52. № 4. С. 127.
9. Зажогин А.П., Серафимович А.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1994. Т. 60. № 5–6. С. 452.
10. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 4. С. 577.
11. Мечковский С.А., Акинчиц Е.А. // Коллоидн. журн. 1978. № 3. С. 559.
12. Мечковский С.А. // Там же. № 4. С. 786.
13. Залкин В.М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1638.
14. Маринский Я., Редди М., Болдуин Р. // Вода в полимерах. М.: Мир, 1984.
15. Райхенберг Д. // Ионный обмен. М.: Мир, 1968.
16. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. М.: Мир, 1983. 265 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.18:54.024

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ
ТРИОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

© 2008 г. Д. Г. Семесько, С. Л. Хурсан

Башикирский государственный университет, Уфа

E-mail: KhursanSL@ufacom.ru

Поступила в редакцию 17.04.2007 г.

С помощью методов DFT и *ab initio* рассмотрены строение и основные каналы расщепления HOOO и CH_3OOO . Показано, что для корректного описания исследуемых систем необходим одновременный учет как динамической, так и статической составляющих энергии электронной корреляции. В приближении MRMP2(19×11)/aug-cc-pVTZ установлено, что устойчивы как *цис*-, так и *транс*-структуры триоксильных радикалов (энергетически более выгоден *цис*-изомер), а *гош*-структура отвечает вершине потенциального барьера. Определен энергетический барьер вращения по связи RO–OO: 10.9–19.7 кДж/моль для HOOO и 18.7–39.1 кДж/моль для CH_3OOO . Рассмотрены основные каналы расщепления ROOO-радикалов: распад на RO-радикал и молекулярный кислород или на гидрпероксильный радикал и карбонильное соединение (последняя реакция протекает при наличии α -C–H-связей). При использовании MRMP2(19×11)/aug-cc-pVTZ//PBE0/aug-cc-pVTZ оценены суммарные затраты энергии на разрыв связи O–O в HOOO и CH_3OOO (20 кДж/моль). В том же приближении определена высота энергетического барьера реакции изомеризации CH_3OOO (8.0 кДж/моль).

Полиоксиды и полиоксидные радикалы – метастабильные соединения, свойства которых до сих пор практически не изучены. Однако они образуются в целом ряде окислительных процессов в газовой и жидкой фазах, влияя на кинетические закономерности этих процессов и состав продуктов. Так, ROOO-радикалы являются интермедиатами реакции разложения озона свободными радикалами [1]. Гидротриоксильный радикал играет важную роль в процессах с участием озона, например в атмосферной химии [2] или в промышленной водоподготовке [3]. В работах [4, 5] сделан вывод, что триоксильные радикалы образуются как промежуточные активные частицы в реакции квадратичной гибели пероксирадикалов – ключевой стадии процесса окисления органических соединений кислородом воздуха.

Неудивительно, что были предприняты значительные усилия, чтобы охарактеризовать свойства подобных частиц. Экспериментальное изучение ROOO чрезвычайно затруднительно ввиду их высокой лабильности, именно поэтому работы такого рода немногочисленны. В работах [2, 6, 7] масс-спектрометрическим методом определена энтальпия образования HOOO , о прямой идентификации HOOO методом инфракрасной спектроскопии в аргоновых матрицах сообщается в [8]. В работе [9] изучен вращательный спектр HOOO и определена его структура, что служит наиболее убедительным доказательством существования данного интермедиата.

Теоретические исследования ROOO в основном направлены на изучение принципиальной

возможности существования подобных частиц (т.е. термодинамической стабильности относительно продуктов распада), а также строения и конформационной подвижности. Результаты моделирования сильно зависят от теоретического уровня исследования. Так, в работе [10] показана относительная устойчивость HOOO по сравнению с продуктами его распада – HO и O_2 (8.9 ккал/моль), что хорошо согласуется с экспериментальными данными [6] (10 ± 5 ккал/моль). Скрупулезный выбор адекватного квантово-химического подхода и анализ упомянутых выше экспериментальных данных позволил авторам [11] оценить энтальпию образования HOOO в 7.1 ± 2 ккал/моль, что не согласуется с величиной -1 ± 5 ккал/моль [6]. Энтальпии образования ряда ROOO (где R = H, CH_3 , C_2H_5), рассчитанные с помощью методов G2M(RCC) и CBS-QCI/APNO, приведены в работе [12]. Особенности поведения HOOO в водной среде с использованием континуальной, дискретной и комбинированной моделей были изучены в [13, 14]. В частности, было установлено [14], что время жизни сольватированного гидротриоксильного радикала может быть в 20–500 раз больше, чем в газовой фазе за счет кооперативного эффекта стабилизации.

Таким образом, изучение лабильных интермедиатов окислительных процессов, “перегруженных” кислородными атомами, – чрезвычайно сложная задача даже для современного уровня развития экспериментальной и теоретической базы химической науки, несмотря на кажущуюся простоту исследуемых систем. Имеющиеся литературные данные о свойствах триоксильных радикалов

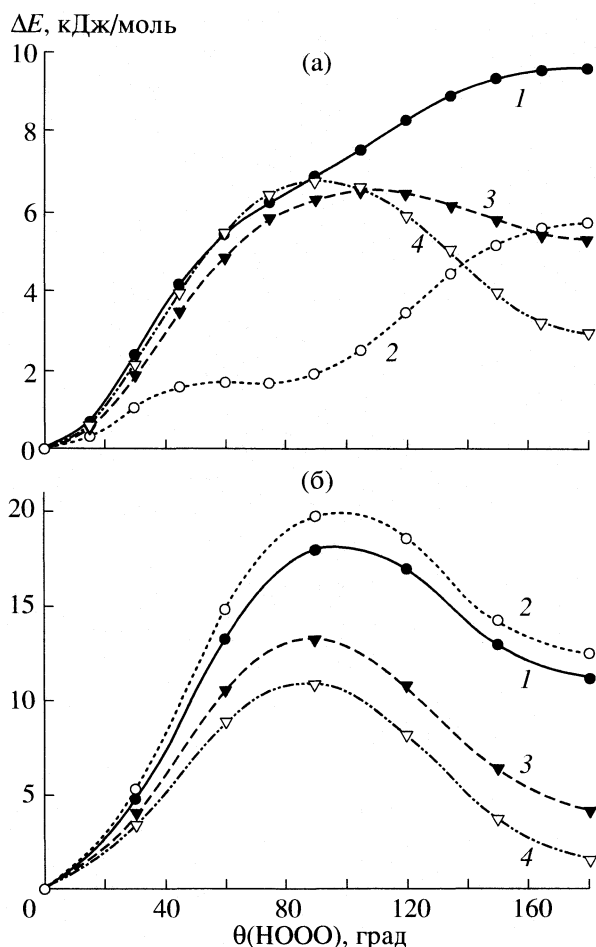


Рис. 1. Конформационный потенциал НООО в приближениях: 1 – MP2/сс-pVTZ, 2 – CCD/сс-pVDZ, 3 – QCISD/сс-pVDZ, 4 – PBE0/сс-pVTZ до (а) и после MRMP2-коррекции (б).

неполны и противоречивы. Цель данной работы – анализ строения и конформационной подвижности простейших радикалов ROOO ($R = H, CH_3$), а также моделирование основных каналов расхода ROOO.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты были выполнены с помощью программ Gaussian 03 [15], PC GAMESS 7.0 и US GAMESS 2006 R2 [16]. В работе использованы методы функционала плотности PBE0 [17] и B3LYP [18], теории возмущений второго и четвертого порядков MP2 и MP4(SDQ) в приближении замороженного остова, связанных кластеров CCD и CCSD, а также конфигурационного взаимодействия QCISD в сочетании с корреляционно-согласованными базисами Даннинга (сс-pVDZ и сс-pVTZ). Для расчета полной энергии моделируемых соединений использован многоконfigurационный метод теории возмущений второго порядка

MRMP2 в сочетании с базисным набором aug-сс-pVTZ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения строения и конформационной подвижности двух рассмотренных в работе радикалов ROOO ($R = H$ и CH_3) было проведено моделирование потенциала вращения триоксильного радикала по связи RO–OO (релаксированное сканирование с шагом 15 град). Для НООО результаты, полученные с помощью методов теории возмущений MP2 и MP4(SDQ), а также связанных кластеров CCD, согласуются между собой. Данные методы предсказывают, что молекула НООО существует преимущественно в виде *цис*-изомера, в то время как *транс*-конформация соответствует вершине потенциального барьера вращения по центральной связи О–О. Величина барьера составляет 9.7 кДж/моль для MP2, 7.0 кДж/моль для MP4(SDQ) и 5.8 кДж/моль для CCD метода.

В то же время моделирование конформационного потенциала с помощью методов функционала плотности PBE0 и B3LYP, связанных кластеров CCSD и конфигурационного взаимодействия QCISD, характеризующихся не менее интенсивным учетом корреляционной энергии, приводит к качественно иному результату (некоторые из потенциальных кривых приведены на рис. 1а). В данных приближениях устойчивы как *цис*-, так и *транс*-структуры (причем энергетически более выгоден *цис*-изомер), а *гош*-конформер соответствует вершине потенциального барьера. В приближении PBE0/сс-pVTZ скошенная форма локализована как седловая точка и характеризуется наличием одной мнимой частоты ($\nu = i171 \text{ см}^{-1}$), высота потенциального барьера относительно *цис*-структуры составляет 3.4 кДж/моль. Общей чертой всех изученных методов является пологая поверхность потенциальной энергии (ППЭ), отвечающая вращению по центральной связи О–О. Похожая ситуация с неудовлетворительным описанием конформационного потенциала пероксидного соединения – MeOOMe рассмотрена в [19]. Относительные энергии, характеризующие устойчивость конформеров НООО и CH_3OOO , приведены в табл. 1.

Наиболее важные геометрические характеристики конформеров НООО приведены в табл. 2. Длина центральной связи О–О приблизительно соответствует таковой в молекуле НООН ($1.452 \pm 0.005 \text{ \AA}$ [20]), в то время как связь с концевым атомом кислорода значительно короче ($1.229\text{--}1.274 \text{ \AA}$ в зависимости от метода расчета). Полученные значения не согласуются с экспериментальными данными [9], согласно которым в газовой фазе наиболее устойчива *транс*-конформация с $r(\text{HO}–\text{OO}) = 1.688 \text{ \AA}$ и $r(\text{HOO}–\text{O}) = 1.225 \text{ \AA}$. Квантово-химические расчеты, проведенные теми же авторами

Таблица 1. Энергия конформеров НООО и СН₃ООО относительно *цис*-формы, кДж/моль

Метод расчета	Номер метода	НООО		СН ₃ ООО	
		<i>гош</i> -	<i>транс</i> -	<i>гош</i> -	<i>транс</i> -
PBE0/сc-pVTZ	1	6.8 (10.8)	3.0 (1.5)	9.2 (32.2)	4.1 (17.7)
B3LYP/сc-pVTZ	2	6.3 (8.5)	1.4 (0.6)	10.0 (18.6)	4.0 (6.7)
MP2/сc-pVTZ	3	—	9.7 (11.1)	0.3 (16.3)	3.6 (8.6)
MP4(SDQ)/сc-pVDZ	4	—	7.0 (11.8)	0.0 (21.7)	5.1 (11.8)
CCD/сc-pVDZ	5	1.7 (17.5)	5.8 (12.5)	0.0 (21.6)	5.0 (11.5)
CCSD/сc-pVDZ	6	5.6 (12.8)	4.8 (4.5)	1.1 (35.3)	2.2 (21.3)
QCISD/сc-pVDZ	7	6.6 (12.2)	5.3 (4.1)	2.1 (28.0)	3.0 (15.9)

Примечание. В скобках приведены значения энергий в приближении MRMP2(19 × 11)/aug-сc-pTVZ. Относительная энергия *цис*-конформера СН₃ООО, рассчитанная по методам 4 и 5, составляет 4.3 и 7.3 кДж/моль соответственно.

Таблица 2. Основные геометрические параметры конформеров ROOO (R = H, CH₃), межатомные расстояния *r*, Å, торсионный угол θ , град

Метод	<i>цис</i> -		<i>гош</i> -			<i>транс</i> -	
	<i>r</i> ₁	<i>r</i> ₂	<i>r</i> ₁	<i>r</i> ₂	θ	<i>r</i> ₁	<i>r</i> ₂
НООО							
1	1.462	1.245	1.490	1.239	91.2	1.498	1.229
3	1.434	1.245	—	—	—	1.437	1.242
4	1.448	1.261	—	—	—	1.449	1.261
5	1.438	1.255	1.439	1.268	72.3	1.441	1.257
6	1.482	1.266	1.495	1.264	114.8	1.502	1.256
7	1.485	1.274	1.501	1.272	108.2	1.504	1.263
СН ₃ ООО							
1	1.537	1.229	1.507	1.237	101.3	1.515	1.228
3	1.442	1.241	1.439	1.255	73.4	1.439	1.245
4	1.456	1.257	1.450	1.273	78.2	1.451	1.263
5	1.446	1.251	1.440	1.269	81.3	1.443	1.258
6	1.529	1.254	1.499	1.267	71.4	1.511	1.256
7	1.520	1.264	1.506	1.274	67.4	1.512	1.263

Обозначения: *r*₁ = *r*(RO–OO), *r*₂ = *r*(ROO–O), θ = θ (ROOO), методы 1–7: см. табл. 1.

в приближении MRCI + Q(19 × 13)/aug-сc-pVTZ, хорошо согласуются с экспериментом (*r*(НО–ОО) = 1.677 Å, *r*(НОО–О) = 1.225 Å), что указывает на основной недостаток использованных вычислительных методик: для корректного воспроизведения структуры гидротриоксильного радикала чрезвычайно важен одновременный учет как статической, так и динамической электронной корреляции. На многоконфигурационную природу НООО указывает также значение CCSD *T*₁-теста, равное 0.47 [11], превышение порога в 0.02 свидетельствует о существенном вкладе дополнительных электронных конфигураций.

Моделирование конформационного потенциала СН₃ООО, в свою очередь, привело к получе-

нию трех принципиально различных картин. Методы MP2, CCSD и QCISD свидетельствуют о наличии трех устойчивых форм: *цис*-, *транс*- и *гош*- (наиболее энергетически выгодна *цис*-конформация), разделенных двумя барьерами. При этом сохраняется пологость ППЭ, все энергетические изменения лежат в пределах 5 кДж/моль.

Согласно CCD и MP4(SDQ) расчетам, устойчива только *гош*-конформация, а *цис*- и *транс*-структуры являются переходными состояниями (некоторые из потенциальных кривых приведены на рис. 2а). Наоборот, метод PBE0 предсказывает, что скошенная форма соответствует вершине потенциального барьера между *цис*- и *транс*-изомерами (первый конформер термодинамически более

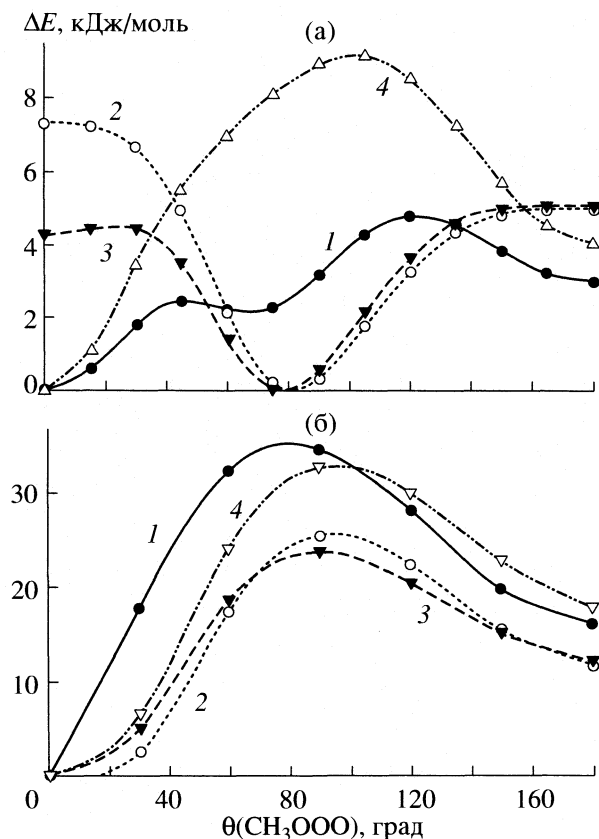


Рис. 2. Конформационный потенциал CH_3OOO в приближениях: 1 – QCISD/cc-pVDZ, 2 – CCD/cc-pVDZ, 3 – MP4(SDQ)/cc-pVDZ, 4 – PBE0/cc-pVTZ до (а) и после MRMP2-коррекции (б).

устойчив). Таким образом, для метилтриоксильного радикала также характерна невоспроизводимость результатов методов, учитывающих только динамическую корреляцию.

В табл. 2 приведены геометрические параметры конформеров CH_3OOO . Как и в случае HOOO , связь с терминальным атомом кислорода укорочена. Для центральной связи $\text{O}-\text{O}$ отдельные методы предсказывают растяжение до 1.537 Å.

Учитывая многоконфигурационную природу ROOO , для более корректного описания относительной устойчивости конформеров использовали метод MRMP2(19×11)/aug-cc-pVTZ (проводили расчет полной энергии для точек на рассмотренных выше кривых для HOOO - и CH_3OOO -радикалов с шагом 30 град). В случае HOOO моделирование проводили в рамках полного активного пространства, включающего 11 молекулярных орбиталей (МО) и 19 электронов (девять двукратно занятых, одна однократно занятая и одна вакантная МО). Из активного пространства исключены три основных МО атомов кислорода и высоколежащие вакантные МО с неподходящей симметрией орбиталей. Для CH_3OOO активное пространство также включает 11 МО и 19 электронов.

Результаты расчетов представлены в табл. 1, а также на рис. 1б и 2б. Как для гидротриоксильного, так и для метилтриоксильного радикалов были получены воспроизводимые результаты: устойчивы как *цис*-, так и *транс*-структуры (энергетически более выгоден *цис*-изомер), а *гош*-конформер соответствует вершине потенциального барьера. Энергетический барьер вращения по связи $\text{RO}-\text{OO}$ находится в пределах 10.9–19.7 кДж/моль для HOOO и 18.7–39.1 кДж/моль для CH_3OOO .

Из рассмотренных выше методов расчета, не учитывающих статическую корреляцию, правильно воспроизводят кривизну конформационных кривых только методы функционала плотности PBE0 и B3LYP. Действительно, в [21, 22] отмечается хорошая применимость гибридных методов для систем, описываемых многоконфигурационной волновой функцией, если вклад доминирующей конфигурации достаточно велик (>0.75). Из данных табл. 1 видно, что для HOOO и CH_3OOO методы с функционалами PBE0 и B3LYP показывают количественно согласующиеся результаты, поэтому в дальнейших расчетах использовали только функционал PBE0.

Триоксильные радикалы – чрезвычайно лабильные частицы, поэтому наиболее характерными их реакциями являются реакции распада. Нами проведено моделирование основных каналов распада ROOO . Все триоксильные радикалы, независимо от строения заместителя, могут распадаться на RO и молекулярный кислород. Для моделирования гомолитического распада радикала по связи $\text{O}-\text{O}$ использовали следующую расчетную схему: строение промежуточных структур определяли с помощью метода функционала плотности PBE0 в сочетании с базисным набором aug-cc-pVTZ, полную энергию для этих же структур вычисляли в приближении MRMP2(19×11)/aug-cc-pVTZ. Использовали такое же активное пространство молекулярных орбиталей, как и при расчете конформационного потенциала.

На рис. 3 приведено сечение ППЭ, соответствующее гомолитическому распаду наиболее устойчивого *цис*-конформера HOOO на HO и O_2 . Согласно результатам PBE0, локализована седловая точка на ППЭ реакции (мнимая частота колебаний $\nu = i314 \text{ см}^{-1}$), энергия активации составляет 8.9 кДж/моль. Учет как динамической, так и статической составляющих электронной корреляции (MRMP2) кардинально изменяет ситуацию, воспроизводя классическую потенциальную кривую Морзе. Наиболее устойчивому состоянию HOOO соответствует $r(\text{HO}-\text{OO}) = 1.7 \text{ Å}$, что существенно ближе к экспериментальному значению длины связи (1.688 Å) по сравнению с другими методами (табл. 2).

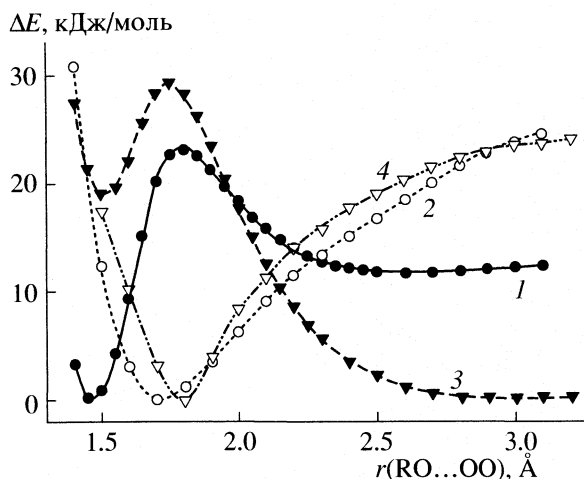
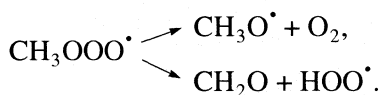


Рис. 3. Сечение ППЭ, соответствующее распаду *цис*-НООО (1, 2) и *транс*-CH₃ООО (3, 4); 1, 3 – PBE0/aug-cc-pVTZ, 2, 4 – MRMP2(19 × 11)/aug-cc-pVTZ//PBE0/aug-cc-pVTZ.

Затраты энергии на разрыв связи О–О в НООО, оцененные по формуле кривой Морзе, составляют 25 кДж/моль. С учетом энергии нулевых колебаний пероксидной связи, вычисленной в приближении PBE0/aug-cc-pVTZ, величина диссоциативного предела составляет 20 кДж/моль. Согласно [11], устойчивость НООО относительно продуктов распада характеризуется энергией 9.2 кДж/моль.

При наличии α-С–Н-связей в триоксильном радикале возможен процесс внутримолекулярной изомеризации. В частности, метилтриоксильный радикал может распадаться по двум направлениям:



Результаты моделирования гомолитического распада *транс*-CH₃ООО на CH₃O и O₂ представлены на рис. 3 и на качественном уровне воспроизводят данные для НООО. Наиболее устойчивому состоянию CH₃ООО соответствует $r(\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{OO}) = 1.8 \text{ \AA}$.

Второй механизм деструкции CH₃ООО, осложненный изомеризацией радикала, изучен в работе [23], в которой исследованы реакции взаимодействия алкоксильных радикалов с молекулярным кислородом, имеющие важное значение для атмосферной химии. Переходное состояние реакции изомеризации *цис*-CH₃ООО авторами локализовано в приближениях B3LYP/6-311G(*d,p*), QCISD/6-311G(*d,p*), G2M(RCC), CBS-QCI/APNO, энергия активации составляет –0.59, 4.02, 1.25 и 8.52 кДж/моль соответственно. Однако, как показано выше, для корректного описания свойств триоксильных радикалов необходим учет как динамической, так и статической составляющих электронной корре-

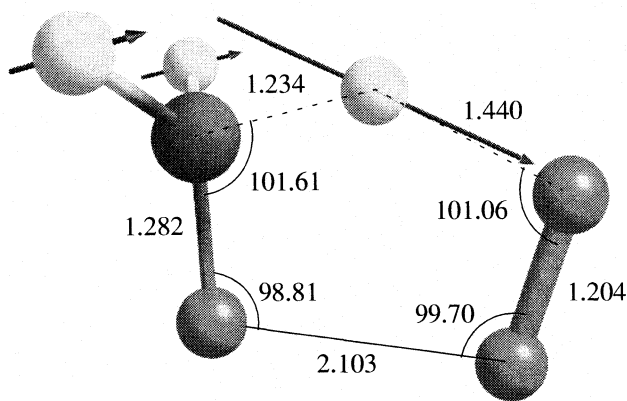


Рис. 4. Строение переходного состояния реакции изомеризации CH₃ООО; указаны межатомные расстояния (Å) и валентные углы (град). Стрелкой показана мнимая частота колебания ($\nu = i1099 \text{ см}^{-1}$).

ляции. Поэтому мы использовали многоконфигурационный подход к решению этой задачи.

На рис. 4 приведено строение переходного состояния, определенное в приближении PBE0/aug-cc-pVTZ. Истинность переходного состояния подтверждена наличием одной мнимой частоты ($\nu = i1099 \text{ см}^{-1}$), соответствующей переносу атома Н от атома углерода к терминальному атому кислорода. Высота энергетического барьера, определенная в приближении PBE0/aug-cc-pVTZ, составляет 2.3 кДж/моль. С использованием приближения MRMP2(19 × 11)/aug-cc-pVTZ для расчета полной энергии оптимизированных методом функционала плотности структур (энтальпийная поправка к полной энергии также взята из соответствующих расчетов с функционалом PBE0), рассчитан потенциальный барьер реакции изомеризации, равный 8.0 кДж/моль. Эти результаты прекрасно согласуются с полученными при наиболее сложных расчетах (CBS-QCI/APNO) авторов [23].

Для CH₃ООО соотношение каналов расходования определяется относительной устойчивостью конформеров и высотой потенциальных барьеров перехода между ними. По-видимому, *транс*-форма может претерпевать только гомолитический распад по пероксидной связи (направление 1), в то время как для *цис*-формы должна преобладать изомеризация, предшествующая дальнейшей деструкции радикала (направление 2). Учитывая предпочтительность существования CH₃ООО в виде *цис*-изомера, а также относительно низкую энергию активации превращения по механизму 2, это направление распада метилтриоксильного радикала следует считать наиболее вероятным.

Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки Российской Федерации “Развитие научного потенциала выс-

шей школы” (код проекта РНП 2.2.1.1.6332) и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН №1-ОХ “Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bühler R.E., Staehelin J., Hoigne J.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2560.
2. *Cacace F., De Petris G., Pepi F., Troiani A.* // Sci. 1999. V. 285. P. 81.
3. *Langlais B., Reckhow D.A., Brink D.R.* Ozone in Water Treatment. Application and Engineering. Michigan: Lewis Publishers Inc., 1991.
4. *Хурсан С.Л., Мартемьянов В.С., Денисов Е.Т.* // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 5. С. 1031.
5. *Денисов Е.Т.* // Нефтехимия. 1986. № 6. С. 723.
6. *Speranza M.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 7535.
7. *Cacace F., Cippolini R., De Petris G., Troiani A.* // Int. J. Mass Spectrom. 2003. V. 228. P. 717.
8. *Nelander B., Engdahl A., Svensson T.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 332. P. 403.
9. *Suma K., Sumiyoshi Y., Endo Y.* // Sci. 2005. V. 308. P. 1885.
10. *Yu H.G., Varandas A.J.C.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 334. P. 173.
11. *Denis P.A., Kieninger M., Ventura O.N. et al.* // Ibid. 2002. V. 365. P. 440.
12. *Jungkamp T.P.W., Seinfeld J.H.* // Ibid. 1996. V. 257. P. 15.
13. *Aloisio S., Francisco J.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 8592.
14. *Chalmet S., Ruiz-Lopez M.F.* // Chem. Phys. Chem. 2006. V. 7. P. 463.
15. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallington CT, 2004.
16. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
17. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1396.
18. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11623.
19. *Tonmunphean S., Parasuk V., Karpfen A.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 438.
20. *Антоновский В.Л., Хурсан С.Л.* Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2003.
21. *Cremer D., Kraka E., Szalay P.G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 292. P. 97.
22. *Cramer C.J.* Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, 2nd Edition. N.Y.: John Wiley & Sons, 2004.
23. *Jungkamp T.P.W., Seinfeld J.H.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 263. P. 371.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.4

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА К ЖИДКОМУ ЦЕЗИЮ

© 2008 г. Д. К. Белащенко, Н. Ю. Никитин

Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет)

E-mail:dkbel@mail.ru

Поступила в редакцию 23.04.2007 г.

Методика расчета потенциала погруженного атома (ЕАМ) для жидкого металла, использующая дифракционные данные о структуре вблизи температуры плавления ($T_{пл}$), применена для цезия при температурах 323–1923 К и давлениях до 9.8 ГПа. При подборе параметров потенциала ЕАМ использованы данные о термодинамических свойствах и структуре жидкого цезия. Показано, что при использовании ЕАМ-потенциала удастся хорошо предсказать структурные и термодинамические характеристики жидкого металла при повышении температуры вдоль линии равновесия жидкость–пар, а также при сильном сжатии. Получено согласие расчетной потенциальной энергии и структуры жидкого цезия с опытными данными при температурах до 1373 К. Установлено, что расчетный модуль всестороннего сжатия близок к фактическому при всех температурах, кроме 323 К; коэффициенты самодиффузии возрастают с температурой по степенному закону с показателем, близким к 2, и удовлетворяют соотношению Стокса–Эйнштейна. Расхождения с опытом при температурах выше 1400 К объяснены переходом металл–неметалл при понижении плотности.

В настоящее время в задачах моделирования кристаллических металлов успешно применяется модель погруженного атома (Embedded Atom Model–ЕАМ). В этой модели введено коллективное взаимодействие. Потенциальная энергия металла записывается в виде (см., например, [1]):

$$U_{\text{пот}} = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}). \quad (1)$$

Здесь $\Phi(\rho_i)$ – “потенциал погружения” i -го атома, зависящий от эффективной электронной плотности ρ в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов содержит обычный парный потенциал. Эффективная электронная плотность (безразмерная) в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле:

$$\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij}), \quad (2)$$

где $\psi(r_{ij})$ – вклад в электронную плотность от соседа с номером j . В расчетах используются три подгоночных функции $\Phi(\rho)$, $\phi(r)$ и $\psi(r)$, выбор которых неоднозначен. В случае кристаллов, где набор ближайших межатоомных расстояний в состоянии равновесия невелик, удается правильно подогнать к опытным данным плотность, энергию, упругие постоянные, энергию образования вакансии, поверхностные свойства и т.д. Модель ЕАМ применяли также и для жидких металлов и сплавов. В [2, 3] разработан метод моделирования жидкого железа с использованием дифракцион-

ных данных о структуре. В [4] потенциал ЕАМ применен для моделирования жидких Ga и Bi, в [5] – для жидкой ртути, в [6] – для жидкого и аморфного железа при высоких температурах и давлениях, а в [7] – для жидкого рубидия.

В случае жидких или аморфных металлов важную роль в расчетах играет основная характеристика структуры – парная корреляционная функция (ПКФ). Для сравнения структурных характеристик реального металла и его атомной модели сопоставляют их ПКФ. Степень различия двух ПКФ $g_1(r)$ и $g_2(r)$ определяется как стандартное отклонение (“невязка”) с помощью формулы:

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_1(r_j) - g_2(r_j)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь n_1 и n_2 – номера точек гистограмм ПКФ, между которыми вычисляется невязка. Если R_g имеет порядок 0.01, то две ПКФ на графике визуально практически неразличимы.

В ряде случаев потенциал ЕАМ, полученный для кристаллического металла, не подходит для описания жидкой фазы [4]. Поэтому были предложены специально для жидких металлов методики подбора потенциалов ЕАМ, в которые включена возможность использования дифракционных данных о структуре. Два разных варианта такой методики были предложены в [3–7]. В настоящей работе проведен поиск ЕАМ потенциала для жидкого цезия и рассчитаны его свойства в широком интервале температур.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

При моделировании металла методом молекулярной динамики (МД) суммарная сила, действующая на атом i , получается путем дифференцирования полной энергии по координатам этого атома. Равнодействующую силу можно представить в виде суммы эффективных парных сил. В случае однокомпонентной системы для эффективной силы пары $i-j$ получается:

$$F_{ij} = - \left[\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho_i} + \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho_j} \right] \frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r_{ij}} - \frac{\partial \Phi(r)}{\partial r} \Big|_{r_{ij}}. \quad (4)$$

Первая сумма представляет собой результат действия потенциала погружения, а второе слагаемое – вклад от парного потенциала. Аналогично [4–6] в настоящей работе для жидкого цезия функции $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$ выбираются в достаточно простом виде:

$$\psi(r) = p_1 \exp(-p_2 r), \quad (5)$$

$$\Phi(\rho) = \alpha \rho^m + \beta \rho \quad \text{при} \quad 0 < \rho < \rho_1, \quad (6)$$

$$\Phi(\rho) = a_1 + a_2(\rho - \rho_0)^2 + a_3(\rho - \rho_0)^3 \quad (7)$$

при $\rho_1 \leq \rho \leq \rho_2$,

$$\Phi(\rho) = \gamma \rho^n + \delta \rho \quad \text{при} \quad \rho > \rho_2, \quad (8)$$

причем при $\rho = \rho_1$ и $\rho = \rho_2$ непрерывны сама функция $\Phi(\rho)$ и ее первая производная. Это позволяет выразить коэффициенты α , β , γ и δ через a_1 , a_2 и a_3 , если заданы показатели степени m и n . В итоге потенциал ЕАМ определяется девятью параметрами (p_1 , p_2 , a_1 , a_2 , a_3 , ρ_1 , ρ_2 , m , n). Ниже принято, что для цезия $\rho_0 = 1$, $\rho_1 = 0.8$, $\rho_2 = 1.45$, $m = 2.8$ и $n = 0.85$. Выражение (6) используется при моделировании состояний с пониженной плотностью, а (8) – для состояний с повышенной плотностью. Параметр p_2 в (5) является подгоночным. Параметр p_1 определяли таким образом, чтобы получить для модели жидкости в “стандартном” состоянии значение $\langle \rho \rangle = \rho_0 = 1$.

В расчетах используется ПКФ жидкости вблизи $T_{пл}$ или в другом хорошо изученном “стандартном” состоянии. Для воспроизведения структуры жидкости необходимо правильно распорядиться выбором парного межчастичного потенциала $\phi(r)$. В работах [4–7] предложена следующая последовательность расчетов. Обозначим через $\langle \rho \rangle$ среднее значение электронной плотности ρ_i на атомах жидкости, а через $\Phi(\langle \rho \rangle)$ – среднее значение функции $\Phi(\rho)$ для данного состояния жидкости. На этапе выбора потенциалов в уравнении (4) можно приближенно заменить сумму производных

$$s = \partial \Phi_i(\rho) / \partial \rho + \partial \Phi_j(\rho) / \partial \rho$$

средним значением этой суммы по всем частицам $2\partial \Phi(\rho) / \partial \rho$ при $\rho = \langle \rho \rangle$. Тогда уравнение (4) для суммарной эффективной силы можно записать в виде:

$$F(r) = - \frac{d\phi_{\text{total}}}{dr} = - 2 \frac{d\Phi(\rho)}{d\rho} \frac{d\psi}{dr} - \frac{d\phi}{dr}. \quad (9)$$

Здесь ϕ_{total} – суммарный эффективный потенциал, определяющий структуру жидкости, а производная $d\Phi(\rho) / d\rho$ берется при $\rho = \langle \rho \rangle$. Потенциал Φ_{total} можно рассчитать по известной ПКФ, например, с помощью алгоритма Шоммерса [8, 9].

Поскольку было принято, что для модели жидкости в “стандартном” состоянии значение $\langle \rho \rangle = \rho_0 = 1$, то в соответствии с формулой (7) $\partial \Phi(\rho) / \partial \rho = 0$ при $\rho = 1$, и из уравнения (9) получаем, что $d\phi / dr = d\phi_{\text{total}} / dr$. На больших расстояниях оба эти потенциала стремятся к нулю, так что $\phi(r) = \phi_{\text{total}}(r)$. Тем самым определяется парная часть ЕАМ-потенциала, которая равна эффективному парному потенциалу, найденному методом Шоммерса.

Точность МД-расчетов была проверена в режиме NVE-ансамбля и оказалась вполне удовлетворительной. Важную роль играет оптимальный выбор шага интегрирования. Некоторые вопросы точности вычислений в методе МД обсуждены в работе [10].

Экспериментальные данные для цезия. Критические параметры цезия составляют: $T_c = 2043$ К, давление $p_c = 117$ бар, плотность 0.43 г/см³, так что $p_c V_c / RT_c = 0.21$ [11]. Структурные факторы жидкого цезия измерены в работах [12–15]. ПКФ жидкого цезия при различных плотностях и температурах вблизи от линии равновесия жидкость–пар были рассчитаны нами с помощью фурье-преобразования данных [13]. Для улучшения качества преобразования применили предложенную в [16] процедуру корректировки исходных структурных факторов (СФ) с помощью метода наименьших квадратов. В случае жидкого цезия удается уменьшить амплитуду ложных осцилляций ПКФ примерно на порядок величины.

В [15] исследована методом рассеяния рентгеновских лучей структура жидкого цезия при 493 и 623 К и давлениях до 9.8 ГПа. В [15, 17] обнаружено необычное явление – уменьшение координационного числа (КЧ) от 12–13 при небольших давлениях до 7–8 при давлениях свыше 5 ГПа. Этот эффект был объяснен изменением электронных волновых функций в результате перехода s – d -электронов при сильном сжатии и уменьшением размеров атома цезия [15, 17–19].

Согласно [11], при 298 К теплота сублимации твердого цезия $\Delta H_s = 76.5 \pm 1.0$ кДж/моль, а теплота плавления 2.10 кДж/моль, так что теплота испарения жидкости равна 74.4 ± 1.0 кДж/моль. Учитывая работу расширения RT (R – универсальная газовая постоянная) и вводя температурную поправку, находим изменение потенциальной энер-

Таблица 1. Расчетные свойства цезия, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ

T, K	$d, \text{г/см}^3$	$p, \text{МПа (ЕАМ)}$	$\langle \rho \rangle$	R_g	$-U_{\text{пот}}, \text{кДж/моль}$		$K_T, \text{ГПа}$		$D \times 10^5, \text{см}^2/\text{с}$	
					ЕАМ	Опыт [11]	ЕАМ	Опыт [11]	ЕАМ	Расчет по (10)
323	1.83	84	1.16 ± 0.094	0.033	68.87	70.0	1.87	1.40	2.39	2.41
573	1.68	11	1.07 ± 0.125	0.033	64.43	65.2	1.22	1.23	8.48	9.54
773	1.57	3.4	1.004 ± 0.156	0.021	61.02	61.8	0.89	0.88	16.7	17.8
1073	1.39	2.7	0.908 ± 0.169	0.022	55.86	56.7	0.60	0.58	29.1	33.1
1173	1.33	-0.7	0.878 ± 0.188	0.015	54.25	54.8	0.54	0.50	36.4	38.9
1373	1.21	-3.2	0.813 ± 0.200	0.025	50.39	50.4	0.28	0.35	49.8	51.2
1673	0.956	-3.9	0.697 ± 0.218	0.054	44.60	41.8	0.15	0.14	76.5	71.6
1923	0.590	6.2	0.515 ± 0.241	0.160	35.18	31.6	<0.01	–	119	–

гии при переходе в газ, т.е. саму потенциальную энергию $U_{\text{пот}}$ с обратным знаком, или энергию атомизации жидкости при 323 К, ~ 70.0 кДж/моль. По данным [11] можно найти изменения потенциальной энергии жидкости $\Delta U_{\text{пот}}$ при нагревании по формуле $\Delta H = \Delta U_{\text{пот}} + (3/2) R \Delta T$. Значения $U_{\text{пот}}$ жидкого цезия приведены в табл. 1.

Подбор параметров потенциала ЕАМ проводили по свойствам жидкого цезия при 773 К [11], а также по зависимости объема от давления при сильном сжатии. При 773 К плотность жидкости (в равновесии с паром) равна 1.568 г/см^3 , модуль всестороннего сжатия 0.883 ГПа [11].

Подбор параметров потенциала жидкого цезия. Исходным пунктом было построение модели жидкого цезия при 323–1923 К по дифракционным данным [13] с помощью алгоритма Шоммерса [8, 9] методом МД (алгоритм Верле). Компьютерные модели содержали по 1968 атомов в основном кубе. Плотность моделей равнялась фактической [11]. Радиус обрыва парного вклада в межчастичное взаимодействие выбрали равным $13.15 \text{ \AA}$. Шаг релаксации составлял $0.02 t_0$, где $t_0 = 1.174 \times 10^{-13} \text{ с}$. Алгоритм Шоммерса был модифицирован так, чтобы можно было получить близкое к нулю значение давления системы. С помощью этого алгоритма по дифракционным данным [13] была построена методом МД серия моделей с довольно низким давлением (~ 0.001 – 0.1 ГПа).

Парные потенциалы, найденные при этих температурах, заметно отличались друг от друга. Чтобы выбрать наиболее подходящий из них, построили с применением всех этих потенциалов модели жидкого цезия при каждой из выбранных температур. В табл. 2 приведены невязки R_g , достигнутые в процессе моделирования. Минимальную среднюю невязку при всех температурах дает потенциал, найденный при 773 К (табл. 3). Значения потенциала определены для межатомных расстояний, которые реально встречаются в моделях цезия ($r > 3.00 \text{ \AA}$).

Учитывая это обстоятельство, в качестве “стандартного” состояния при расчете ЕАМ-потенциала выбрали состояние при 773 К и близком к нулю давлению. Параметр p_2 определили с учетом эмпирического соотношения $r_1 p_2 \approx 3.97$, где r_1 – координата первого пика ПКФ металла. При этом получено $p_2 = 0.7358 \text{ \AA}^{-1}$. Условие $\langle \rho \rangle = \rho_0 = 1$ дает для этого состояния значение $p_1 = 4.4960$. В качестве парного потенциала метода ЕАМ взяли непосредственно эффективный парный потенциал $\phi_{\text{total}}(r)$, рассчитанный алгоритмом Шоммерса (см. выше). При моделировании с потенциалом ЕАМ использовали формулу (4). Шаг по времени составлял от $0.01 t_0$ до $0.005 t_0$. Дальнейший подбор параметров провели по энергии атомизации и модулю всестороннего сжатия цезия при 773 К. По этим данным можно определить параметры a_1 и a_2 из (7). Для определения коэффициента a_3 были использованы параметры состояния, в котором $T = 1373 \text{ К}$, плотность 1.194 г/см^3 и давление $p \approx 1.71 \text{ МПа}$ [11].

Для расчета параметров потенциала в сильно сжатых состояниях (уравнение (8)) использовали зависимость плотности жидкого цезия от давления при 493 и 623 К [15, 17]. Наилучшее согласие с опытом получается при $p_2 = 1.45$ и $n = 0.85$. В итоге для потенциала (5)–(8) жидкого цезия получены следующие параметры: $p_1 = 4.4960$, $p_2 = 0.7358 \text{ \AA}^{-1}$, $\rho_0 = 1$, $\rho_1 = 0.8$, $\rho_2 = 1.45$, $m = 2.8$, $n = 0.85$, $a_1 = -0.3668$, $a_2 = 0.1220$, $a_3 = -0.0664$, $\alpha = 0.3279$, $\beta = -0.6712$, $\gamma = -2.1820$, $\delta = 1.8236$. Величины a_1 , a_2 , a_3 , α , β , γ , δ выражены в эВ. Зависимость потенциала погружения цезия от величины ρ показана на рис. 1.

Моделирование жидкого цезия вдоль кривой равновесия жидкость–пар. С использованием потенциала ЕАМ были построены модели с параметрами вблизи линии равновесия жидкость–пар при 323–1923 К. Плотность моделей задавали равной экспериментальным значениям [11]. В табл. 1 приведены некоторые свойства моделей.

Таблица 2. Невязки R_g , полученные при различных температурах в результате МД-моделирования с потенциалами, найденными методом Шоммерса

T_m, K	Температура, при которой найден потенциал, K							
	323	573	773	1073	1173	1373	1673	1923
323	0.0070	0.0633	0.0573	0.0758	0.0965	0.0522	0.1184	0.1067
573	0.0712	0.0138	0.0560	0.0762	0.0852	0.0569	0.1064	0.1097
773	0.0724	0.0244	0.0312	0.0372	0.0504	0.0241	0.0625	0.0677
1073	0.0886	0.0532	0.0234	0.0124	0.0181	0.0238	0.0397	0.0579
1173	0.1036	0.0568	0.0269	0.0202	0.0148	0.0227	0.0478	0.0442
1373	0.0803	0.0421	0.0130	0.0182	0.0234	0.0117	0.0432	0.0652
1673	0.0715	0.0521	0.0435	0.0379	0.0460	0.0433	0.0061	0.0535
1923	0.0544	0.0682	0.0603	0.0676	0.0752	0.0740	0.0648	0.0118
T_{cp}	0.0706	0.0437	0.0359	0.0397	0.0478	0.0335	0.0606	0.0721

Обозначения: T_m – температура модели; T_{cp} – средняя (без 1923 K).

На рис. 2а, б дано сравнение ПКФ моделей жидкого цезия при 323 и 1373 K с имеющимися дифракционными данными. В целом потенциал ЕАМ позволяет получить хорошее согласие с дифракционными данными. Невязка R_g мала при 323–1373 K, однако при 1673 и 1923 K она несколько повышена. Одна из причин этого – некоторая неточность исходных дифракционных данных. Так, даже вблизи $T_{пл}$ наблюдается заметное расхождение между дифракционными данными для цезия, полученными в работах [12, 20] и [13].

Потенциальная энергия моделей $U_{пот}$ (по отношению к газу цезия при той же температуре) неплохо согласуется с экспериментальной при всех температурах, кроме 1673 и 1923 K (см. табл. 1). Вариацией параметров потенциала это расхождение устранить не удалось.

Модуль всестороннего сжатия K_T определяли по изменению давления при небольшом (на ~0.8%) изменении длины ребра основного куба в меньшую или большую стороны. Модельные и факти-

ческие модули близки при всех температурах, кроме 323 K. Величина K_T быстро убывает при нагревании и при 1923 K становится меньше 0.01 ГПа.

Расчетные коэффициенты самодиффузии D для состояний вблизи от кривой равновесия жидкость–пар были найдены по наклону линейных участков зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени. Температурная зависимость $D(T)$ хорошо описывается степенным выражением:

$$D, \text{см}^2/\text{с} = 1.4896 \times 10^{-10} T^{2.0820}. \quad (10)$$

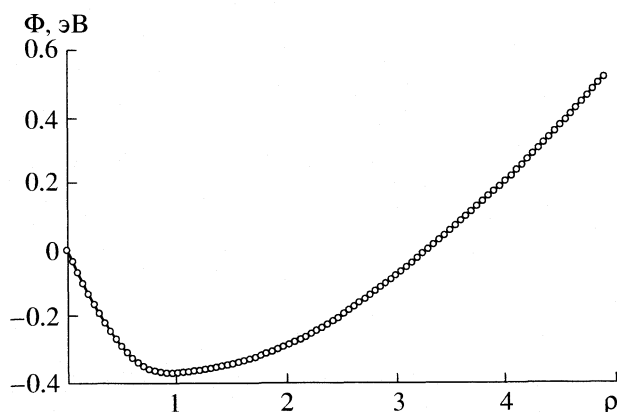
Выражения такого типа хорошо выполняются для многих жидких металлов [21, 22]. В случае рубидия была найдена зависимость $D, \text{см}^2/\text{с} = 9.605 \times 10^{-10} T^{1.81035}$ [7].

По нашим данным можно проверить степень выполнимости соотношения Стокса–Эйнштейна:

$$D = kT/6\pi\eta r_i, \quad (11)$$

где r_i – эффективный радиус иона, η – динамическая вязкость. Обычно соотношение (11) неплохо выполняется, если в качестве r_i выбрать радиус однозарядного иона (1.65 Å для цезия). В табл. 1 приведены значения D цезия, рассчитанные по вязкости [11]. Расчетные значения D очень хорошо согласуются с найденными методом МД.

Прохождение через критическую точку. Ранее [4, 5, 7] удалось определить T_c жидких Ga, Bi, Hg и Rb методом МД. С этой целью строили серию моделей с параметрами либо вдоль “прямой линейного диаметра”, либо с постоянной плотностью, равной половине плотности при $T_{пл}$. Прохождение через критическую область можно было заметить по максимуму какого-либо свойства, например стандартного отклонения σ_V от среднего объемов многогранников Вороного.

**Рис. 1.** Потенциал погружения цезия.

Аналогично была построена серия моделей цезия при 773–2500 К с постоянной плотностью 0.431 г/см³, близкой к критической плотности цезия. На рис. 3 показана температурная зависимость σ_v . График имеет вид двух прямолинейных отрезков, пересекающихся при ~2000 К. Эта точка пересечения находится вблизи T_c цезия (2043 К). Более точно определить T_c не удастся из-за сильных флуктуаций структуры и больших отклонений распределения объемов МВ от гауссовой формы.

Моделирование жидкого цезия при высоких давлениях. Свойства моделей жидкого цезия при давлениях до ~10 ГПа приведены в табл. 4. В этой серии шаг по времени составлял 0.01 t_0 . Здесь получено хорошее согласие расчетных давлений с найденными в [15] (в пределах ошибки эксперимента, которую авторы [15] оценивают в $\pm 7\%$ по плотности). Одна из полученных нами ПКФ показана на рис. 2в. Величину КЧ находили интегрированием функции $r^2 g(r)$ до координаты первого минимума $g(r)$. Координаты первого пика ПКФ моделей хорошо согласуются с данными [15]. Однако согласие по КЧ не наблюдается. В [15] обнаружено, что КЧ цезия составляет 12–13 при низких давлениях, но вблизи от 4 ГПа резко падает до 7–8, а далее до 9.8 ГПа почти не меняется. По нашим же данным, КЧ цезия довольно слабо зависит от давления (см. табл. 4).

На рис. 4 показан структурный фактор (СФ) модели цезия при 623 К и 9.76 ГПа, рассчитанный путем фурье-преобразования ПКФ. Его можно сравнить с рентгеновским СФ [15]. Координаты и высоты первого и второго максимумов СФ в нашей работе и в [15] примерно совпадают, но первый минимум СФ в [15] находится при векторе рассеяния $K \approx 3.1 \text{ \AA}^{-1}$, а в нашей работе он расположен при $2.67 \text{ \AA}^{-1}$. Первый максимум в [15] сильно асимметричен, тогда как на рис. 4 он имеет симметричную форму.

Моделирование ОЦК цезия. Интересно проверить, насколько предложенный выше ЕАМ-потенциал пригоден для кристаллического цезия. Мы построили модель ОЦК цезия при 298 К и близком к нулю давлении. Получены следующие результаты:

	Модель	Опыт
Параметр решетки, Å	6.367	6.141
Потенциальная энергия, кДж/моль	-72.17	-74.0
Модуль всестороннего сжатия, ГПа	2.2	1.6

Согласие модельного расчета с экспериментальными данными довольно умеренное, поскольку обычно потенциал, разработанный для жидкой фазы, не вполне адекватен для кристалла (и наоборот [6]).

Таблица 3. Парный потенциал цезия, рассчитанный при 773 К методом Шоммерса

r , Å	$\phi(r)$, эВ	r , Å	$\phi(r)$, эВ
2.9	5.095720	8.0	-0.003020
3.0	1.733730	8.1	-0.003475
3.1	0.535629	8.2	-0.001333
3.2	0.450729	8.3	-0.001359
3.3	0.335729	8.4	-0.002283
3.4	0.292429	8.5	-0.002266
3.5	0.244029	8.6	-0.002016
3.6	0.214130	8.7	-0.002286
3.7	0.177830	8.8	-0.002326
3.8	0.150230	8.9	-0.002627
3.9	0.124530	9.0	-0.002908
4.0	0.100230	9.1	-0.002346
4.1	0.080572	9.2	-0.002765
4.2	0.063502	9.3	-0.002217
4.3	0.045262	9.4	-0.003037
4.4	0.031233	9.5	-0.003973
4.5	0.017713	9.6	-0.004992
4.6	0.008234	9.7	-0.004407
4.7	-0.004538	9.8	-0.005080
4.8	-0.012639	9.9	-0.005886
4.9	-0.020425	10.0	-0.006272
5.0	-0.028244	10.1	-0.006233
5.1	-0.033733	10.2	-0.006956
5.2	-0.038002	10.3	-0.006275
5.3	-0.042571	10.4	-0.006510
5.4	-0.043470	10.5	-0.006581
5.5	-0.045789	10.6	-0.006499
5.6	-0.047138	10.7	-0.006225
5.7	-0.047576	10.8	-0.005707
5.8	-0.047144	10.9	-0.006075
5.9	-0.047743	11.0	-0.006282
6.0	-0.046860	11.1	-0.005865
6.1	-0.045498	11.2	-0.005326
6.2	-0.044526	11.3	-0.005679
6.3	-0.043523	11.4	-0.005852
6.4	-0.040290	11.5	-0.005188
6.5	-0.038127	11.6	-0.004497
6.6	-0.033463	11.7	-0.004728
6.7	-0.030990	11.8	-0.004484
6.8	-0.026225	11.9	-0.004031
6.9	-0.024830	12.0	-0.004658
7.0	-0.021475	12.1	-0.003891
7.1	-0.018161	12.2	-0.002913
7.2	-0.015438	12.3	-0.001841
7.3	-0.013920	12.4	-0.001798
7.4	-0.012807	12.5	-0.001951
7.5	-0.009394	12.6	-0.001205
7.6	-0.007103	12.7	-0.000874
7.7	-0.005639	12.8	-0.000155
7.8	-0.004617	12.9	0.000343
7.9	-0.003540	13.0	0.000343

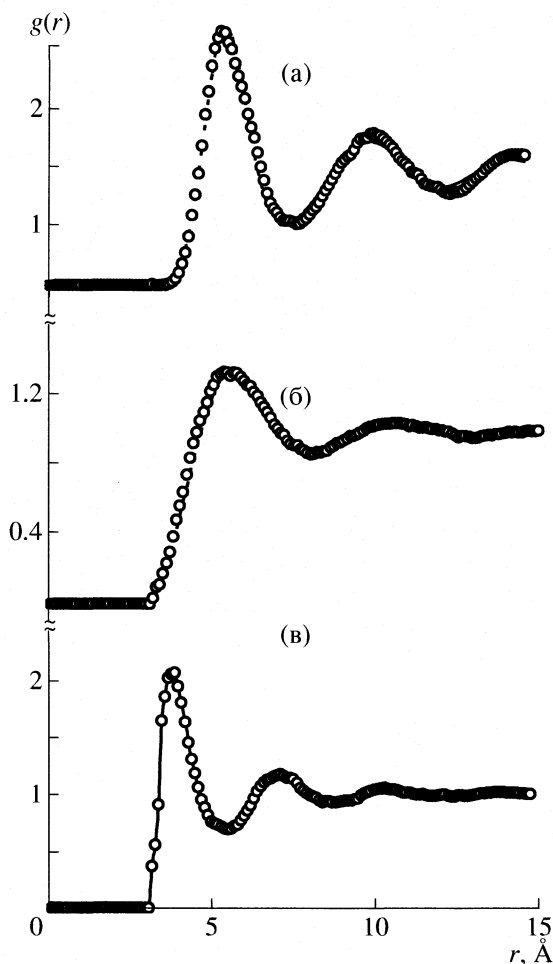


Рис. 2. ПКФ жидкого цезия при 323 К и плотности 1.83 г/см^3 , (а); при 1323 К и плотности 1.21 г/см^3 (б) и при 9.76 ГПа, 623 К и объеме $27.15 \text{ см}^3/\text{моль}$ (в). Штриховые линии – дифракционные данные [13], точки – метод МД с потенциалом ЕАМ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выражения (5) – (8) для потенциала ЕАМ в общем адекватно описывают поведение структурных и термодинамических свойств жидкого цезия в широком интервале температур и плотностей. В этом отношении метод ЕАМ имеет предсказательную силу и позволяет рассчитывать свойства жидкого металла по сравнительно небольшому набору экспериментальных данных, относящихся к нескольким (даже всего к двум) различным состояниям жидкости. Использование дифракционных данных вблизи $T_{пл}$ позволяет неплохо предсказывать поведение ПКФ при больших перегревах жидкого цезия, а также при высоких давлениях.

При моделировании с потенциалом ЕАМ не подтверждается обнаруженный в [15] эффект сильного уменьшения КЧ жидкого цезия при 623 К и высоких давлениях. Такой эффект сам по себе до-

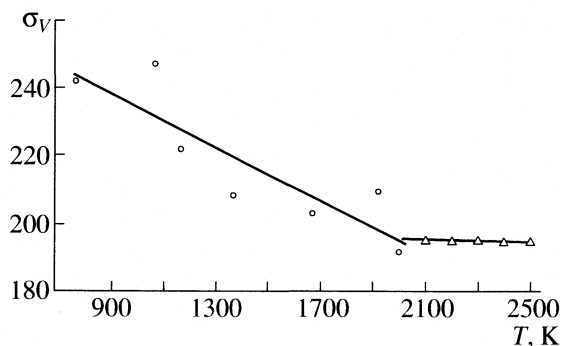


Рис. 3. Средняя квадратичная ширина распределения объемов многогранников Вороного, $\text{\AA}^3$.

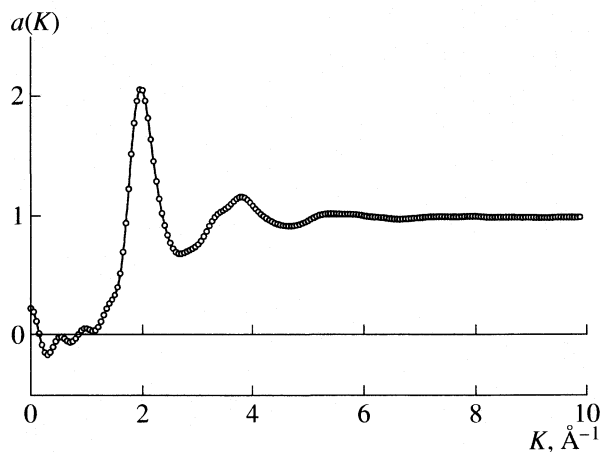


Рис. 4. Структурный фактор ЕАМ-модели цезия при 623 К и 9.76 ГПа.

вольно необычен. Авторы [15, 17–19] объясняют его $6s$ – $5d$ -гибридизацией и появлением направленных связей типа dsp^3 . В этом случае применимость ЕАМ-потенциала для описания взаимодействия в сильно сжатом цезии оказалась бы сомнительной. Для решения этого вопроса полезно провести дополнительные дифракционные исследования структуры сильно сжатого жидкого цезия.

Удачный подбор формы и параметров ЕАМ-потенциала позволяет получить хорошее согласие с опытом по потенциальной энергии, но при температурах, не слишком близких к T_c . Ранее мы применяли несколько иные формулы для потенциала погружения, которые также не позволяли получить хорошее согласие вблизи T_c в случае Hg и Rb и были приписаны переходу металл–неметалл. При выборе формул (5)–(8) также наблюдаются специфические отклонения расчетных характеристик моделей (потенциальной энергии и ПКФ) от опытных данных вблизи T_c цезия.

Ранее было выполнено несколько исследований по восстановлению межчастичных потенциалов жидких металлов по их структуре [9] (в том

Таблица 4. Расчетные свойства цезия, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ при высоких давлениях

V/N , см ³ /моль	p , ГПа		$\langle \rho \rangle$	$U_{\text{пот}}$, кДж/моль	r_1 , Å		КЧ	$D \times 10^5$, см ² /с
	Модель	Опыт [15, 18]			Наша работа	[15]		
493 K								
49.8	1.32	1.6	2.03 ± 0.13	−55.9	4.45	4.6	15.9	8.24
39.9	2.98	3.3	2.74 ± 0.13	−37.1	4.09	4.2	12.3	7.43
29.9	7.22	–	3.97 ± 0.14	8.06	3.85	3.7	14.1	4.41
24.7	12.5	–	5.02 ± 0.13	55.0	3.63	–	13.6	2.57
623 K								
39.9	3.03	3.2	2.75 ± 0.14	−35.9	4.18	4.25	17.1	10.7
29.9	7.38	6.8	3.97 ± 0.15	8.86	3.84	3.75	14.6	6.04
27.15	9.76	8.8	4.48 ± 0.14	30.5	3.78	3.7	14.4	4.73

Примечание. Экспериментальные значения p – при ошибке определения плотности $\pm 7\%$ в [15], r_1 – координата первого пика ПКФ, КЧ – координационное число.

числе Hg [23–25], Rb [26] и Cs [27–29]) в приближении парного взаимодействия. В этих работах величина Φ_{total} существенно зависит от температуры. Например, в случае ртути переход от температуры 1273 К (плотность 10.98 г/см³) к 1803 К (плотность 6.8 г/см³) приводит к увеличению глубины минимума Φ_{total} в ~ 2 раза [24]. В случае жидкого цезия предложенный выше потенциал ЕАМ также требует коррекции при температурах вблизи T_c . Простые способы коррекции, учитывающие постепенную локализацию волновых функций при расширении металла, – уменьшение параметра p_1 или увеличение p_2 – не приводят к желаемому результату. При улучшении согласия с опытом по энергии ухудшается невязка R_g и наоборот. Поэтому применимость потенциалов ЕАМ вблизи критических точек металлов требует специального исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант РНП.2.1.1.712) и Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-08-01142 и № 06-03-32690).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daw M.S., Baskes M.I. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. P. 6443.
2. Mendelev M.I., Srolovitz D.J. // Ibid. 2002. V. 66. P. 014205. (1–9).
3. Mendelev M.I., Han S., Srolovitz D.J. et al. // Phil. Mag. A. 2003. V. 83. P. 3977.
4. Белащенко Д.К., Островский О.И. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 602.
5. Белащенко Д.К. // Теплофиз. высоких температур. 2006. Т. 44. № 5. С. 682.
6. Белащенко Д.К. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 872.
7. Белащенко Д.К. // Там же. 2006. Т. 80. № 10. С. 1767.
8. Schommers W. // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 3599.
9. Белащенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ: Научное издание. М.: МИСИС, 2005. 408 с.
10. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. № 5. С. 1011.
11. Быстров П.И., Казан Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 263 с.
12. Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw Hill, 1980. 325 p.
13. Winter R., Hensel F., Bodensteiner T., Glaser W. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. B. 91. S. 1327.
14. Tsuji K., Yaoita K., Imai M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 117–118. P. 72.
15. Falconi S., Lundegaard L.F., Hejny C., McMahon M.I. // Phys. Rev. Letters. 2005. PRL 94. 125507(4).
16. Белащенко Д.К. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 3. С. 400.
17. Kennedy G.C., Jayaraman A., Newton R.C. // Phys. Rev. 1962. V. 126. № 4. P. 1363.
18. Jayaraman A., Newton R.C., McDonough J.M. // Ibid. 1967. V. 159. P. 527.
19. Katayama Y., Tsuji K. // J. Phys. Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 6085.

20. Сайт: www.tagen.tohoku.ac.jp/general/building/iamp/database/scm/LIQ/gr.html
21. *Белащенко Д.К.* Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970.
22. *Белащенко Д.К.* // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 4. С. 361.
23. *Белащенко Д.К.* // Теплофиз. высоких температур. 2002. Т. 40. № 2. С. 240.
24. *Munejiri Sh., Shimojo F., Hoshino K.* // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 4963.
25. *Munejiri Sh., Shimojo F., Hoshino K.* // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 250–252. P. 144.
26. *Munejiri Sh., Shimojo F., Hoshino K., Watabe M.* // Ibid. 1996. V. 205–207. P. 278.
27. *Munejiri Sh., Shimojo F., Hoshino K., Watabe M.* // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 3303.
28. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 1. С. 50.
29. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С., Менделев М.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 669.

СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛОТНЕЙШИХ УПАКОВОК ЛЕННАРД-ДЖОНСОВЫХ ЧАСТИЦ С ПОДРЕШЕТКАМИ ВАКАНСИЙ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2008 г. В. А. Шестаков, В. И. Косяков

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева, Новосибирск*

E-mail: vlad50@ngs.ru

Поступила в редакцию 24.04.2007 г.

Проанализированы условия стабильности двумерных и трехмерных плотноупакованных кристаллических структур, включающих регулярные подрешетки вакансий. Для описания взаимодействия частиц использован потенциал Леннард-Джонса. Для рассмотренных примеров рассчитано предельное отрицательное давление, при котором структура теряет устойчивость. Проведено сравнение энтальпий структур в области их существования. Показано, что структуры с подрешетками вакансий или вакансионных кластеров при определенных условиях могут быть более стабильны, чем идеальная структура. Сделан вывод, что дефектная решетка становится стабильнее идеальной, если концентрация дефектов не превышает некоторой пороговой величины. Отмечено, что полученные результаты полезны для понимания особенностей поведения кристаллов в условиях всестороннего растяжения.

Впервые растянутые жидкости при давлениях менее –3 бар были получены Донни (1843) с использованием манометра растяжения. Бергло (1850) и Майер (1911) в опытах с запаянными капиллярами расширили область отрицательных давлений до –30 бар. К середине прошлого века в опытах с центрифугированием ртути в капилляре Бриггс сумел достичь –425 бар [1]. По оценке Спида [2] предел механической устойчивости жидкой воды соответствует ~–2000 бар при 35°C. В [3] измерена температура плавления гексагонального льда до –240 бар. Фазовая диаграмма жидкой воды при отрицательных давлениях построена в работах [4, 5]. В [6] высказано предположение о возможности образования в этой области фаз пониженной плотности, не существующих в области положительных давлений, и показано, что на p – T диаграмме воды должна присутствовать область стабильности льда со структурой водного каркаса, характерной для газовых гидратов типа КС-II. Позднее вывод о стабильности пустых газогидратных каркасов в области отрицательных давлений подтвержден в [7]. Проявляется интерес к теоретическим исследованиям структуры и свойств растянутых жидкостей, стекол и кристаллов [8–12]. Так, в [8] рассчитана спинодаль жидкого аргона.

Всестороннее растяжение кристаллов каркасного типа, образованных из атомов или молекул с ковалентными или водородными связями, должно приводить к изменению топологии каркаса и образованию новых полиморфных модификаций

с меньшей плотностью. Этот принцип может реализоваться, например, для воды [6, 13] или углерода [14, 15], которые способны образовывать полиэдрические каркасы. Можно ожидать, что в структурах типа плотных упаковок сфер всестороннее растяжение кристалла должно приводить к понижению его плотности не только вследствие увеличения межатомных расстояний, но и из-за возрастания концентрации равновесных дефектов структуры, в первую очередь вакансий.

При положительных давлениях тепловые вакансии случайным образом распределены по узлам решетки. В классическом приближении их концентрация уменьшается при понижении температуры по аррениусовской зависимости, хотя квантовые эффекты приводят к ненулевой концентрации вакансий даже при 0 К [16]. Можно ожидать, что при отрицательных давлениях возможно образование “барических” вакансий даже при абсолютном нуле. В соответствии с третьим законом термодинамики в этих условиях вакансии или вакансионные кластеры должны образовывать упорядоченные субструктуры в кристаллической решетке. Стабильность простейших трехмерных и двумерных неплотных упаковок жестких взаимодействующих сфер проанализирована в работах [17, 18].

Целесообразно исследовать стабильность подобных структур, образованных из сферических частиц с более реалистичным потенциалом взаи-

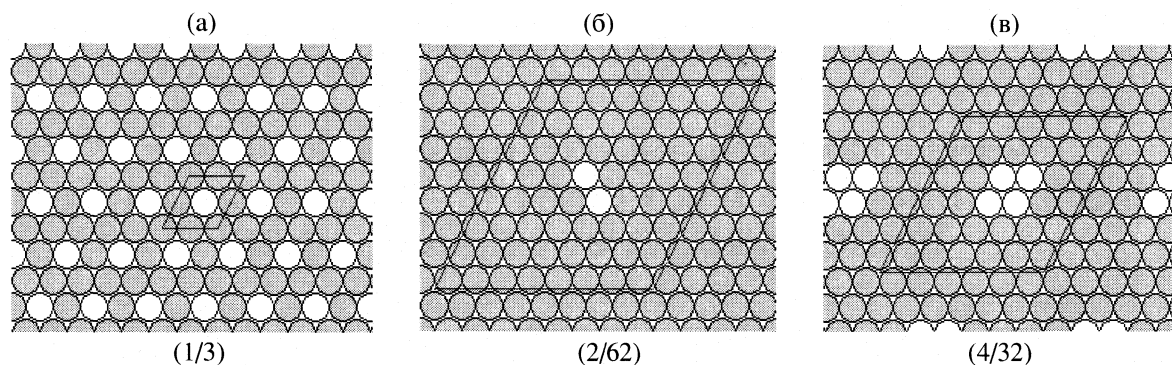


Рис. 1. Примеры структур на треугольной сетке с одиночными вакансиями (а), дивакансиями (б) и вакансионными кластерами (в).

модействования, простейшим из которых является потенциал Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]. \quad (1)$$

Предварительные результаты такого моделирования приведены в работе [19], в которой рассматривались двумерные кристаллы с примитивной квадратной ячейкой и трехмерные кристаллы с примитивной кубической ячейкой.

В настоящей работе проведено исследование свойств простейших двумерных и трехмерных кристаллов из леннарда-джонсовых частиц, размещенных в узлах двумерной треугольной или пространственной плотноупакованной гексагональной сетки. Рассматривали бездефектные структуры и структуры с регулярными подрешетками вакансий и вакансионных кластеров. Такие строго упорядоченные кристаллы в классическом приближении могут существовать только при 0 К. При этой температуре и переменном давлении термодинамическим потенциалом является энтальпия. При отрицательном давлении любая конденсированная фаза является метастабильной по отношению к образованию газовой фазы. Для сравнения относительной стабильности двух структур достаточно сравнить их энтальпии. При расчетах термодинамических свойств кристаллов с вакансиями и вакансионными кластерами не учитывалась локальная деформация решетки в окрестности этих дефектов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Двумерные кристаллические структуры, построенные на треугольной сетке

Рассмотрим двумерный кристалл с элементарной ячейкой на треугольной сетке (рис. 1). Расстояние между двумя узлами такой структуры определяется соотношением:

$$a = a_0(m^2 + n^2 - mn)^{1/2}, \quad (2)$$

где a_0 – расстояние между соседними узлами, m и n – целые числа, определяемые координатами узлов. Пусть в условиях всестороннего растяжения в решетке образуется регулярная подрешетка вакансий (рис. 1а), дивакансий (рис. 1б) или вакансионных кластеров (рис. 1в). Обозначим через x мольную долю вакантных узлов в дефектной решетке. Тогда объем этой решетки, приходящийся на одну частицу, будет равен $V = 0.5 \sqrt{3} a_0^3 / (1 - x)$.

Энергия кристалла, в расчете на одну частицу, определяется соотношением:

$$U = 2\varepsilon \left[S_{12} \left(\frac{\sigma}{a_0} \right)^{12} - S_6 \left(\frac{\sigma}{a_0} \right)^6 \right], \quad (3)$$

где S_{12} и S_6 – решеточные суммы, которые вычисляются из соотношений:

$$S_{12} = \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l \lambda(m^2 + n^2 - mn)^{-6}, \quad (4)$$

$$S_6 = \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l \lambda(m^2 + n^2 - mn)^{-3},$$

где λ – структурный параметр, принимающий значение 1 или 0 в зависимости от наличия или отсутствия частицы в узле кристаллической решетки, отвечающем заданным значениям m и n ; l – параметр, определяющий количество частиц, взаимодействие которых с данной частицей учитывается при расчете. В настоящей работе было принято $l = 30$, что обеспечивало относительную ошибку при вычислении выражения (3) менее 10^{-5} .

Расширение решетки в рассматриваемой задаче происходит без изменения энтропии, а состояние системы описывается единственной переменной, поэтому давление определяется выражением $p = -(dU/dV)_S$. Таким образом:

$$p = \frac{8}{\sqrt{3}} \varepsilon (1 - x) a_0^{-3} \left[2S_{12} \left(\frac{\sigma}{a_0} \right)^{12} - S_6 \left(\frac{\sigma}{a_0} \right)^6 \right]. \quad (5)$$

Уравнение состояния кристалла описывается соотношением:

$$p = 3\epsilon \left[1.5S_{12} \frac{\sigma^{12}}{V^5(1-x)^4} - S_6 \frac{\sigma^6}{V^3(1-x)^2} \right]. \quad (6)$$

Учитывая, что условие $dp/dV = 0$ соответствует предельному отрицательному давлению, отвечающему точке спинодали, нетрудно получить для этого состояния выражения:

$$(\sigma/a_0^*)^6 = 0.3S_6/S_{12}, \quad (7)$$

$$V^* = \frac{\sigma^3}{1-x} \left(\frac{2.5S_{12}}{S_6} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

$$P^* = -0.48 \frac{S_6^2 \epsilon}{S_{12} V^*}, \quad (9)$$

$$H^* = -0.9 \frac{S_6^2 \epsilon}{S_{12}} = 1.875 p^* V^* \quad (10)$$

(звездочкой будем отмечать параметры, отвечающие точке спинодали).

Интересно отметить, что величина H^* не зависит от параметров x и σ .

Процесс образования подструктур вакансий или вакансионных кластеров при 0 К будет протекать самопроизвольно, если энтальпия образовавшейся структуры меньше энтальпии идеальной структуры. Из соотношений: $H = U + pV$, $V = 0.5\sqrt{3}a_0^3/(1-x)$, (3), (6) можно получить выражение для энтальпии дефектной структуры:

$$H = 2\epsilon \left[\frac{5S_{12}\sigma^{12}}{V^4(1-x)^4} - \frac{3S_6\sigma^6}{V^2(1-x)^2} \right] = 2\epsilon [5S_{12}(\sigma/a_0)^{12} - 3S_6(\sigma/a_0)^6]. \quad (11)$$

Пометив индексом (id) величины, относящиеся к идеальной ($x = 0$) структуре, из (9) и (10) можно получить:

$$p^*/p_{id}^* = (1-x) \left(\frac{S_6}{S_{6id}} \right)^{2.5} \left(\frac{S_{12id}}{S_{12}} \right)^{1.5}, \quad (12)$$

$$H^*/H_{id}^* = \left(\frac{S_6}{S_{6id}} \right)^2 \frac{S_{12id}}{S_{12}}. \quad (13)$$

Для наглядного представления областей стабильности структур и их сравнения между собой удобно использовать графики зависимости приведенной энтальпии i -ой структуры $\underline{H}_i = H_i/H_{id}^*$ от приведенного давления $p = p/p_{id}^*$. Из (5) видно, что величина $(\sigma/a_0)^6$ при $p = 0$ равна $0.5S_6/S_{12}$. Учитывая это обстоятельство, а также соотношение (7), можно сделать вывод: для любой структуры об-

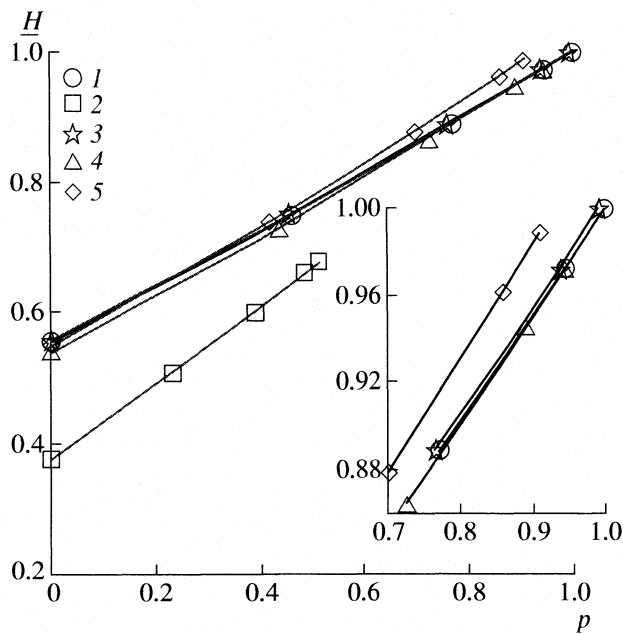


Рис. 2. Зависимости $\underline{H}(p)$, рассчитанные для двумерных структур: 1 – идеальная структура, 2 – 1/3, 3 – 1/120, 4 – 2/62, 5 – 4/32.

ласть изменения величины $(\sigma/a_0)^6$ при отрицательных давлениях лежит в интервале $0.3S_6/S_{12} \leq (\sigma/a_0)^6 \leq 0.5S_6/S_{12}$. Нижний предел этой величины отвечает значению $p = p^*$, а верхний $p = 0$. Таким образом, для исследования сравнительной устойчивости структуры достаточно исследовать зависимость $\underline{H}(p)$ такой структуры внутри указанного интервала этой величины.

В настоящей работе рассмотрены двумерные кристаллические структуры, построенные на треугольной сетке (некоторые из них показаны на рис. 1). На рис. 2 показаны примеры зависимости $\underline{H}(p)$, рассчитанные для показанных структур. Ниже других расположена линия, отвечающая структуре, показанной на рис. 1а. Элементарная ячейка здесь включает одну вакансию и три частицы (обозначение 1/3). Нетрудно видеть, что во всей области существования эта структура существенно менее стабильна, чем идеальная. По мере уменьшения мольной доли вакансий отвечающая стабильности линия поднимается и становится длиннее. Видно, что для структуры 1/120 линия равновесия пересекает линию идеальной структуры, т.е. при достижении некоторой величины отрицательного давления эта структура становится стабильней, чем идеальная. Аналогичным образом ведет себя структура с дивакансиями (2/62, рис. 1б). Укрупнение вакансионных кластеров при сохранении достаточно малой величины мольной доли ва-

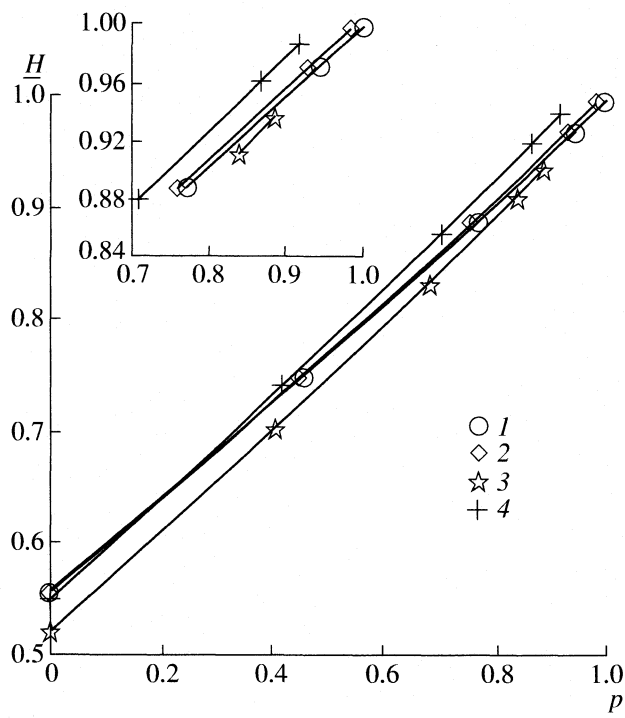


Рис. 3. Зависимости $H(p)$, рассчитанные для трехмерных структур; 1 – идеальная структура, 2 – $1/71$, 3 – $2/34$, 4 – $5/67$.

кансий в структуре способствует увеличению области давлений, в которой структура стабильнее идеальной. Об этом свидетельствует положение линии равновесия для структуры $4/32$, рис. 1в.

Структуры, построенные на основе плотнейшей гексагональной упаковки

При исследовании трехмерных структур использовался метод, аналогичный описанному выше. Естественно, вместо соотношения (2) для расчета расстояния между узлами решетки было использовано выражение:

$$a = a_0[(m + 2j/3)^2 + (n + j/3)^2 + 2k^2/3 - (m + 2j/3)(n + j/3)]^{1/2}, \quad (14)$$

где m, n, k – целые числа, определяемые координатами узлов; $j = 1$ для нечетных k и $j = 0$ для остальных значений этой величины. Решеточные суммы для рассматриваемых структур рассчитывали по выражениям

$$S_{12} = \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l \sum_{k=-l}^l \lambda[(m + 2j/3)^2 + (n + j/3)^2 + 2k^2/3 - (m + 2j/3)(n + j/3)]^{-6}, \quad (15)$$

$$S_6 = \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l \sum_{k=-l}^l \lambda[(m + 2j/3)^2 + (n + j/3)^2 + 2k^2/3 - (m + 2j/3)(n + j/3)]^{-3}. \quad (16)$$

Объем решетки в таких структурах, приходящийся на одну частицу, будет равен: $V = a_0^3 \sqrt{2}/3(1-x)$. Соответственно вместо (5) получим:

$$p = \frac{12}{\sqrt{2}} \epsilon (1-x) a_0^{-3} \left[2S_{12} \left(\frac{\sigma}{a_0} \right)^{12} - S_6 \left(\frac{\sigma}{a_0} \right)^6 \right]. \quad (17)$$

Уравнение состояния кристалла будет (вместо (6)) иметь вид:

$$p = \frac{8}{9} \epsilon \left[\frac{4}{9} S_{12} \frac{\sigma^{12}}{V^5 (1-x)^4} - S_6 \frac{\sigma^6}{V^3 (1-x)^2} \right]. \quad (18)$$

Выражение для V^* также изменится:

$$V^* = \frac{\sigma^3}{1-x} \left(\frac{20S_{12}}{27S_6} \right)^{1/2}. \quad (19)$$

Все остальные соотношения, представленные выше для двумерного кристалла, остаются справедливыми и для трехмерного. Результаты расчета зависимости $H(p)$ для ряда структур приведены на рис. 3. Нетрудно видеть, что трехмерные кристаллы проявляют те же закономерности устойчивости, что и двумерные.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление результатов исследования, полученных с использованием потенциала Леннард-Джонса, с полученными в [17] для твердых сфер позволило сделать вывод, что изменение характера взаимодействия между частицами в основном не изменяет поведение таких структур при отрицательном давлении. Сохранились следующие особенности поведения.

а) Для любых вакансионных структур приведенные давление p^* и энтальпия H^* в точке спинадали меньше единицы.

б) При уменьшении концентрации вакансий зависимость $H(p)$ приближается к аналогичной зависимости для идеальной структуры.

в) Для любой величины p в интервале от 0 до единицы существует множество структур с вакансионными кластерами, которые более стабильны, чем идеальная структура.

г) Уменьшение концентрации вакансионных кластеров и увеличение их размеров способствует увеличению области стабильности структуры.

Если разделить структуры на классы, в каждый из которых объединены структуры, содержащие одинаковые вакансионные кластеры, то список особенностей можно дополнить:

д) Для каждого класса структур с вакансионными кластерами существует ограниченная область в координатах $H - p$, ограниченная снизу отрезком зависимости $H(p)$ для идеальной структуры, а сверху – кривой, проходящей через спинодальные точки, отвечающие структурам этого класса. Эта область включает в себя отрезки кривых $H(p)$, отвечающие условиям стабильности таких структур. Отметим, что могут существовать структуры рассматриваемого класса, для которых область стабильности отсутствует.

е) Подобная область для выбранного класса структур, отвечающая кластерам заданного размера, включает в себя все области для кластеров с той же формой, но с меньшим размером.

Отличие в поведении структур с рассмотренными потенциалами взаимодействия частиц состоит в том, что: взаимодействующим твердым сферам отвечает линейный характер зависимости $H(p)$, тогда как для структур, состоящих из частиц Леннард-Джонса, эта зависимость не линейна, хотя имеет малую кривизну. В работе [17] аналитическим методом показано, что для любых структур из взаимодействующих твердых сфер с подрешетками изолированных вакансий отсутствует область условий, при которых они были бы стабильнее идеальной решетки. В настоящей работе установлено, что структуры с изолированными вакансиями, состоящие из леннард-джонсовых частиц (как двумерные, так и трехмерные), могут иметь такие области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хейуорд А. // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. № 2. С. 303.
2. Speedy R.J. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 982.
3. Henderson S.J., Speedy R.J. // Ibid. 1987. V. 91. P. 3069.
4. Angell C.A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 34. P. 593.
5. Скрипов В.П. // Теплофиз. высок. температур. 1993. Т. 31. № 3. С. 373.
6. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Докл. РАН. 2001. Т. 376. № 6. С. 782.
7. Белослудов В.Р., Инербаев Т.М., Шпаков В.П. и др. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. С. 45.
8. Мартынюк М.М., Кравченко Н.Ю. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 998.
9. Voloshin V.P., Naberukhin Yu.I. // J. Mol. Liquids. 1999. V. 82. P. 19.
10. Волошин В.П., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 5. С. 1005.
11. Волошин В.П., Наберухин Ю.И. // Там же. 2005. Т. 46. № 2. С. 273.
12. Синько Г.В., Смирнов Н.А. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. Вып. 11. С. 665.
13. Косяков В.И. // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 5. С. 932.
14. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Там же. 1993. Т. 34. № 2. С. 174.
15. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Химия в интересах устойчивого развития, 2000. Т. 8. № 1–2, С. 151.
16. Андреев А.Ф., Лифшиц И.М. // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 2057.
17. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 3. С. 472.
18. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2. № 2. С. 74.
19. Шестаков В.А., Косяков В.И. // Тр. пятого семинара СО РАН-УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”. Сб. статей. Новосибирск, 2006. С. 130.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 530.145:541.27

МОНО- И ДИФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНЫ:
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И АТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2008 г. М. Ф. Бобров, Г. В. Попова, В. Г. Цирельсон

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

e-mail: mikel@muctr.edu.ru

Поступила в редакцию 04.05.2007 г.

Неэмпирическими методами Хартри–Фока и Кона–Шэма установлено геометрическое строение конформеров монофеноксизамещенного циклотрифосфазена $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$ и дифеноксизамещенных циклотрифосфазенов: негеминально замещенного *цис*-, негеминально замещенного *транс*-, геминально замещенного *транс*- $P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)_2$, которые могут использоваться в качестве темплатов как для валентного, так и для программированного супрамолекулярного синтеза. В негеминально замещенном *цис*- $P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)_2$ выявлены и количественно охарактеризованы в терминах электронной плотности и плотности электронной энергии вторичные взаимодействия между феноксигруппами, стабилизирующие молекулярную структуру темплата.

В последние годы для получения различных веществ интенсивно развивается “синтез по шаблону” [1], при котором большое внимание уделяется исходным мультифункциональным строительным блокам – универсальным шаблонам (или темплатам). При этом рассматриваются возможности приводящих к ковалентному связыванию химических реакций, а также реакций с механизмом нековалентных взаимодействий для получения супрамолекулярных ансамблей, комплексов. К таким системам относятся, в частности, впервые синтезированные Олкоком феноксизамещенные циклотрифосфазены (ЦТФ) [2], используемые в синтетической химии для получения органическо-неорганических гибридов различной природы. Трехмерная молекулярная архитектура производных ЦТФ, выступающих в качестве шаблона, определяется ориентацией фенил-оксигруппы при атоме фосфора, играющей роль спейсера, и пространственным строением присоединенных фрагментов. Оба этих фактора обусловлены как валентными, так и слабыми межатомными взаимодействиями. Прямые данные о различных стадиях синтеза этих соединений, к сожалению, отсутствуют. Поэтому существование *цис*- или *транс*-изомеров по отношению к плоскости трифосфазенового цикла у вновь синтезированных производных принимается на основании спектральных характеристик, в частности ЯМР, и полученных ранее данных в работах по синтезу фенил-оксизамещенных производных циклотрифосфазенов [2, 3].

Для темплатного синтеза используется, как правило, гексизамещенный фенокси-ЦТФ [1]. Построение структурной модели такой системы представляет собой сложную задачу, требующую поэтапного решения. На первом этапе уместно провести

моделирование структур моно- и дизамещенных ЦТФ, проверив применимость для этой цели методов квантовой химии разного уровня. Важно оценить возможное взаимное расположение феноксигрупп и установить закономерности, обуславливающие пространственное строение темплата, что позволит получить геометрические параметры исходных структур для синтеза “по шаблону”. Эти результаты можно будет далее использовать для прогнозирования трехмерной архитектуры более сложных феноксизамещенных ЦТФ.

Наше исследование направлено на построение моделей молекулярной архитектуры темплатов на основе этих соединений и является начальным этапом разработки методики направленного синтеза супрамолекулярных систем с заданной архитектурой и функциональными свойствами на основе экспериментальных данных и методов вычислительной химии. В настоящей работе представлены результаты квантово-химического анализа моно- и дифеноксизамещенных циклотрифосфазенов $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$ (I) и $P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)_2$ (II). Мы определим начальное приближение, исходя из которого строится структурная модель шаблона. Затем мы изучим конформационное поведение I, построим модели молекулярной архитектуры II при геминальном и негеминальном замещении в *цис*- и *транс*-конфигурациях, а также определим их энергии и квантово-топологические параметры электронной плотности (ЭП), характеризующие взаимодействия в системе. Эта информация может быть использована для дальнейшего конструирования супрамолекулярных систем, в частности, производных полиаминокислот на основе циклотрифосфазеновых темплатов – органическо-неорганических гибридов.

В литературе имеются отдельные работы по квантово-химическим расчетам структуры [4, 5] и квантово-топологическим исследованиям особенностей распределения ЭП [6] в низкомолекулярных производных циклофосфазенов [7–9]. Рассматриваемые нами молекулы I и II довольно велики. Важно установить, начиная с какого уровня теории/приближения обеспечивается достоверное определение их структурной модели. Поэтому при построении моделей темплатов мы последовательно переходили от полуэмпирической к неэмпирической квантовой химии, повышая уровень теории. Начальное приближение для построения моделей было выбрано на основании структурной информации из Кембриджской базы структурных данных (КБСД) по соединениям, содержащим оксифенильную группу при фосфазеновом цикле [10]; далее проводилась оптимизация геометрических параметров модели. Для анализа локальных электронных характеристик связей мы использовали квантово-топологическую теорию молекулярной структуры Бейдера [6]. В частности, мы рассматриваем параметры критических точек (КТ), которые лежат на линиях “мостиков” ЭП, соединяющих ядра пар атомов, – линиях связи; градиент ЭП в этих КТ связей равен нулю. Характер межатомных и молекулярных взаимодействий определяется значением ЭП (ρ_b), лапласианом ЭП ($\nabla^2\rho_b$), а также значениями плотностей кинетической (g_b) и потенциальной (v_b) энергий в КТ связи. Эти параметры характеризуют строение молекулы и связи между атомами, поэтому мы использовали их для описания структуры изучаемых объектов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Оксифенильные заместители при ЦТФ имеют много степеней свободы; поэтому общее построение темплата было начато с моно- и дизамещенных ЦТФ. Задача на первом этапе состояла в выявлении геометрических параметров, ответственных за конформационное поведение структур, и поиске локальных минимумов поверхности потенциальной энергии.

В молекуле I можно выделить два торсионных угла, определяющих ориентацию заместителей относительно фосфазенового цикла и их взаимное расположение. Ориентация заместителей относительно фосфазенового цикла описывается торсионным углом $t(N-P-O-C) = t_1$, который определяет вращение вокруг связи P–O. Вращение плоскости бензольного кольца вокруг связи O–C описывает торсионный угол $t(P-O-C-C) = t_2$. Вращения вокруг связей P–O и O–C обеспечивают довольно высокую гибкость фрагмента заместителя – спейсерной группы, что может быть использовано для формирования производных ЦТФ с участием данной спейсерной группы.

Как наиболее близкий по строению к целевым темплатам, из КБСД [10] был выбран 2-циано-2,4,4,6,6-пентафеноксциклотрифосфазен (объект с именем FАНМОQ). Исходя из его геометрических параметров, были построены модели, содержащие одну феноксигруппу; остальные заместители заменялись атомами хлора таким образом, чтобы построить различные конформации молекул I.

Торсионные углы t_1 и t_2 , определяющие ориентацию заместителей относительно фосфазенового цикла в I и их взаимное расположение, были просканированы с шагом 10° в диапазоне $-180^\circ < t_1(t_2) < +180^\circ$ с целью поиска минимумов на поверхности потенциальной энергии. Использовались методы MM2, AM1, PM3 и ОХФ/6–31G. Было найдено, что метод MM2 приводит к структуре, в которой ось симметрии циклотрифосфазена лежит в плоскости бензольного кольца феноксигруппы. В то же время расчеты методами AM1 и PM3, как и неэмпирические расчеты, которые мы считаем реперными, разворачивают плоскость бензольного кольца параллельно оси симметрии циклотрифосфазена. Поэтому метод MM2 далее не использовался.

На рис. 1 представлены зависимости потенциальной энергии молекулы $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$ от угла вращения оксифенильного фрагмента вокруг связей P–O и O–C. Для связи P–O сканирование велось по углу N–P–O–C, где атом азота находится напротив атома фосфора фосфазенового цикла. Полученная кривая (рис. 1а) имеет наиболее глубокий минимум при $t_1 = 0^\circ$ (конформер 1, “кресло”) и два симметрично расположенных минимума при $t_1 \sim \pm 130^\circ$ (конформеры 2 и 3). Методы AM1 и PM3 дают качественно такую же зависимость. Сканирование по торсионному углу t_2 методами AM1, PM3 и ОХФ/6–31G приводит к двум эквивалентным минимумам при углах $\pm 90^\circ$ (рис. 1б).

Далее мы оптимизировали структуры трех указанных конформеров монофеноксизамещенных циклотрифосфазенов методом Кона–Шэма (КШ) B3LYP/6–31G(d,p). Как найдено ранее, такой базис вполне пригоден для расчета строения фосфорсодержащих молекул [4] и характеристик ЭП [7]. Кроме того, мы также провели расчеты этих молекул ограниченным методом Хартри–Фока (ОХФ) в базисе 6–31G (ОХФ/6–31G), для того чтобы выяснить его пригодность для расчета аналогичных систем большего размера.

Использовалась программа GAMESS(US) [11, 12]. Геометрические и энергетические параметры, дипольные моменты молекулы I, рассчитанные методами ОХФ и КШ, представлены в табл. 1. Все полученные структуры анализировались на наличие мнимых частот, чтобы исключить ла-

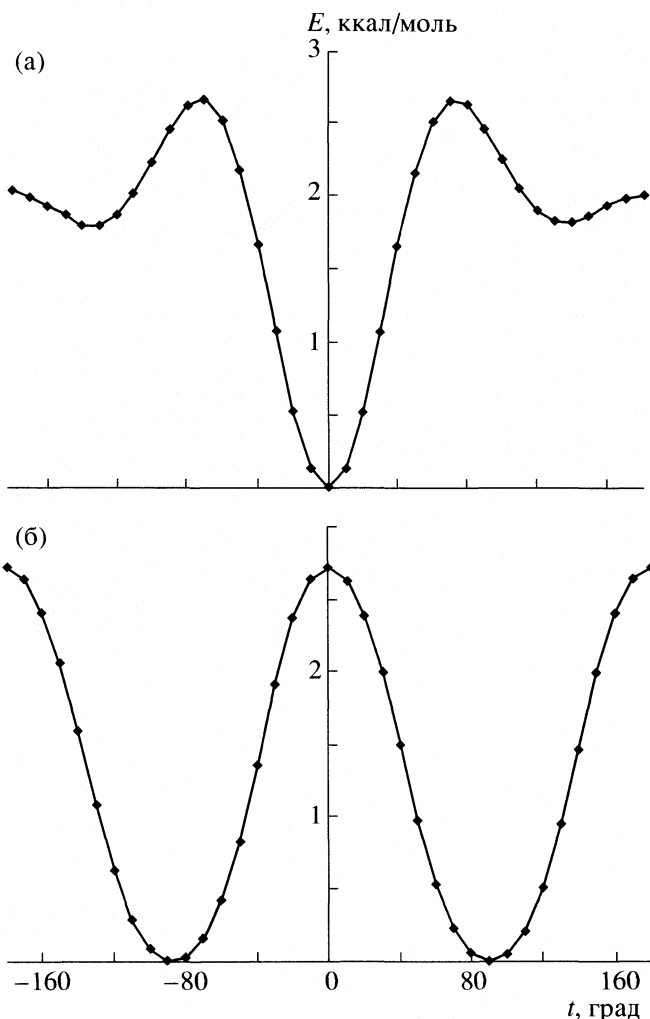


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии молекулы $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$ при изменении торсионных углов от -180 до $+180^\circ$: а – $t(N-P-O-C)$, б – $t(P-O-C-C)$; расчет методом ОХФ/6-31G.

бильные системы, находящиеся в седловых точках поверхности потенциальной энергии.

Начальные модели II с различной взаимной ориентацией феноксигрупп (*цис*-, *транс*-конфигураций при геминальном и негеминальном замещении) были построены так же, как и для I, заменой в исходной структуре FАНМОQ остальных заместителей на атомы хлора. Оптимизация этих структур проводилась, как описано выше для I; результаты представлены в табл. 2.

Затем методами ОХФ/6-31G(*d,p*), КШ ВЗLYP/6-31G(*d,p*) и методом теории возмущения Меллера-Плессета второго порядка MP2/6-31G(*d,p*) для всех оптимизированных структур были рассчитаны волновые функции. Они использовались далее для расчета локальных характеристик критических точек ЭП [6], который проводился при помощи модифицированного пакета программ АИМРАС [13], адаптированного для РС [14]. В табл. 3 приведены

лишь те полученные характеристики взаимодействий, которые имеют отношение к рассматриваемой задаче.

Молекулярные графы и критические точки ЭП конформеров I, негеминально замещенной *цис*-, геминально замещенной *транс*- и негеминально замещенной *транс*-II из неэмпирических расчетов методом КШ изображены на рис. 2 и 3. Они получены с помощью программы АИМ2000 [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизация структуры I показала возможность существования трех конформеров I. Конформер 3 является зеркальным отражением конформера 2 относительно плоскости, проходящей через атомы N-P-O, которая перпендикулярна плоскости фосфазенового цикла и проходит через его центр. Поэтому мы приводим молекулярные графы только для конформеров 1 и 2 (рис. 2). Торсионный угол N-P-O-C для конформации “кресло” близок к нулю; для конформеров 2 и 3 он составляет соответственно $\sim \pm 130^\circ$. Поэтому геометрические (кроме углов t_1 и t_2), энергетические характеристики и дипольные моменты конформеров 2 и 3 равны.

Молекулярный граф конформера 2 молекулы I показан на рис. 2а. Отметим линии связи, соединяющие атомы азота фосфазенового цикла и атом водорода бензольного кольца. Расстояние между этими атомами в методе ОХФ и КШ составляет 2.57 и 2.69 Å, а ЭП в КТ связи равна 0.007 и 0.008 а.е. соответственно. Водородная связь (рис. 2б) C-H...N стабилизирует молекулярную структуру этого конформера I.

Для всех исследованных молекул I и II методы ОХФ и КШ приводят к плоскому фосфазеновому циклу. Среднее расстояние между атомами азота и фосфора, рассчитанное методом ОХФ, равно 1.67 Å (табл. 1). Расчет методом КШ дает среднее расстояние P-N, равное 1.60 Å. В I разность между наименьшим и наибольшим расстояниями P-N составляет 0.014 (ОХФ) и 0.011 Å (КШ), а в молекулах негеминально замещенных *транс*- и *цис*-II – 0.014 (ОХФ) и 0.011 Å (КШ). Для геминально замещенной молекулы *транс*-II эта разность расстояний больше и составляет 0.028 (ОХФ) и 0.023 Å (КШ), что связано с размещением двух оксифенильных групп у одного атома фосфора. Если для негеминально замещенного *цис*-II кратчайшее расстояние P-N наиболее удалено от атомов фосфора с заместителями, то для I кратчайшее расстояние P-N находится в середине цикла по результатам обоих расчетов.

Для сравнения в молекуле гексахлорциклотрифосфазена, имеющей ось симметрии третьего порядка, перпендикулярную плоскости цикла, все расстояния P-N и P-Cl по рентгеноструктурным

Таблица 1. Геометрические параметры молекул $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$

Метод	$R(P-N)$	$R(P-Cl)$	$\alpha(N-P-N)$	$\alpha(P-N-P)$	$\alpha(X-P-Y)$	$R(P-O)$	$R(C-O)$	t_1	t_2	$-E$	μ
Конформер 1											
1	1.67	2.13	114.1 116.7 116.7	124.8 124.8 123.3	102.3 102.3 98.9	1.66	1.42	63.9	91.0	3787.3260	3.40
2	1.60	2.04	118.5 118.6 116.5	122.4 122.3 120.9	101.9 101.9 98.0	1.61	1.41	64.9	91.7	3796.3226	2.74
Конформер 2											
1	1.67	2.14	115.2 116.7 116.6	124.5 124.2 122.6	103.1 102.3 102.5	1.645	1.412	-60.0 (-172.5)	-142.4 (-38.4)	3787.3256	3.83
2	1.60	2.04	117.2 118.7 118.5	121.8 121.9 121.1	103.6 101.8 102.0	1.601	1.409	-63.7 (-167.7)	-118.7 (-64.6)	3796.3219	3.20

Обозначения: методы расчета: 1 – ОХФ/6–31G, 2 – B3LYP6–31G(*d,p*); R – длина связи, Å; α и t – валентный и торсионный углы, град; E – полная энергия, а.е.; μ – дипольный момент, D; в $\alpha(X-P-Y)$: X, Y = Cl, Ph; $t_1 = \tau(N-P-O-C)$; $t_2 = \tau(P-O-C-C)$; в скобках – торсионные углы для конформера 3.

Таблица 2. Геометрические параметры молекул $P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)_2$

Метод	$R(P-N)$	$R(P-Cl)$	$\alpha(N-P-N)$	$\alpha(P-N-P)$	$\alpha(X-P-Y)$	$R(P-O)$	$R(C-O)$	t_1	t_2	$-E$	μ
Негеминальный <i>цис</i> -изомер											
1	1.67	2.13	114.3 114.3 117.1	123.8 125.2 122.9	101.9 98.7 98.3	1.65	1.41	55.9 62.0	81.8 70.4	3632.7455	6.70
2	1.61	2.04	116.7 116.6 119.0	121.6 121.7 120.7	97.8 97.4 101.5	1.61	1.41	52.7 57.8	79.6 77.9	3643.0106	5.00
Геминальный <i>транс</i> -изомер											
1	1.66	2.14	117.1 117.1 112.3	121.1 126.2 126.2	101.8 101.8 97.8	1.65	1.41	63.4 63.3	90.7 90.9	3632.7457	0.80
2	1.60	2.05	119.0 119.0 115.2	120.1 123.4 123.4	101.3 101.3 95.7	1.61	1.41	64.6 65.2	90.9 91.7	3643.0108	1.00
Негеминальный <i>транс</i> -изомер											
1	1.67	2.14	114.5 114.5 116.9	123.4 123.4 126.0	101.9 98.5 98.5	1.66	1.41	63.8 64.0	91.3 91.1	3632.7466	0.56
2	1.60	2.04	116.9 116.9 118.8	121.3 121.3 123.0	101.5 97.3 97.4	1.61	1.41	66.4 66.4	91.3 91.2	3643.0113	0.78

Обозначения те же, что и в табл. 1.

данным из КБСД [10] равны. Согласно нашим предыдущим расчетам методом ОХФ/6–31G(*d,p*) [9], они составляют соответственно 1.571 и 2.005 Å, что близко к длинам соответствующих связей (1.577 и 2.000 Å), полученным методом ОХФ/6–31G(*d,p*) в работах [7, 8]. Экспериментальные значения расстояний P–N в фосфазеновом цикле соединения

ФАНМОQ, структура которого взята из КБСД [10], также лежат в диапазоне 1.564–1.586 Å.

Валентные углы при атомах фосфора $\alpha(N-P=N)$ во всех структурах не равны, как и углы при атомах азота $\alpha(P-N=P)$. Это свидетельствует о некотором искажении фосфазенового цикла при введении феноксигруппы в качестве заместителя.

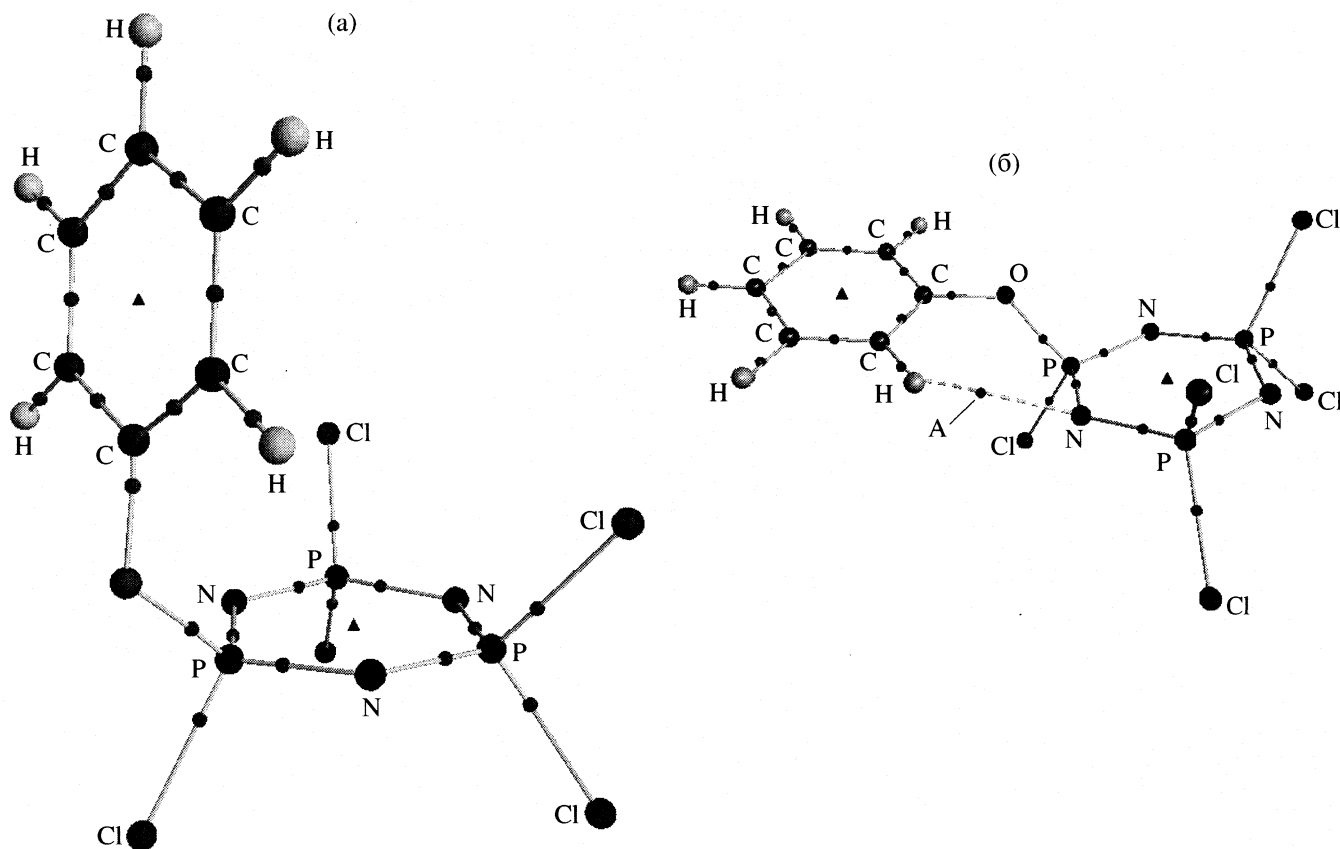


Рис. 2. Молекулярные графы $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$: а – конформера 1, б – конформера 2. Здесь и далее критические точки в электронной плотности на линиях связи обозначены кружками, кольцевые критические точки обозначены треугольниками. Штриховыми линиями отображены слабые межатомные взаимодействия; А – критическая точка типа (3, -1) между атомами Н и N водородной связи C–H...N.

Значения валентного угла в цикле при атоме фосфора лежат в диапазоне $114\text{--}117^\circ$ (ОХФ) и $115\text{--}119^\circ$ (КШ), причем эти углы меньше валентных углов при атоме азота, составляющих $122\text{--}126^\circ$ (ОХФ) и $120\text{--}123^\circ$ (КШ) (табл. 1). Углы при атоме фосфора в фосфазеновом цикле молекулы FАНМОQ по данным рентгеноструктурного анализа находятся в диапазоне $117.3\text{--}119.3^\circ$, а при атоме азота – $120.9\text{--}122.7^\circ$. Таким образом, результаты наших расчетов соответствуют данным рентгеноструктурного анализа, причем метод КШ дает геометрические характеристики, более близкие к эксперименту.

Угол при атоме фосфора в I между атомом хлора и кислородом феноксигруппы $\alpha(Cl-P-O)$ на $\sim 3^\circ$ меньше, чем у атомов фосфора с двумя атомами хлора $\alpha(Cl-P-Cl)$ (табл. 1). Как видно из рис. 2а, бензольное кольцо ориентируется наклонно по отношению к оси симметрии фосфазенового цикла, образуя конформацию типа “кресло”, как показывает оптимизация геометрии обоими неэмпирическими методами.

Добавление к молекуле I еще одной феноксигруппы в *цис*-положении при негеминальном замещении (рис. 3а) меняет положение первой группы относительно плоскости фосфазенового цикла. Это отражается в изменении торсионных углов t_1 и t_2 , причем если для одной группы угол t_2 больше 90° , то для второй – меньше. Угол t_1 меняется еще более существенно (рис. 1).

Уместно отметить, что анализ структур из КБСД [10], содержащих оксифенильную группу при фосфазеновом цикле, показал присутствие в них фрагментов, близких к наиболее устойчивой конформации “кресло”, и конформаций 2 и 3, в которой оксифенильный фрагмент повернут вокруг связи P–O.

Различие в энергиях в ряду молекул негеминально замещенный *транс*-, геминально замещенный *транс*-, негеминально замещенный *цис*-II незначительно (табл. 2). Однако из стерических соображений можно предположить преимущественное расположение заместителей по разные стороны фосфазенового цикла с образованием негеминально замещенного *транс*-II. Вследствие

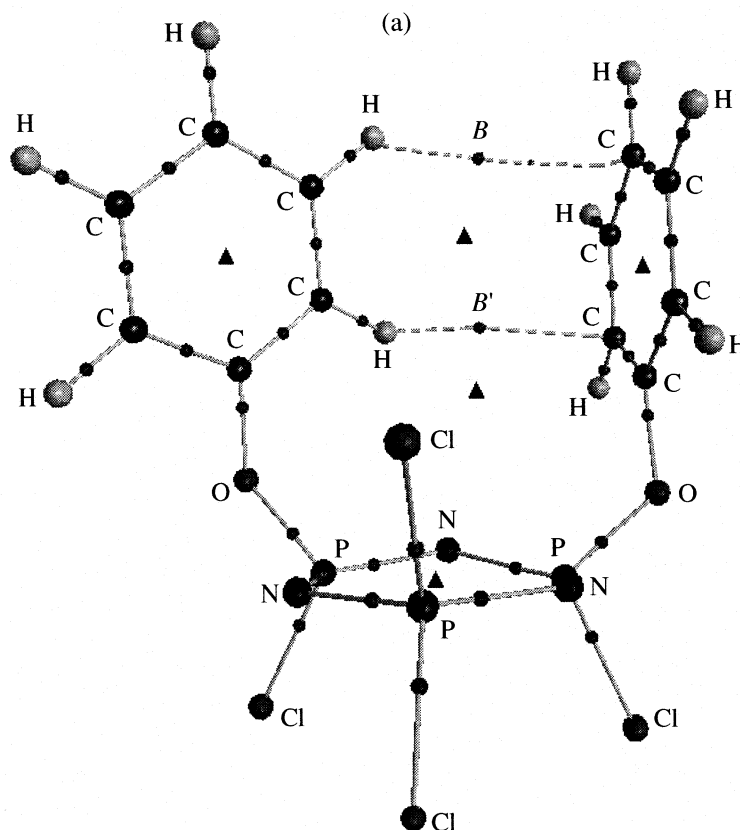


Рис. 3. Молекулярные графы и критические точки, отвечающие слабым взаимодействиям: а – негеминально замещенный *цис*-, б – геминально замещенный *транс*-, в – негеминально замещенный *транс*- $P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)_2$; B, B' – критические точки типа (3, -1).

близости энергии в процессе синтеза возможно образование всех перечисленных молекул, при этом на их соотношение в равновесной смеси может влиять полярность среды. Действительно, введение оксифенильных заместителей у атомов фосфора в изначально неполярную молекулу гексахлорциклотрифосфазена будет придавать системе дипольный момент, поэтому представляло интерес сопоставить значения дипольных моментов при различном расположении заместителей. Среди рассчитанных систем наибольшая величина дипольного момента наблюдается у негеминально замещенного *цис*-II, а наименьшая – у негеминально замещенного *транс*-II. Эти данные могут использоваться для выбора растворителей при проведении синтеза с участием I и II. Отметим, что если расчет методом ОХФ по сравнению с расчетом КШ дает для монозамещенного ЦФ и негеминально замещенного *цис*-II большой дипольный момент, то для негеминально замещенного *транс*- и геминально замещенного II ситуация обратная. Оба метода сходятся на том, что наименьшим дипольным моментом обладает негеминально замещенный *транс*-II. Эта же система наиболее выгодна с энергетической точки зрения.

В табл. 3 представлены локальные характеристики свойств в критических точках связи между атомами водорода одной феноксигруппы и атомами углерода другой группы в молекуле *цис*- $P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)_2$, вычисленные различными неэмпирическими методами. Эти критические точки в ЭП проявляются во всех проведенных неэмпирических расчетах; при повышении уровня расчета общая тенденция состоит в сокращении расстояний между атомами, вовлеченными в эти взаимодействия, и увеличении ЭП в КТ соответствующих связей. Заметим, что методы КШ B3LYP/6-31G(d,p) и MP2/6-31G(d,p) дают количественно близкие характеристики для этих критических точек связей (расчет методом MP2/6-31G(d,p) проводился для геометрии, оптимизированной методом КШ).

Отметим, что в молекуле *цис*- $P_3N_3Cl_4(OC_6H_5)_2$, помимо критических точек связей, расчет показывает также наличие двух дополнительных кольцевых критических точек. Таким образом, полный набор критических точек в этой молекуле удовлетворяет правилу Пуанкаре–Хопфа [6].

Межатомные расстояния 3.05–3.67 Å больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов угле-

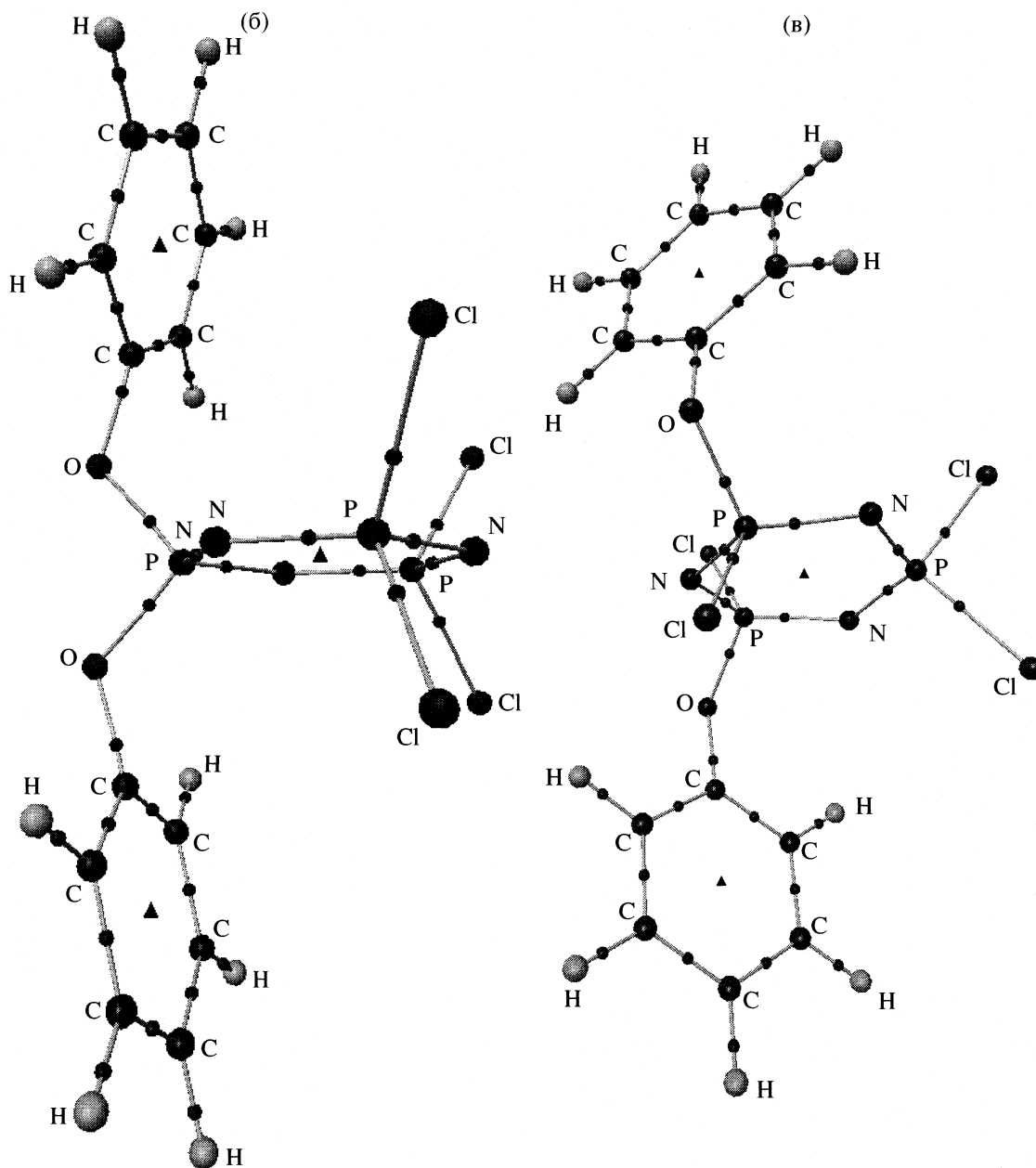


Рис. 3. Окончание.

рода и водорода, равной $\sim 2.9 \text{ \AA}$ [16]. В то же время параметры КТ соответствующих связей типичны для слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий [17, 18]. Подобные взаимодействия с участием атомов углерода и водорода описаны, в частности, для фрагмента ДНК [19], причем найденные нами значения ЭП, лапласиана ЭП, плотности потенциальной и кинетической энергий в КТ этих связей близки к полученным в [19]. Отметим, что линии внутримолекулярных связей изогнуты у атомов углерода; судя по их виду, рассматриваемое взаимодействие происходит между атомами водорода одной феноксигруппы и π -системой

другой феноксигруппы. В литературе этот случай определяется как взаимодействия типа $\text{C-H}\cdots\pi$ [20–24].

Известно, что каждой КТ связи обязательно соответствует линия максимально отрицательной потенциальной энергии между той же парой атомов, вносящая вклад в общее понижение энергии системы [25]. Поэтому указанные линии связи отражают “вторичные” (по отношению к валентным связям) взаимодействия, возникающие при образовании *цис*-II, которые вносят вклад в понижение полной потенциальной энергии молекулы. Их можно охарактеризовать как связываю-

Таблица 3. Локальные характеристики свойств в критических точках (3, -1), отвечающих слабым взаимодействиям в молекуле *цис*-P₃N₃Cl₄(OC₆H₅)₂ по данным неэмпирических расчетов различных уровней

Метод	$R(H\cdots C)$, Å	ρ_b , а.е.	$\nabla^2\rho_b$, а.е.	g_b , а.е.	$-\nu_b$, а.е.
ОХФ/6-31G	3.67	0.0015	0.0053	0.0010	0.0006
	3.42	0.0019	0.0066	0.0012	0.0008
ОХФ/6-31G(d,p)	3.52	0.0019	0.0063	0.0012	0.0008
	3.24	0.0028	0.0091	0.0018	0.0012
B3LYP/6-31G(d,p)	3.27	0.0027	0.0080	0.0015	0.0011
	3.05	0.0039	0.0116	0.0022	0.0016
MP2/6-31G(d,p)	3.27	0.0028	0.0088	0.0017	0.0012
	3.05	0.0039	0.0126	0.0025	0.0018

щие взаимодействия типа замкнутых оболочек; именно они обеспечивают взаимную ориентацию оксифенильных групп, которые за счет вращения вокруг связей P–O и O–C занимают положения, отвечающие наименьшей энергии системы, и стабилизируют структуру темплата.

С большой вероятностью можно предположить образование негеминальных *цис*- и *транс*-конфигураций у дизамещенных валентно присоединенных к арилокси-ЦТФ темплату фрагментов. Таким образом, проведенные исследования могут служить отправным пунктом для программированного синтеза многих производных арилоксициклотрифосфазенов. Полученные данные также представляют интерес для синтеза супрамолекулярных ансамблей на основе арилоксициклотрифосфазенов.

Таким образом, результаты расчетов позволяют предположить, что наиболее вероятными вариантами расположения оксифенильных заместителей по отношению к плоскости фосфазенового цикла являются конформация 1 (“кресло”) и конформации, в которых оксифенильный фрагмент по-разному ориентирован относительно связи P–O (конформации 2 и 3). Это согласуется с наблюдаемыми особенностями строения оксифенильных производных циклотрифосфазенов в кристаллах. Указанные фрагменты структур могут служить элементами трехмерной архитектуры более сложных феноксизамещенных циклотрифосфазенов. Молекулярные структуры конформаций 2 и 3 стабилизируются водородными связями между атомами азота фосфазенового цикла и атомами водорода бензольного кольца.

Квантово-топологический анализ электронной плотности, полученной неэмпирическими методами различного уровня, показывает наличие связывающих вторичных взаимодействий типа замкнутых оболочек между атомами C и H, входящих в соседние феноксигруппы при фосфазеновом цикле. Вид соответствующих линий связи поз-

воляет охарактеризовать их как взаимодействия типа C–H $\cdots$ π. Эти взаимодействия обуславливают взаимное влияние заместителей и их пространственную ориентацию и стабилизируют молекулярную структуру темплата.

Авторы выражают благодарность М.В. Венеры за ценные замечания и советы.

Работа выполнена при поддержке Федерального Агентства по образованию РФ (Программа “Развитие научного потенциала высшей школы: 2006–2008 годы”, грант РНП 2.1.1.5051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Templated Organic Synthesis / Ed. by F. Diederich, P.J. Stang Wiley-VCH, 1999. 430 p.
2. Allcock H.R., Austin P.E., Rakowsky T.F. // *Macromolecules*. 1981. V. 14. P. 1622.
3. Олкок Г. Фосфоразотистые соединения // Пер. с англ. М: Мир, 1976.
4. Sabzyan H., Kalantar Z. // *J. Molec. Structure: THEOCHEM*. 2003. V. 663. P.149.
5. Breza M. // *Ibid*. 2004. V. 679. P. 131.
6. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
7. Pendas A.M., Costales A., Luana V.J. // *Phys. Chem*. 1998. V. 102. P. 6937.
8. Luana V., Pendas A. M., Costales A. et al. // *J. Phys. Chem*. 2001. V. 105. P. 5280.
9. Бобров М.Ф., Попова Г.В., Цирельсон В.Г. // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80. С. 682.
10. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
11. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem*. 1993. V. 14. P. 1347.
12. Granovsky A. A. // <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
13. Biegler-Konig F.W., Bader R.F.W., Tang T.-H. // *J. Comput. Chem*. 1982. V. 3. P. 317.

14. Бобров М.Ф., Яковлев М.В. // Успехи в химии и химической технологии. Вып. XIV: Ч. 3. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. С. 61.
15. <http://www.aim2000.de>
16. Зефилов Ю.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. С. 118.
17. Bone R.G.A., Bader R.F.W. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P.10892.
18. Tsirelson V.G., Zou P.-F., Tang T.-H., Bader R.F.W. // Acta Cryst. 1995. A51. P.143.
19. Matta C.F., Castillo N., Boyd R.J. // J. Phys. Chem. 2006. V. B110, P. 563.
20. Steiner T. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. P. 95.
21. Desiraju G.R. // Acc. Chem. Res. 1996. V. 29. P. 441.
22. Novoa J. J., Mota F. // Chem. Phys. Lett. 2000. V318. № 4–5. P.345.
23. Steiner T. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 76.
24. DuPre D.B. // J. Phys. Chem. A 2005. V. 109. № 4. P. 622.
25. Keith T.A., Bader R.F.W., Aray Y. // Int. J. Quant. Chem. 1996. V. 57. P. 183.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.562:552.578.1

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА САМОКОНСЕРВАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2008 г. О. С. Субботин*, В. Р. Белослудов*, Е. Н. Бродская**,
Е. М. Пиотровская**, В. В. Сизов**

**Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт неорганической химии им. Николаева, Новосибирск*

***Санкт-Петербургский государственный университет*

E-mail: sizovvv@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2007 г.

Методом молекулярно-динамического моделирования получены локальные профили плотности и профили компонентов локального давления для двух модельных систем, содержащих гидрат метана и лед. Показано, что ледяная матрица с внедренными в нее кластерами гидрата метана является устойчивой при нормальном давлении и при температуре даже выше, чем температура диссоциации гидрата метана. С помощью расчетов установлено, что давление в таком внедренном в лед кластере гидрата метана выше, чем в фазе льда, что однако не приводит к сильному нарушению структуры из-за образования сетки сильных водородных связей между фазами гидрата и льда.

Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения включения, состоящие из клатратного каркаса, образованного молекулами воды, и молекул газа, располагающихся в полостях этого каркаса. Интерес к этим соединениям обусловлен не только их необычным строением и свойствами, определяемыми характером взаимодействий между молекулами воды и газа-гидратообразователя, но и огромными месторождениями газовых гидратов, имеющими общепризнанную промышленную значимость. Так, запасы природного газа в газогидратной форме оцениваются в 10^{13} – 10^{18} м³ [1], что даже при достаточно пессимистичной оценке сопоставимо с совокупными запасами традиционных энергоносителей (нефть, газ, уголь и др.).

Область устойчивости газовых гидратов охватывает достаточно широкий температурный диапазон, однако при умеренных давлениях ее верхняя граница находится в интервале 270–280 К. В ходе экспериментальных исследований газовых гидратов был обнаружен так называемый эффект самоконсервации газовых гидратов [2–12], заключающийся в их аномальной устойчивости при температуре менее 270 К и давлении, близком к атмосферному. Согласно современным представлениям, причиной этой аномалии является образование тонкой ледяной оболочки на поверхности частиц гидрата на начальной стадии процесса разложения, препятствующее дальнейшему протеканию этого процесса. Детальное изучение эффекта самоконсервации и установление его молекулярного механизма может оказать существенную помощь экспериментальным и теоретическим исследова-

ниям устойчивости газовых гидратов в природных условиях и прогнозированию влияния изменения климата на объем нетехногенной эмиссии метана и других газов, существующих в форме газовых гидратов. Кроме того, в последние годы появился ряд предложений по созданию перспективных технологий хранения и транспортировки природного газа, основанных на “принудительной” консервации газовых гидратов [6].

Цель настоящей работы – изучение устойчивости газогидратной фазы в системах лед–гидрат и анализ структурных и термодинамических характеристик поверхности раздела фаз лед–гидрат. Следует сказать, что известно несколько кристаллических модификаций газовых гидратов, которые называют соответственно структурами sI, sII и H. Среди последних структура sI является наиболее распространенной для природных гидратов метана. Именно для нее эффект самоконсервации ярко выражен и надежно установлен. Поэтому в данной работе моделирование в основном проводили для кластеров гидрата метана структуры sI. На основании результатов настоящего исследования появляется возможность критического сравнения двух основных подходов к объяснению эффекта самоконсервации газовых гидратов. Согласно первому из них, предложенному в работах [9–13], ледяная оболочка практически непроницаема для молекул газа, и, таким образом, способствует сохранению гидратной фазы, удерживая газ внутри частицы гидрата. Второй подход [14], напротив, основное внимание уделяет не кинетическим, а термодинамическим факторам: за счет различия в коэффициентах

температурного расширения для гидрата и льда оболочка создает избыточное давление на газовый гидрат, переводя последний в область устойчивости на фазовой диаграмме. Например, при температуре вблизи 270 К избыточное давление для гидрата метана должно быть >250 атм.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

Для решения поставленной в настоящей работе задачи используются методы компьютерного моделирования, называемые также методами численного эксперимента. Ранее метод молекулярной динамики успешно применялся как для моделирования объемных газовых гидратов [15, 16], так и для водно-гидратных систем [17, 18], в частности для изучения процесса гидратообразования. Метод молекулярной динамики дает возможность рассчитать широкий спектр структурных и кинетических характеристик и одновременно определить ряд термодинамических свойств системы. Это позволяет оценить роль каждого из предложенных механизмов объяснения аномальной устойчивости гидратов вне области их термодинамической стабильности.

В данной работе моделирование проводили для кластеров гидрата метана структуры sI (поскольку, как указывалось выше, именно для этой структуры эффект самоконсервации наиболее ярко выражен) и криптона sII. Межмолекулярные взаимодействия в системе описывались потенциалами Леннард-Джонса и Кулона. Для молекул H_2O выбрана модель SPC/E [19], являющаяся одной из наиболее распространенных молекулярных моделей воды. Параметры модели: $\epsilon = 0.6500$ кДж/моль, $\sigma = 3.166$ Å, $q_H = 0.42e$, $l_{OH} = 0.1$ нм, $\angle HON = 109.47^\circ$. Кроме того, использовали модифицированную модель SPC/E, отличающуюся от исходной параметрами для атома кислорода: $\epsilon = 0.6506$ кДж/моль, $\sigma = 3.1556$ Å. Молекулы газа рассматривали как однокцентровые леннард-джонсовские частицы с параметрами $\epsilon = 0.8639$ кДж/моль, $\sigma = 3.73$ Å – для метана и $\epsilon = 1.404$ кДж/моль, $\sigma = 3.68$ Å – для криптона).

Молекулярно-динамическое моделирование проводили для двух модельных систем: изолированной наночастицы газового гидрата, окруженной тонкой ледяной оболочкой, и объемной системы лед-гидрат, представляющей собой кристаллический лед с включениями фрагментов газового гидрата.

Первая система – изолированный нанокластер – состояла из гидратного ядра радиусом ~ 1.5 нм и водной оболочки толщиной ~ 1 нм (рис. 1а). Для изоляции нанокластера и для ограничения объема газовой фазы, образующейся в ходе плавления системы, в модель введена внешняя бесструктурная оболочка радиусом $R_{sh} = 3.5$ нм, взаимодей-

ствующая с молекулами газа и воды посредством отталкивательного потенциала вида $(R_{sh} - r)^{-12}$. В случае гидрата метана в ядре нанокластера содержалось 550 молекул воды и 95 молекул газа, в случае гидрата криптона – 600 и 94 соответственно. Во второй из использованных в настоящей работе моделей система лед-гидрат метана рассматривается как объемная фаза. Для этого на базовую ячейку моделирования, содержащую 63 молекулы метана и примерно 370 молекул воды, накладываются трехмерные периодические граничные условия (рис. 1б). Как и для первой модели, гидратное ядро имеет радиус ~ 1.5 нм, однако толщина ледяной оболочки (расстояние между соседними кластерами гидрата) в этом случае оказывается равной ~ 2 нм.

Расчеты для изолированного нанокластера проводили по программе, разработанной авторами настоящей работы. Для поддержания температуры использовали метод масштабирования скоростей. Шаг интегрирования составлял 1 фс, общая продолжительность моделирования системы при одном значении температуры достигала 2–5 нс.

Моделирование объемной системы лед-гидрат выполнено с помощью программного пакета TINKER [20]. Шаг интегрирования уравнений движения принят равным 1 фс, продолжительность наблюдения за системой составила 300 пс. На начальном этапе моделирования производилось длительное уравнивание системы при температуре < 200 К. После окончания стадии уравнивания температуру постепенно повышали до 250–260 К, т.е. до области температур, в которой газовый гидрат при атмосферном давлении является неустойчивым.

При использовании модели изолированного нанокластера появляется возможность изучения свойств ледяной оболочки и границы раздела фаз без влияния эффектов кристалличности системы лед-гидрат. Для исследуемой системы в этих условиях можно ожидать сравнительно низкой стабильности, даже уступающей таковой для нанокластера льда сравнимого размера. Действительно, несмотря на наличие внешней оболочки нанокластер в целом находится фактически в свободном состоянии. Таким образом, в отличие от объемной фазы, плавление ледяной оболочки при повышении температуры моделирования будет представлять собой процесс поверхностного плавления, который может протекать при более низких температурах, чем для объемного льда.

Для второй системы в ходе моделирования можно ожидать значительно более высокой стабильности, чем в предыдущем случае. Более того, введение периодических граничных условий приводит к искусственному внесению элементов дальнего порядка, что усиливает известную тенденцию

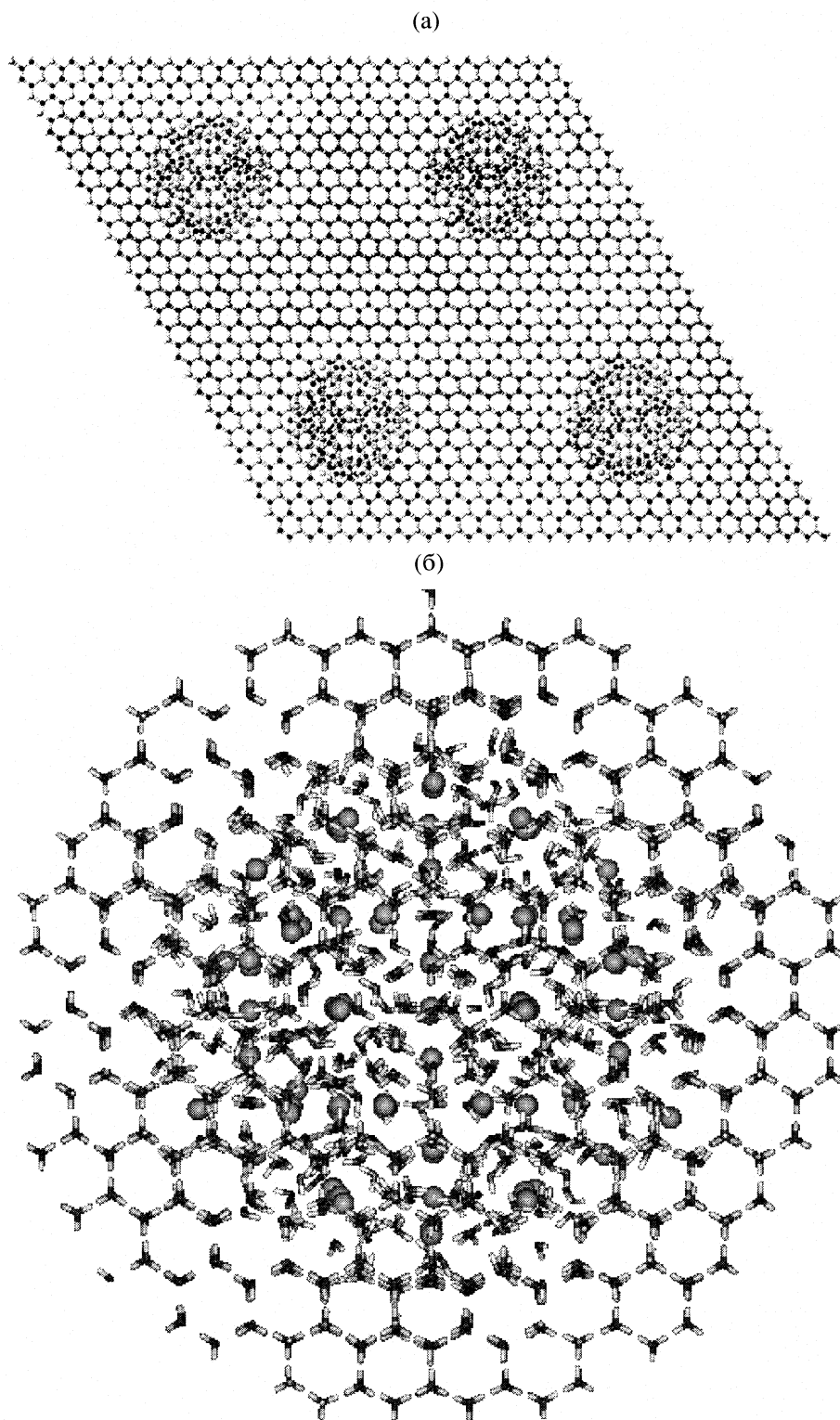


Рис. 1. Структура модельных систем: а – объемная система лед-гидрат, б – изолированный нанокластер.

моделей ряда SPC к образованию метастабильных структур. Следовательно, температура фазовых переходов в такой системе может оказаться существенно завышенной.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлено распределение углов $O-O-O$ в трех областях системы лед-гидрат, рассчитанных при 250 К для модели объемной фазы.

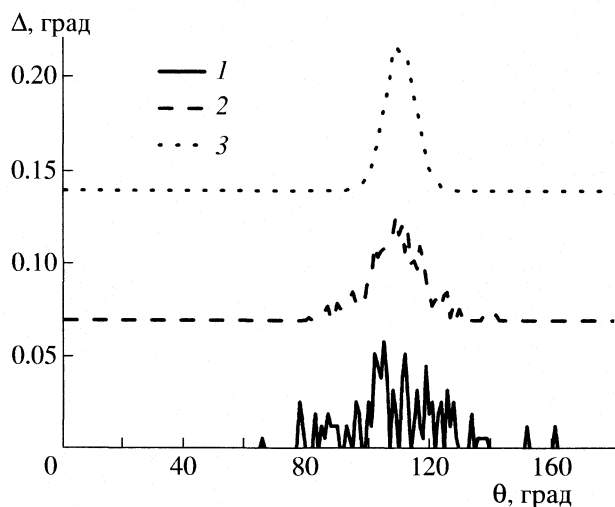


Рис. 2. Распределение О–О–О-углов в объемной системе лед–гидрат: 1 – переходный слой лед Ih – гидрат метана, 2 – гидрат метана, 3 – лед Ih; θ – угол, Δ – угловое распределение.

Как следует из рис. 2, углы в целом близки к тетраэдрическому не только для гидратной и ледяной фаз, но и для переходного слоя. Таким образом, релаксация модельной структуры приводит к формированию прочной сетки водородных связей в переходном слое, обеспечивающих “стыковку” двух разнородных фаз.

Использование модели изолированного нанокластера позволяет проследить за изменением структурных характеристик системы лед–гидрат при повышении температуры. На рис. 3 представлены профили плотности при различных температурах, рассчитанные для нанокластерной модели.

Анализ профилей плотности воды (рис. 3б) показывает, что при переходе от 200 к 210 К происходит заметное снижение упорядоченности структуры водной оболочки, а при дальнейшем повышении температуры до 230 К нарушается структура гидратного ядра. Профиль плотности метана (рис. 3а) иллюстрирует тот факт, что с ростом температуры появляется утечка газа из гидрата в пространство между водной фазой и внешней изолирующей оболочкой. По мере повышения температуры молекулы метана, покинувшие гидратное ядро, накапливаются в “паровой фазе”, что заметно снижает устойчивость ядра. При температурах 230–235 К из ядра уходит значительная часть газа, что свидетельствует о практически полном разрушении гидратной фазы. Это предположение подтверждается и профилями плотности воды и метана. Следовательно, наличие водной оболочки толщиной ~1 нм не является серьезным препятствием для утечки газа из гидрата.

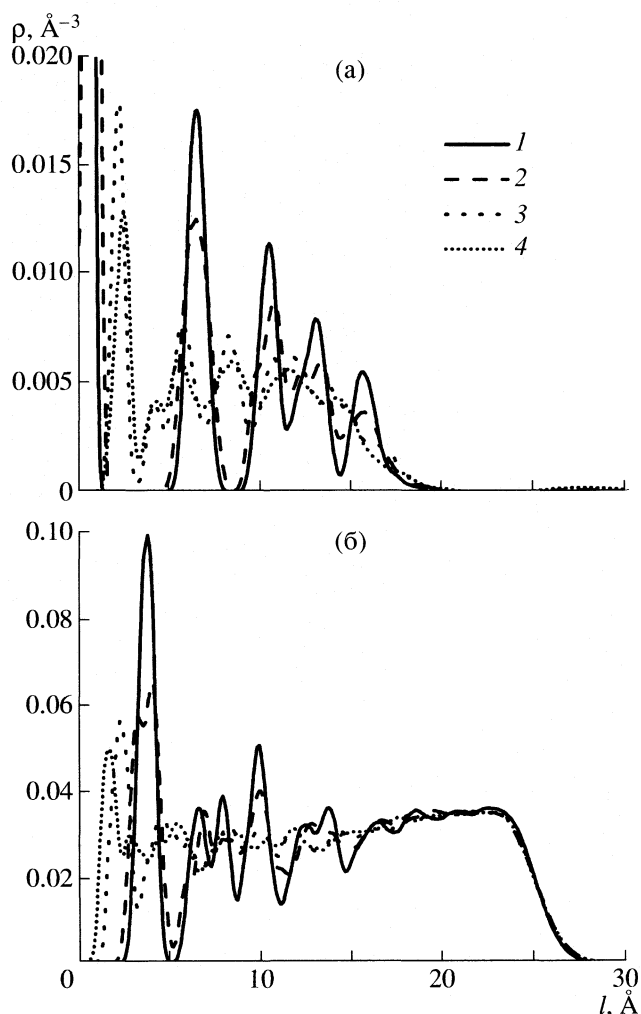


Рис. 3. Локальная плотность метана (а) и воды (б) при 200–230 К в изолированном кластере: 1 – 200, 2 – 210, 3 – 220, 4 – 230 К; l – расстояние, ρ – плотность.

Дополнительную информацию о строении водной оболочки и переходного слоя можно получить при рассмотрении профиля локального числа водородных связей (рис. 4). В отличие от модели объемной фазы, наличие открытой поверхности приводит к снижению числа водородных связей по мере удаления от ядра нанокластера. Наиболее существенное понижение числа водородных связей наблюдается на расстоянии 13–15 Å от центра, т.е. на границе гидратной и водной фаз. Таким образом, и для этой модели переходный слой имеет меньшую упорядоченность, чем обе сосуществующие фазы, но, как и в предыдущем случае, эффективно обеспечивает “плавный” переход гидратного ядра в водную оболочку.

Для более детального исследования роли поверхности раздела фаз лед–гидрат в проявлении эффекта самоконсервации следует рассмотреть локальное давление в системе. На рис. 5 приведены профили радиальной и тангенциальной со-

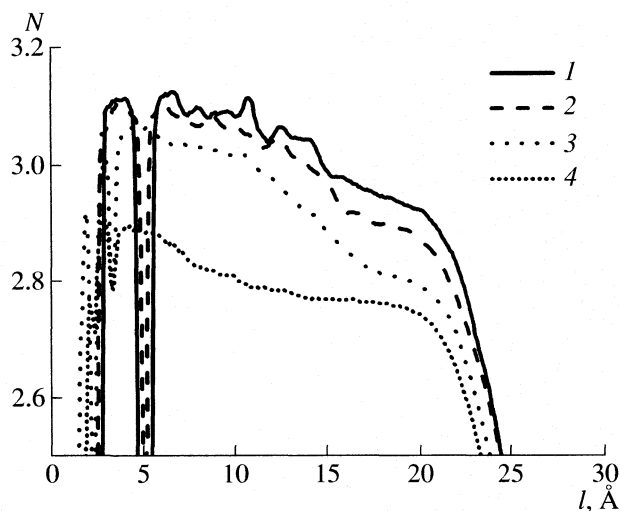


Рис. 4. Локальное число водородных связей молекул (N) при 200–240 К в изолированном кластере: 1 – 200, 2 – 210, 3 – 230, 4 – 240 К.

ставляющих локального давления для модели объемной фазы. Прежде всего, следует отметить, что среднее значение радиальной составляющей давления в гидратной фазе превышает таковое в ледяной фазе примерно на 40 бар. Для тангенциальной составляющей эта разница оказывается примерно вдвое меньше. С учетом того, что экспериментально измеренное давление диссоциации гидрата метана при температуре 250 К составляет 13 бар [21], можно сделать вывод о том, что избыточное давление в гидратной фазе, обусловленное существованием ледяной оболочки, обеспечивает стабилизацию газового гидрата и препятствует его разложению.

Сделанный вывод подтверждается расчетами, выполненными для нанокластерной модели. Профили давления для изолированного нанокластера лед–гидрат, аналогичные приводимым на рис. 5(а,б) для модели объемной фазы, представлены на рис. 6. В области ($r < 1.5$ нм), занимаемой гидратом, локальное давление представляет собой осциллирующую функцию. Для малых сферических систем локальные компоненты тензора давления имеют сложную зависимость от положения в системе, а поверхностное натяжение зависит от выбора разделяющей поверхности. Поэтому при определении поверхностного натяжения необходимо не только задать положение разделяющей поверхности, но и определить давления в сосуществующих фазах.

В малых системах при отсутствии области однородной фазы соответствующее ей давление равно давлению однородной фазы с теми же значениями химических потенциалов, что и в изучаемой системе. Определить это давление для рассматриваемой двухкомпонентной системы из двух

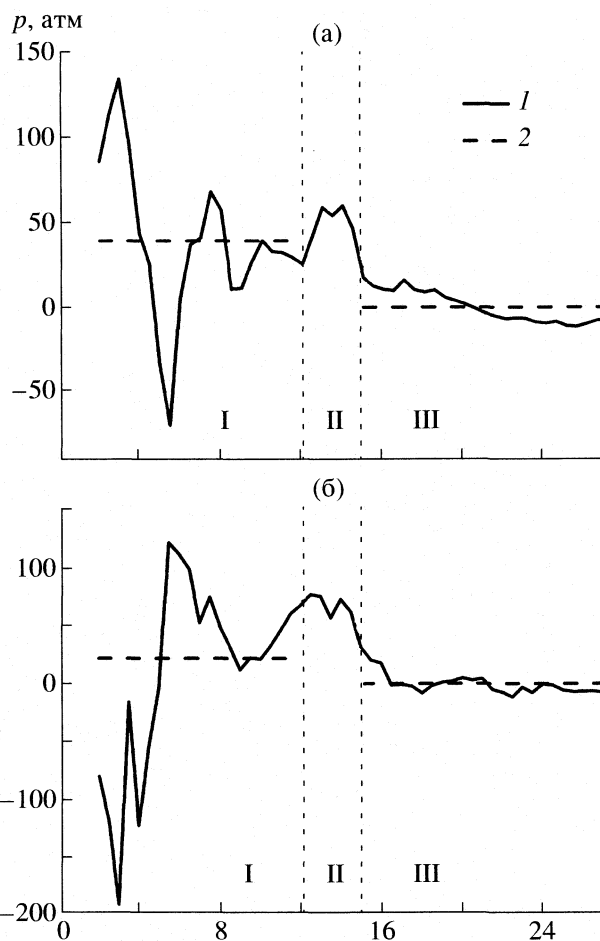


Рис. 5. Профили локального давления (p) для объемной системы лед–гидрат при температуре: (а) радиальная часть, (б) тангенциальная часть; I – гидрат метана, II – граница раздела гидрат метана–лед Ih, III – лед Ih; 1 – профиль локального давления, 2 – среднее давление.

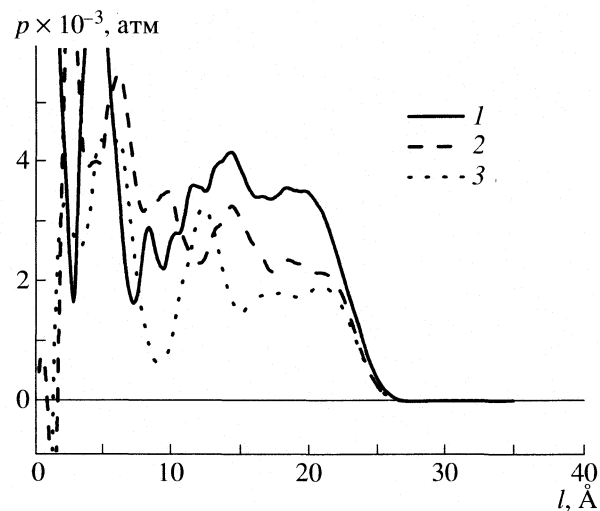


Рис. 6. Профили локального давления для изолированного нанокластера лед–гидрат метана (sI) при температуре: 1 – 210, 2 – 220, 3 – 230 К.

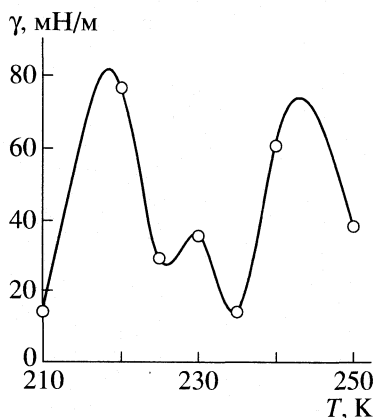


Рис. 7. Температурная зависимость межфазного натяжения на границе лед–гидрат метана для изолированного нанокластера.

конденсированных подсистем пока не представляется возможным. Поэтому в качестве приближенной оценки давления в гидратном ядре было взято среднее объемное значение нормального давления. Приблизительно считая форму разделяющей поверхности сферической и используя формулу Лапласа

$$\gamma = \frac{R}{2}(p^\alpha - p^\beta),$$

можно получить оценку межфазного натяжения γ для границы лед–гидрат. Значения давления в сосуществующих фазах, p^α и p^β , получены усреднением локального давления в интервале 0–14 Å для гидратного ядра и 18–25 Å для водной оболочки. Рассчитанная таким образом зависимость межфазного натяжения от температуры приводится на рис. 7. Средняя погрешность расчета составляет ~20%. Это погрешность расчета для избранной процедуры, недостатки которой численно оценить трудно. Значимым результатом представляются не сами численные оценки, а немонокотный характер температурной зависимости поверхностного натяжения. С достаточным основанием можно предполагать, что этот результат был бы получен и с применением пока отсутствующей строгой процедуры расчета поверхностного натяжения.

Для выбранной модели температурная зависимость межфазного натяжения на границе лед–гидрат имеет два выраженных максимума, разделенных минимумом при температуре 230 К. Немонокотная зависимость межфазного натяжения на границе лед–гидрат от температуры указывает на сложный характер процессов, протекающих в системе при повышении температуры. Представленный на рис. 7 график обнаруживает корреляцию с экспериментально измеренной зависимостью скорости разложения гидратов от темпера-

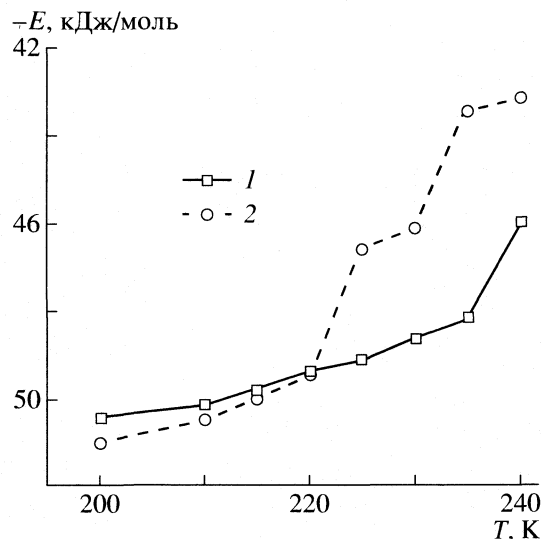


Рис. 8. Зависимость энергии (E) от температуры для изолированных нанокластеров лед–гидрат: 1 – гидрат метана (sI), 2 – гидрат криптона (sII).

туры [11]. Смещение температурного диапазона, в котором наблюдается немонокотность зависимости межфазного натяжения (~230 К) по сравнению с аномальным участком экспериментальной кривой (~260 К), может объясняться более низкой температурой плавления льда Ih (от 215 [22] до 235 К [23]), описываемого моделью SPC/E, по сравнению с экспериментом. Вместе с тем, сходство двух обсуждаемых зависимостей является косвенным доказательством важной роли структурных и механических характеристик поверхности раздела фаз лед–гидрат в реализации эффекта самоконсервации газовых гидратов. Можно предположить, что в интервале температур от 200 до 230 К межфазное натяжение способствует сохранению гидратного ядра, являясь одним из механизмов самоконсервации гидрата. Однако уже при 235 К гидратная фаза практически перестает существовать [24].

В отличие от системы, включающей гидрат метана, в системе лед–гидрат криптона структуры sII наблюдается совершенно иное поведение при нагревании. Свидетельство этому хорошо видно на калорических кривых (рис. 8). В случае криптона разрушение гидрата наблюдается уже между 220 и 225 К. Это фиксировалось и по критерию Линдемана для молекул газа. При 225 К ядро представляет собой жидкий раствор криптона, который начинает проникать и в водную оболочку. А при 230 К почти все молекулы газа покидают ядро и располагаются на внешней поверхности системы. При этом исчезает разница в парциальной локальной энергии воды ядра и оболочки, т.е. система становится однородной в этой области. Поэтому оценить поверхностное натяжение на гра-

нице вода–гидрат криптона по той же схеме, что и для метана, оказалось возможным лишь при 220 К. Полученное значение γ составляет примерно 30 мНм^{-1} , что близко к экспериментальным данным для границы лед–вода. Как уже упоминалось выше, это значение температуры на 5°C выше точки плавления SPC/E льда.

Таким образом, предложенные в работе теоретические модели представляют собой начальную и конечную стадии процесса разрушения системы, содержащей гидрат метана и лед. При разрушении гидратной фазы образуется, как правило, конгломерат наночастиц, состоящих из покрытых льдом кристаллов гидрата, поэтому изучение второй системы позволило сделать вывод, что тонкая оболочка льда не может обеспечить необходимый рост давления в гидрате для перевода его в устойчивое состояние.

Работа выполнена при поддержке гранта ИНТАС 03-51-5537.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург Г.Д., Соловьев В.А. // Подводные газовые гидраты. СПб.: ВНИИ Океанологии, 1994. 199 с.
2. Yakushev V., Istomin V. // Physics and Chemistry of Ice. Sapporo, Hokkaido University Press. 1992. P. 136.
3. Davidson D., Garg S., Gough S. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1986. V. 50. P. 619.
4. Handa Y. // J. Chem Thermodyn. 1986. V. 18. P. 891.
5. Ershov E.D., Yakushev V.S. // Cold Regions Sci. Techn. 1992. V. 20. P. 147.
6. Gudmundsson J.S., Parlaktuna M., Khokhar A.A. // SPE Production & Facilities. 1994. P. 69.
7. Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B. // Energy & Fuels. 2001. V. 15. P. 499.
8. Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 1756.
9. Takeya S., Shimada W., Kamata Y. et al. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 9756.
10. Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B. // Proceedings of Fourth International Conference on Gas Hydrates. Yokohama. 2002. P. 673.
11. Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B. // Can. J. Phys. 2003. V. 81. P. 271.
12. Kuhs W.F., Genov G., Staykova D.K., Hansen T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 4917.
13. Tse J.S., Klug D.D. // J. Supramol. Chem. 2002. V. 2. P. 467.
14. Belosludov V.R., Subbotin O.S., Krupskii D.S. et al. // Materials Transactions. 2007. V. 48. P. 704.
15. Rodger P.M. // Mol. Simul. 1990. V. 5. P. 315.
16. Sizov V.V., Piotrovskaya E.M. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 2886.
17. Rodger P.M., Forester T.R., Smith W. // Fluid Phase Equilibria. 1996. V. 116. P. 326.
18. Сизов В.В., Бродская Е.Н. // Газовая промышленность. Спецвыпуск. 2006. С. 65.
19. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6269.
20. TINKER (<http://dasher.wustl.edu/tinker>)
21. Sloan E.D., Jr. Clathrate Hydrates of Natural Gases. N.Y.; Basel: Marcel Dekker Inc., 1992. 705 p.
22. Vega C., Sanz E., Abascal J.L.F. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 114507.
23. Bryk T., Haymet A.D.J. // Mol. Simul. 2004. V. 30. P. 131.
24. Brodskaya E.N., Piotrovskaya E.M., Sizov V. Proceedings of Fifth International Conference on Gas Hydrates. Trondheim. 2005. P. 483.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 537.74

МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВ

© 2008 г. Д. Н. Путинцев, Н. М. Путинцев

Мурманский государственный технический университет

E-mail: putincevnm@mstu.edu.ru

Поступила в редакцию 28.06.2007 г.

Предложен метод прогнозирования характеристик поляризации вещества по известным значениям диэлектрической проницаемости и молярного объема пара-водорода (p -H₂), характеристикам поляризации реперной точки, значениям молярного объема и внутренней энергии взаимодействия исследуемого вещества. В основе метода лежит предположение о том, что отношение деформационных составляющих молярной поляризации при данной и критической температуре вещества является универсальной функцией приведенной температуры.

Для прогнозирования значений характеристик поляризации вещества используем соотношения, полученные в [1, 2]:

$$P_M = (\epsilon_s - 1)V_0 = \frac{N_A}{\epsilon_0} \left[\frac{p^2}{kT} L(x_F) \right], \quad (1)$$

$$N_A p F L(x_F) = N_A \alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}} F^2 = 2U_{\text{вз}}, \quad (2)$$

$$p = \mu + p_{\text{деф}}^{\mu} = \mu + p_{\text{деф}}/L(x_F), \quad (3)$$

$$p_{\text{деф}} = \alpha_{\text{деф}}^{\text{внутр}} F, \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}} = \alpha_{\text{деф}}^{\text{внутр}} + \alpha_{\text{деф}}^{\text{межм}}, \quad (5)$$

$$\alpha_{\text{деф}}^{\text{межм}} = \mu L(x_F)/F, \quad (6)$$

$$\alpha_{\text{деф}}^{\text{внутр}} = p_{\text{деф}}/F = p_{\text{деф}}^{\mu} L(x_F)/F, \quad (7)$$

$$P_{M,\text{деф}}^{\text{полн}} = (\epsilon_{\infty} - 1)V_0 = (N_A/\epsilon_0)\alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}}, \quad (8)$$

$$L(x_F) \approx 2U_{\text{вз}}/(2U_{\text{вз}} + RT), \quad (9)$$

$$P_{M,\text{деф}} = (\epsilon_{\text{деф}} - 1)V_0 = (N_A/\epsilon_0)\alpha_{\text{деф}}, \quad (10)$$

$$P_{M,\text{деф}}^{\text{полн}} V_0 F = 2U_{\text{вз}}, \quad (11)$$

где P_M – общая молярная поляризация вещества; ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость вещества; p – дипольный момент молекулы в среде; $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль⁻¹; μ – постоянный дипольный момент молекулы, V_0 – молярный объем; $\epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12}$ Ф/м; $k = 1.38066 \times 10^{-23}$ Дж/К; $L(x_F)$ – функция Ланжевена; $U_{\text{вз}}$ – внутренняя энергия взаимодействия в Дж/моль; $\epsilon_{\text{деф}} = \epsilon_{\infty}$ – деформационная (высокочастотная) составляющая диэлектрической проницаемости вещества; $\alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}}$ – полная деформационная поляризуемость молекулы, учитывающая увеличение дипольного момен-

та молекулы от μ до p и изменение положений в пространстве зарядов, формирующих постоянный дипольный момент; $\alpha_{\text{деф}}^{\text{межм}}$ и $\alpha_{\text{деф}}^{\text{внутр}}$ – меж- и внутримолекулярная составляющие полной деформационной поляризуемости; $p_{\text{деф}}$ – величина деформационного дипольного момента молекулы; $p_{\text{деф}}^{\mu}$ – проекция диполя $p_{\text{деф}}$ на направление μ (в изотропных средах $p_{\text{деф}}$ совпадает по направлению с $\mathbf{F}$); $\mathbf{F}$ – напряженность локального электрического поля, действующего на молекулу.

Предположим, что величина отношения ($P_{M,\text{деф}}/P_{M,\text{деф.кр}}$) является функцией приведенной температуры ($\tau = T/T_{\text{кр}}$) вещества

$$P_{M,\text{деф}}/P_{M,\text{деф.кр}} = f(\tau), \quad (12)$$

где $P_{M,\text{деф.кр}}$ – деформационная составляющая молярной поляризации при критической температуре вещества ($T_{\text{кр}}$). Вид зависимости (12) определим по экспериментальным данным пара-водорода (p -H₂), считая, что значения ϵ и, следовательно, общей поляризуемости молекулы p -H₂ имеют деформационный характер (ориентационные вклады в ϵ и α отсутствуют). В этом случае для молярной поляризации p -H₂ справедливо выражение

$$P_M = (\epsilon - 1)V_0 = (\epsilon_{\infty} - 1)V_0 = P_{M,\text{деф}}.$$

Значения диэлектрической проницаемости (ϵ), молярного объема и молярной поляризации (P_M) жидкого и парообразного p -H₂ на линии насыщения приведены в [2]. Для уменьшения погрешностей прогнозирования зависимость $P_{M,\text{деф}}/P_{M,\text{деф.кр}} = f(\tau)$ разобьем на три интервала: 0.418–0.8491 (I), 0.8491–0.9401 (II) и 0.9401–1.0000 (III).

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнения (13) для жидкого и парообразного $p\text{-H}_2$ в интервалах I–III (R^{*2} – величина достоверности аппроксимации)

Интервал	a	b	c	R^{*2}
жидкость				
I	1.0493	0.0163	–0.0468	0.9994
II	0.8939	0.3900	–0.2718	0.9998
III	–4.2882	11.274	–5.9857	1.000
пар				
I	0.9695	–0.0256	0.0366	0.94874
II	1.0827	–0.3126	0.2174	0.9997
III	6.5123	–11.711	6.1991	1.000

Коэффициенты зависимости

$$f(\tau) = a + b\tau + c\tau^2 \quad (13)$$

приведены в табл. 1

Алгоритм прогноза характеристик поляризации:

- 1) из (9) определяем $L(x_F)$;
- 2) по известным характеристикам реперной точки $\{\epsilon_s, V_0, L(x_F)\}$ из (1) определяем p ;
- 3) из (2) и (8) находим $F, \alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}}, \epsilon_{\infty}, P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}$ реперной точки;
- 4) из эмпирических выражений $P_{\text{М.деф}}/P_{\text{М.деф.кр}} = f(\tau)$ для температуры реперной точки находим $f(\tau)$, а затем и $P_{\text{М.деф.кр}}^{\text{полн}}$ (для воды $P_{\text{М.деф.кр}}^{\text{полн}} = 3.8642 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$);
- 5) по известным значениям $f(\tau)$ и $P_{\text{М.деф.кр}}$ исследуемого вещества находим значения $P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}$ при разных температурах (на жидкой и парообразной ветвях линии насыщения);
- 6) по известным значениям $P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}, V_0$ и $U_{\text{вз}}$ из соотношений (1)–(11) рассчитываем значения необходимых характеристик поляризации воды (табл. 2, 3).

Произведем прогноз характеристик поляризации воды (табл. 2, 3), как наиболее изученного в экспериментальном смысле вещества, и метанола на жидкой ветви линии насыщения от температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) до критической температуры ($T_{\text{кр}}$). В качестве реперной точки воды возьмем состояние жидкой воды при $T = 393.15 \text{ К}$ (реперные состояния выделены жирным шрифтом). Выбор этой температуры для воды обусловлен тем, что при $T = 393.15 \text{ К}$ значения ϵ_s , измеренные в [3, 4], совпадают друг с другом: $\epsilon_s = 50.50$, а $V_0 = 19.1071 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$, $U_{\text{вз}} = 36761 \text{ Дж/моль}$.

Прогнозируемые значения ϵ_s жидкой воды (табл. 2) при высоких температурах лучше согласуются с экспериментальными [3], чем с данными

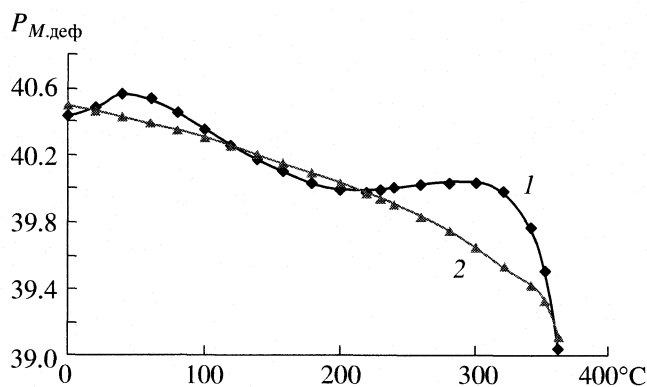
Таблица 2. Прогноз характеристик ($\epsilon_s, \epsilon_{\text{деф.ж}}, P_{\text{М.ж}}, P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}$) поляризации воды ($P_{\text{М.ж}}, P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}$ и V_0 в $10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$)

$T, \text{ К}$	$\epsilon_{s,\text{эксп}}$	$\epsilon_{s,\text{расч}}$	$\epsilon_{\text{деф.ж}}$	$V_{0,\text{ж}}$	$P_{\text{М.ж}} (\text{ЭКСП.})$	$P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}$
273.15	87.81	87.92	3.247	18.0190	1564.23	40.489
293.15	80.27	80.10	3.242	18.0460	1430.51	40.462
313.15	73.22	72.85	3.223	18.1559	1311.22	40.427
333.15	66.73	66.52	3.204	18.3235	1204.40	40.392
353.15	60.81	60.50	3.171	18.5414	1108.96	40.354
373.15	55.41	55.34	3.144	18.8027	1023.05	40.307
393.15	50.50	50.50	3.107	19.1071	945.80	40.261
413.15	46.03	46.07	3.069	19.4584	876.21	40.212
433.15	41.95	42.01	3.022	19.8566	813.13	40.157
453.15	38.20	38.26	2.974	20.3124	755.62	40.103
473.15	34.74	34.77	2.922	20.8330	702.91	40.041
493.15	31.53	31.52	2.865	21.4383	654.51	39.979
513.15	28.53	28.47	2.802	22.1427	609.59	39.909
533.15	25.68	25.57	2.734	22.9804	567.16	39.840
553.15	22.94	22.75	2.656	24.0037	526.64	39.751
573.15	20.26	20.07	2.568	25.2954	487.19	39.650
593.15	17.56	17.37	2.463	27.0141	447.35	39.531
613.15	14.72	14.59	2.335	29.5272	405.11	39.426
623.15	13.16	13.10	2.254	31.3594	381.33	39.330
633.15	11.36	11.38	2.147	34.1032	353.31	39.121
643.15	8.70	8.92	1.966	40.1924	309.48	38.808
$T_{\text{кр}}$	–	5.79	1.682	56.66	248.17	38.642

Примечание. Значение ϵ_s при $T_{\text{кр}} = 647.27 \text{ К}$, найденное из эмпирического выражения, приведенного в [3], равно 5.24.

При 647.12 К величина $\epsilon_s = 5.38$ [5]. Для воды $P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}} = 38.642 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

[4]. В интервале 120–220°C наблюдается практическое совпадение расчетных и экспериментальных [3] данных, а при низких и высоких температурах прогнозируемые значения ϵ_s несколько



Деформационная молярная поляризация жидкой воды на линии насыщения (в $10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$), полученная в [2] (1), и найденная по данным для пара-водорода (2).

Таблица 3. Прогноз характеристик (p , F , $p_{\text{деф}}$, $\alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}}$, $\alpha_{\text{деф}}^{\text{внутр}}$) поляризации воды (p и $p_{\text{деф}}$ в 10^{-30} Кл/м, $U_{\text{вз}}$ в Дж/моль, $\alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}}$ и $\alpha_{\text{деф}}^{\text{внутр}}$ в 10^{-42} Кл м²/В, F в 10^{10} В/м)

T , К	$U_{\text{вз}}$	F	p	$p_{\text{деф}}$	$\alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}}$	$\alpha_{\text{деф}}^{\text{внутр}}$
273.15	42787	1.5450	9.442	3.170	595.31	205.18
293.15	41778	1.5272	9.350	3.072	594.92	201.15
313.15	40776	1.5094	9.258	2.975	594.40	197.10
333.15	39775	1.4914	9.166	2.878	593.87	192.97
353.15	38774	1.4732	9.072	2.779	593.33	188.64
373.15	37770	1.4549	8.976	2.678	592.64	184.07
393.15	36761	1.4361	8.879	2.576	591.96	179.37
413.15	35743	1.4170	8.780	2.473	591.24	174.52
433.15	34712	1.3973	8.678	2.367	590.43	169.40
453.15	33667	1.3771	8.574	2.260	589.64	164.09
473.15	32598	1.3561	8.465	2.147	588.73	158.35
493.15	31503	1.3341	8.353	2.033	587.81	152.38
513.15	30373	1.3111	8.234	1.912	586.78	145.81
533.15	29193	1.2865	8.108	1.784	585.77	138.71
553.15	27946	1.2602	7.971	1.647	584.46	130.73
573.15	26606	1.2311	7.820	1.498	582.98	121.68
593.15	25122	1.1981	7.647	1.329	581.23	110.73
613.15	23404	1.1580	7.443	1.132	579.68	97.73
623.15	22401	1.1343	7.318	1.013	578.27	89.30
633.15	21177	1.1058	7.151	0.856	575.20	77.46
643.15	19271	1.0591	6.881	0.609	570.60	57.46
$T_{\text{кр}}$	16220	0.9737	6.450	0.225	568.16	23.08

Таблица 4. Прогноз значений $U_{\text{вз}}$, $P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}$, p и $p_{\text{деф}}$ жидкого метанола ($P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}$ в 10^{-6} м³/моль; $p_{\text{деф}}$ и p в 10^{-30} Кл м; $U_{\text{вз}}$ в Дж/моль)

T , К	$\epsilon_{\text{с.эксп}}$ [8]	$P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}$	p	$U_{\text{вз}}$	$p_{\text{деф}}$
177.15	70.6	44.035	9.457	40104	3.718
203.15	59	43.996	9.409	39502	3.660
223.15	51.3	43.959	9.3042	38452	3.548
243.15	44.79	43.916	9.1966	37391	3.433
278.15	36.88	43.826	9.1185	36503	3.342
293.15	33.66	43.782	9.0205	35581	3.239
298.15	32.65	43.767	8.9851	35250 [9]	3.201
323.15	28.24	43.685	8.8216	33740	3.030
333.15	26.53	43.649	8.7349	32967	2.940
337.77	25.91	43.632	8.7214	32832	2.926
353.15	23.46	43.573	8.5680	31497	2.768
373.15	20.66	43.492	8.3841	29916	2.579
393.15	18.12	43.404	8.1920	28300	2.383
413.15	15.68	43.310	7.9548	2633	2.144
433.15	13.45	43.211	7.7071	24417	1.855
453.15	11.28	43.105	7.4141	22187	1.607
473.15	9.35	42.905	7.1406	20212	1.339
493.15	7.52	42.727	6.8872	18406	1.094
503.15	6.32	42.443	6.6552	16929	0.876
$T_{\text{кр}}$ (513.15)	3.58 (прогноз)	41.964	6.034	13155	0.312

Примечание. Значение $\mu = 5.671 \times 10^{-30}$ Кл м [10], а $P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}$ ($T_{\text{кр}} = 4.1964 \times 10^{-5}$ м³/моль).

меньше экспериментальных [3]. Такое же поведение наблюдается и у зависимости молярной деформационной поляризации воды: прогнозируемые значения $P_{\text{М.деф}}^*$ при низких и высоких температурах несколько меньше значений $P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}$, найденных в [2] (рисунок). Из рисунка видно, что зависимость $P_{\text{М.деф}} = f(t)$ для жидкой воды, найденная по данным о $p\text{-H}_2$, отражает общую тенденцию уменьшения величины деформационной составляющей молярной поляризации жидкости при увеличении температуры и не затрагивает структурных особенностей воды [6], так как пара-водород относится к классу “простых” молекулярных систем.

Отклонения $P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}$ воды от прогнозируемых значений (рисунок) наблюдаются в интервалах 0–

40°С и в 230°С – $T_{\text{кр}}$. Эти отклонения, по-видимому, связаны с перестройкой структуры воды, так как температура 230°С (503.15 К) практически совпадает с $T_{\text{max}} = 0.785T_{\text{кр}} = 508$ К, при которой значения коэффициента упаковки молекул воды и произведения $P_s V_s$ различных газов на линии насыщения максимальны [7].

В табл. 4, 5 приведены результаты прогнозирования свойств метанола. При прогнозировании значений внутренней энергии взаимодействия метанола по известным данным о ϵ_s (полярные вещества) удобно использовать соотношения, вытекающие из выражения [2]:

$$\frac{(\epsilon_s - 1)V_0}{(\epsilon_\infty - 1)V_0} = \frac{(\epsilon_s - 1)V_0}{P_{\text{М.деф}}^{\text{полн}}} = x_F = \frac{pF}{kT},$$

Таблица 5. Прогноз значений характеристик поляризации (P_M , $\alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}}$, $\alpha_{\text{деф}}^{\text{внутр}}$, ϵ_∞ и F) жидкого метанола (P_M и V_0 в 10^{-6} м³/моль; $\alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}}$ и $\alpha_{\text{деф}}^{\text{внутр}}$ в 10^{-42} Кл м²/В, F в 10^{10} В/м)

T, K	V_0	P_M	$\alpha_{\text{деф}}^{\text{полн}}$	$\alpha_{\text{деф}}^{\text{внутр}}$	F	ϵ_∞
177.15	35.1*	2443	647.44	256.95	1.4258	2.255
203.15	36.2*	2100	646.87	254.91	1.4162	2.214
223.15	37.1*	1866	646.33	252.38	1.4057	2.184
243.15	38.1*	1668	645.70	247.53	1.3868	2.153
278.15	39.781	1427.34	644.38	243.63	1.3716	2.102
293.15	40.480	1322.08	643.74	239.03	1.3549	2.082
298.15	40.713	1288.57	643.51	237.35	1.3488	2.075
323.15	41.882	1140.86	642.30	229.40	1.3208	2.043
333.15	42.409	1082.70	641.77	225.11	1.3061	2.029
337.77	42.709	1063.88	641.52	224.38	1.3037	2.022
353.15	43.562	978.40	640.66	216.62	1.2778	2.000
373.15	44.874	882.22	639.46	206.93	1.2465	1.962
393.15	46.435	794.97	638.17	196.39	1.1238	1.035
413.15	48.253	708.35	636.79	182.82	1.1728	1.898
433.15	50.536	629.17	635.33	167.84	1.1298	1.855
453.15	53.579	550.79	633.78	149.00	1.0783	1.804
473.15	57.939	483.79	630.83	129.83	1.0316	1.741
493.15	65.388	426.33	628.22	110.94	0.9864	1.653
503.15	72.56	386.02	624.04	92.29	0.9492	1.585
513.15 ($T_{\text{кр}}$)	116.4	300	617.00	437.08	0.8415	1.360

Примечание. Справочное значение диэлектрической проницаемости при $T_{\text{кр}}$ ($\epsilon_{\text{с.эксп}} = 6.02$ [8]). Значения $P_M(T_{\text{кр}}) = 3 \times 10^{-4}$ м³/моль и объема метанола, отмеченные “звездочкой”, получены экстраполяцией графических зависимостей.

а также из соотношения $L(x_F) = \{[(e^x + e^{-x})/(e^x - e^{-x})] - 1/x\}$, которое при $x_F \gg 1$ может быть записано в виде выражений

$$L(x_F) \approx 1 - (1/x_F) = 1 - kT/pF,$$

$$L(x_F) = 1 - P_{M,\text{деф}}^{\text{полн}}/(\epsilon_s - 1)V_0,$$

$$U_{\text{вз}} = RTL(x_F)/2[1 - L(x_F)], \quad U_{\text{вз}} = \frac{RT\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2\epsilon_\infty - 1}. \quad (14)$$

Выражение (14) позволяет определять значения внутренней энергии взаимодействия полярных конденсированных веществ по экспериментальным значениям ϵ_s и ϵ_∞ (или ϵ_∞ по известным ϵ_s и $U_{\text{вз}}$).

Анализ данных табл. 2–5 показывает, что характеристики поляризации воды и метанола на жидкой ветви линии насыщения при одинаковых приведенных температурах примерно одинаковы и одинаково ведут себя с ростом температуры. Анализ зависимости $P_M = f(T)$ жидкого метанола показывает, что справочное значение диэлектрической проницаемости метанола при $T_{\text{кр}}$, приведенное в [8], существенно завышено, так как дает

величину $P_M(T_{\text{кр}}) = 5.843 \times 10^{-4}$ м³/моль, что практически в 2 раза превышает прогнозируемое значение молярной поляризации.

Результаты прогноза некоторых характеристик поляризации жидкого метанола при 298.15 К ($\epsilon_\infty = 2.075$; $p = 8.985 \times 10^{-30}$ Кл м и $3L(x_F) = g_K = 2.898$) не противоречат соответствующим значениям этих характеристик ($\epsilon_\infty = 1.96$; $g_K = 2.88$; $p = 9.94 \times 10^{-30}$ Кл м), приведенным в [11].

Предложенный в работе метод прогноза позволяет определять характеристики поляризации полярных жидкостей в интервале температур $T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$. Величина погрешностей метода прогноза для большинства характеристик не превышает 1.5% и, как правило, увеличивается с ростом температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 667.
2. Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н. // Там же. 2007. Т. 81. № 4. С. 660.

3. *Uematsi M., Frank E.U.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. V. 9. № 4. P. 1291.
4. *Akerlof G.C., Oshry H.I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 2844.
5. *Чистяков А.Д.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 11.
6. *Путинцев Н.М.* // Докл. АН. 2005. Т. 401. № 5. С. 648.
7. *Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н.* // Там же. 2003. Т. 390. № 4. С. 503.
8. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические параметры чистых жидкостей. Справочник. М.: Изд-во МАИ, 1999. 856 с.
9. *Рудаков Е.С.* Молекулярная, квантовая и эволюционная термодинамика (развитие и специализация метода). Донецк, 1998. 138 с.
10. *Осадчев А.Ю., Степанова Т.П.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 244.
11. *Дуров В.А., Артемов М.Н., Шилов И.Ю.* // Там же. 2005. Т. 79. № 12. С. 2193.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.8:541.65

ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНОГО ОТЖИГА НА КОНЦЕНТРАЦИЮ РАДИКАЛОВ В ФУЛЛЕРИТЕ C₆₀

© 2008 г. Ю. М. Шульга, А. В. Куликов, В. М. Мартыненко, В. В. Опенько,
В. Г. Каратовский, Ю. Г. Морозов

Российская академия наук, Институт проблем химической физики,

Черноголовка Московской области

E-mail: shulga@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 05.04.2007 г.

Для интеркалированного молекулярным кислородом фуллерита C₆₀ при ~200°C обнаружено резкое (на три порядка) увеличение интенсивности ЭПР сигнала с g -фактором 2.0024. В ходе исследования газов, образующихся при нагреве исследуемого образца в вакууме, установлено, что при температурах ниже 100°C из образца выделяется в основном молекулярный кислород, при повышении температуры до 200°C в газовой фазе помимо кислорода обнаружены оксиды углерода CO и CO₂. Сделан вывод, что не концентрация кислорода в образце, а продукты его взаимодействия с фуллереном определяют интенсивность сигнала ЭПР.

Практически все продаваемые препараты фуллерита C₆₀ дают слабый ЭПР-сигнал с g -фактором 2.0024 ± 0.0002 и полушириной $\Delta H_{pp} \cong 0.10$ мТ. Сигнал ЭПР не ожидается для идеальной гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки фуллерита. Наблюдаемый сигнал может быть связан со структурным несовершенством решетки, несовершенством молекулы фуллерена или с загрязнением. Предположение о загрязнении, скорее всего, неверно, поскольку в работах независимых авторов (см., например, [1, 2]), которые использовали фуллерит разного качества и из разных источников, параметры сигнала ЭПР оказались близкими к описанным выше. Согласно [2, 3], структурным несовершенством, обуславливающим наблюдаемый сигнал, являются катионы [C₆₀]⁺. Катионы [C₆₀]⁺, как полагают авторы [3], проникают в решетку фуллерита вследствие проникновения в нее кислорода из воздуха. Эти же авторы предлагают использовать интенсивность сигнала ЭПР для оценки содержания кислорода в фуллерите.

Нами была разработана методика низкотемпературного интеркалирования молекулярного кислорода в решетку фуллерита [4]. Мы решили воспользоваться достаточно простой методикой [3] для сравнительной оценки содержания кислорода в разных образцах (O₂)_xC₆₀. К сожалению, прямой корреляции между интенсивностью отмеченного сигнала и содержанием кислорода в фуллерите не существует. Однако, как было установлено в нашей работе, сигнал с $g = 2.0024$ может быть связан с радикалами, которые возникают при взаимодействии фуллерита с интеркалированным в его решетку молекулярным кислородом. Чтобы исключить влияние атмосферного кислорода, ме-

тодами ЭПР- и масс-спектрометрии были изучены продукты термического разложения (O₂)_xC₆₀ в вакууме. Как было установлено, реакция интеркалированного кислорода и фуллерита начинается при ~200°C, что приводит к выделению в газовую фазу оксидов углерода и росту интенсивности ЭПР-сигнала с $g = 2.0024$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования выбрали три образца: 1) фуллерит со степенью чистоты 99.98% по основному продукту, закупленный у ЗАО “Фуллерен-Центр”, Нижний Новгород; 2) фуллерит, интеркалированный аргоном, состава Ar_{0.75}C₆₀; 3) фуллерит, интеркалированный молекулярным кислородом, состава (O₂)_{0.69}C₆₀.

Спектры ЭПР в 3-см диапазоне регистрировали с помощью спектрометра SE/X (Radiopan) при комнатной температуре. Нагрев образца в вакууме 1×10^{-3} Па проводили непосредственно в стеклянной ампуле, которую использовали для съемки спектров ЭПР. После нагрева и выдержки в течение 10 мин при заданной температуре образец охлаждали до комнатной температуры при том же давлении. Количество радикалов в образце определяли сравнением вторых интегралов спектров ЭПР исследуемого образца и известной навески CuSO₄ · 5H₂O.

Масс-спектры газов, выделяемых твердой фазой при нагреве в вакууме, регистрировали с помощью масс-спектрометра МИ-1201В. Более по-

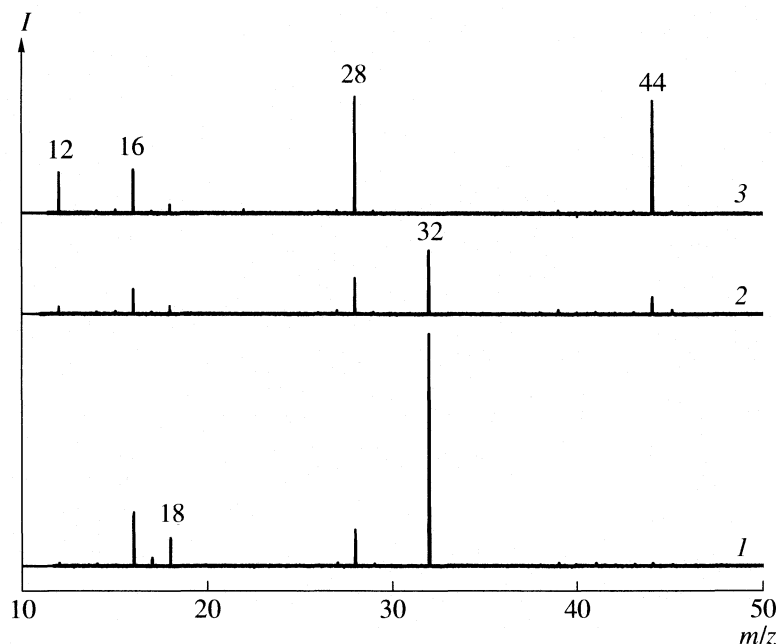


Рис. 1. Масс-спектры газов, выделившихся из фуллерита, допированного молекулярным кислородом, при его нагреве в температурном интервале 20–100°C (1); 100–200°C (2) и 200–300°C (3).

дробно детали получения газовой фазы описаны в работе [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены масс-спектры газа, выделенного фуллеритом, который был допирован молекулярным кислородом. Видно, что наиболее интенсивным в спектре 1 (25–100°C) является пик с $m/z = 32$ (ион $[\text{O}_2]^+$). Второй по интенсивности в спектре 1 – пик с $m/z = 16$ (ион $[\text{O}]^+$). Примерно одинаковую интенсивность имеют пики с $m/z = 18$ (ион $[\text{H}_2\text{O}]^+$) и 28 (ионы $[\text{N}_2]^+$ и/или $[\text{CO}]^+$). Вклад в интенсивность пика с $m/z = 28$, скорее всего, дают оба иона, поскольку в спектре можно также видеть пики с $m/z = 14$ и 12, которые соответствуют ионам $[\text{N}]^+$ и $[\text{C}]^+$. Присутствие молекулярного азота в газовой фазе мы связываем с его поглощением приповерхностными слоями фуллерита при контакте с воздухом. Все остальные пики в спектре 1 имеют маленькую интенсивность.

В диапазоне температур от 100 до 200°C (спектр 2) общее количество выделившегося газа уменьшается. Он по-прежнему состоит в основном из молекулярного кислорода. Однако вторым по интенсивности становится пик с $m/z = 28$. Появляется также новый пик, который ранее имел исчезающе-малую интенсивность ($m/z = 44$). Этот пик обусловлен ионом $[\text{CO}_2]^+$. Возрастает также интенсивность пика с $m/z = 12$ $[\text{C}]^+$. Совокупность приведенных данных свидетельствует о том, что в этом интервале температур начинается процесс окисления фуллерита молекулярным кисло-

родом, находящимся в его октопорах. В диапазоне температур от 200 до 300°C (спектр 3) молекулярный кислород исчезает из газовой фазы, которая состоит в основном из оксидов углерода, проявляющихся в виде пиков с $m/z = 28$ и 44.

В случае фуллерита, допированного аргоном, основным компонентом газовой фазы над образцом при всех изученных температурах является аргон (рис. 2, пики с $m/z = 40$ $[\text{Ar}]^+$ и 20 $[\text{Ar}]^{2+}$). При нагреве до 100°C из образца выделяется также небольшое количество воды (пик с $m/z = 18$ $[\text{H}_2\text{O}]^+$) и молекулярного азота (пики с $m/z = 28$ $[\text{N}_2]^+$ и 14 $[\text{N}]^+$), которые были захвачены фуллеритом при контакте с воздухом. При высокой температуре нагрева (300–450°C) в спектре появляются пики оксидов углерода ($m/z = 28$ и 44). Происхождение этих оксидов связано, видимо, с небольшим количеством молекулярного кислорода или, что более вероятно, молекул воды, которые были захвачены глубокими слоями фуллерита при его осаждении из раствора. Оба компонента раствора специальным образом в настоящих экспериментах от воды не очищались.

Отметим, что для удаления аргона из наших образцов требуются довольно высокие температуры. Значимая концентрация аргона была обнаружена в образце, предварительно прогретом до 300°C. В то же время фуллерит, допированный аргоном при температурах 200–550°C и давлениях аргона в диапазоне 170–200 МПа, полностью дегазировался при 280°C [6]. Допирование фуллерита при высоких давлениях и температуре начинается с поверхностных слоев, что приводит к градиенту

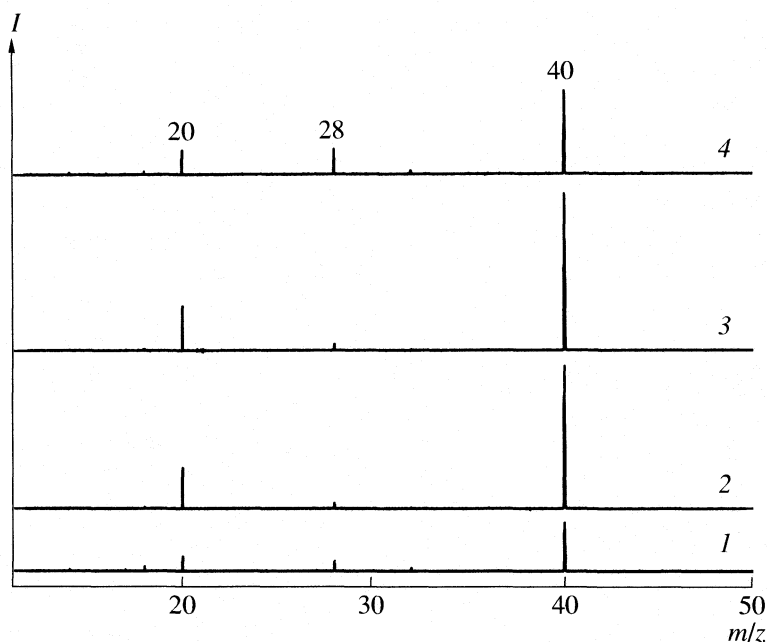


Рис. 2. Масс-спектры газов, выделившихся из фуллерита, допированного аргоном, при его нагреве в температурном интервале 20–100°C (1); 100–200°C (2); 200–300°C (3) и 300–450°C (4).

концентрации аргона и деформации кристаллитов и, возможно, уменьшению их размеров, облегчая, таким образом, их последующую дегазацию. При нашем способе получения допированных фуллеритов формируются большие кристаллиты, в которых аргон распределен равномерно по всему объему.

Нагрев покупного фуллерита в вакууме уменьшает концентрацию радикалов в нем. Однако требуется нагрев до температуры выше 300°C, чтобы сделать интенсивность сигнала ЭПР меньше предела обнаружения в используемом спектрометре.

В фуллерите, интеркалированном аргоном, концентрация радикалов меньше, чем у покупного препарата, а зависимость интенсивности ЭПР-сигнала от температуры отжига проходит через максимум при 100°C. Возможно, в этом случае фуллерит захватил, несмотря на предпринятые меры очистки, некоторое количество кислорода при осаждении или в ходе контакта с воздухом. При нагреве эти молекулы вступили в реакцию с молекулами фуллерена. В результате реакции образовались оксиды углерода и молекулы C_{60-x} с оборванными связями. При повышении температуры оборванные связи насыщаются путем взаимодействия с такими же связями либо внутри дефектной молекулы, либо между соседними молекулами. Возможно, в реакции гибели радика-

лов принимают участие примеси, которые могут перемещаться по октапорам.

Для образца, допированного молекулярным кислородом, концентрация радикалов всегда выше, чем для образцов 1 и 2. Однако интенсивность ЭПР-сигнала растет при увеличении температуры отжига и, следовательно, при уменьшении содержания кислорода в образце. Методом масс-спектрометрии для образца 3 наглядно продемонстрировано образование оксидов углерода при нагреве. Образование молекулы CO_2 должно сопровождаться образованием молекулы C_{59} . При образовании молекулы CO можно ожидать формирование C_{59} или $C_{59}O$. Образование двух молекул CO , в принципе, как один из вариантов может привести к образованию C_{58} . Поскольку молекулы кислорода распределены случайным образом по октапорам фуллерита, и их число меньше числа молекул фуллерена, мы не можем ожидать, что в ходе такого внутреннего окисления будет происходить дальнейшее глубокое разрушение дефектной молекулы C_{58} со стороны уже имеющейся в ее каркасе дырки. Следовательно, молекулы C_{56} и C_{54} , если они образуются в ходе описываемого процесса, должны иметь дырки в разных местах углеродного каркаса.

Очевидно, что дырки делают углеродный каркас неустойчивым. Нами было установлено, что интенсивность ЭПР-сигнала при хранении образца на воздухе падает со временем. За полгода интенсивность может уменьшиться в 30 раз. Возможно, гибель радикалов связана с поглощением фуллеритом малых молекул из воздуха. Повыше-

Параметры ЭПР сигнала исследованных образцов фуллеритов и концентрация радикалов, рассчитанная из измеренной интегральной интенсивности сигнала (навеска – 30 мг)

$t, ^\circ\text{C}$	ΔH_{pp}	g	$(N/1.4) \times 10^{-16}$
покупной препарат			
20	0.10	2.0025	1.9
150	0.10	2.0025	1.6
300	0.10	2.0026	1.1
450	–	–	<0.3
допированный агроном			
20	0.10	2.0024	0.03
100	0.15	2.0024	1.3
200	0.14	2.0024	1.1
300	–	–	<0.3
450	–	–	<0.3
допированный кислородом			
20	0.14	2.0023	2.3
100	0.14	2.0023	3.0
200	0.24	2.0024	885
300	0.26	2.0024	935
450	0.26	2.0025	385

Обозначения: t – температура отжига; ΔH_{pp} – полуширина пика, мТ; N – концентрация радикалов, спин/г.

ние температуры ускоряет процессы релаксации даже в условиях вакуума, как следует из данных таблицы.

Таким образом, не концентрация кислорода в образце, но продукты его взаимодействия с фуллереном определяют интенсивность ЭПР сигнала. Одним из способов запустить реакцию взаимодействия внедренного кислорода с фуллереном является нагрев.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-00361).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pace M.D., Christidis T.C., Yin J.J., Mailliken J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 6855.
2. Hoffman S.K., Hilczar W., Kempinski W., Stankowski J. // Solid State Commun. 1995. V. 93. P. 197.
3. Katz E.A., Shames A.I., Prilutskiy E. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2004. V. 12(1–2). P. 187.
4. Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Шестаков А.Ф. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. С. 662.
5. Шульга Ю.М., Баскаков С.А., Мартыненко В.М. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 758.
6. Gadd G.E., Moricca S., Kennedy S.J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58(11). P. 1823.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 06.54.31

РАСТВОРИМОСТЬ ФУЛЛЕРЕНОВ В РЯДУ *n*-АЛКАНОВЫХ СПИРТОВ

© 2008 г. К. Н. Семенов*, Н. А. Чарыков**, О. В. Арапов**

*Санкт-Петербургский государственный университет

**ЗАО “Инновации Ленинградских институтов и предприятий”, Санкт-Петербург

E-mail: semenov1986@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.04.2007 г.

Изучена изотермическая и политермическая растворимость C_{60} , а также фуллереновой смеси (60% C_{60} , 39% C_{70} , 1% C_{76-90}) в гомологическом ряду неразветвленных предельных (C_1 – C_{11}) спиртов в температурном диапазоне 20–80°C. Приведены и охарактеризованы соответствующие изотермы и политермы растворимости.

Неоднократно отмечалось, что изучение растворимости фуллеренов играет первостепенную роль в развитии способов экстракционного выделения последних из фуллереновой сажи, разработке методов хроматографического и предхроматографического разделения фуллереновой смеси, а также для изучения химических реакций с участием фуллеренов [1–3].

Свидетельством актуальности данных исследований служит огромный массив имеющихся в литературе экспериментальных данных по растворимости легких фуллеренов (растворимость C_{60} изучена более чем в 150 растворителях, а C_{70} – в 20 растворителях [4]), при этом изучены различные классы органических и неорганических растворителей (ароматические растворители, алканы, циклоалканы, галогеналканы, спирты и др.).

Процесс растворения фуллеренов включает в себя несколько стадий, которые обуславливают следующие энергетические эффекты: эндотермическое разрушение кристаллической решетки фуллерита, разрыв связей растворитель–растворитель, а также компенсирующий данные энергетические затраты экзотермический процесс сольватации (физической или химической) [5], в тех случаях, когда молекулярные поля растворителя и растворенного вещества близки (правило Семенченко) [6] и имеют место взаимодействия типа растворенное вещество – растворитель. Таким образом, энтальпия растворения фуллеренов представляет собой разность между энергией сольватации и суммой энергий, пошедших на разрыв связей в растворителе и разрушение кристаллической решетки. Следует отметить, что в отличие от большинства неполярных органических соединений энтальпия растворения C_{60} является отрицательной величиной (имеет место экзотермический эффект растворения), следовательно, воспользовавшись уравнением Вант-Гоффа, отражающим температурную зависимость растворимости, можно

выявить совершенно нетипичный для неэлектролитов случай уменьшения растворимости с ростом температуры, реально наблюдающийся после невариантной точки максимума растворимости, в которой имеет место фазовый переход первого рода, обусловленный потерей сольватной оболочки [7,8]. Впервые подобного рода зависимости были выявлены в работе Руоффа [9] для систем C_{60} в гексане, толуоле и сероуглероде. Анализ литературных данных показал, что к настоящему времени известно довольно много систем, в которых реализуется подобная зависимость: C_{60} –толуол, C_{60} –бензол, C_{60} – CS_2 , C_{60} –1,2-диметилбензол, C_{60} –1,2-дихлорбензол, C_{60} –тетралин, C_{60} –1,2-дифенилацетон, C_{70} –1,2-дихлорбензол, C_{70} –тетралин, C_{70} –1,2-дифенилацетон [4, 9]. Следует отметить, что данный вид зависимости является довольно распространенным случаем и для бинарных водно-солевых систем, последние имеют место в случае систем NaF – H_2O , CaF_2 – H_2O , NH_4HF_2 – H_2O , $ZrOCl_2$ – H_2O , $MgSO_3$ – H_2O , $CuSO_4$ – H_2O и т.д. [10].

Термодинамическая модель, описывающая данный ход политерм растворимости, предложена М.В. Коробовым. Термодинамические уравнения, полученные в работах [4, 8, 11, 12], показывают, что причины необычного хода температурной зависимости заключаются в необычном соотношении между двумя энтальпиями – энтальпией образования кристаллосольвата и энтальпией образования насыщенного жидкого раствора. При выводе термодинамических уравнений, описывающих равновесия насыщенный раствор C_{60} –твердый кристаллосольват до точки максимума растворимости и равновесия насыщенный раствор C_{60} –индивидуальный фуллерен, было сделано предположение о том, что растворы фуллеренов могут рассматриваться как бесконечно разбавленные, для которых выполняется закон Генри и имеет место постоянство коэффициента активности фуллерена во всей концентрационной

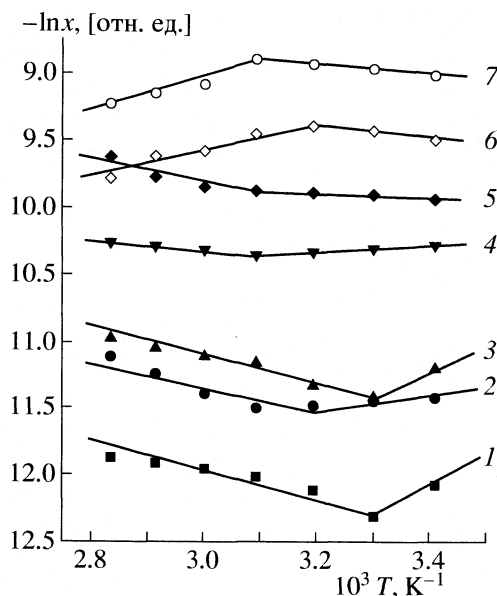


Рис. 1. Зависимости логарифма мольной доли C_{60} в насыщенном растворе от обратной температуры в ряду n -алканолов-1 $C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 5-11$, кривые 1-7 соответственно).

области. В работах [9, 13, 14] установлено наличие линейной зависимости между логарифмом мольной доли в насыщенном растворе C_{60} от обратной температуры, последнее позволяет автору сделать заключение о независимости энтальпии и энтропии растворения C_{60} от температуры и состава. Постоянство коэффициента активности доказывается в работе [8] непосредственным расчетом по кривым растворения C_{60} в толуоле в интервале температур 285–383°С. Факт существования линейной зависимости в координатах логарифм состава – обратная температура, имеющий место и в рассматриваемых в данной работе системах (рис. 1), позволяет осуществить проверку калориметрических данных на основе данных, полученных для кривых растворения.

Авторами работы [15] установлен факт отсутствия концентрационной зависимости парциального мольного объема C_{60} для 12 органических растворителей в широком диапазоне концентраций – от бесконечно разбавленных до насыщенных растворов. Среди изученных систем в работе [15] присутствуют растворители, характеризующиеся немонотонной температурной зависимостью растворимости (бензол, толуол, сероуглерод). Таким образом, записав выражение для парциального мольного объема C_{60} в несимметричной шкале нормировки и приняв за стандартное – состояние в бесконечно разбавленном растворе, т.е. экстраполированное значение парциального мольного объема в точку, характеризующуюся мольной долей C_{60} , равной единице, получим, что стандартное состояние в данном случае будет совпадать с парци-

альным мольным объемом при бесконечном разведении:

$$V_{C_{60}}^{(l)} = V_{C_{60}}^{\infty} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_{C_{60}}^{(l)}}{\partial p} \right)_T, \quad (1)$$

где $V_{C_{60}}$ – парциальный мольный объем C_{60} в растворе, $V_{C_{60}}^{\infty}$ – парциальный мольный объем C_{60} при бесконечном разведении, $\gamma_{C_{60}}$ – коэффициент активности C_{60} , T – абсолютная температура (К), R – универсальная газовая постоянная.

Таким образом, отсутствие функциональной зависимости парциального мольного объема C_{60} от концентрации будет наблюдаться только в двух случаях: $\gamma_{C_{60}} = 1$ (случай идеального раствора) и $\gamma_{C_{60}} = \text{const}$ во всей концентрационной области (случай бесконечно разбавленного раствора, имеющий место в случае растворов C_{60}).

Среди работ по описанию растворимости фуллеренов в различных растворителях особое место занимают работы по нахождению корреляций между растворимостью и различными молекулярными характеристиками растворителя. “Пионерской” в этом направлении является работа [16], в которой впервые была изучена растворимость C_{60} в 15 полярных и неполярных растворителях и выявлена корреляция между растворимостью (г/л) и параметром когезии Гильдебранда, определяемого как [17, 18]:

$$\delta = [(\Delta H_{\text{vap}} - RT)/V]^{1/2}, \quad (2)$$

где ΔH_{vap} – молярная энтальпия испарения (Дж/моль), T – температура (К), V – молярный объем (моль/см³), R – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль К)). Таким образом, авторы полагают, что параметр растворимости является прямой характеристикой межмолекулярных взаимодействий типа растворитель–растворитель, растворенное вещество–растворенное вещество. В итоге была выявлена закономерность, согласно которой максимальная растворимость фуллерена имеет место в тех растворителях, для которых соответствующие параметры когезии растворенного вещества и растворителя наиболее близки. Согласно теории Гильдебранда, параметр растворимости (δ) определен только для жидкого состояния, и в случае фуллерена для определения δ за стандартное состояние последнего выбирается состояние гипотетической переохлажденной жидкости, при этом для расчета δ энтальпия испарения заменяется на энтальпию сублимации фуллерена [16, 19]. Авторы работы [19] развили данный подход и применили его для описания более широкого класса растворителей. Вывод работы [19] заключается в том, что ни один из параметров растворителя по отдельности (показатель преломления,

диэлектрическая проницаемость, молярный объем и т.д.) не может универсально предсказать растворимость фуллеренов, однако экспериментально выявлены значения набора параметров, которые в совокупности могут обеспечить высокую растворимость последних:

- высокое значение показателя преломления,
- значение диэлектрической проницаемости – ~ 4 ,
- большой молекулярный объем растворителя,
- приближающееся к $20 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ значение параметра растворимости Гильдебранда,
- склонность к проявлению нуклеофильности средней силы [19].

Фундаментальными характеристиками фуллеренов являются сродство к электрону (EA) и энергия ионизации (IE). Для молекулы C_{60} : $EA = 2.667 \pm 0.001 \text{ эВ}$, $IE = 7.57 \pm 0.01 \text{ эВ}$ [20–22]. В работе [5] исследована энтальпия растворения C_{60} в пяти растворителях (бензол, толуол, бромбензол, 1,2-дихлорбензол, нитробензол). Вследствие того, что фуллерен может рассматриваться в качестве кислоты Льюиса [23], то по мере увеличения донорного характера растворителя можно ожидать лучшего взаимодействия между C_{60} и молекулами растворителя, отражением которого является тепловой эффект растворения, который при увеличении в структуре донорных групп становится более экзотермическим. Показано, что наряду с молекулярными характеристиками, энтальпия растворения также может предсказывать растворимость фуллерена.

Таким образом, анализ массива литературных данных по растворимости выявляет крайнюю недостаточность и зачастую неоднозначность имеющихся в литературе экспериментальных данных о растворимости фуллеренов. Спецификой имеющихся работ является присутствие данных сугубо для бинарных систем типа C_{60} или C_{70} –растворитель [4, 24–28] и полное отсутствие информации о взаимной растворимости двух различных фуллеренов в одном растворителе или индивидуального фуллерена в смеси растворителей, а также отсутствие (за редким исключением) политермических зависимостей растворимости для тройных систем типа C_{60} – C_{70} –растворитель, которые, в свою очередь, являются наиболее значимыми при выборе экстракционных систем.

Исключениями, при исследовании диаграмм растворимости тройных фуллеренсодержащих систем, являются работы [2, 29], в которых изучены диаграммы растворимости в системах C_{60} – C_{70} –толуол при 25°C и C_{60} – C_{70} –*o*-ксилол при 80°C , а также единичные данные по растворимости фуллереновых смесей в высокомолекулярных карбоновых кислотах (ВИК) [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовался фуллерен C_{60} чистотой 99.9 мас. % с основными определяемыми примесями C_{70} в $C_{60} \sim 0.1$ мас. %, а также фуллереновая смесь состава 39% C_{70} , 60% C_{60} , 1% C_n ($n > 70$) производства ЗАО “ИЛИП” (Санкт-Петербург), *o*-ксилол (“ч.д.а.”), а также гомологический ряд (C_1 – C_{11}) насыщенных, неразветвленных спиртов марки “х.ч.” с концевыми гидроксильными группами – *n*-алканолов-1.

При изучении растворимости фуллеренов существенную роль в получении корректных результатов играет выбор правильной методики эксперимента. В обзоре [4] указывается, что наиболее распространенным методом изучения растворимости в фуллереновых системах является встряхивание в изотермических условиях образцов в течение 5–48 ч с последующим детектированием концентрации в насыщенном растворе методом УФ-спектрометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографией или взвешиванием. В работе [30] в статических условиях была изучена растворимость C_{60} в ряду алканов, спиртов, изоалканов, замещенных спиртов, диолов. Выбор некорректной методики эксперимента привел, по нашему мнению, к заниженным значениям растворимости, которые были вызваны отсутствием равновесия между C_{60} в твердой фазе и растворе [2].

В данной работе экспериментальное изучение изотермической и политермической растворимости индивидуального фуллерена (C_{60}), а также фуллереновой смеси (39% C_{70} , 60% C_{60} , 1% C_n , $n > 70$) в ряду спиртов в диапазоне температур 20 – 80°C проводилось методом изотермического насыщения. Первоначально были приготовлены растворы C_{60} и фуллереновой смеси заданного состава в каждом спирте из ряда метиловый спирт – ундециловый спирт (во всех случаях был взят многократный избыток фуллеренов – 100 мг фуллеренов на 20 мл *n*-алканолов). Затем растворы подвергались насыщению при заданной температуре $(20$ – $80) \pm 1^\circ\text{C}$ в термостатирующем шейкере (точность термостатирования $\pm 0.05^\circ\text{C}$) в течение 8–10 ч при каждой температуре. Столь длительное время эксперимента объясняется длительным временем установления равновесия в рассматриваемых системах (*n*-алканол–фуллерены). Для анализа растворы отделяли от твердой фазы путем фильтрования на фильтре Шотта (пористость 12).

Определение концентраций после каждого этапа насыщения фуллеренами C_{60} и C_{70} проводилось спектрофотометрическим методом на спектрофотометре SPECORD M-32 при длинах волн $\lambda = 335.5$ и 472.0 нм . Для осуществления анализа отбирались аликвоты растворов C_{60} , а также фуллереновой смеси в *n*-алканолах и разбавлялись *o*-ксилолом, во всех случаях в качестве раствора сравнения выступал раствор соответствующего

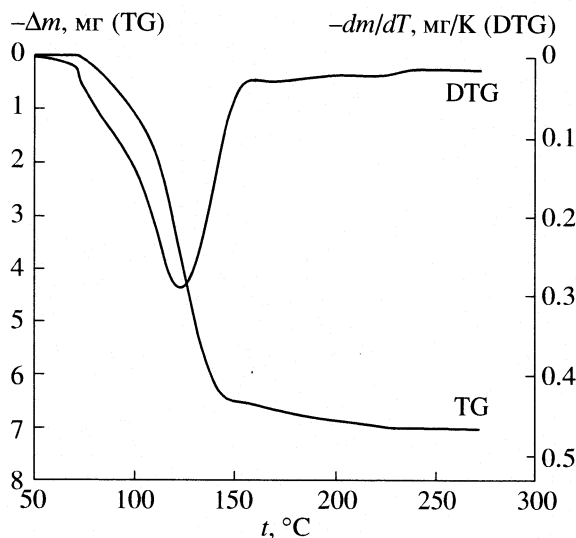


Рис. 2. Дериватограмма образца, получающегося в системе C_{60} -гексанол, исходная масса образца – 50 мг.

спирта в *o*-ксилоле того же разбавления, что и анализируемые пробы. Подобная методика анализа продиктована значительными сложностями в извлечении фуллеренов из высококипящих жидких фаз (в диапазоне температур 120–250°C при 1 атм).

Расчет концентраций проводился на основании эмпирических формул, которые получены для растворов в *o*-ксилоле [31]:

$$c_{C_{60}} = 13.10(D_{335} - 1.808D_{472}), \quad (3)$$

$$c_{C_{70}} = 42.51(D_{472} - 0.0081D_{335}), \quad (4)$$

где D_{335} , D_{472} – оптические плотности растворов, отнесенные к толщине поглощающего слоя в 1 см; $c_{C_{60}}$, $c_{C_{70}}$ – концентрации соответствующих фуллеренов (мг/л). Здесь и далее при анализе мы пренебрегали незначительной примесью так называемых высших фуллеренов (~1 мас. %).

Данные по содержанию растворителя в кристаллосольватах получены следующим образом: свежавывавшую из соответствующего раствора спирта твердую фазу двукратно промывали этиловым спиртом, затем высушивали при температуре 20°C в течение 30 мин, после чего полученную твердую фазу взвешивали. После этого твердая фаза многократно промывалась в аппарате Соклета этиловым спиртом (при 78°C, 1 атм) и просушивалась в вакууме (0.1 мм рт. ст.) при температуре 200°C в течение 1 ч, а затем повторно взвешивалась. По изменению массы твердой фазы определялось содержание растворителя в исходном кристаллосольвате (или твердом растворе фуллеренов на его основе). Полученные экспериментальным путем данные составов фуллереновых кристаллосольватов были проверены термо-

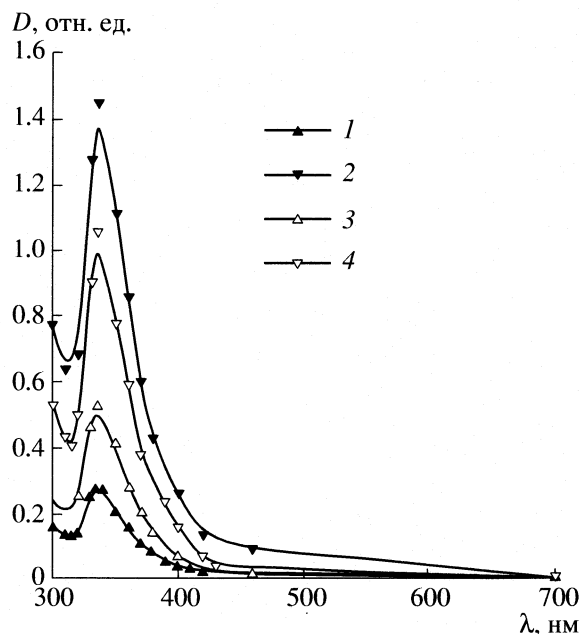


Рис. 3. Оптические спектры растворов C_{60} . Разбавление *o*-ксилолом 1 : 22, раствор сравнения – соответствующий спирт в *o*-ксилоле того же разбавления. D – оптическая плотность, λ – длина волны; n -алканол-1 $C_nH_{2n+1}OH$ (мг/л): 1 – гептанол (70.0), 2 – ундеканол (353), 3 – октанол (152), 4 – деканол (270).

гравиметрическим методом на дериватографе “Derivatograph C” фирмы Paulik, Paulik & Erdey (Hungary). Следует отметить, что экспериментальные и термогравиметрические данные очень хорошо соотносятся друг с другом, на рис. 2 в качестве примера представлена дериватограмма образца сольвата C_{60} , получающегося в бинарной системе C_{60} -гексанол в результате насыщения жидкой фазы при температуре 20°C в течение 10 часов. Таким образом, исходя из двух независимых опытов (термогравиметрия, а также описанный выше экспериментальный метод) можно сделать заключение о том, что равновесной твердой фазой в системах типа C_{60} - n -алканол, а также в системах фуллереновый твердый раствор $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}$ - n -алканол является моносольватированный индивидуальный фуллерен и моносольватированный твердый раствор соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 изображены электронные спектры поглощения C_{60} некоторых членов ряда n -алкановых спиртов. Следует отметить, что на представленных спектрах не проявляются сольватохромные эффекты (не наблюдается резкого изменения оптического спектра при незначительном изменении концентрации раствора или состава растворителя), имеющие место в случае использования в качестве растворителя двухкомпонент-

ных смесей (ацетонитрил–толуол, бензол–метанол, бензол–гексан и т.п.) и характеризующие тенденцию к образованию фуллереновых кластеров [32–34]. Таким образом, имеет место полная аналогия последних с соответствующими спектрами в ряду ароматических растворителей (оксилон, бензол, толуол, *o*-дихлорбензол), поэтому применение эмпирических закономерностей для расчета концентраций индивидуальных фуллеренов (C_{60} , C_{70}) в данном случае оправдано.

На рис. 4 представлены изотерма растворимости C_{60} в гомологическом ряду (C_1 – C_{11}) насыщенных, неразветвленных спиртов, которая в свою очередь характеризуется квазиплавным увеличением концентрации фуллерена (метанол–гептанол), с последующим скачкообразным подъемом (гептанол – ундециловый спирт). В таблице представлены данные по изотермической растворимости фуллереновой смеси и индивидуального фуллерена C_{60} в зависимости от параметра растворимости растворителя. Анализ приведенных результатов выявляет тенденцию увеличения растворимости при приближении значения параметра растворимости *n*-алканолов к соответствующему значению для фуллерена ($20 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$). Анализ данных о диэлектрических проницаемостях и показателях преломления показывает, что в соответствии с правилом В.К. Семенченко [6] растворимость C_{60} повышается при уменьшении молекулярного поля *n*-алканолов в ряду метанол – *n*-ундеканол вследствие возрастающего влияния индуктивного эффекта радикалов (равенство молекулярных полей растворенного вещества и растворителя характеризуется максимумом растворимости). Также имеет место эффект

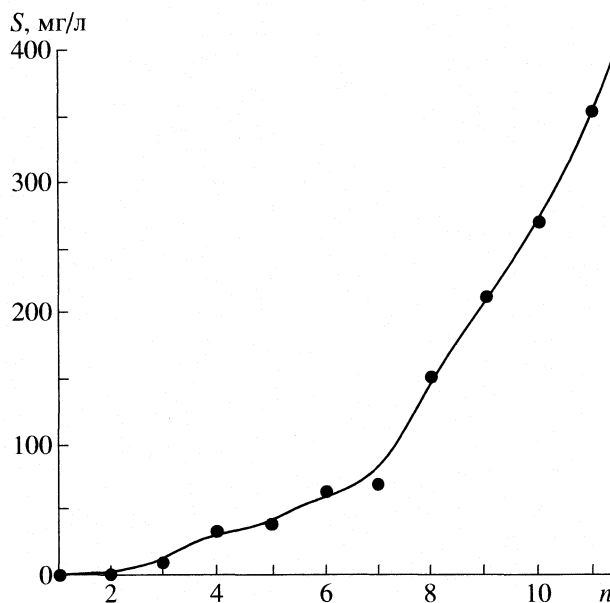


Рис. 4. Изотерма растворимости C_{60} в ряду *n*-алканол-ных спиртов C_1 – C_{11} при 25°C (S – растворимость (мг/л); n – число атомов углерода в спирте $C_nH_{2n+1}OH$).

увеличения растворимости при сближении молекулярных объемов фуллерена ($429 \text{ см}^3/\text{моль}$) и *n*-алканолов.

В таблице также представлены экспериментальные данные по изотермической растворимости (при 20°C) фуллереновой смеси и индивидуального фуллерена C_{60} , полученные в данной работе в сопоставлении с литературными данными. Анализ приведенных значений по изотермической

Растворимость фуллерена C_{60} и смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} в *n*-алканол-ах-1

Спирт	V_m [40]	δ [39]	ϵ [40]	n^{20} , отн. ед. [40]	$P_{C_{60}}$	P_c
Метанол	40.4	29.6	33.0	1.3288	0.035 [30], 0.000 [19], 0.024	–
Этанол	58.4	26.0	25.3	1.3611	0.8 [30], 1.0 [19], 1.20	–
Пропанол	82.2	23.4	20.8	1.3854	4.1 [30], 8.31	–
Бутанол	91.5	23.0	17.8	1.39931	9.4 [30], 34.5	57.9
Пентанол	108	22.2	16.9	1.4101	30 [30], 38.8	110
Гексанол	124	21.8	13.0	1.4158	42 [30], 64.0	312
Гептанол	141	21.3	11.8	1.42326	–, 70.0	120
Октанол	158	20.8	10.3	1.4295	47 [30], 152	335
Нонанол	174	20.7	–	1.4311	–, 214	633
Деканол	191	20.4	8.1	1.4372	–, 270	858
Ундеканол	–	–	–	–	–, 354	941

Обозначения: V_m – молекулярный объем, $\text{см}^3/\text{моль}$; δ – параметр растворимости $(\text{Дж/см}^3)^{1/2}$; ϵ – диэлектрическая проницаемость, $P_{C_{60}}$ – растворимость C_{60} (мг/л, наши и литературные данные), P_c – растворимость фуллереновой смеси (60% C_{60} , 39% C_{70} , 1% C_{76-90}), мг суммы фуллеренов/л; прочерк означает, что данные отсутствуют.

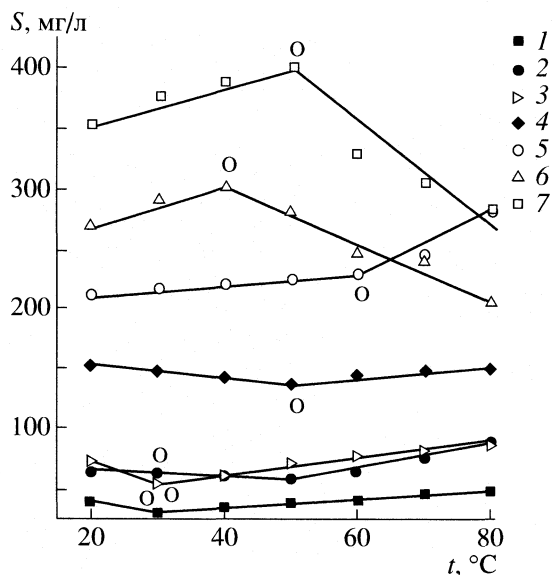


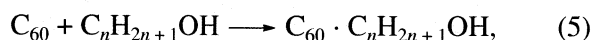
Рис. 5. Политермы растворимости C_{60} в ряду n -алканолов-1 $C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 5-11$), кривые 1–7 соответственно, O – точки диссоциации моносолюватов: $C_{60} \cdot C_nH_{2n+1}OH \rightarrow C_{60} + C_nH_{2n+1}OH$.

растворимости C_{60} выявляет довольно сильные, а в некоторых случаях несопоставимые с результатами данной работы значения растворимости C_{60} . В экспериментальной части нами отмечалась важность выбора экспериментальной методики, которая бы приводила к равновесным значениям растворимости, последнее, в свою очередь, предусматривает выполнения нескольких независимых условий, а именно:

1. Твердая фаза должна быть равновесна внутри себя, т.е., например, в случае кристаллизации твердых растворов фуллеренов последние не должны отличаться по составу на поверхности и в объеме кристаллов. Таким образом, если гетерогенная система получена прямым смешением растворителя (или раствора) и смеси индивидуальных фуллеренов (или твердых растворов на их основе), то времени для перехода части фуллереновых компонентов из твердого раствора в жидкий раствор и, наоборот, других фуллереновых компонентов из жидкого раствора в твердые раствор – т.е. времени для перекристаллизации твердых кристаллов – должно быть достаточно. Также должно быть достаточно и времени для перераспределения фуллереновых компонентов между поверхностными и объемными слоями кристаллов твердых растворов фуллеренов.

2. Твердая фаза должна представлять собой равновесный кристаллосольват фуллеренов, т.е. время эксперимента должно быть достаточным для перехода несольватированных индивидуальных фуллеренов (или твердых растворов на их ос-

нове) в равновесный сольват, например в нашем случае по реакции:



причем если при изучении бинарной растворимости в системах $C_{60}-C_nH_{2n+1}OH$ или $C_{70}-C_nH_{2n+1}OH$ достаточно, чтобы равновесно сольватированным оказался только поверхностный слой кристаллов, то при изучении растворимости в тройных (и более компонентных) системах необходимо, чтобы весь объем твердофазных фуллереновых кристаллов был равновесно сольватированным согласно реакции типа (5).

Следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев гетерогенные фуллеренсодержащие смеси готовятся из продажных несольватированных (иногда даже предварительно сублимированных) фуллеренов. Если предположить, что сольватация не осуществилась (вследствие диффузионных либо кинетических затруднений) и равновесная твердая фаза (сольват) образоваться не успела, то данные по растворимости будут существенно искажены. Например, для бинарных систем $C_{60}-C_nH_{2n+1}OH$:

– в системах с минимумом (рис. 5), отвечающим неинвариантным точкам O – диссоциации:



при температурах ниже температур перехода (6), данные по растворимости всегда будут *занижены по сравнению с равновесными* (см. ниже системы $C_{60}-C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 5-8$)),

– то же будет справедливо и для систем с точками O, представляющими собой положительные точки излома на кривых растворимости при $dc/dT > 0$ на обеих ветвях растворимости (рис. 4),

– наконец, в системах с максимумом (рис. 5), отвечающим неинвариантным ($p = \text{const}$) точкам O при температурах выше температур перехода (6), данные по растворимости всегда будут *завышены* (см. ниже системы $C_{60}-C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 10-11$)).

3. Жидкая фаза должна представлять собой равновесный жидкий раствор фуллеренов, т.е. время эксперимента должно быть достаточным для перехода полной организации фуллеренового жидкого раствора, включая образование так называемой надструктуры. Согласно некоторым имеющимся в литературе данным, концентрированные растворы легких фуллеренов – C_{60} и C_{70} (а также их смесей) ассоциированы и вероятно сольватированы, т.е. содержат так называемые ассоциаты легких фуллеренов, содержащие несколько молекул индивидуальных фуллеренов и сольватные оболочки [35, 36]. Образование таких безусловно равновесных ассоциатов может требовать какого-либо заметного времени, однако, например, методика эксперимента, описанная в работах [35, 36], показывает, что для реализации

таких равновесий ассоциации вполне достаточно единиц минут, что вполне соответствует используемой нами методике эксперимента.

С другой стороны, известно [37], что при длительном (недели–месяцы) стоянии в высококонцентрированных растворах фуллеренов образуются гигантские образования – условно назовем их фуллереновыми агрегатами, количество фуллереновых молекул в которых может исчисляться десятками, сотнями. Указанные фуллереновые агрегаты легко разрушаются при интенсивном механическом встряхивании. Образование таких агрегатов представляет собой частный случай образования фуллереновых надструктур в жидкой фазе. Таким образом, мы формально наблюдаем, по меньшей мере, два различных полярных состояния насыщенных растворов фуллеренов *со всеми внешними признаками стабильного равновесия* [38] и, например, для определенности, в бинарной системе C_{60} –растворитель имеем:

- одно состояние, полученное при длительном (возможно очень длительном) насыщении раствора фуллереном без перемешивания, в этом случае образуются фуллереновые агрегаты,

- другое состояние, полученное при возможно столь же длительном насыщении раствора фуллереном с интенсивным перемешиванием, в этом случае гигантские фуллереновые агрегаты не образуются.

Вполне возможно, что наблюдаемое значение растворимости в этих случаях будет неодинаковым, несмотря на то что формальное число степеней свободы в указанной бинарной двухфазной системе в изотермо-изобарических условиях равно нулю – система невариантна [38].

Из общих соображений следует ожидать, что образование гигантских фуллереновых агрегатов приведет к увеличению наблюдаемых значений растворимости.

По этой же причине [38] значение растворимости в бинарной системе (например, C_{60} –растворитель) не должно зависеть от соотношения масс сосуществующих жидкой и твердой фаз. Однако при относительно малых избытках твердой фазы нами наблюдается чрезвычайно медленное насыщение раствора, и на эксперименте нам даже в течение 7 суток не удается добиться стационарных значений растворимости, сравнительно быстро достигаемых при заметных избытках твердой фазы (рис. 6).

4. Отдельно остановимся на вопросе о возможном пересыщении фуллереновых растворов. Как известно, все фуллереновые растворы (также, впрочем, как и практически все растворы мало-растворимых соединений) весьма склонны к пересыщению, т.е. к образованию устойчивых метастабильных растворов, полученных из насыщенных растворов (без следов твердой фазы)

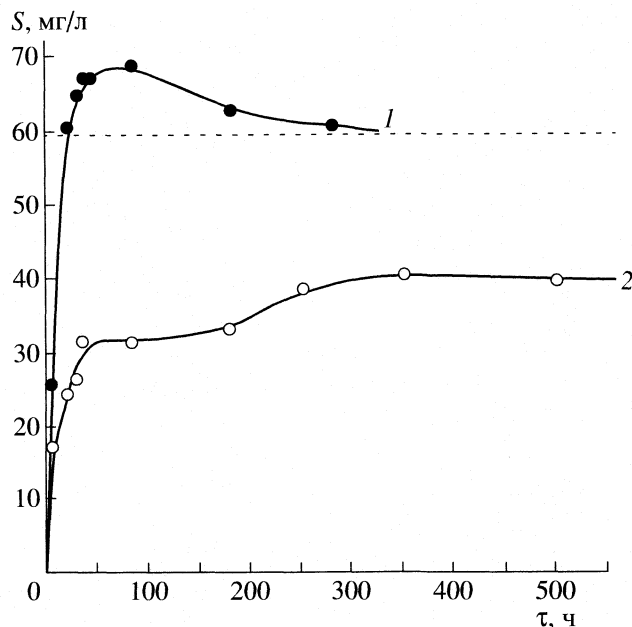


Рис. 6. Кинетика растворения C_{60} в гексильовом спирте (S – текущая концентрация раствора, мг/л). Соотношение масс фаз: 1 – 100 мг C_{60} и 20 мл гексильового спирта, 2 – 10 мг C_{60} и 50 мл гексильового спирта.

либо при изотермической отгонке растворителя, либо при понижении температуры. Так, например, при изотермическом испарении растворителя нам удастся получить растворы фуллерена C_{60} в *о*-ксилоле с концентрацией 12–18 г/л при равновесной концентрации последнего ≈ 10 г/л при 25°C [26]. Чтобы избежать реализации подобных пересыщенных состояний раствора, мы проводили опыт в строго изотермических условиях, без дополнительных упариваний или приливаний растворителя.

На рис. 7 представлены полученные политермы растворимости C_{60} в амиловом спирте, гексаноле, гептаноле, октаноле, нонаноле, деканоле и ундеканоле. Следует отметить, что во всех случаях политерм растворимости (рис. 7) на ветви политерма до точки *О* имеет место равновесие насыщенного раствора фуллеренов с твердыми моносольватами постоянного состава индивидуальных фуллеренов $C_{60} \cdot C_nH_{2n+1}OH$. В невариантной ($p = \text{const}$) точке экстремума растворимости (точки *О* на приведенных рисунках) имеет место инконгруэнтное плавление твердого кристаллосольвата (в данном случае – моносольватированного) с образованием несольватированного индивидуально-го фуллерена C_{60} .

В случае политерм растворимости фуллереновой смеси (рис. 7, 8) (60% C_{60} , 39% C_{70} , 1% C_{76-90}) имеет место аналогичный процесс образования моносольватов твердых растворов замещения состава $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot C_nH_{2n+1}OH$. В невариантной

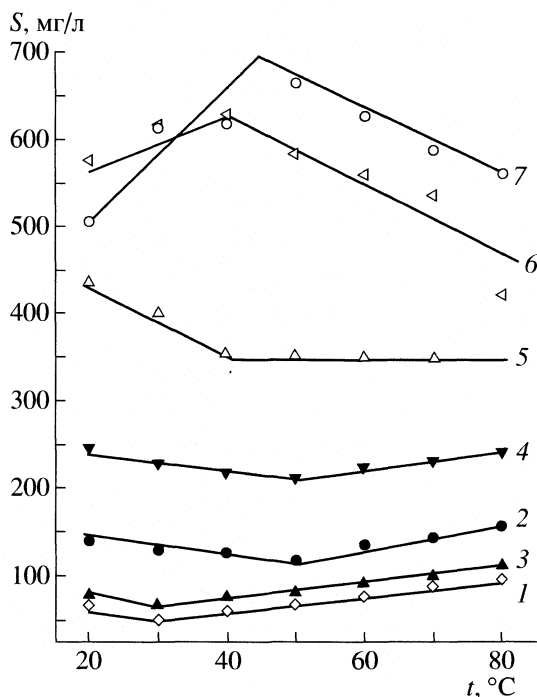


Рис. 7. Политермы растворимости C_{60} из фуллереновой смеси: 1 – пентанол, 2 – гексанол, 3 – гептанол, 4 – октанол, 5 – нонанол, 6 – деканол, 7 – ундеканол. Здесь и далее состав фуллеренового твердого раствора в мас. % (60% C_{60} , 24% C_{70} , 1% C_{76-90}).

точке экстремума растворимости ($p = \text{const}$) происходит инконгруэнтное плавление твердого кристаллосольвата (в данном случае – моносольватированного) с образованием несольватированного твердого раствора.

Анализ кривых зависимости процентного содержания C_{60} показывает, что практически для всех изученных спиртов жидкая фаза обогащена преимущественно C_{60} (обогащение составляет 5–15%), при этом процентное содержание C_{70} возрастает с увеличением температуры в случае октанола, нонанола и деканола, в случае же гексанола и ундекананола обогащение C_{70} наблюдается при низких температурах и составляет в среднем 5–15%. Следует особенно выделить то, что на подобном различии в содержании фуллеренов в исходной смеси и в растворе может быть основан метод более или менее полного предхроматографического разделения фуллеренов.

Остановимся на вопросе процесса диссоциации сольватов на основе индивидуального фуллерена, а также сольватированных твердых растворов замещения.

Введем следующие обозначения: S_1 и S_2 – твердый раствор на основе q_1 и q_2 кристаллосольватов легких фуллеренов соответственно, L – насыщенный жидкий раствор, $\Delta q \equiv q_1 - q_2 > 0$ для определенности, Y_1 – доля $C_{60} \cdot q_1S$ в твердом растворе

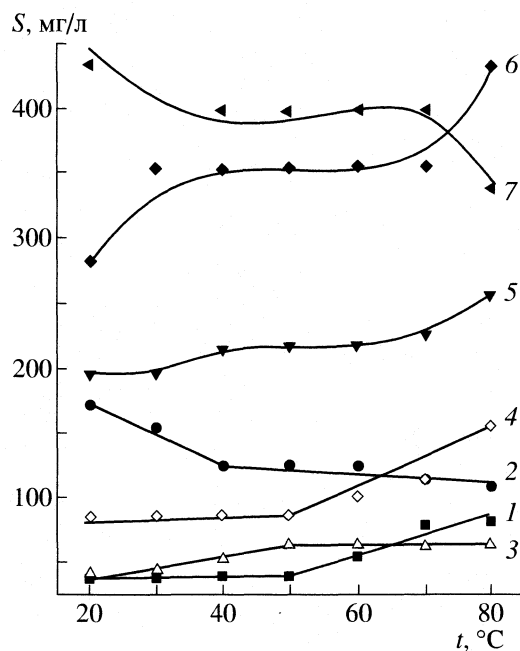
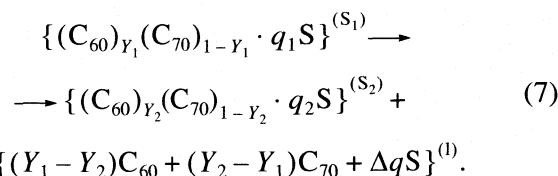


Рис. 8. Политермы растворимости C_{70} из фуллереновой смеси. Обозначения: см. рис. 7.

$\{(C_{60})_{Y_1}(C_{70})_{1-Y_1} \cdot q_1S\}$, Y_2 – доля $C_{60} \cdot q_2S$ в твердом растворе $\{(C_{60})_{Y_2}(C_{70})_{1-Y_2} \cdot q_2S\}$.

Формальная фазовая реакция:



Правило фаз в изобарических условиях:

$$f = n - r + 2 - l.$$

$$n = 3 \text{ (например, } C_{60} - C_{70} - S), \quad (8)$$

$$r = 3 (S_1 - S_2 - L),$$

$$l = 1 (dp = 0, dT \neq 0), \quad f = 3 - 3 + 2 - 1 = 1. \quad (9)$$

Обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса для равновесия твердых растворов S_1 – S_2 в переменных S_1 в сокращенном бесольватном концентрационном пространстве (Y):

$$\begin{aligned} & \tilde{V}^{(S_1 \rightarrow S_2)} dp = 0 = \tilde{S}^{(S_1 \rightarrow S_2)} dT + \\ & + (Y_2 - Y_1) \tilde{G}_{11}^{(S_1)} dY_1 - \tilde{n}_S^{(S_1 \rightarrow S_2)} d\mu_S, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\tilde{V}^{S_1 \rightarrow S_2} \equiv \tilde{V}^{S_2} - \tilde{V}^{S_1} + (Y_2 - Y_1)(\partial \tilde{V} / \partial Y)_{T, p, \mu_S}^{(S_1)}, \quad (11)$$

$$\tilde{S}^{S_1 \rightarrow S_2} \equiv \tilde{S}^{S_2} - \tilde{S}^{S_1} + (Y_2 - Y_1)(\partial \tilde{S} / \partial Y)_{T, p, \mu_S}^{(S_1)}, \quad (12)$$

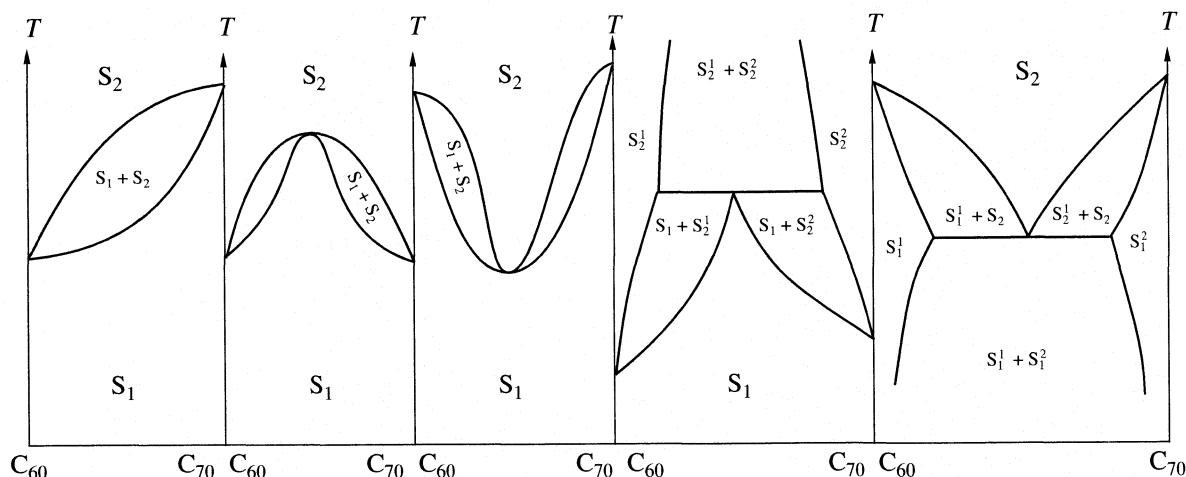


Рис. 9. Основные типы фазовых диаграмм, реализующихся в системе C_{60} – C_{70} –растворитель, сосуществующие фазы: твердый раствор S_1 с большим содержанием растворителя – твердый раствор S_2 с меньшим содержанием растворителя в бессольватном концентрационном пространстве Y ; $p = \text{const}$.

$$\tilde{n}_S^{S_1 \rightarrow S_2} \equiv \tilde{n}_S^{S_2} - \tilde{n}_S^{S_1} + (Y_2 - Y_1)(\partial \tilde{n}_S / \partial Y)_{T, p, \mu_S}^{(S_1)} = -\Delta q < 0, \quad (13)$$

$$\tilde{G}_{11}^{S_1} \equiv (\partial^2 \tilde{G}_{11} / \partial Y^2)_{T, p, \mu_S}^{S_1} > 0, \quad (14)$$

согласно критериям устойчивости, причем все величины со знаком тильда относятся к 1 моль фуллеренов C_{60} и C_{70} без учета содержания растворителя (S).

Основные термодинамические соотношения:

Непосредственно из (10) следует, что

$$\tilde{S}^{S_1 \rightarrow S_2} dT + (Y_2 - Y_1) \tilde{G}_{11}^{S_1} dY_1 + \Delta q d\mu_S = 0. \quad (15)$$

Насыщенные растворы фуллеренов в подавляющем большинстве растворителей крайне разбавлены по фуллереновым компонентам:

$X_{C_{60(70)}}^{\text{насыщ}} \leq 10^{-3}$ отн.ед., $0.999 \leq X_S^{\text{насыщ}} \leq 1.0$ отн.ед., значит:

$$d\mu_S \approx (d\mu_S(T))_p = -S_S^0 dT, \quad (16)$$

где, $S_S^0 > 0$ – средняя молярная энтропия чистого растворителя в жидкой фазе. Значит

$$(Y_1 - Y_2) \tilde{G}_{11}^{S_1} dY_1 = (\tilde{S}^{S_1 \rightarrow S_2} - \Delta q S_S^0) dT. \quad (17)$$

По физическому смыслу, величина $(\tilde{S}^{S_1 \rightarrow S_2} - \Delta q S_S^0) > 0$, поскольку именно она представляет собой изменение энтропии в реальном процессе (1), связанном с диссоциацией кристаллосольвата постоянного состава с большим содержанием S .

Таким образом,

$$dY_1/dT = [(\tilde{S}^{S_1 \rightarrow S_2} - \Delta q S_S^0)/(Y_1 - Y_2)]/\tilde{G}_{11}^{S_1}. \quad (18)$$

Абсолютно аналогично получаем:

$$(Y_1 - Y_2) \tilde{G}_{11}^{S_2} dY_2 = (\tilde{S}^{S_2 \rightarrow S_1} + \Delta q S_S^0) dT, \quad (19)$$

причем величина $(\tilde{S}^{S_2 \rightarrow S_1} + \Delta q S_S^0) > 0$ или:

$$dY_2/dT = [(\tilde{S}^{S_2 \rightarrow S_1} + \Delta q S_S^0)/(Y_2 - Y_1)]/\tilde{G}_{11}^{S_2}. \quad (20)$$

Поделив (18) на (20), получаем:

$$dY_1/dY_2 = -[(\tilde{S}^{S_1 \rightarrow S_2} - \Delta q S_S^0)/(\tilde{S}^{S_2 \rightarrow S_1} + \Delta q S_S^0)][\tilde{G}_{11}^{S_2}/\tilde{G}_{11}^{S_1}]. \quad (21)$$

Аналоги законов Гиббса–Коновалова:

Из уравнений (15), (20) следует аналог II закона Гиббса–Коновалова (аналог азеотропа):

$$dT_p = 0 \text{ или } T_p = \text{extr} \Leftrightarrow Y_2 = Y_1. \quad (22)$$

Из уравнения (21) следует аналог III закона Гиббса–Коновалова:

$$(dY_1/dY_2)_p > 0, \quad (23)$$

а из уравнений (12), (14) – аналог I закона Гиббса–Коновалова:

$$(dY_1/dT)_p > (<) 0 \Leftrightarrow Y_1 > (<) Y_2, \quad (24)$$

$$(dY_2/dT)_p > (<) 0 \Leftrightarrow Y_1 < (>) Y_2. \quad (25)$$

Сформулируем эти законы:

При изобарической политермической диссоциации твердых растворов постоянного состава с большим содержанием растворителя с образованием других твердых растворов постоянного состава с меньшим содержанием растворителя в тройных системах справедливо, что:

I. При увеличении температуры в твердом растворе с большим содержанием растворителя возрастает (убывает) концентрация того несольватного компонента, чье содержание в твердом растворе с большим содержанием растворителя больше (меньше), чем в твердом растворе с меньшим содержанием растворителя,

II. Если содержание несольватных компонентов в обоих твердых растворах одинаково, то температура их сосуществования проходит через экстремум,

III. При изменении состояния содержание несольватных компонентов твердых растворов изменяется симбатно.

Основные типы фазовых диаграмм твердый раствор S_1 –твердый раствор S_2 в бессольватном концентрационном пространстве – Y приведены на рис. 9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов К.Н., Пятман А.К., Кескинов В.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 1. С. 39.
- Арапов О.В., Аксельрод Б.М., Пронкин А.А. и др. // Там же. 2003. Т. 76. № 1. С. 35.
- Arapov O.V., Charykov N.A., Semenov K.N. et al. // Russian J. Appl. Chem. 2006. V. 79. P. 201.
- Korobov M.V., Smith A.L. Solubility of Fullerenes. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 2000. P. 53.
- Herbst M.H., Dias G.H., Magalhaes J.G. et al. // J. Molecular Liquids. 2005. V. 118. P. 9.
- Шахпоронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. изд. технико-теоретической лит., 1956. 507 с.
- Smith A.L., Walter E., Korobov M.V., O.L. et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 6775.
- Коробов М.В., Миракьян А.Л., Авраменко Н.В. и др. // Докл. АН. 1996. Т. 349. № 3. С. 346.
- Ruoff R.S., Malhorta R., Huestis D.L. et al. // Nature. 1993. V. 362. № 6416. P. 140.
- Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. 248 с.
- Korobov M.V., Mirakian A.L., Avramenko N.V. et al. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 3712.
- Korobov M.V., Mirakian A.L., Avramenko N.V. et al. // Ibid. 1999. V. 103. P. 1339.
- Zhou X., Liu J., Jin Z. et al. // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. P. 285.
- Doome R.J., Dermaut S., Fonseca A. et al. // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. P. 1593.
- Ruelle P., Farina-Cuendet A., Kesselring U.W. // J. American Chemical Society. 1995. V. 118. P. 1777.
- Sivarman N., Dhamodaran R., Kallippan I. et al. // J. Org. Chem. 1992. V. 57. P. 6077.
- Hildebrand J.H., Scott R.L. Regular Solutions. N.Y.: Prentice-Hall, 1962. 122 p.
- Beck M. // Pure a. Appl. Chem. 1998. V. 70. № 10. P. 1881.
- Ruoff R.S., Tse D., Malhorta R. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3379.
- Бочвар Д.А., Гальперин Е.Г. // Докл. АН СССР. Сер. химия. Т. 209. № 3. С. 610.
- Hugh Aldersey-Williams. The most beautiful molecule. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 1995. 337 p.
- Смит В., Бочков А., Кейнл Р. Органический синтез. М.: Мир, 2001. 413 с.
- Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я. и др. Фуллерены. М.: Изд-во Экзамен, 2005. 688 с.
- Xu Z.D., Chen W.X., Wu J. et al. // Chin. Sci. Bull. 1994. V. 39. № 16. P. 1347.
- Chen W., Xu Z. // Fullerene Sci. a. Technol. 1998. V. 6. № 4. Pt 1. P. 695.
- Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
- Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Степанов В.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 735.
- Marcus Y. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 8617.
- Stukalin E.B., Avramenko N.V., Korobov M.V., Ruoff R. // Fullerene Science and Technology. 2001. V. 9(1). P. 113.
- Heyman D. // Carbon. 1996. V. 34. № 5. P. 627.
- Ponomarev N., Yudovich M.E., Charykov N.A. et al. // Opt. a. Spectr. 2000. V. 88. № 2. P. 195.
- Ghosh H.N., Avinash V., Mittal J.P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 9439.
- Sukhendu N., Haridas P., Avinash V. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 327. P. 143.
- Sukhendu N., Haridas P., Avinash V. // Ibid. 2002. V. 360. P. 422.
- Голубков В.В., Шахматкин Б.А., Аксельрод Б.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1819.
- Голубков В.В., Шахматкин Б.А., Аксельрод Б.М. // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 561.
- Ying Q., Marecek J., Chu B. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 219. P. 214.
- Сторонкин А.В. Термодинамика гетеронных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. Ч. 1. Кн. 1. 445 с.
- Интернет-ресурс (термодинамическая база данных) – <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- John A. Dean. Lange's Handbook of Chemistry. N.Y.: McGraw-hill, 1999. Section 5. 172 p.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.726+544.77+544.65

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО СЕРЕБРА В СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКЕ

© 2008 г. С. В. Пешков, Е. В. Золотухина, М. Ю. Чайка, В. А. Крысанов, Т. А. Кравченко

*Воронежский государственный университет**E-mail: krav@chem.vsu.ru*

Поступила в редакцию 02.05.2007 г.

Химическим осаждением получены композиты серебро–ионообменник (электроноионообменник, ЭИ) с эквивалентным содержанием металлического серебра и противоионов водорода. На основании микроскопических и рентгенографических исследований установлено, что образуются наночастицы серебра, а также их ансамбли, изолированные друг от друга и стабилизированные полимерной матрицей. Показано, что в результате контакта Ag^0 –ЭИ в H^+ -форме с растворами солей серебра происходят два процесса: ионный обмен и перекристаллизация металла. Взаимосвязь между ними осуществляется посредством одной общей частицы – противоиона серебра. Выявлено, что процесс перекристаллизации идет по электроноионному механизму, но вследствие матричной изоляции частиц серебра перенос электронов осуществляется не по всему объему композита, а внутри отдельных структурных элементов (ансамбли частиц); перенос ионов серебра происходит в основном по ионогенным центрам матрицы, существенно снижая их подвижность. Сделан вывод, что низкая электронная проводимость композита и ограниченная подвижность противоионов являются факторами зарядовой стабилизации, сдерживающей перекристаллизацию и наряду с матричной стабилизацией способствующей сохранению частиц серебра нанометрового размера.

Химическим осаждением частиц металла в ионообменную матрицу получают композитные материалы, в которых размер частиц металла составляет десятки и сотни нанометров [1–6]. На свойства частиц таких размеров основное влияние оказывает поверхность, поскольку структура и свойства поверхностных слоев существенно отличаются от структуры и свойств вещества в объеме [7, 8]. В связи с этим композиты металл–ионообменник (электронообменник, ЭИ) зарекомендовали себя как каталитически и химически активные материалы.

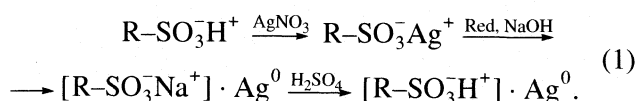
При многократном осаждении металла в ионообменную матрицу получают композиты с высокой электронной и ионной проводимостью. Как и для дисперсных металлических частиц, свободных от носителя, электродный потенциал композитов металл–ЭИ является функцией дисперсности металла и состава раствора [9–15]. Изменения потенциала во времени обусловлены перекристаллизацией частиц металла по электроноионному механизму и ионным обменом [16–19]. Возникает вопрос об особенностях протекания этих процессов в композитах с матричной изоляцией частиц металла и отсутствием электронной проводимости композита в целом. В качестве модельной системы был выбран композит серебро–ЭИ, полученный однократным химическим осаждением серебра в ионообменную матрицу.

Цель данной работы – установление взаимосвязи между процессами с участием дисперсного

серебра и ионообменной матрицы композита Ag^0 –ЭИ в растворах собственных ионов серебра и выявление условий сохранения исходной степени дисперсности наночастиц металла в ионообменной матрице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез Ag^0 –ЭИ осуществляли в статических условиях путем химического осаждения частиц серебра в зернистую макропористую сульфокатионообменную матрицу КУ–23 15/100 С (АОЗТ “Азот”, Украина) с диаметром зерен 0.5–1.0 мм и емкостью по противоионам H^+ 1.35 ммоль/см³ зерен КУ–23 [20]. С этой целью ионообменник обрабатывали концентрированным раствором нитрата серебра, а затем пропускали щелочной раствор восстановителя согласно [21]:



Здесь R-SO_3^- – полимерная матрица с ионогенными центрами; H^+ , Ag^+ , Na^+ – противоионы; Ag^0 – кристаллы серебра. В работе использовали два восстановителя – дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [21] и диоксид тиомочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ [22]. Диоксид тиомочевины синтезировали по методике [23]. Содержание серебра в исследуемых образцах составило 0.84–0.90 ммоль/см³ композита.

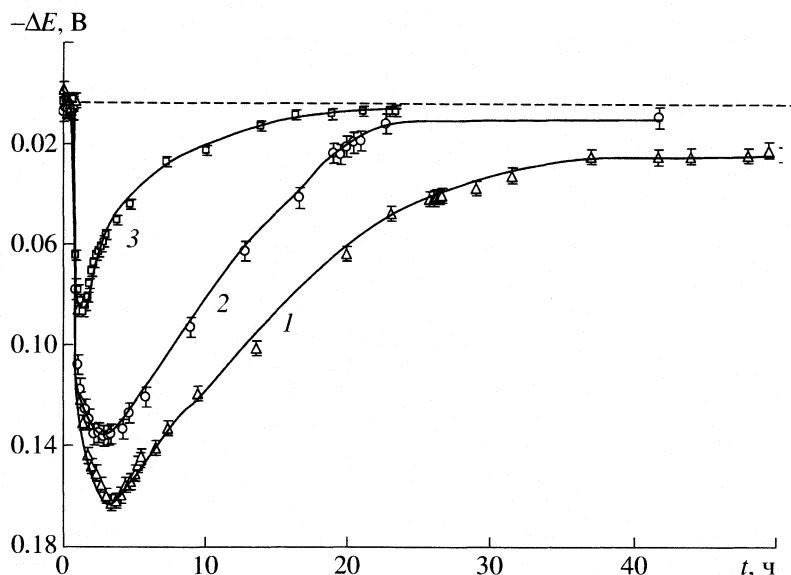


Рис. 1. Начальное смещение потенциала ΔE насыпного электрода со слоем Ag^0 -ЭИ (1, 2) и сульфокатионообменника КУ-23 (3) в H^+ -формах в 0.01 М растворе нитрата серебра относительно потенциала компактного серебряного электрода. Восстановитель — диоксид тиомочевины (1) и дитионит натрия (2).

Рентгенограммы образцов Ag^0 -ЭИ и компактного серебра получали на дифрактометре ДРОН-3 в диапазоне углов 2θ от 10 до 70 град со скоростью развертки 2 град/мин (время накопления 3 с). Использовали Cu -излучение с длиной волны $\lambda = 0.154$ нм. Последующую расшифровку рентгенограмм и определение размера частиц серебра проводили по методике [16].

Характер распределения частиц серебра в катионообменнике определяли с помощью оптического микроскопа Jenatech Inspection MOB с увеличением 1×10^3 и сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6380 с увеличением 1×10^4 и 3×10^4 . По микрофотографиям определяли статистически средний размер частиц серебра в композитах.

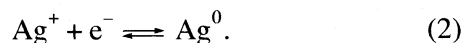
Измерения удельной электронной проводимости композита серебро-ионообменник выполняли при комнатной температуре с использованием прижимных (с постоянным усилием) контактов в виде полированных медных дисков [24]. Синтезированные образцы высушивали под вакуумом до остаточного давления 1.3×10^{-2} мм рт. ст. для удаления воды и исключения ионной проводимости. Измеряли проводимость образцов с различным содержанием металла в ионообменной матрице (от 0.2 до 3.7 ммоль/ см^3), осуществляя повторные циклы осаждения металла в композит.

В качестве метода оценки химической активности Ag^0 -ЭИ использовали бестоковую потенциометрию, поскольку электродный потенциал чувствителен к изменению как концентрации ионов в растворе, так и размера частиц металла. Электродный потенциал композита измеряли в

деаэрируемых аргоном 0.01 и 0.1 М растворах AgNO_3 , 0.005М Ag_2SO_4 и 0.01 М H_2SO_4 с помощью электрода насыпного типа с Pt-токоотводом. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. Методика измерения электродного потенциала изложена в [17]. В течение 0.5–1 ч регистрировали потенциалы платинового токоотвода и компактного серебряного электрода, а затем на платиновый токоотвод помещали слой композита объемом 1 см^3 . Определение концентрации ионов серебра в растворах до и после эксперимента выполняли с помощью титриметрических и экстракционно-фотометрических методов [25].

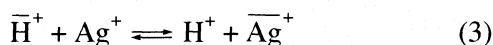
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерение потенциала платинового токоотвода в разбавленных растворах собственных ионов серебра и сопоставление с потенциалом компактного серебряного электрода показало, что на платине реализуется равновесный потенциал серебряного электрода

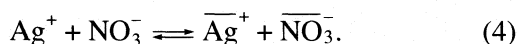


Как указывается в [26, 27], это связано с образованием адатомного слоя серебра на поверхности платинового электрода. Помещение композита серебро-сульфокатионообменник (Ag^0 -ЭИ) на платиновый токоотвод приводит к смещению потенциала в отрицательном направлении относительно потенциала компактного серебряного электрода (рис. 1, кривые 1 и 2). Для композита медь-сульфокатионообменник (Cu^0 -ЭИ) ранее было показано [17], что начальное смещение потенциала

обусловлено убылью потенциалопределяющих ионов из приэлектродного пространства вследствие ионного обмена и дисперсным состоянием частиц металла в ионообменной матрице. В отличие от потенциала Cu^0 -ЭИ потенциал Ag^0 -ЭИ достигает минимального значения не сразу, а в течение 3–4 ч, что, скорее всего, связано с более длительным протеканием равновзарядного ионного обмена $\bar{\text{H}}^+ - \text{Ag}^+$:



по сравнению с разноразрядным обменом $\bar{\text{H}}^+ - \text{Cu}^{2+}$. (Черта над символом означает принадлежность к фазе ионообменника.) При высокой концентрации раствора поступление потенциалопределяющих ионов в макропористую матрицу осуществляется не только по эквивалентному обменному механизму (3), но и по сверхэквивалентному (необменное поглощение электролита)



Потенциал платинового токоотвода со слоем сульфокатионообменника КУ-23 в H^+ -форме без дисперсного металла изменяется по таким же закономерностям, как и композита Ag^0 -ЭИ (рис. 1, кривая 3), но достигает минимального значения за меньшее время (0.5–2 ч). Следовательно, на время установления потенциала композита влияет не только ионный обмен, но и процессы с участием дисперсного металла. В табл. 1 приведены значения начального смещения потенциала ΔE в исследованных системах. Величина ΔE представляет собой разность минимальных значений потенциалов насыпного и компактного электродов. Видно, что для насыпного электрода со слоем Ag^0 -ЭИ в H^+ -форме смещение потенциала больше, чем со слоем КУ-23.

Для того чтобы оценить смещение потенциала, связанное с дисперсным состоянием частиц серебра (ΔE_s), вычисляли разность потенциалов между двумя насыпными электродами: композитом Ag^0 -ЭИ и его основой сульфокатионообменником КУ-23, исключая тем самым ионообменную составляющую из рассмотрения. С той же целью измеряли потенциал серебросодержащего композита в H^+ -форме в растворе 0.01 М серной кислоты, исключив сорбцию ионов серебра по реакциям (3) и (4). Основным источником потенциалопределяющих ионов серебра в таком случае может быть только композит Ag^0 -ЭИ. Концентрация ионов серебра в растворе оказалась невелика. После эксперимента она составила 3×10^{-6} М. Вследствие ограничения ионного обмена в этих условиях измеряемое смещение потенциала композитного электрода относительно компактного серебряного электрода обусловлено главным образом дисперсным состоянием металлического ком-

Таблица 1. Начальная разность потенциалов ($-\Delta E$, В) между платиновым токоотводом со слоем композита Ag^0 -ЭИ или сульфокатионообменника КУ-23 в H^+ -формах и компактным серебряным электродом в 0.01 и 0.1 М растворах солей серебра

Раствор	c_{Ag^+} , М	Ag^0 -ЭИ		КУ-23
		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$	
AgNO_3	0.01	0.140 ± 0.003	0.169 ± 0.001	0.085 ± 0.002
	0.10	0.127 ± 0.003	0.149 ± 0.002	0.073 ± 0.002
Ag_2SO_4	0.005	0.245 ± 0.007	–	0.179 ± 0.003

Таблица 2. Смещение потенциала ($-\Delta E_s$, В), связанное с дисперсным состоянием частиц серебра в ионообменной матрице

Раствор	c_{Ag^+} , М	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$
Начальное значение ΔE_s			
AgNO_3	0.01	0.055 ± 0.005	0.084 ± 0.003
	0.10	0.054 ± 0.005	0.076 ± 0.004
Ag_2SO_4	0.005	0.066 ± 0.010	–
H_2SO_4	3×10^{-6}	0.041 ± 0.005	0.096 ± 0.013
Стационарное значение ΔE_s			
AgNO_3	0.01	0.004 ± 0.002	0.016 ± 0.001
	0.10	0.005 ± 0.001	0.008 ± 0.001
Ag_2SO_4	0.005	0.004 ± 0.002	–

Примечание. Приведены данные для первого цикла, во втором и третьем циклах для $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ и $c_{\text{Ag}^+} = 0.01$ М начальное значение $\Delta E_s = -0.045 \pm 0.02$ и -0.041 ± 0.02 В, стационарное значение $\Delta E_s = -0.007 \pm 0.001$ и -0.005 ± 0.001 В.

понента. Как видно из табл. 2, начальное смещение потенциала ΔE_s , связанное с дисперсным состоянием металлических частиц, для образцов, восстановленных дитионитом натрия, составило $-0.04 \dots -0.07$ В, диоксидом тиомочевины $-0.08 \dots -0.10$ В для всех исследованных растворов.

С течением времени различие в потенциалах насыпных электродов и компактного серебряного электрода сокращается и достигает постоянного значения к 200–300 ч. В стационарном состоянии потенциалы Ag^0 -ЭИ, восстановленных $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ так же, как и в начальном состоянии, различаются. В первом случае смещение потенциала относительно потенциала компактного серебряного электрода составляет -0.004 ± 0.002 В, во втором -0.016 ± 0.001 В. Повторное измерение потенциала одного и того же образца Ag^0 -ЭИ (восстановитель $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$), выдержанного в 0.01 М растворе нитрата серебра до установления стационарного состояния, вновь переведенного в H^+ -форму и помещенного в раствор нитрата серебра исходной концентрации, показало, что и время установления, и величина смещения потен-

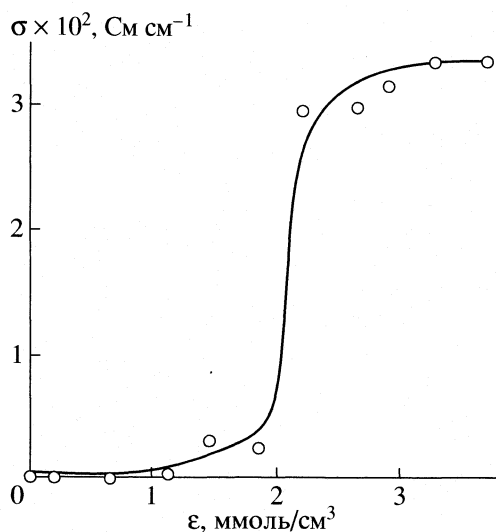


Рис. 2. Зависимость электронной проводимости σ композита Ag^0 -ЭИ от количества химически осажденного серебра ε . Восстановитель – дитионит натрия.

циала сокращаются (табл. 2). Это свидетельствует о достижении частицами металла во втором цикле устойчивого состояния, которое отличается от компактного и существенно не изменяется в дальнейших циклах.

В то же время потенциал электрода со слоем сульфокатионообменника КУ-23 в H^+ -форме в 0.01 М растворе нитрата серебра устанавливается за 30 ч и практически не отличается от потенциала компактного серебряного электрода (рис. 1, кривая 3). Следовательно, электродный потенциал насыщенного электрода с Ag^0 -ЭИ чувствителен не только к изменению концентрации ионов серебра в растворе вследствие ионообменных процессов, но и к изменению дисперсности частиц серебра в ионообменной матрице.

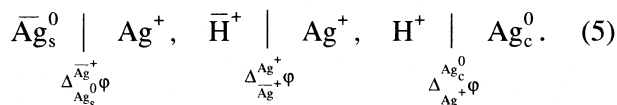
Для оценки способности синтезированного композита Ag^0 -ЭИ к переносу электронов измеряли его удельную электропроводность в зависимости от содержания металла. Сопротивление образцов рассчитывали как коэффициент линейного уравнения регрессии зависимости тока от напряжения. При измерении сопротивления Ag^0 -ЭИ наблюдалось отклонение от линейной зависимости на вольтамперных кривых I - U . Этот факт свидетельствует о переносе электронов через изолирующие прослойки по механизму туннельного эффекта [28, 29]. Образцы Ag^0 -ЭИ с содержанием серебра менее 1.87 ммоль/см³ оказались практически непроводящими (рис. 2), что указывает на разобочность металлических частиц и отсутствие заметного электронного обмена между ними. Резкое (на 5 порядков) увеличение удельной проводимости при достижении содержания серебра 1.87 ммоль/см³, очевидно, соответ-

ствует формированию сопряженной металлической системы. По мере роста концентрации проводящих включений происходит их объединение в объемные образования (кластеры) внутри непроводящей фазы. Последующее соединение кластеров между собой вызывает скачок проводимости системы (порог перколяции) [28, 30].

Электронная проводимость Ag^0 -ЭИ возникает при объемной доле металла ~15%. Этот результат удовлетворительно согласуется с положением теории перколяции о возникновении проводимости в неоднородной системе при объемной доле проводящих частиц 16%, что отвечает формированию единого перколяционного кластера проводящих частиц [31]. Таким образом, исследуемые образцы композитов с содержанием серебра 0.8–0.9 ммоль/см³ не обладают собственной электронной проводимостью.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим электрохимическую цепь, в которой оценим разность потенциалов между дисперсными частицами серебра в ионообменнике и компактным серебром в растворе. Она состоит из двух серебряных электродов – компактного и дисперсного, погруженных в растворы собственных ионов разной активности. Различие активностей ионов серебра в ионообменной матрице и в растворе определяет величину межфазной разности потенциалов на границе ионообменник/раствор



Здесь Ag_s^0 и Ag_c^0 – дисперсное серебро в ионообменнике и компактное серебро соответственно.

Напряжение (ЭДС) цепи (5)

$$E = \Delta_{\text{Ag}_s^0/\text{Ag}^+}^{\text{Ag}^+} + \Delta_{\text{Ag}^+/\text{Ag}_c^0}^{\text{Ag}^+} + \Delta_{\text{Ag}_c^0/\text{H}^+}^{\text{H}^+} \quad (6)$$

определяется только смещением потенциала, связанным с дисперсным состоянием металлической фазы, поскольку разность потенциалов между двумя ион-металлическими электродами компенсируется разностью потенциалов (потенциалом Доннана) на границе ионообменник/раствор. В итоге

$$E = -\Delta E_s = (\mu_s - \mu_c)/zF, \quad (7)$$

где μ_s и μ_c – химические потенциалы дисперсного и компактного серебра; число электронов, участвующих в реакции восстановления ионов серебра, $z = 1$.

В связи с этим различие в начальных значениях ΔE_s для Ag^0 -ЭИ, синтезированных с использованием дитионита натрия и диоксида тиомочевны (табл. 2), можно объяснить более высокой

степенью дисперсности частиц серебра в образцах, полученных во втором случае. Действительно, рентгенографический анализ показал уширение пиков по серебру для Ag^0 -ЭИ относительно компактного серебра, служившего эталоном. Частицы серебра, осажденные в сульфокатионообменную матрицу дитионитом натрия, имеют размер 100–110 нм, а диоксидом тиомочевины – 70–75 нм (табл. 3), что согласуется с величинами ΔE_s для этих образцов.

С помощью сканирующей электронной микроскопии было обнаружено, что частицы серебра разделены полимерной матрицей и изолированы друг относительно друга (рис. 3). Независимо от типа использованного восстановителя частицы серебра образуют сложные дендритные структуры (ансамбли), но можно выделить и сферические частицы. Так, для образцов Ag^0 -ЭИ, синтезированных с использованием дитионита натрия, по результатам микроскопических исследований можно выстроить кривую распределения частиц серебра по размерам (рис. 4, кривая 1). Согласно кривой распределения, средний размер частиц до контакта с раствором нитрата серебра составляет 80–90 нм. После контакта в течение 300 ч с раствором ионов серебра происходит некоторое упорядо-

Таблица 3. Размер частиц серебра (d , нм) в исходных образцах Ag^0 -ЭИ по данным рентгенографического и микроскопического анализов

Метод	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$
Исходное состояние		
Рентгенография	100–110	70–75
Микроскопия	80–90	–
Стационарное состояние		
Рентгенография	115–120	115–120
Микроскопия	90–100	–

чение структуры, размеров и формы частиц серебра в ионообменной матрице. Статистический анализ распределения частиц серебра по размерам показывает, что появляются более крупные частицы серебра, которых не было в исходном композите, однако средний размер частиц меняется незначительно (для образца, восстановленного дитионитом натрия) (рис. 4, кривая 2).

Данные рентгенографических исследований подтверждают факт небольшого укрупнения частиц серебра в ионообменной матрице до 115–

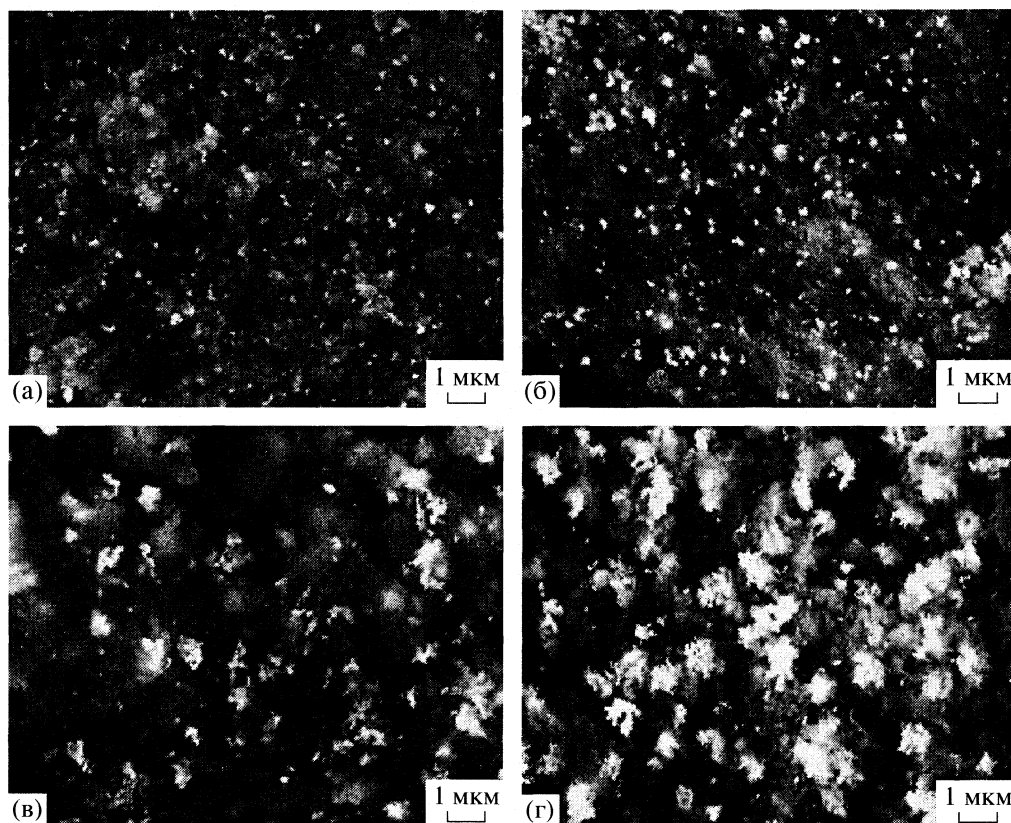


Рис. 3. Микрофотографии образцов Ag^0 -ЭИ, восстановленного дитионитом натрия (а, б) и диоксидом тиомочевины (в, г). Увеличение 1×10^4 ; а, в – исходное состояние; б, г – после 300 ч контакта с 0.01 М деаэрированным раствором нитрата серебра.

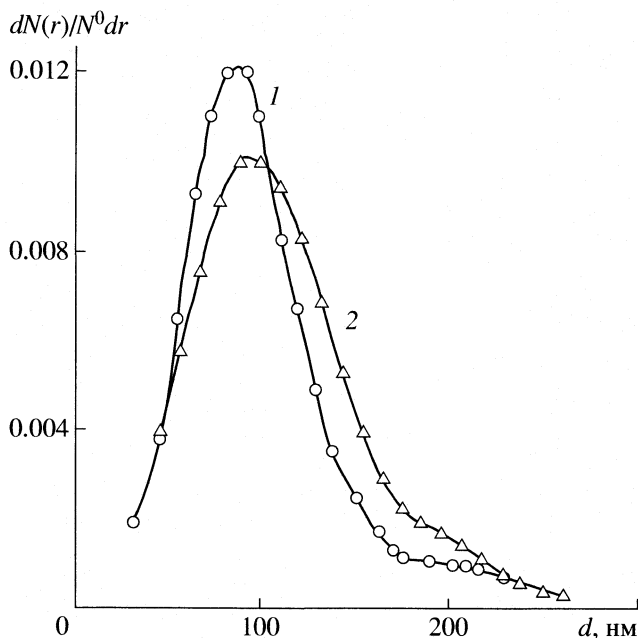
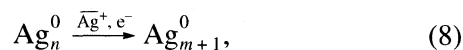


Рис. 4. Распределение частиц серебра по размерам (d) для Ag^0 -ЭИ (восстановитель – дитионит натрия) при увеличении 1×10^4 в исходном состоянии (1) и после 300 ч контакта с раствором нитрата серебра (2). Число исследованных частиц $N^0 = 120 - 160$.

120 нм (табл. 3). В то же время в образце, синтезированном с использованием диоксида тиомочевина, изменения более существенны. Для него, как видно из рис. 3, характерна сложная дендритная структура. После эксперимента частицы становятся более структурированными, и их рентгенографически найденный размер возрастает до 115–120 нм. Таким образом, контакт Ag^0 -ЭИ с раствором собственных ионов металла приводит к некоторому укрупнению металлических частиц. Имеет место частичная перекристаллизация. Важно отметить, что несмотря на разный размер частиц в исходных образцах, полученных с различными восстановителями, в конечном итоге частицы серебра в ионообменной матрице достигают одной и той же степени дисперсности (115–120 нм), и электродный потенциал композита вследствие этого смещен на одну и ту же величину (-0.006 ± 0.002) относительно потенциала компактного серебряного электрода (табл. 2 и 3).

Длительность установления потенциала серебросодержащих ЭИ по сравнению с сульфокатионообменником КУ-23 без дисперсного металла можно объяснить изменением дисперсности и упорядочиванием структуры частиц серебра в ходе перекристаллизации. Перекристаллизация мелких

частиц металла в более крупные происходит по электроноионному механизму



где n и m – число атомов серебра в кристалле, $n < m$. Необходимый перенос электронов в (8) должен обеспечиваться электронной проводимостью, а ионов – высокой концентрацией противоионов. Именно такими свойствами обладают исследованные ранее высокочемкие по металлу и противоионам медьсодержащие ЭИ [32]. В исследуемых в настоящей работе композитах перенос электронов по полимерной цепи затруднен. Об этом свидетельствуют измерения электронной проводимости (рис. 2). Известно [29], что перенос электронов по полимерной цепи возможен, если расстояние между частицами металла невелико (порядка нескольких ангстрем).

Согласно микроскопическим исследованиям срезов зерен композита, полученного с помощью дитионита натрия, расстояние между видимыми частицами серебра составляет не менее 100 нм. В таком случае рост более крупных частиц за счет растворения мелких может наблюдаться в основном на поверхности Ag^0 -ЭИ, где частицы серебра более близко расположены друг к другу, в местах непосредственного контакта частиц серебра и токоотвода, а также в пределах локальных структурных элементов, например отдельных ансамблей частиц в случае образца, синтезированного с помощью диоксида тиомочевина. В ходе перекристаллизации и частичного укрупнения кристаллов потенциал Ag^0 -ЭИ приближается к потенциалу компактного серебряного электрода. Однако благодаря тому, что кристаллы и их ансамбли разделены полимерной матрицей с изолирующими свойствами, перекристаллизации подвергаются не все частицы серебра в объеме композита. В среднем исходная степень дисперсности металлических частиц изменяется незначительно (табл. 3).

Образующиеся при растворении мелких серебряных частиц ионы связываются электростатическими силами с сульфогруппами матрицы, что ограничивает их подвижность. Поэтому поступление дополнительных ионов серебра из раствора за счет ионного обмена (3) и необменного поглощения электролита (4) приводит к ускорению перекристаллизации. Так, если композит Ag^0 -ЭИ взят не в H^+ -, а в Ag^+ -форме, перекристаллизация частиц происходит еще в процессе перевода в исходную ионную форму. Смещение потенциала относительно компактного серебряного электрода происходит не в отрицательном, а в положительном направлении. Это связано, по-видимому, с повышением концентрации ионов серебра возле токоотвода. Для сохранения исходной активности частиц серебра необ-

ходимо препятствовать их перекристаллизации, исключая ионы серебра из раствора. В 0.01 М серной кислоте, где концентрация ионов серебра незначительна (3×10^{-6} М), начальное смещение потенциала композита сохраняется на неизменном уровне в течение 3–4 ч, что свидетельствует о затруднении роста кристаллов в отсутствие ионов серебра и сохранении исходной степени дисперсности металлических частиц.

На основании полученных данных можно представить общую схему процессов, протекающих в системе наночастицы серебра–ионообменник–раствор ионов серебра, и определить связь между ними. На рис. 5 показаны процессы, происходящие в результате контакта Ag^0 –ЭИ с раствором ионов серебра. Источником противоионов серебра в ионообменной матрице могут быть как обменные процессы с участием матрицы (ионный обмен, поглощение электролита), так и процессы с участием дисперсного металла – частичное растворение в присутствии следов молекулярного кислорода в растворе, перекристаллизация мелких частиц серебра в более крупные. Ионы серебра, поступившие во внутренний раствор ионообменной матрицы, участвуют в установлении локальных равновесий на кристаллических центрах. Таким образом, противоионы серебра являются общей частью для всех процессов, протекающих в исследуемой системе. Как и для медьсодержащих

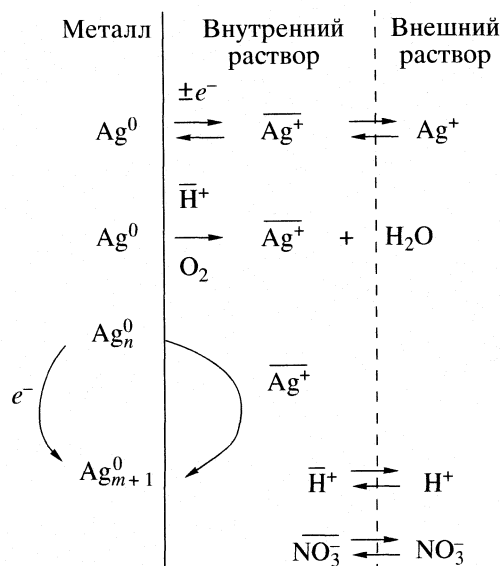
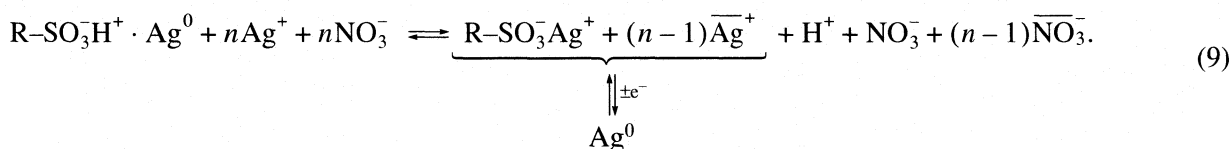


Рис. 5. Схема процессов, протекающих при помещении Ag^0 –ЭИ в раствор ионов серебра. Ag^0 – частицы серебра; $\overline{\text{Ag}}^+$ и $\overline{\text{H}}^+$ – противоионы серебра и водорода в композите; $\overline{\text{NO}_3^-}$ – коионы; Ag^+ , H^+ , NO_3^- – ионы в растворе.

ЭИ [32], схему процессов, характеризующую состояние квазиравновесия, можно записать в виде:



Квазиравновесие имеет место между противоионами матрицы, ионами раствора и металлическими центрами.

Таким образом, результаты рентгенографических и микроскопических исследований свидетельствуют о том, что видимые частицы серебра в электроноионообменнике являются наноструктурированными и изолированы друг от друга полимерной матрицей. Длительное взаимодействие композита с раствором ионов серебра приводит лишь к частичному укрупнению находящихся в электрическом контакте кристаллов серебра и к некоторому упорядочению их формы и структуры. Полимерная матрица, не обладающая собственной электронной проводимостью, разделяет частицы серебра и тем самым затрудняет перенос электронов от частицы к частице в объеме композита. Ионогенные центры полимерной матрицы захватывают образующиеся при растворении мелких кристаллов ионы металла, затрудняя их перенос. Все эти факторы обеспечивают зарядо-

вую стабилизацию нанодисперсных частиц серебра в ионообменной матрице.

Работа финансирована грантом Президента РФ по поддержке молодых российских ученых (№ МК-1842.2005.3) и Конкурсным центром фундаментального естествознания Министерства образования РФ (грант А 04-2.11-33).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Помогайло А.Д. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. С. 64.
3. Альтишлер Г.Н., Сапожникова Л.А. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. С. 178.
4. Багратишвили Г.Д., Баджадзе Ж.И., Деметрашвили Д.Е. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 12. С. 1341.
5. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 264.

6. Мубаракишин Г.М., Чимитова Ц.Б., Вайнбург В.М. и др. Способ получения медьсодержащего электрононообменника: А.с. 654623 СССР МКИ³ С 08/ 8/42 // Б.И. 1979. № 12.
7. Полтораки О.М. Лекции по химической термодинамике. М.: Высш. школа, 1971. С. 207–214.
8. Самсонов В.М. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 2047.
9. Химическое осаждение металлов / Под ред. В.В. Свиридова Минск: Университетское, 1987. 270 с.
10. Gräf Ch., Heim U., Schwitzgebel G. // Solid State Ionic. 2000. V. 131. P. 165.
11. Heim U., Schwitzgebel G. // Nanostructured Materials. 1999. V. 12. P. 19.
12. Хорошилов А.А., Королева А.П., Володин Ю.Ю. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. С. 1832.
13. Вацкялис А. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1770.
14. Сиднин А.И., Шеберстов В.И. // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28. С. 7.
15. Villain S., Knauth P., Schwitzgebel G. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 7452.
16. Кравченко Т.А., Крысанов В.А., Столповский А.С. и др. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 272.
17. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Крысанов В.А., Любарец Л.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 716.
18. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Крысанов В.А. // Там же. 2004. Т. 78. С. 1512.
19. Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Крысанов В.А. // Там же. 2001. Т. 75. С. 134.
20. Иониты. Каталог. Черкассы: Отд-е НИИТЭХИМа, 1980. 32 с.
21. Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Конев Д.В., Пешков С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1858.
22. Буданов В.В., Макаров С.В. Химия серосодержащих восстановителей. М.: Химия, 1994. 152 с.
23. Круглов А.И., Тригубская Л.А., Доронин В.В. и др. СССР С 07 С 157/02. Способ получения двуокиси тиомочевина/А.с. № 1133269. // Б.И. 1985. № 1.
24. Пак В.Н., Соломатина О.Ю., Буркат Т.М., Тихомирова И.Ю. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. С. 17.
25. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
26. Хименес М.Д., Гладышева Т.Д., Подловченко Б.И. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 798.
27. Marinkovic N.S., Wang J.X., Marinkovic J.S., Adzic R.R. // J. Phys. Chem. B 1. 1999. V. 103. P. 139.
28. Высоцкий В.В., Ролдугин В.И. // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. С. 190.
29. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
30. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А., Дворкина Г.А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 1342.
31. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
32. Золотухина Е.В., Полянский Л.Н., Пешков С.В. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 525.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183

КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2008 г. М. А. Калинина, О. А. Райтман, Д. С. Турыгин, С. Л. Селектор, Н. В. Голубев,
В. В. Арсланов

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина, Москва

E-mail: pcss_lab@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2007 г.

Разработана чувствительная мембрана нового типа для определения ионов кальция в водных растворах. Полислойные мембраны сформированы методом Ленгмюра–Блоджетт из октадециламина и 1,2-бис-(2-аминофенокси)этан-*N,N,N,N*-тетрауксусной кислоты. Установлено, что при контакте с водным раствором соли кальция ультратонкая пленка сорбирует ионы металла, которые транспортируются с помощью хелатора по всему объему мембраны и аккумулируются в виде кристаллитов гидроокиси кальция в зонах, обогащенных дифильным основанием. Основные аналитические параметры определены методами пьезокварцевого взвешивания, импедансной электрохимической спектроскопии и спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса. Показано, что величина отклика сенсорных элементов этого типа является линейной функцией логарифма концентрации ионов кальция в диапазоне от 10^{-8} до 10^{-1} моль/л при времени контакта пленки и определяемого раствора не более 10 с. Сделан вывод, что полученные мембраны сохраняют высокую чувствительность по отношению к ионам кальция в 0.1 М растворах NaCl и селективны по отношению к другим биологически релевантным катионам.

Работа посвящена разработке ультратонких элементов нового типа для определения низких концентраций кальция в широком диапазоне концентраций. Определение ионов кальция и других щелочноземельных металлов в водной среде имеет огромное научное и промышленное значение. Сенсорные элементы для измерения концентрации ионов этого металла используются при определении жесткости воды, что необходимо как для многих промышленных процессов, так и для контроля работы бытовых приборов (стиральные машины, утюги и т.д.). Возможность быстрого и точного анализа концентрации кальция имеет решающее значение при биохимическом анализе и мониторинге процессов метаболизма в живых организмах, поскольку ионы кальция являются ответственными за сокращение мышечной ткани, работу нервной системы и участвуют в регуляторных процессах иммунной и эндокринной систем [1–2]. Диапазон концентрации кальция в биологических объектах варьируется в широком интервале от 100 нМ (внутриклеточная концентрация) до 10 мМ (внеклеточная) [3].

Большинство сенсорных устройств для определения кальция разработаны на основе ион-селективных электродов (ИСЭ), содержащих различные кальциевые ионофоры или хелаторы в качестве активных компонентов [4–6]. Также в литературе имеются данные о ион-селективных

оптодах [7] и масс-чувствительных сенсорах для этого металла [8]. В большинстве случаев при изготовлении ИСЭ активные ионофоры вводят в полимерную матрицу [9–12]. Несмотря на то что использование полимерных пленок обычно приводит к увеличению срока службы таких мембран, диффузионные ограничения в полимерной пленке часто приводят к существенному увеличению времени отклика сенсора. Кроме того, обычные пределы обнаружения сенсоров на основе ион-селективных полимерных мембран (ИСПМ) находятся в диапазоне 10^{-5} – 10^{-6} М [13–14]. Такой точности достаточно для грубых измерений, однако для биологических исследований требуются более чувствительные элементы. Внутриклеточную концентрацию ионов кальция в настоящее время можно определить только с помощью прецизионной флуоресцентной спектроскопии [15].

Помимо медленной диффузии в полимерных пленках, на аналитические параметры сенсоров на основе ИСПМ может неблагоприятно влиять хаотическая ориентация и конформация ионофоров. Отсутствие стерического контроля приводит к ограничению числа “работающих” молекул, которые участвуют в распознавании/связывании анализируемого вещества. Это существенно снижает эффективность связывания ионов металла даже при использовании сильных комплексообразователей – макроциклических или полиден-

татных ионофоров [16]. Повышение чувствительности ИСПМ требует уменьшения толщины мембраны или увеличения количества ионофора, что повышает стоимость сенсора и может вызывать снижение стабильности пленки, ее эффективности и срока службы.

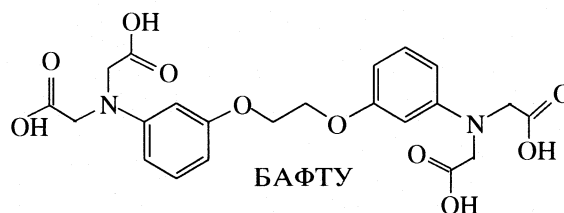
Метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) позволяет иммобилизовать на твердых подложках чувствительные элементы толщиной в несколько мономолекулярных слоев, содержащих активные распознающие центры. Пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) в качестве чувствительных мембран представляют собой эффективную альтернативу ИСПМ [17]. За последнее десятилетие разработаны различные химические сенсоры на основе органических молекул (включая ионофоры), иммобилизованных в ПЛБ матрицы [18–23]. Малая толщина и организованная структура ПЛБ обеспечивают высокую удельную концентрацию ионофора и быструю диффузию анализируемого вещества в чувствительный элемент, что в свою очередь приводит к уменьшению времени отклика и эффективному вовлечению функциональных молекул в процесс химического распознавания. Возможность контроля структуры ПЛБ на молекулярном уровне и использование широкого набора совместимых компонентов открывают перспективы как для создания новейших молекулярных архитектур и устройств, так и для разработки новых принципов дизайна сенсорных элементов.

В качестве ПЛБ-элемента для определения ионов кальция нами разработана ион-чувствительная ПЛБ на основе дифильного линейного амина и БАФТУ (1,2-бис-(2-аминофеноксид)этан-*N,N,N,N*-тетрауксусная кислота). Структура и состав мембраны обеспечивают преобразование кальция, связанного хелатором, в соответствующий гидроксид и его последующее выделение в пленке в виде микроскопических кристаллов. Этот “химический транспортный цикл” диффундирующих в пленку катионов высвобождает комплексообразователи для очередного акта распознавания. Таким образом, количество молекул ионофора не является лимитирующим фактором с точки зрения интенсивности отклика мембраны, что, в свою очередь, обуславливает высокую чувствительность пленки (предел обнаружения ионов кальция до $\sim 10^{-11}$ М), быстрое действие (контакт с измеряемым раствором составляет несколько секунд) и линейный отклик в полулогарифмических координатах в диапазоне концентраций от 10^{-1} до 10^{-8} М. ПЛБ-мембраны этого типа можно использовать в качестве чувствительных элементов сенсоров в сочетании с различными аналитическими методами, такими как пьезокварцевое микровзвешивание, спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ) и поверхностного плазмонного резонанса (ППР).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Все использованные в работе реактивы соответствуют классу чистоты “ч. д. а.”. Для формирования мембраны использованы 1,2-бис-(2-аминофеноксид)этан-*N,N,N,N*-тетрауксусная кислота (БАФТУ), Acros Organics BVBA/SPRL (Бельгия) и октадециламин (1-аминооктадекан, ОДА), Fluka. В качестве растворителей использовали хлороформ (Acros Organics) и диметилформамид (Merck).



Соляная кислота, гидроксид натрия, хлорид натрия, хлорид бария дигидрат, хлорид калия, хлорид магния и хлорид кальция (Acros Organics) использовались без дополнительной очистки. Стандартные растворы солей готовили в деионизированной воде (16 МΩ, pH 6.25, система “ВОДОЛЕЙ” (РН 1345, Россия)), pH субфазы для формирования монослоев Ленгмюра и растворов солей доводили до нужного значения добавлением необходимого количества гидроксида натрия или соляной кислоты.

Формирование смешанных монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра–Блоджетт

Формирование и исследование монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра–Блоджетт проводили с помощью автоматизированных поверхностных весов Ленгмюра, измерительным элементом служила стеклянная пластинка Вильгельми. Очистку тефлоновых барьеров и ванны Ленгмюра (площадь поверхности 300 см²) проводили последовательной промывкой горячей смесью хромовой и серной кислот, затем ацетоном и дистиллированной водой. Раствор БАФТУ/ОДА с молярным соотношением компонентов 1:4 готовили из 0.67 мл раствора, содержащего 1.825 мг/мл БАФТУ в смешанном растворителе диметилформамид/хлороформ (1:1), и 10 мл раствора, содержащего 0.276 мг/мл октадециламина в хлороформе (концентрация компонентов в смешанном растворе 1.14×10^{-4} и 2.59×10^{-4} г/мл соответственно). Монослои формировали сразу после приготовления растворов; 60 мкл раствора БАФТУ/ОДА (4.33×10^{16} молекул) наносили на поверхность водной субфазы (pH 7.0–7.2, $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) с помощью автоматической микропипетки (Gilson) каплями по 5 мкл в “шахматном порядке” для равномерного распределения вещества по поверхности. pH суб-

фазы контролировали *in situ* с тем, чтобы изменения pH не превышали ± 0.05 . Монослои выдерживали 15 мин до полного испарения растворителя и сжимали со скоростью $3.9 \text{ \AA}^2/(\text{молек мин})$.

Монослои БАФТУ/ОДА переносили на твердые подложки при π (поверхностном давлении), равном 22–23 мН/м (площадь на молекулу ОДА 29–29.5 $\text{\AA}^2$) с коэффициентом переноса 0.92. Первые три слоя переносили со скоростью 2 мм/мин, последующие – 10 мм/мин.

Пьезокварцевое микровзвешивание

Для частотных измерений использовали кварцевые резонаторы (1 см в диаметре) АТ-среза с серебряными электродами с обеих сторон кварцевой пластины и с собственной частотой 10 МГц. Частоту колебаний резонатора измеряли с помощью частотомера МПЗ (Модель ЧЗ–63/1, Россия). По изменению частоты (ΔF) определяли прирост массы пленки (Δm) согласно уравнению $\Delta m = -(1.32 \pm 0.01) \times 10^{-9} \Delta F$, полученному в результате линейной калибровки частоты колебаний на количество монослоев октадециламина, перенесенных при давлении 32 мН/м и площади на молекулу 24 $\text{\AA}^2$, с коэффициентом переноса 0.99 ± 0.01 (рН субфазы 7.8).

Кварцевые резонаторы с 17-слойными ПЛБ (средняя масса 1950 ± 30 нг) погружали в стандартные растворы хлорида кальция и вынимали с помощью автоматического подъемника со скоростью 50 см/мин таким образом, чтобы общее время погружения контакта пленки и раствора не превышало 10 с. Перед измерением частоты образцы высушивали на воздухе в течение 3–5 мин.

Оптическая микроскопия

ПЛБ-мембраны на основе ОДА/БАФТУ, сформированные на кремниевых подложках, погружали в раствор 10^{-4} М хлорида кальция на 10 с и 1.5 мин. Контрольные ПЛБ на основе ОДА погружали в тот же раствор на 5 мин. Для получения оптических изображений использовали микроскоп Olympus BX51, подключенный к камере Olympus C5050 (Япония).

Спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (ППР)

Для ППР-измерений использовали спектрофотометр “Biosuplar-2” (Analytical- μ System, Германия) с лазерным диодом с длиной волны $\lambda = 670$ нм и выходной мощностью 0.2 мВт. ППР-данные обрабатывали с помощью программного обеспечения “Biosuplar-2” (версия 2.2.30) на PC компьютере. Для быстрого удаления и смены растворов, контактирующих с пленками, использовали цилиндрическую ячейку открытого типа (230 мкл). Для перене-

са ПЛБ из смеси БАФТУ/ОДА использовали ППР-пластины (стекло TF-1, 20×20 мм, покрытое адгезионным подслоем хрома, 5 нм, и слоем поликристаллического золота, 50 нм), изготавливаемые компанией Analytical- μ System. Измерения кинетики связывания ионов кальция мембраной БАФТУ/ОДА в растворах с различной концентрацией соли металла проводили при фиксированном угле падения поляризованного света ($\theta = 64^\circ$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было сказано выше, отклик большинства сенсорных мембран, используемых для определения различных ионов, является результатом специфического связывания этих ионов активными компонентами (ионофорами или хелаторами), содержащимися в мембране. Число ионов, связываемых одним ионофором, зависит от его молекулярной структуры. Таким образом, количество введенного в систему ионофора лимитирует максимальную интенсивность отклика чувствительного элемента при достижении равновесия между пленкой и объемом раствора. Это ограничение преодолевается при выведении системы из равновесия за счет реализации взаимосвязанных процессов: быстрой транспортировки катионов металла ионофорами в объем мембраны и последующей аккумуляции ионов металла в пленке в нерастворимой форме (в виде кристаллов или осадка), что высвобождает ионофоры для нового акта распознавания.

В случае ионов кальция образование малорастворимой гидроокиси является простейшей реакцией их аккумуляции при условии, что имеется достаточно свободного пространства для накопления гидроксида в мембране. В свою очередь, для образования гидроксида кальция требуется выполнение двух условий: высокая концентрация ионов, транспортируемых ионофорами в объем пленки; градиент pH между анализируемым раствором и областью образования гидроксида. Последнее условие может быть реализовано путем введения в организованную пленку дифильного основания, например линейного амина с высоким pK_a . Дифильный амин, подобно другим сходным соединениям, способен к формированию обогащенных областей при фазовом разделении в смешанном монослое Ленгмюра [24–25]. Кроме того, эти органические основания легко протонируются при контакте с нейтральными растворами, что приводит к росту градиента pH в зонах локализации основания.

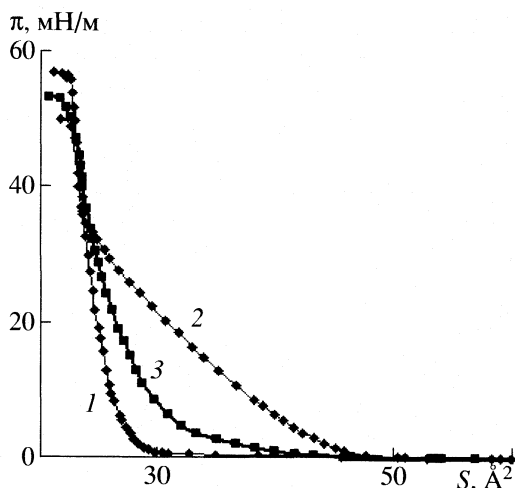


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоев индивидуального ОДА (1) и смеси ОДА/БАФТУ на субфазе с pH 7.2 (2) и 8.5 (3), S – площадь на молекулу.

Определение оптимальных условий формирования смешанной ПЛБ с высокой чувствительностью к ионам кальция

Описанный выше подход реализован при формировании ПЛБ из октадециламина (ОДА) в качестве дифильного основания и БАФТУ в качестве ионофора-хелатора. БАФТУ является селективным ионофором для ионов кальция ($\lg K_{Ca}$ составляет 6.97, $\lg K_{Mg} = 1.77$ [26]) и широко используется в биохимических исследованиях [27]. Этот хелатор по молекулярной структуре похож на ЭГТА, однако ароматические атомы азота БАФТУ не протонируются при физиологических pH. БАФТУ не депротонируется при комплексообразовании с кальцием (pK_{a3} и pK_{a4} составляют 5.47 и 6.36 соответственно), и скорость комплексообразования БАФТУ с ионами кальция выше, чем для ЭГТА [26]. Кроме того, БАФТУ не образует индивидуальные монослои на поверхности раздела воздух/вода; повышения поверхностного давления после нанесения и сжатия БАФТУ на поверхности воды не наблюдалось. В отличие от растворимого хелатора, дифильное основание ОДА выступает не только как добавка с высокой основностью, но и как матричное соединение для формирования монослоев (рис. 1, кривая 1). Введение в пленку ОДА способствует образованию ионных пар между аминогруппами основания и карбоксильными группами БАФТУ.

Присутствие БАФТУ в составе монослоя существенно влияет на форму и положение изотермы сжатия в области низких поверхностных давлений по сравнению с кривой, полученной для монослоя ОДА, вследствие взаимодействий между компонентами (рис. 1, кривая 2). При поверхностном давлении >34 мН/м изотермы для индивиду-

ального монослоя ОДА и смешанной системы совпадают. Этот эффект указывает на вытеснение водорастворимого хелатора из монослоя при высоких значениях поверхностного давления.

Очевидно, что чем ближе pH субфазы к изоэлектрической точке смешанной системы ОДА/БАФТУ, тем более эффективно происходит образование ионных пар в монослое. Значения pK_a ОДА и pK_{a4} БАФТУ составляют 10.6 [28] и 6.36 соответственно, равенство концентрации полностью ионизированных форм достигается при pH 8.48 (для молярного соотношения компонентов 4:1). Однако при этих значениях pH субфазы БАФТУ образует легко растворимые соли с щелочными металлами (в данном случае, с ионами натрия [29]) и десорбируется с поверхности раздела в объем субфазы. Это приводит к значительному сдвигу изотермы сжатия смеси ОДА/БАФТУ по оси абсцисс в направлении положения изотермы сжатия монослоя ОДА (рис. 1, кривая 3). (Изменения положения и формы изотермы сжатия монослоя ОДА при увеличении pH субфазы от 7.2 до 8.5 незначительны.) В связи с этим, формирование смешанных монослоев и их перенос на твердые подложки проводили на субфазах с pH 7.0–7.2.

Определение концентрации ионов кальция с помощью ПЛБ-мембран методом пьезокварцевого микровзвешивания

Изменение массы 17-слойных смешанных ПЛБ на основе ОДА/БАФТУ, сформированных на поверхности кварцевых резонаторов, регистрировали методом пьезокварцевого микровзвешивания после выдержки ПЛБ в водных растворах с различной концентрацией $CaCl_2$. Как показали измерения, величина поверхностного давления (π) переноса монослоев-прекурсоров на твердую подложку оказывает наибольшее влияние на эффективность связывания ионов кальция чувствительной ПЛБ-мембраной.

ПЛБ, перенесенные на поверхность резонаторов при $\pi < 20$ мН/м, обладают низкой стабильностью в солевом растворе – при увеличении времени контакта ПЛБ и раствора до 30 с наблюдалась существенная потеря массы пленки (данные не приводятся). Причиной нестабильности таких ПЛБ, возможно, является низкая степень конденсации монослоя, которая позволяет молекулам БАФТУ занимать объем, достаточный для сольватации хелатора, образования растворимого комплекса металла и вымывания БАФТУ из ПЛБ.

ПЛБ, сформированные при $\pi > 28$ мН/м, практически нечувствительны к ионам кальция, величина прироста массы пленки незначительна даже после выдержки мембран в 0.1 М растворе $CaCl_2$ в течение 5 мин (рис. 2, кривая 1). Согласно изотерме сжатия смешанного монослоя (рис. 1, кри-

вая 2), концентрация ионофора в конденсированных пленках относительно невелика, что и обуславливает низкую эффективность связывания ионов Ca^{2+} .

Наибольшей чувствительностью и малым временем отклика отличаются смешанные ПЛБ (средняя масса 1950 ± 30 нг), сформированные при 22–23 мН/м с коэффициентом переноса 0.92 (рис. 2, кривые 2–5). Увеличение массы таких пленок после выдержки в растворе CaCl_2 в течение 10 с линейно зависит от логарифма концентрации соли кальция в достаточно широком диапазоне – от 10^{-1} до 10^{-8} М (кривая 2). При увеличении времени контакта ПЛБ с раствором соли зависимость прироста массы от концентрации становится нелинейной; этот эффект проявляется особенно заметно в области высоких концентраций ионов кальция (рис. 2, кривые 3–5).

Эффективность связывания кальция (для линейной зависимости 2 на рис. 2) можно выразить молярным отношением концентрации БАФТУ к концентрации связанного пленкой кальция. Количество молей БАФТУ $N_{\text{БАФТУ}}$ в ЛБ-пленке рассчитывается по уравнению $N_{\text{БАФТУ}} = (m_{\text{ЛБ}} - m_{\text{ОДА}})/M_{\text{БАФТУ}}$, где $m_{\text{ЛБ}}$ – это изменение массы резонатора после нанесения ПЛБ, а $m_{\text{ОДА}}$ – это рассчитанная масса ОДА в смешанной ПЛБ. Последняя величина рассчитывается в соответствии с площадью, занимаемой молекулой ОДА в монослое, которую определяют по изотерме поверхностного давления. Количество связываемых пленкой ионов кальция рассчитывается по изменению массы ПЛБ для каждого стандартного раствора хлорида кальция с определенной концентрацией, с учетом молекулярной массы двух координационных молекул воды. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, количество связанных пленкой ионов Ca^{2+} значительно превышает число молекул БАФТУ.

Совокупность полученных данных (быстрый отклик, высокое отношение количества связанных пленкой ионов Ca^{2+} к числу молекул хелатора, а также зависимость прироста массы от времени контакта мембраны с анализируемым раствором) позволяют сделать предположение о двухстадийном механизме связывания ионов кальция смешанными ПЛБ. Процесс абсорбции кальция включает в себя диффузию ионов в пленку из раствора и последующую кристаллизацию кальция в виде гидроксида в областях, образованных дифильным компонентом мембраны (ОДА).

Градиент pH между раствором и областями пленки, обогащенными органическим основанием, облегчает кристаллизацию за счет снижения величины критической концентрации ионов кальция, соответствующей началу нуклеации гидроксида. (Концентрация Ca^{2+} в анализируемых растворах значительно ниже произведения растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$.) Эта критическая концентрация легко до-

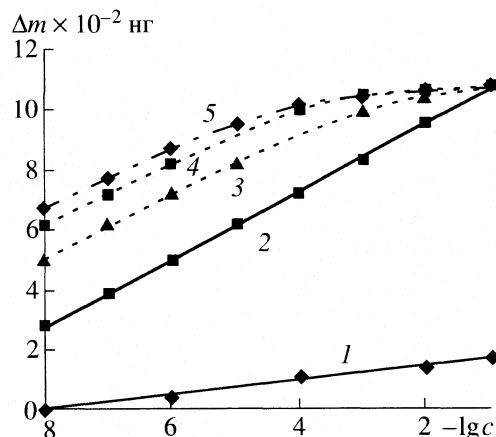


Рис. 2. Зависимости прироста массы (Δm) 17-слойных смешанных ПЛБ-мембран от концентрации (c) CaCl_2 в водном растворе. Данные приведены для ПЛБ, сформированных на поверхности пьезокварцевых резонаторов при поверхностном давлении 32 мН/м и выдержанных в растворах хлорида кальция 5 мин (1) и ПЛБ, перенесенных при поверхностном давлении 22–23 мН/м и выдержанных в растворах хлорида кальция 10 (2) и 40 с (3), 1.5 (4) и 5 мин (5).

стигается в ПЛБ вследствие малой толщины (толщина 17-слойной ЛБ пленки ОДА составляет ~ 400 Å) и введения транспортирующего агента-хелатора. БАФТУ, иммобилизованный в твердой пленке и образующий ионные пары с аминогруппами соседних молекул основания, лишен конформационной подвижности, необходимой для образования устойчивого комплекса с ионом кальция. Молекулы хелатора могут лишь координировать и

Таблица 1. Данные измерений растворов CaCl_2 17-слойными ПЛБ на основе ОДА/БАФТУ, нанесенными на поверхность пьезокварцевых микровесов. Среднее содержание БАФТУ в пленке составляет 0.8739×10^{-9} моль

c , М	Δm , нг	$N \times 10^9$, моль	R
10^{-8}	80	3.68	4.2
10^{-7}	385	5.06	5.8
10^{-6}	500	6.58	7.5
10^{-5}	614	8.07	9.2
10^{-4}	713	9.38	10.7
10^{-3}	827	10.88	12.45
10^{-2}	946	12.44	14.2
10^{-1}	1070	14.07	16.1

Обозначения: c – концентрация хлорида кальция, Δm – прирост массы, N – количество связанных пленкой ионов кальция с учетом координационной воды, R – молярное отношение концентраций ионов металла и лиганда в ПЛБ.

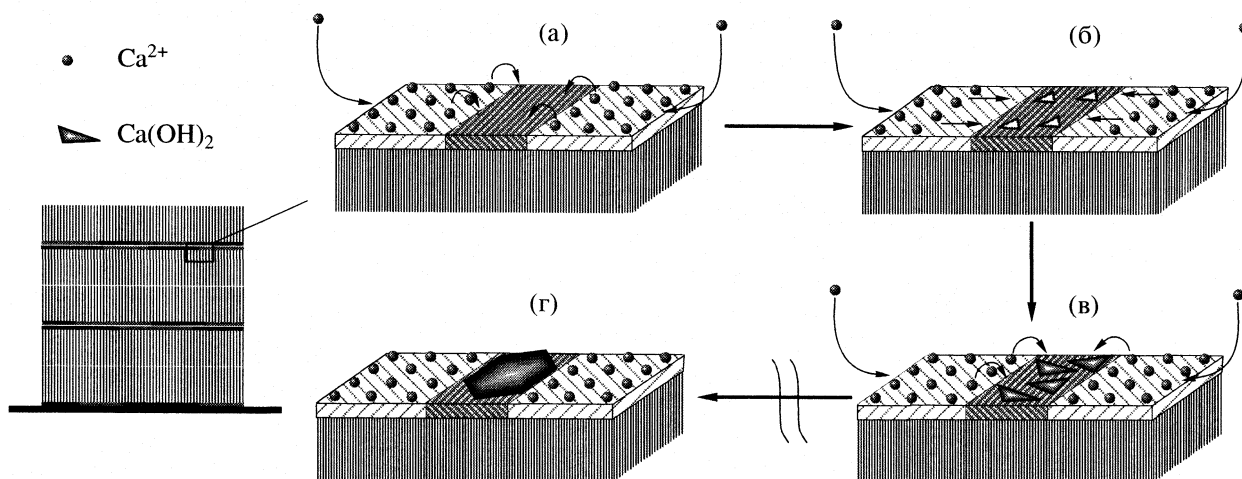


Рис. 3. Схематическое изображение механизма связывания ионов кальция смешанной ПЛБ на основе ОДА/БАФТУ

передавать диффундирующие в пленку ионы кальция вдоль концентрационного градиента, образуя, таким образом, “молекулярный конвейер”, доставляющий ионы металла к зонам кристаллизации. В пользу этого предположения говорит зависимость измеряемого прироста массы ПЛБ от времени контакта с измеряемым раствором и его концентрации. В том случае, если бы смешанная пленка имела равномерную структуру и состав (т.е. в отсутствие фазового разделения компонентов), между мембраной и анализируемым раствором даже при низких концентрациях кальция должно быстро устанавливаться равновесие. Таким образом, измеряемая разница в значениях прироста массы для ряда стандартных растворов с разной концентрацией ионов не зависела бы от времени и была бы постоянной.

Предполагаемая последовательность процессов, происходящих в чувствительной мембране при контакте с раствором соли кальция, представлена схематически на рис. 3 (схема приводится для одного гидрофильного субслоя). Диффундирующие в пленку катионы кальция транспортируются латерально (в гидрофильных субслоях) вдоль зон, обогащенных хелатором, к центрам кристаллизации в областях локализации ОДА (а). Нуклеация и последующая кристаллизация приводят к обеднению примыкающей смешанной зоны ионами кальция (б). Высвобождение молекул хелатора, в свою очередь, приводит к возобновлению латерального транспортного потока катионов и, соответственно, диффузионного потока ионов из раствора, что обеспечивает рост кристаллов в зонах кристаллизации (в). В целом мембрана работает как “молекулярный химический насос”, доставляя катионы из раствора к растущим кристаллам. Процесс продолжается до тех пор, пока ω -потенциал всей системы не достигнет минимума, при котором химические потенциалы

раствора и образовавшихся кристаллов сравняются (с учетом потенциальной энергии упругой деформации пленки вследствие ее разрушения растущими кристаллами (г)) [30].

Оптическая микроскопия ПЛБ-мембран

Предложенный механизм подтверждается данными оптической микроскопии смешанных ПЛБ с разным временем выдержки в растворе хлористого кальция. Как видно из рис. 4а,б, даже при малых временах контакта пленки и раствора в мембране образуются хорошо различимые микрокристаллы, формирующиеся преимущественно вдоль прямых линий. Предположительно, эти линии располагаются в зонах локализации дифильного основания (ОДА) и очерчивают границы доменов смешанной фазы, обогащенной хелатором. (Интересно отметить, что для визуализации границ доменов в тонких смешанных ПЛБ обычно применяются более чувствительные и сложные методы, такие как атомно-силовая микроскопия, флуоресцентная спектроскопия или микроскопия угла Брюстера [24–25, 31–33].) Кроме того, как видно из представленных фотографий, увеличение времени контакта ПЛБ с раствором приводит к увеличению размеров микрокристаллов (рис. 4б). Одним из аргументов в пользу предложенного механизма распознавания является и отсутствие кристаллитов в ПЛБ на основе индивидуального ОДА, не содержащего молекул хелатора и выдержанного в растворе CaCl_2 с концентрацией 10^{-2} М в течение 5 мин (рис. 4в). По данным пьезокварцевого микровзвешивания, выдержка ПЛБ на основе ОДА не приводит также и к заметному приросту массы пленки, сопоставимому с наблюдавшимся для смешанных ПЛБ. Этот результат свидетельствует о том, что кристаллизация гидроксида в пленке, обогащенной

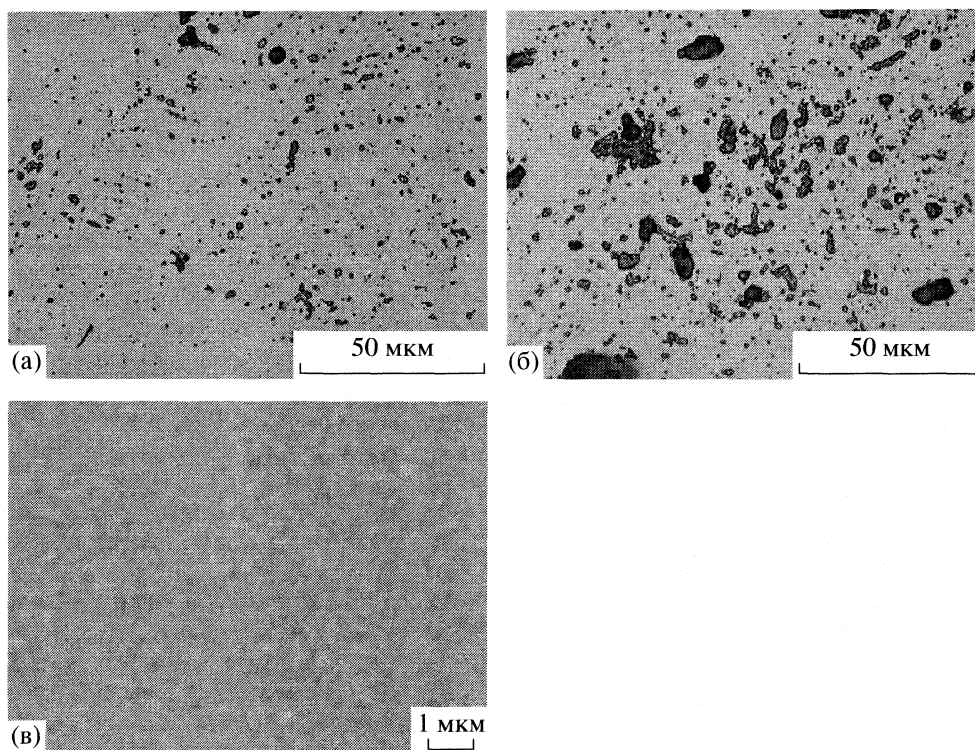


Рис. 4. Оптические микрофотографии поверхности 17-слойных ПЛБ на основе ОДА/БАФТУ, после выдержки в растворе CaCl_2 (10^{-4} М) в течение 10 с (а) и 1.5 мин (б) и на основе ОДА, выдержанной в растворе хлористого кальция в течение 5 мин (в).

основанием, не может быть инициирована непосредственно из раствора и требует введения дополнительного компонента, обеспечивающего латеральный транспорт катионов.

Основные аналитические характеристики смешанных ПЛБ как сенсорных элементов

Смешанные ПЛБ-мембраны обладают высокой селективностью по отношению к ионам кальция по сравнению с другими физиологически релевантными катионами (катионы бария также включены в рассмотрение, поскольку соединения этого металла являются сопутствующими при определении неорганических соединений кальция). По данным пьезокварцевого микровзвешивания при выдержке масс-чувствительных элементов на основе смешанных ПЛБ в 1.00×10^{-3} М растворах солей CaCl_2 , BaCl_2 , MgCl_2 , NaCl и KCl приросты масс составили 827, 58, 72, 24 и 8 нг соответственно.

Несмотря на то что катионы магния, которые являются сильными конкурирующими комплексобразователями для ионов кальция при связывании с БАФТУ и, подобно им, могут образовывать малорастворимый гидроксид, отклик смешанной ПЛБ в присутствии этих катионов на порядок меньше, чем отклик на ионы кальция в

растворе той же концентрации. Важным свойством ПЛБ-мембраны является способность связывать кальций из фонового раствора 0.1 М NaCl при pH 7.2, т.е. в условиях, близких к физиологи-

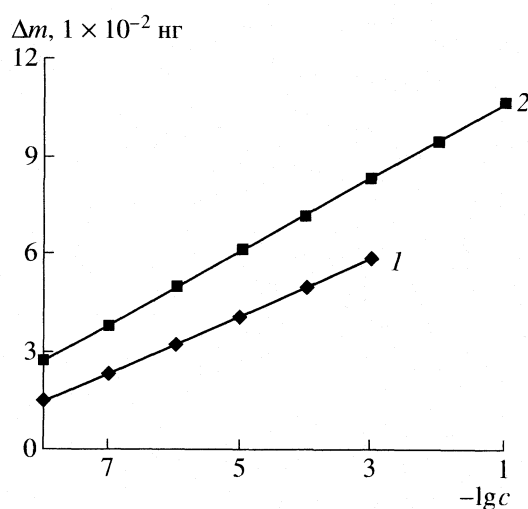


Рис. 5. Зависимости прироста массы (Δm) 17-слойных смешанных ПЛБ от концентрации (c) хлористого кальция в фоновом растворе 0.1 М NaCl (1) и стандартных растворах хлорида кальция (2) при выдержке каждой ПЛБ в растворе в течение 10 с.

Таблица 2. Аналитические характеристики смешанных ПЛБ на основе ОДА/БАФТУ как сенсорных элементов для определения ионов кальция в водных растворах

Раствор	τ , с	Δc , моль/л	$c_{\min}$, моль/л	κ , %
CaCl_2	≤ 10	$10^{-8} - 10^{-1}$	10^{-11}	4.2 ± 0.3^b
$\text{CaCl}_2/0.1 \text{ M NaCl}$	≤ 10	$10^{-8} - 10^{-3a}$	10^{-10}	4.3^b

Обозначения: τ – время отклика, Δc – линейный диапазон, $c_{\min}$ – предел обнаружения, κ – воспроизводимость.

^a Отклик ПЛБ-мембраны в растворах с более высокой концентрацией кальция не измеряли;

^b среднее квадратичное отклонение для восьми стандартов, каждый стандарт измеряли пятью с помощью пяти ПЛБ. Величина отклонения растет с увеличением концентрации измеряемого раствора;

^в среднее квадратичное отклонение, измеренное для ПЛБ, измеренных в фоновом растворе хлористого натрия, содержащем 10^{-6} M CaCl_2 .

ческим (рис. 5, кривая 1). Величина отклика на ионы кальция в присутствии хлорида натрия снижается по сравнению с приростом массы при выдержке в стандартном растворе CaCl_2 (рис. 5, кривая 2) предположительно вследствие электростатического экранирования поверхности при неспецифической адсорбции ионов натрия. Несмотря на это снижение, мембрана, тем не менее, остается достаточно чувствительной для определения низких концентраций Ca^{2+} при данных условиях. Полученные результаты имеют существенное значение с точки зрения возможности быстрого определения кальция в биологических жидкостях *in vitro*.

Прочие аналитические параметры приведены в табл. 2. Воспроизводимость отклика определяли как среднее квадратичное отклонение при измерении концентраций восьми стандартных растворов CaCl_2 (согласно кривой 2 на рис. 2) пятью мембранами для каждого стандарта и как среднее квадратичное отклонение величины отклика от пяти мембран в растворе, содержащем 10^{-6} M CaCl_2 и 0.1 M NaCl . Теоретический предел обнаружения определяли путем аппроксимации калибровочной кривой на ось x .

Совместимость смешанных ПЛБ-мембран с другими аналитическими методами

Полученные ПЛБ совместимы с несколькими аналитическими методами регистрации отклика, что открывает возможности для использования этих мембран в качестве сенсорных элементов, устройств разного назначения (биохимические исследования, мониторинг питьевой и техниче-

ской воды и т.д.) в широком диапазоне условий регистрации отклика.

Ранее нами было продемонстрировано определение низких концентраций кальция с помощью сенсорного элемента на основе смешанной ПЛБ методом СЭИ [34]. В отличие от 17-слойного масс-чувствительного элемента, для создания эффективного электрохимического аналога с сопоставимыми аналитическими характеристиками достаточно пленки толщиной от шести до четырех монослоев, сформированной на поверхности электрода. Тонкие ПЛБ-мембраны (шесть слоев) на основе ОДА/БАФТУ также могут быть использованы для анализа водных растворов солей кальция в сочетании с чувствительными оптическими методами, например, ППР [32]. В данной работе кинетику связывания ионов кальция исследовали с помощью смешанных ПЛБ, сформированных на поверхности ППР-пластин. На рис. 6а приведены сенсограммы адсорбции ионов кальция шестислойной ЛБ мембраной из стандартных растворов с различными концентрациями CaCl_2 . Характерное изменение угла наклона кинетической кривой адсорбции также подтверждает предположение о двухстадийном механизме связывания кальция ПЛБ-мембраной. Участок кривой с малым наклоном к оси абсцисс (быстрый процесс) соответствует быстрой диффузии ионов в мембрану и началу образования центров кристаллизации. Росту кристаллов отвечает медленно возрастающая часть кинетической кривой. Зависимость величины ППР-сигнала от концентрации остается линейной (в полулогарифмической шкале) до тех пор, пока процесс не перейдет в промежуточную стадию, соответствующую области изменения наклона кинетической кривой (калибровочная кривая построена по результатам измерений интенсивности отраженного света через 10 с после начала адсорбции, рис. 6б). Специфический механизм связывания кальция, наряду с высокой чувствительностью мембраны, открывает широкие возможности использования таких пленок для регистрации важных биологических процессов, например, распространения кальциевых волн [35, 36], исследования кинетики связывания кальция из проточных растворов с градиентом концентрации ионов и разработки сканирующих сенсорных ППР-систем.

Таким образом, методом Ленгмюра–Блоджетт сформированы сенсорные ПЛБ-мембраны, обладающие исключительно высокой чувствительностью и селективностью при определении ионов кальция в разбавленных водных растворах соли этого металла. Уникальные аналитические характеристики таких сенсорных элементов являются закономерным следствием организованной структуры смешанной ПЛБ, содержащей области, обогащенные хелатором и транспортирующие ионы к зонам кристаллизации гидроокиси кальция, состо-

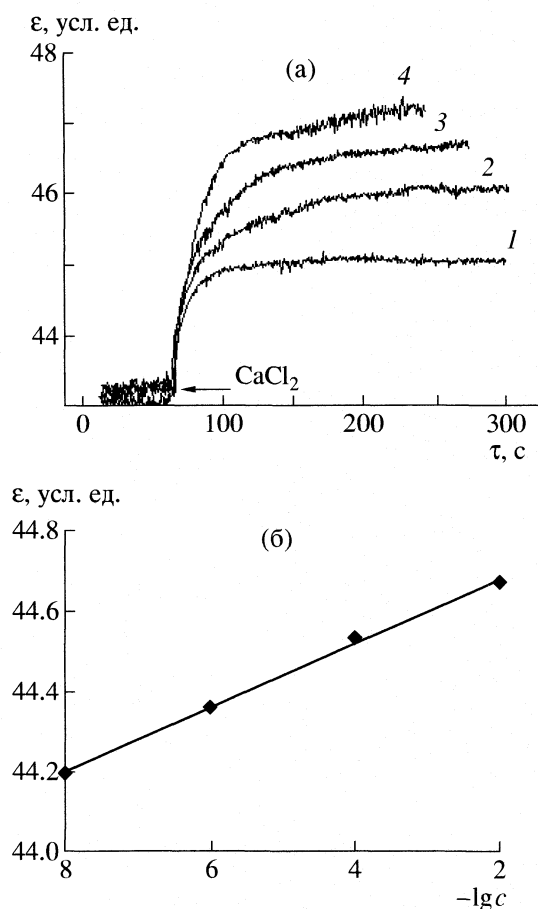


Рис. 6. Кинетика адсорбции ионов кальция шестислойными ПЛБ на основе ОДА/БАФТУ из растворов CaCl_2 с концентрацией соли: 10^{-8} (1), 10^{-6} (2), 10^{-4} (3) и 10^{-2} М (4) (а). Калибровка сигнала поверхностного плазмонного резонанса в диапазоне концентраций раствора CaCl_2 10^{-8} – 10^{-2} М при времени контакта мембраны и анализируемого раствора, равном 10 с (б).

ящим преимущественно из дифильного основания. Подобная молекулярная архитектура определяет специфический механизм распознавания определяемых ионов – быструю диффузию ионов в межслоевом пространстве и их накопление в виде непрерывно растущих кристаллов гидроксида кальция. Согласованное действие обоих процессов приводит к абсорбции значительно большего числа ионов, чем это было бы возможно в случае образования устойчивых комплексов кальция и селективного хелатора. Несмотря на то что такие смешанные ПЛБ-мембраны предназначены для однократных измерений, совокупность аналитических параметров разработанных сенсорных элементов позволяет считать их весьма перспективными устройствами для быстрого определения кальция в широком диапазоне концентраций. Подобные системы интересны и с фундаментальной

точки зрения, поскольку позволяют изучать процессы молекулярного транспорта в наноразмерных системах с латеральной геометрией. Предложенный подход к созданию чувствительных ПЛБ-мембран может служить основой для разработки других типов сенсорных ПЛБ, допированных различными производными ЭДТА или другими ионофорами, специфичными к определяемым веществам.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (RSO 1413-MO-03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kerstetter J., O'Brien K., Insogna K. // *Am. J. of Clinical Nutrition*. 2003. V. 78. P. 584.
2. Balaban S. // *J. Molec. Cell. Cardiol*. 2002. V. 34. P. 1259.
3. Voet D., Voet J.G., Pratt C.W. // *Fundamentals of Biochemistry*. New York: Willey, 1999.
4. *Chemical Sensors*. Ed. by T.E. Edmonds. New York: Chapman and Hall, 1988.
5. McQuade T., Pullen A., Swager T. // *Chem. Rev*. 2000. V. 100. P. 2537.
6. Shakhsher Z., Oden I., Jabr S., Seitz W. // *Microchim. Acta*. 2004. V. 144. P. 147.
7. Spichiger U., Freiner D., Bakker E. et al. // *Sensors and Actuators B Chemical*. 1993. V. 11. P. 263.
8. Gomes M.T.S.R., Tavares K.S., Oliveira J.A.B.P. // *J. Anal. Chem*. 2001. V. 369. P. 616.
9. Majzurawska M., Rouilly M., Morf W., Simon W. // *Analytica Chimica Acta*. 1989. V. 218. P. 47.
10. Anzai J., Osa T. // *Selective Electrode Rev*. 1990. V. 12. P. 3.
11. Trebbe U., Niggemann M., Cammann K. et al. // *J. Anal. Chem*. 2001. V. 371. P. 734.
12. Saurina J., Lopez-Aviles E., Le Moal A. et al. // *Analytica Chimica Acta*. 2002. V. 464. P. 89.
13. Artigas J., Beltran A., Jimenez C., et al. // *Ibid*. 2001. V. 426. P. 3.
14. Qin Y., Bakker E. // *J. Anal. Chem*. 2003. V. 75. P. 6002.
15. Huang Y., Zhang Z., Lv J., Cheng H. // *Analitica Chimica Acta*. 2000. V. 419. P. 175.
16. Lindoy L.F. // *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
17. Orbulescu J., Leblanc R.M. // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 1525.
18. Monkman G. // *Sensor Rev*. 2000. V. 20. P. 127.
19. Lednev I., Petty M. // *Adv. Mater*. 1996. V. 8. P. 615.
20. Monkman G. // *Sensor Rev*. 2000. V. 20. P. 127.
21. Schoning M.J., Sauke M., Steffen A., et al. // *Sensors and Actuators B Chemical*. 1995. V. 27. P. 325.
22. Goldenberg L., Bryce M., Petty M. // *Materials Chemistry*. 1999. V. 9. P. 1957.
23. Abdelmalek F., Shadaram M., Boushriha H. // *Sensors and Actuators B Chemical*. 2001. V. 72. P. 208.
24. Sanchez J., Badia A. // *Thin Solid Films*. 2003. V. 440. P. 223.

25. Yuan C., Johnston L.J. // *Microscopy*. 2002. V. 205. P. 136.
26. Oiki S., Yamamoto T., Okada Y. // *Cell Calcium*. 1994. V. 15. P. 209.
27. Tsien R.Y. // *Biochemistry*. 1980. V. 19. P. 2396.
28. Perrin D.D. // *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*. Butterworths, London, 1965, Supplement. 1972.
29. Hoshino H., Utsumi S., Yotsuyanagi T. // *Talanta*. 1994. V. 41. P. 93.
30. Fialkowski M., Campbell C.J., Bensemann I.T., Grzybowski B.A. // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 3513.
31. Rinia H.A., de Kruijff B. // *FEBS Letters*. 2001. V. 504. P. 194.
32. von Nahmen A., Post A., Galla H.-J., Sieber M. // *European Biophysics Journal*. 1997. V. 26. P. 359.
33. Kubo I., Adachi S., Maeda H., Seki A. // *Thin Solid Films*. 2001. V. 393. P. 80.
34. Kalinina M.A., Golubev N.V., Raitman O.A., et al. // *Sensors and Actuators B Chemical*. 2006. V. 114. P. 19.
35. Fields R.D., Stevens-Graham B. // *Science*. 2002. V. 298. P. 556.
36. Verkhatsky A., Steinhäuser C. // *Brain Research Reviews*. 2000. V. 32. P. 380.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 548.31

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ТЕПЛОТАМИ ИХ АДсорбЦИИ

© 2008 г. В. Н. Серезжкин, М. А. Прокаева, Д. В. Пушкин, Л. Б. Серезжкина, Л. А. Онучак

*Самарский государственный университет**E-mail: serezhkin@ssu.samara.ru*

Поступила в редакцию 30.03.2007 г.

Для 16 насыщенных углеводородов, в том числе алициклических и каркасных, определены общая площадь (s^m) граней полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД), отвечающих всем межмолекулярным контактам одной молекулы в структуре кристаллов, и суммарный объем пирамид (V^m), в основании которых лежат такие грани, а в вершинах находятся ядра атомов, участвующих в межмолекулярных контактах. Установлено существование линейной зависимости дифференциальной молярной теплоты адсорбции углеводородов на графитированной саже в области Генри от интегральных параметров s^m или V^m их молекулярных ПВД и показано, что эти параметры являются универсальными дескрипторами, характеризующими как пространственную структуру молекул, так и их способность к межмолекулярным взаимодействиям при адсорбции из газовой фазы.

Как известно, структура кристаллического соединения считается установленной, если экспериментально определены пространственная группа симметрии кристаллов, параметры элементарной ячейки и координаты всех независимых атомов в ячейке. Действительно, эти сведения, которые содержатся в базах данных [1, 2], позволяют установить химический состав вещества и рассчитать все реализующиеся в структуре кристалла межатомные расстояния (r_i) и углы (ρ_i) между отрезками r_i , соединяющими атомы. На основе критериев, разработанных в классической кристаллохимии, при анализе совокупностей $\{r_i, \rho_i\}$ делаются выводы о том, какие именно межатомные расстояния соответствуют химическим связям (d_i) и какие углы являются валентными (ω_i). Полученная совокупность $\{d_i, \omega_i\}$ позволяет определить координационные числа (КЧ) и координационные полиэдры атомов, охарактеризовать размерность атомных группировок (молекулярные, цепочечные, слоистые или каркасные) в структуре кристалла и дать их словесное описание. Поскольку далее будут рассматриваться кристаллические вещества только с молекулярной структурой, типичной для органических и элементоорганических соединений, отметим, что массивы $\{d_i, \omega_i\}$ содержат все необходимые данные (включая диэдрические углы), которые позволяют полностью охарактеризовать пространственную структуру молекул в кристалле.

К настоящему времени сведения о совокупностях $\{d_i, \omega_i\}$ получены для ~400 тысяч веществ с молекулярной структурой. Однако для выявления практически значимых зависимостей между строением и физико-химическими свойствами

или биологической активностью соединений уже имеющиеся кристаллоструктурные сведения используются крайне незначительно. На наш взгляд, это обусловлено тем, что классическая кристаллохимия так и не смогла разработать метод, позволяющий описать реальную пространственную (3D) структуру молекулы одним скалярным параметром. А ведь именно такой 3D-дескриптор, однозначно характеризующий совокупность $\{d_i, \omega_i\}$, необходим при поиске количественных корреляций между строением и структурно зависимыми свойствами веществ.

Из-за отсутствия 3D-дескрипторов молекул при попытках установить количественные взаимосвязи между строением и свойствами молекулярных соединений в настоящее время обычно используются топологические индексы (Винера, Рандича, Хосойи и др. [3]). Такие индексы рассчитываются на основе двумерного отображения молекулы графом, вершины которого отвечают атомам молекулы, а ребра – химическим связям. Для упрощения матриц смежности, характеризующих молекулярный граф, атомы водорода обычно не учитываются. Хотя предложено уже несколько десятков разных топологических индексов [3], существенно, что, являясь двумерными дескрипторами, они не в состоянии отразить не только особенности реальной пространственной структуры молекул, но даже их химический состав. Например, для фурана C_4H_4O , тифена C_4H_4S и циклопентана C_5H_{10} , имеющих идентичные молекулярные графы и, как следствие, одинаковые матрицы смежности, топологические индексы совпадают, хотя несомненно, что изменение химического состава молекул влияет на их

трехмерную структуру, а следовательно, и на свойства соединений.

Следует также отметить, что в рамках классической кристаллохимии до сих пор не удалось разработать объективную и однозначную методику анализа межмолекулярных (или невалентных) взаимодействий, которые играют важнейшую роль при упаковке молекул в структуре веществ и отражаются на ряде свойств молекулярных кристаллов. Практически до последнего времени основным способом выявления межмолекулярных контактов в совокупности $\{r_i, \rho_i\}$ служит сравнение экспериментально обнаруженных расстояний между атомами соседних молекул с суммой соответствующих этим атомам ван-дер-ваальсовых радиусов и учет специфической направленности контактов. Такому подходу присущ целый ряд очевидных недостатков.

Так, отсутствие объективных критериев выбора “реперных” структур и “опорных” межмолекулярных контактов привело к появлению нескольких систем ван-дер-ваальсовых радиусов, в которых радиусы атомов одного и того же элемента могут очень значительно (на ~ 1 Å) различаться [4]. При этом известные системы таких радиусов предполагают их изотропию, что маловероятно для атомов большинства элементов. Кроме того, все больше появляется примеров изученных соединений, в структуре кристаллов которых реализуются так называемые специфические или “вторичные” связи [5]. Длина таких контактов, которые играют важную роль как при стабилизации определенной молекулярной конформации, так и в образовании супрамолекулярных ассоциатов, для некоторой пары атомов А и У лежит в промежутке между длиной сильных химических связей и слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий. На наш взгляд, экспериментально наблюдаемые факты значительной вариации длины межатомных контактов А–У (как валентных, так и невалентных) в структуре кристаллов разного состава и строения указывают на бесперспективность попыток создания универсальных систем дискретных радиусов атомов (в том числе и ван-дер-ваальсовых), пригодных для кристаллохимического анализа любых соединений.

Недавно на примере углеводородов [6, 7], π -комплексов [8] и карбонильных кластеров [9] было показано, что существует альтернативный метод выявления межмолекулярных контактов, который опирается на параметры молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) и не нуждается в использовании радиусов атомов и априорных суждениях о характере межатомных взаимодействий. Как известно, ПВД атома А в окружении атомов У называется выпуклым многогранником, поверхность которого образована плоскостями, проведенными через середину отрезков А–У, со-

единяющих атом А со всеми соседними атомами У, перпендикулярно этим отрезкам. В структуре кристалла каждому кристаллографическому сорту атомов (А, У и др.) отвечает ПВД определенной формы, размера и симметрии, характеристики которого однозначно обусловлены пространственным размещением всех атомов в структуре. Любая грань ПВД соответствует определенному парному межатомному взаимодействию, причем каждой грани ПВД отвечает телесный угол (Ω), под которым эта грань “видна” из ядер соседних атомов.

На основе ПВД можно ввести трехмерный образ химической связи как бипирамиды, в основании которой лежит общая грань ПВД соседних атомов А и У, а в апикальных позициях находятся ядра самих атомов. При этом для количественной оценки взаимодействия атомов A_i и U_j кроме межатомного расстояния $r(A_i-U_j)$, которое представляет собой высоту указанной бипирамиды, можно использовать дополнительные параметры, в частности, площадь общей грани (s_{ij}) и объем (V_{ij}) пирамиды, в основании которой лежит общая грань ПВД, а в вершине находится ядро атома A_i или U_j . С указанных позиций критерием наличия взаимодействия между некоторыми атомами A_i и U_j в структуре кристалла является существование общей грани у ПВД этих атомов. Поэтому условимся далее называть все атомы U_j , для которых величины s_{ij} или V_{ij} имеют ненулевые значения, атомами окружения (или соседями) атома A_i .

Поскольку для любой точки в трехмерном пространстве полный телесный угол равен 4π стерadian, то, независимо от способа пространственного размещения всех атомов и расстояний между ними, вследствие условия $\sum_j \Omega_{ij} = 4\pi$ ср. число атомов U_j , окружающих некоторый атом A_i , взятый в качестве центрального, всегда конечно и равно числу граней ПВД (N_f) этого атома. Отметим, что в общем случае для любой структуры, содержащей фиксированное число атомов в ячейке, именно этот критерий позволяет вместо теоретически бесконечного набора значений $\{r_i, \rho_i\}$ получить конечный массив данных, который однозначно характеризует стереохимическую роль атома. Систематический анализ характеристик ПВД атомов разных элементов показал, что в общем случае N_f превышает классические КЧ этих атомов. Например, в структуре этана [6] ПВД трех кристаллографически разных атомов водорода имеют от 15 до 17 граней, а для атомов углерода $N_f = 7$, тогда как КЧ этих атомов равны соответственно лишь 1 и 4.

Учитывая, что $N_f \geq \text{КЧ}$, разделим атомы окружения У на два типа, которые для удобства дальнейшего изложения условимся обозначать в общем случае как Х и Z. Как и ранее [6–9], присвоим

символ X тем атомам, которые образуют химические связи с центральным атомом A и учитываются в классической кристаллохимии при определении КЧ атомов A и описании формы их координационных полиэдров. Символом Z обозначим все остальные атомы окружения, которые по существующим представлениям химически не связаны с центральным атомом A , т.е. формально не входят в его первую координационную сферу. С учетом изложенного реальное окружение атома A в структуре кристалла в общем случае можно описать формулой AX_nZ_m , где $n + m = N_f$. Далее невалентные контакты между двумя атомами, имеющими общую грань ПВД, будут обозначаться как A/Z .

Однозначно разделить все атомы окружения на указанные выше типы X и Z или, иначе говоря, провести “сортировку” всех граней ПВД некоторого атома A на валентные $A-X$ и невалентные A/Z в структуре соединений любого состава и строения позволяет метод пересекающихся сфер [10], который программно реализован в комплексе TOPOS [11]. При этом для каждой грани ПВД одновременно определяется также ее ранг. Как уже отмечалось [6–9], численное значение ранга грани (РГ) равно минимальному числу химических связей в структуре вещества, соединяющих атомы, ПВД которых имеют общую грань. Принципиально важно, что информация о ранге граней позволяет однозначно и объективно выявить все химические связи $A-X$ (для них РГ = 1), а также четко разделить невалентные контакты A/Z на внутримолекулярные (им отвечает РГ > 1) и межмолекулярные (РГ = 0) в структуре кристаллических веществ любого состава и строения.

Располагая данными о ПВД всех атомов в структуре некоторого кристалла, можно установить также характеристики соответствующих молекулярных ПВД, которые образуются в результате объединения ПВД атомов, входящих в состав отдельных молекул. Хотя в отличие от атомных молекулярные ПВД в общем случае не являются выпуклыми многогранниками (рис. 1), они, соприкасаясь равными конгруэнтными гранями, также полностью заполняют трехмерное пространство. Объем молекулярного ПВД равен суммарному объему ПВД всех атомов, содержащихся в составе молекулы. При объединении атомных ПВД состава AX_nZ_m в молекулярный полиэдр неизбежно исчезают все n граней типа $A-X$ с РГ = 1, которые эквивалентны химическим связям между атомами молекулы. Кроме того, обязательно исчезают и все грани типа A/Z с РГ > 1, которые отвечают внутримолекулярным межатомным взаимодействиям. Поэтому огранка молекулярного ПВД будет осуществляться только всеми оставшимися гранями A/Z с РГ = 0, каждая из которых отвечает определенному контакту между двумя атомами соседних молекул.

Опираясь на совокупность данных о s_{ij} и V_{ij} для граней с РГ = 0, с помощью программы InterMol комплекса TOPOS можно установить два интегральных параметра молекулярных ПВД: общую площадь (s^m) всех граней с РГ = 0 у ПВД атомов, содержащихся в составе молекулы, и суммарный объем пирамид (V^m), в основании которых лежат грани с РГ = 0, а в вершинах находятся ядра атомов одной молекулы. На примере разных классов соединений, в том числе углеводов [6, 7], π -комплексов [8] и карбониллов d -металлов [9], было показано, что параметры s^m и V^m являются 3D-дескрипторами, которые характеризуют все межмолекулярные контакты с участием одной молекулы. В частности, было установлено существование линейной зависимости энтальпии сублимации соединений (макроскопической оценки энергии межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов [12]) от значений s^m и V^m молекул тех же веществ, которые характеризуют все межмолекулярные взаимодействия на микроскопическом уровне и могут быть рассчитаны непосредственно на основе имеющихся в базах [1, 2] кристаллоструктурных данных.

Результаты [6–9] давали основание считать, что указанные 3D-дескрипторы должны быть пригодны при анализе любых физико-химических свойств веществ, которые обусловлены способностью молекул химических соединений к невалентным взаимодействиям. В рамках данной работы была поставлена задача экспериментально проверить гипотезу о существовании линейной зависимости дифференциальной молярной теплоты адсорбции ($-\overline{\Delta U}_1$) насыщенных углеводов на графитированной термической саже (ГТС) в области Генри от параметров s^m и V^m их молекулярных ПВД. Наличие такой зависимости следовало ожидать в связи с тем, что по физическому смыслу s^m – это площадь поверхности молекулы, а V^m – часть объема молекулы, которая используется при реализации невалентных контактов, тогда как теплота адсорбции – термодинамический параметр, характеризующий энергию дисперсионного взаимодействия молекул углеводов с неполярной поверхностью ГТС.

Объектами исследования служили все насыщенные углеводороды, для которых одновременно известны как значения $-\overline{\Delta U}_1$ (взяты из работ [13, 14]), так и сведения о структуре кристаллов. Данные базы [2] учитывали только в том случае, если в структуре кристалла были установлены координаты всех атомов, при этом отсутствовало статистическое размещение атомов С или Н. Указанным условиям удовлетворяли сведения лишь для 16 соединений, среди которых содержатся неразветвленные алканы C_nH_{2n+2} с $n = 1-10$, моноклические (циклопропан, метилциклопентан и

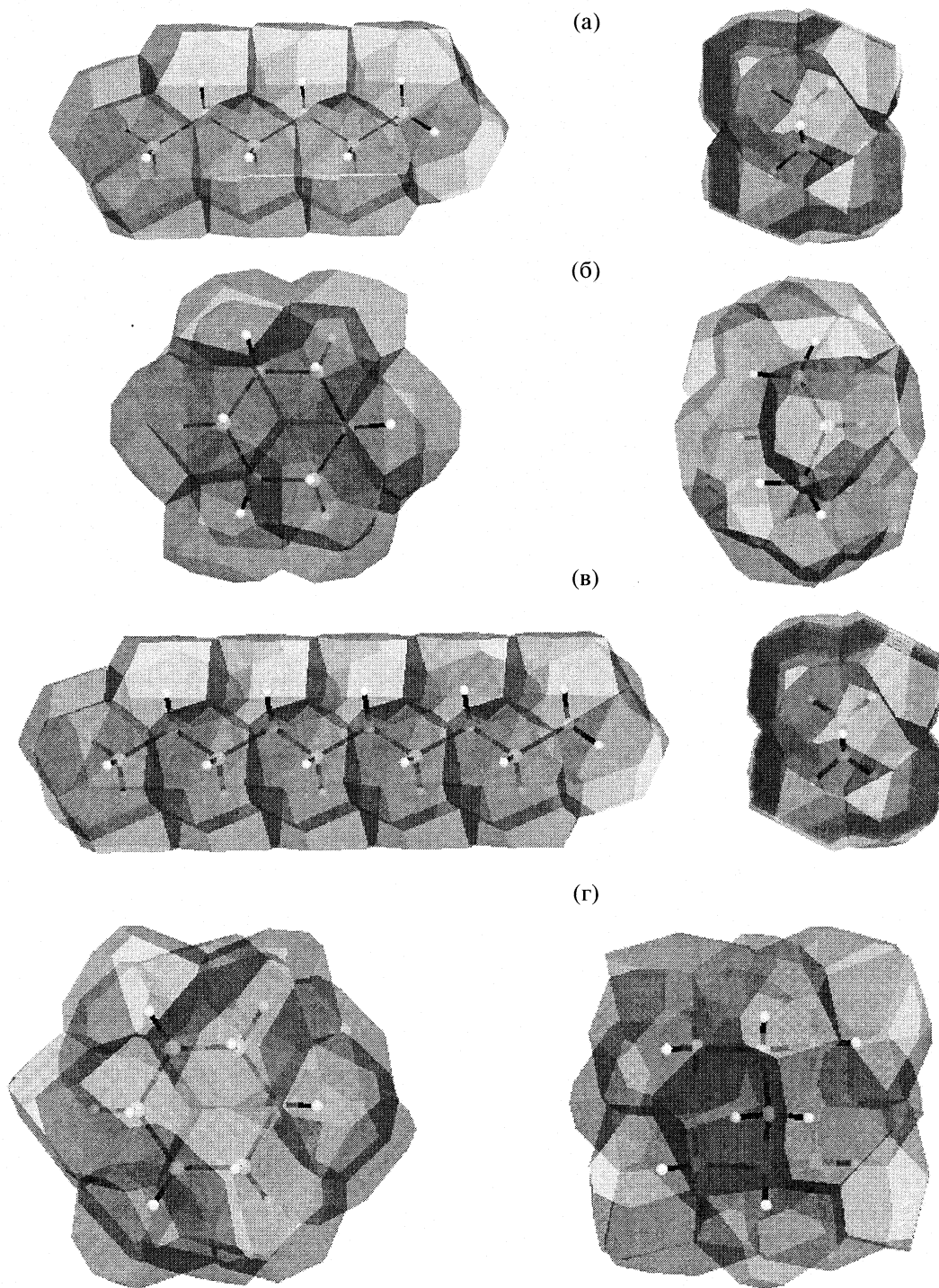


Рис. 1. Молекулярные ПВД молекул гексана (а), циклогексана (б), декана (в) и адамантана (г). Каждый полиэдр изображен в двух взаимно перпендикулярных ориентациях. Полиэдры рассчитаны с помощью программ комплекса TOPOS [11] на основании кристаллоструктурных данных, ссылки на которые указаны в табл. 1.

циклогексан), трициклические (стереоизомеры пергидроантрацена) и каркасные (адамантан) насыщенные углеводороды. Расчет характеристик ПВД атомов и молекул в структуре кристаллов этих соединений проводили с помощью комплекса TOPOS [11].

Полученные данные, характеризующие все межмолекулярные взаимодействия (табл. 1), даны с учетом природы соседних атомов.

В структуре кристаллов 16 насыщенных углеводородов содержалось 252 кристаллографиче-

Таблица 1. Характеристика межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов насыщенных углеводородов

Соединение	Название	Код в базе [2]	Взаимодействия Н/Н				$\Delta_{\text{Н/Н}}, \%$	$s^{\text{м}}, \text{\AA}^2$	$V^{\text{м}}, \text{\AA}^3$	$-\overline{\Delta U}_1, \text{кДж/моль}$ [13, 14]
			k	$d, \text{\AA}$	$s_{ij}, \text{\AA}^2$	$V_{ij}, \text{\AA}^3$				
CD ₄	метан	ZZZWEQ14	51	2.24–4.77	75.2	34.8	100	75.2	34.8	11.97
C ₂ H ₆	этан	ETHANE01	62	2.46–3.47	98.1	45.8	100	98.1	45.8	17.3
C ₃ H ₆	циклопропан	QQQCIS01	60	2.54–3.66	100.5	45.8	92.3	108.1	49.6	21.4
C ₃ H ₈	пропан	JAYDUI	76	2.63–4.26	122.0	58.4	100	122.0	58.4	23.0
C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -бутан	DUCKOB04	94	2.52–3.98	143.0	69.5	100	143.0	69.5	27.5
C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -пентан	PENTAN01	116	2.61–3.83	168.8	80.3	100	168.8	80.3	33.5
C ₆ H ₁₂	циклогексан	CYCHEX	96	2.50–4.27	164.5	77.0	100	164.5	77.0	28.6
C ₆ H ₁₂	метилциклопентан	MEGTAU	106	2.52–4.16	168.0	79.91	99.97	168.0	79.93	31.3
C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -гексан	HEXANE01	122	2.63–3.66	188.7	89.7	100	188.7	89.7	38.4
C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -гептан	HEPTAN02	132	2.61–4.04	215.4	102.8	100	215.4	102.8	44.0
C ₈ H ₁₈	<i>n</i> -октан	OCTANE01	146	2.66–3.70	236.4	113.8	100	236.4	113.8	49.4
C ₉ H ₂₀	<i>n</i> -нонан	QQQFAY01	158	2.55–3.98	261.6	123.5	100	261.6	123.5	55.6
C ₁₀ H ₁₆	адамантан	ADAMAN08	128	2.48–4.27	200.5	93.4	100	200.5	93.4	39.8
C ₁₀ H ₂₂	<i>n</i> -декан	QQQFBG01	178	2.63–3.65	283.0	135.1	100	283.0	135.1	60.2
C ₁₄ H ₂₄	<i>цис-син-цис-пер-гидроантрацен</i>	CIMHUB	172	2.43–4.38	273.7	126.2	100	273.7	126.2	55.0
C ₁₄ H ₂₄	<i>цис-анти-цис-пер-гидроантрацен</i>	PERANT10	182	2.45–3.67	276.7	127.2	100	276.7	127.2	59.0

Обозначения: k – число межмолекулярных взаимодействий данного типа, приходящихся на одну молекулу в структуре кристалла, d – минимальная и максимальная длина соответствующих межмолекулярных контактов, Δ – парциальный вклад межмолекулярных взаимодействий данного типа в интегральную величину $V^{\text{м}}$. Межмолекулярные взаимодействия типа С/С в структуре указанных веществ отсутствуют. Межмолекулярные взаимодействия типа С/Н имеются только в структуре кристаллов циклопропана ($\Delta_{\text{С/Н}} = 7.7\%$, $k = 24$, $d = 2.93\text{--}3.22 \text{\AA}$, $s_{ij} = 7.6 \text{\AA}^2$, а $V_{ij} = 3.8 \text{\AA}^3$) и метилциклопентана ($\Delta_{\text{С/Н}} = 0.03\%$, $k = 6$, $d = 3.07\text{--}3.22 \text{\AA}$, $s_{ij} = 0.04 \text{\AA}^2$, а $V_{ij} = 0.02 \text{\AA}^3$). Остальные обозначения см. в тексте.

ски разных атома (81 атом С и 171 атом Н). Классификацию 3774 граней, имеющих в сумме у 252 разных ПВД атомов С и Н, на валентные и невалентные (по типу пересечения), а также на внутри- и межмолекулярные (по рангу грани) проводили с помощью метода пересекающихся сфер и программы InterMol комплекса TOPOS. Характеристики всех граней молекулярных ПВД рассмотренных углеводородов в зависимости от природы межмолекулярных контактов представлены в табл. 1. Для сокращения табл. 1 параметры граней ПВД приведены без учета их подразделения на прямые или не прямые контакты [6]. На рис. 1 изображены молекулярные ПВД некоторых углеводородов, попавших в обсуждаемую выборку. Более подробную информацию для любого соединения можно получить у авторов.

В структуре кристаллов углеводородов теоретически возможны межмолекулярные контакты трех типов (С/С, С/Н и Н/Н). Однако в обсуждаемых соединениях всегда реализуются лишь взаимодействия Н/Н (табл. 1), тогда как взаимодей-

ствия типа С/С независимо от состава и строения молекул отсутствуют, а межмолекулярные контакты С/Н имеются только в кристаллах циклопропана и метилциклопентана. Отсутствие межмолекулярных граней типа С/С показывает, что за счет совокупности связей С–С и С–Н, а также внутримолекулярных невалентных контактов С/Н атомы углерода одной молекулы насыщенного углеводорода полностью экранированы от непосредственных взаимодействий с атомами углерода любой соседней молекулы. В метилциклопентане парциальный вклад контактов С/Н ($\Delta_{\text{С/Н}}$, табл. 1) в параметры молекулярного ПВД близок к нулю ($\approx 0.03\%$). Наличие относительно больших межмолекулярных граней типа С/Н в кристаллах циклопропана обусловлено, по-видимому, значительными угловыми напряжениями молекул этого углеводорода. Так, именно в молекулах C₃H₆ реализуются валентные углы С–С–С (60°) и Н–С–С ($117\text{--}119^\circ$), которые максимально отклоняются от значения 109.5° , характерного для sp^3 -гибридного состояния атома углерода.

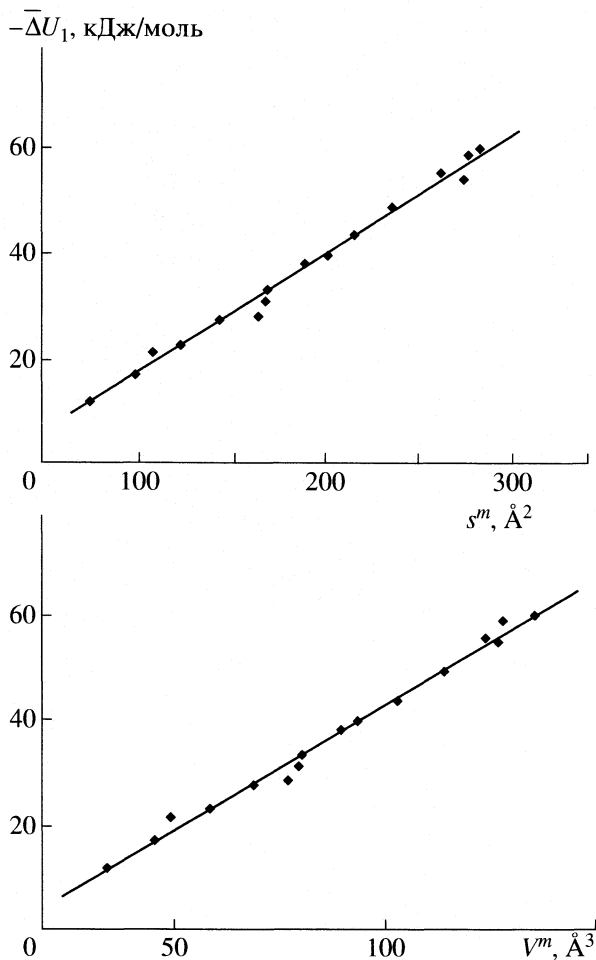


Рис. 2. Зависимости дифференциальной молярной теплоты адсорбции 16 насыщенных углеводородов ГТС от интегральных параметров s^m и V^m их молекулярных ПВД. Линиям регрессии отвечают уравнения (1) и (2) соответственно.

параметры s^m и V^m молекулярных ПВД обсуждаемых соединений приведены в табл. 1.

Регрессионный анализ зависимости дифференциальной молярной теплоты адсорбции ГТС 16 рассматриваемых углеводородов от интегральных характеристик их молекулярных ПВД (табл. 1) проводили в линейном приближении. Коэффициенты корреляции полученных зависимостей:

$$-\overline{\Delta U}_1 = 0.228s^m - 5.31, \quad (1)$$

$$-\overline{\Delta U}_1 = 0.486V^m - 5.47 \quad (2)$$

оказались равны соответственно 0.996 и 0.995 (рис. 2). С учетом [6–9] высокие коэффициенты корреляции зависимостей (1) и (2) подтверждают точку зрения, согласно которой параметры s^m и V^m являются универсальными 3D-дескрипторами как молекулярной структуры, так и способности молекул к образованию невалентных межмолекулярных контактов. С учетом того, что число углеводородов, для которых установлена структура кристаллов, исчисляется тысячами, тогда как количество соединений с известной дифференциальной молярной теплотой адсорбции ГТС – лишь десятками, линейные зависимости (1) и (2) позволяют использовать уже накопленные структурные данные для количественной оценки теплоты адсорбции углеводородов. В качестве примера в табл. 2 указаны рассчитанные значения $-\overline{\Delta U}_1$ для некоторых насыщенных углеводородов с уже известными параметрами s^m и V^m [6]. В целом полученные результаты свидетельствуют, что уже имеющиеся кристаллоструктурные данные могут быть использованы для прогнозирования как энтальпии сублимации, так и теплоты адсорбции углеводородов.

Межатомные расстояния Н/Н и С/Н, которые в структуре 16 углеводородов отвечают межмолекулярным контактам, лежат соответственно в областях 2.24–4.77 и 2.93–3.22 Å. Интегральные па-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database. Gmelin-Institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2005.

Таблица 2. Дифференциальная молярная теплота адсорбции на ГТС некоторых углеводородов, рассчитанная по уравнениям (1) и (2)

Соединение	Название	Код в базе [2]	$s^m, \text{Å}^2$ [6]	$V^m, \text{Å}^3$ [6]	$-\overline{\Delta U}_1, \text{кДж/моль}$	
					по (1)	по (2)
C_7H_{12}	бицикло [2.2.1]гептан	{QQQAPG02}	170.3	74.6	33.5	30.8
C_8H_8	кубан	{CUBANE}	163.8	77.0	32.0	32.0
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	циклотетрадекан	{CYTDEC}	302.0	140.9	63.5	63.0
$\text{C}_{19}\text{H}_{34}$	трициклогексилметан	{LEPRON01}	372.7	185.2	79.7	84.5
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	n-эйкозан	{QQQCIM01}	526.6	250.1	114.8	116.1
$\text{C}_{27}\text{H}_{48}$	5α-холестан	{ZZZKGI01}	501.8	244.1	109.1	113.2

2. Cambridge structural database system. Version 5.27. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2006.
3. Раевский О.А. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 6. С. 555.
4. Зефиоров Ю.В. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 1. С. 122.
5. Кузьмина Л.Г. // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 9. С. 643.
6. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б., Шевченко А.П., Пушкин Д.В. // Журн. физич. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1058.
7. Серезкин В.Н., Шевченко А.П., Серезкина Л.Б., Прокаева М.А. // Там же. 2005. Т. 79. № 6. С. 1070.
8. Серезкин В.Н., Шевченко А.П., Серезкина Л.Б. // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 7. С. 495.
9. Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 12. С. 2019.
10. Серезкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Там же. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
11. Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезкин В.Н. // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.
12. Chickos J.S., Acree W.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. P. 537.
13. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
14. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин А.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 548.31

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ТЕПЛОТАМИ ИХ АДсорбЦИИ

© 2008 г. В. Н. Серезжкин, М. А. Прокаева, Д. В. Пушкин, Л. Б. Серезжкина, С. Ю. Кудряшов

Самарский государственный университет

E-mail: serezhkin@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 30.03.2007 г.

Для 19 ненасыщенных углеводородов определены общая площадь (s^m) граней полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД), отвечающих всем межмолекулярным контактам одной молекулы в структуре кристаллов, и суммарный объем пирамид (V^m), в основании которых лежат такие грани, а в вершинах находятся ядра атомов, участвующих в межмолекулярных контактах. Установлено существование линейной зависимости дифференциальной молярной теплоты адсорбции углеводородов графитированной термической сажей от интегральных параметров s^m или V^m их молекулярных ПВД. Показано, что разный вид такой зависимости для ароматических углеводородов, с одной стороны, и предельных углеводородов, олефинов и ацетиленов – с другой, обусловлен спецификой формы молекулярных ПВД.

На примере насыщенных углеводородов недавно было установлено, что с помощью молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) можно количественно связать макроскопические (энтальпия сублимации [1] или дифференциальная теплота адсорбции [2]) и микроскопические (структура кристалла) свойства химических соединений. Цель данной работы – проверка работоспособности метода анализа межмолекулярных взаимодействий, подробно рассмотренного в работах [1, 2], для оценки дифференциальной молярной теплоты адсорбции ($-\Delta U_1$) ненасыщенных углеводородов графитированной термической сажей (ГТС).

Объектами исследования выбраны те ненасыщенные углеводороды, для которых к настоящему времени одновременно известны как структура кристаллов, так и дифференциальная молярная теплота адсорбции ГТС. Исходные кристаллоструктурные характеристики соединений (пространственная группа симметрии, параметры ячейки и координаты атомов) были отобраны из Кембриджской базы данных [3], а значения $-\Delta U_1$ взяты из работ [4–6]. Сведения о строении углеводородов учитывали лишь в том случае, если были установлены координаты всех атомов и определение структуры проведено с фактором расхождености $R < 0.1$. Указанным условиям удовлетворяли данные лишь для 19 соединений. Их состав и название приведены в табл. 1, в которой каждому соединению присвоен порядковый номер (указан римскими цифрами), использующийся для удобства изложения в последующих таблицах и тексте статьи. Отметим, что в случае изомеров ксилола

имеются структурные данные лишь для пердеитерированных веществ.

В структуре кристаллов 19 ненасыщенных углеводородов содержалось 158 кристаллографических разных атомов водорода (без учета различия изотопов – H или D) и 152 атома углерода, из которых 23, 128 и 1 находились соответственно в sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридном состоянии. С помощью комплекса программ TOPOS [7] для всех этих атомов были рассчитаны характеристики их ПВД. Классификацию 4856 граней, в сумме имеющих у 310 ПВД атомов C и H, на валентные и невалентные (по типу пересечения), а также на внутри- и межмолекулярные (по рангу грани (РГ)), проводили по ранее описанной методике [1] с помощью метода пересекающихся сфер и программы InterMol комплекса TOPOS. В зависимости от природы двух атомов, которые входят в состав разных молекул, но при этом имеют общую грань ПВД, межмолекулярные контакты далее обозначаются соответственно как H/H, C/H или C/C.

Для всех граней с РГ = 0, каждая из которых отвечает определенному контакту между атомами соседних молекул [1, 2], были рассчитаны площадь грани (s_{ij}) и объем (V_{ij}) пирамиды, в основании которой лежит общая грань ПВД, а в вершине находится ядро атома A_i или Z_j . Характеристики всех граней молекулярных ПВД рассмотренных углеводородов в зависимости от природы межмолекулярных контактов (H/H, C/H и C/C) представлены в табл. 1. Для сокращения табл. 1 параметры граней ПВД приведены без учета их подразделения на прямые или не прямые контакты [1]. На рис. 1 изображены молекулярные ПВД некоторых углеводородов, попавших в обсуждаемую вы-

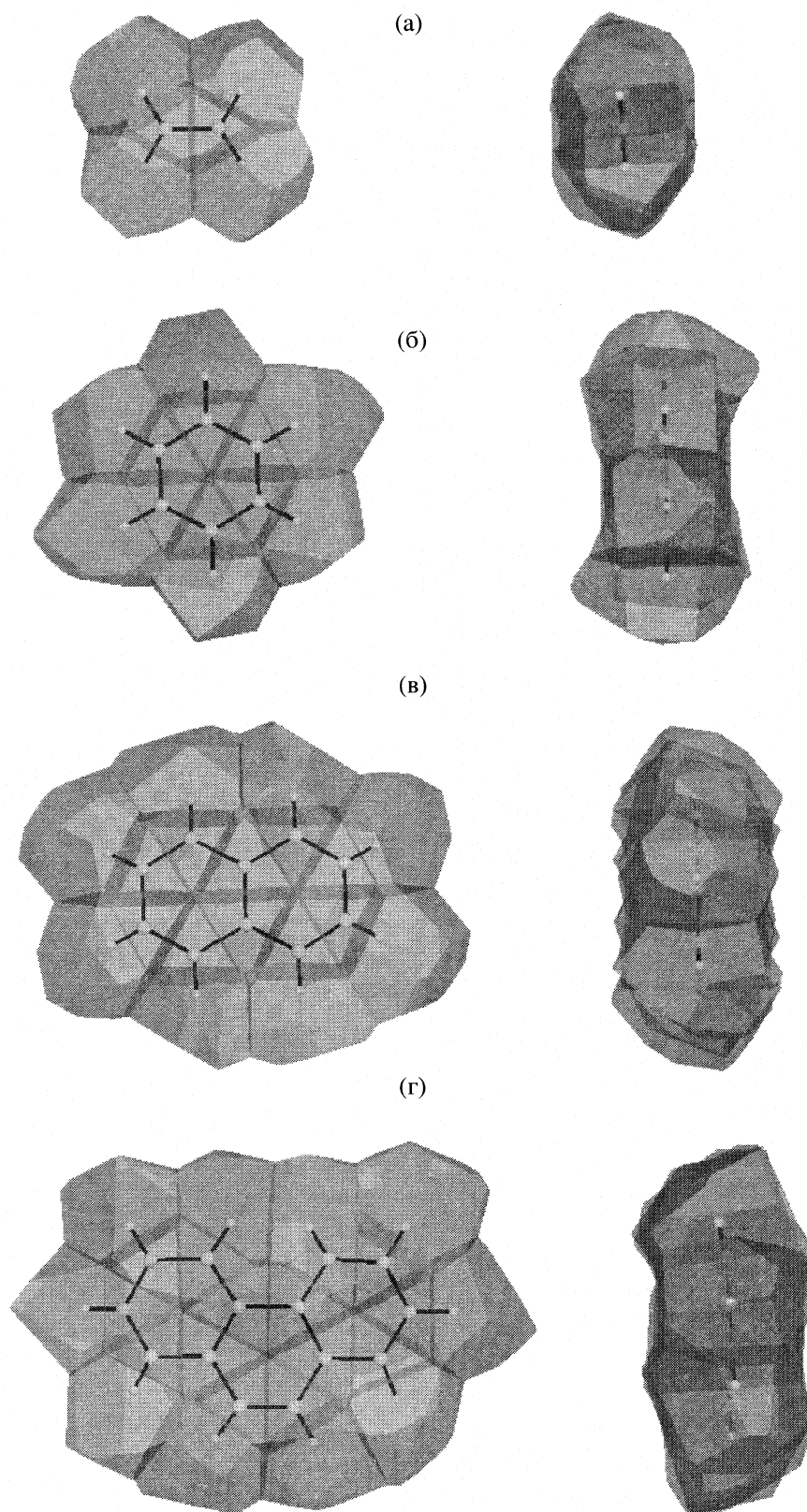


Рис. 1. Молекулярные полиэдры ВД молекул этилена (а), бензола (б), нафталина (в) и фенантрена (г). Каждый полиэдр изображен в двух взаимно перпендикулярных ориентациях. Полиэдры рассчитаны с помощью программ комплекса TOPOS [6] на основании кристаллоструктурных данных, ссылки на которые указаны в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика межмолекулярных взаимодействий в структуре кристаллов ненасыщенных углеводородов с учетом природы контактов

№	Состав	Название	Код в базе [3]	Взаимодействия Н/Н				Взаимодействия С/Н				Взаимодействия С/С			
				k	d , Å	s_{ij} , Å ²	V_{ij} , Å ³	k	d , Å	s_{ij} , Å ²	V_{ij} , Å ³	k	d , Å	s_{ij} , Å ²	V_{ij} , Å ³
I	C ₂ H ₂	ацетилен	ACETYL03	24	3.28–3.77	34.4	19.5	24	3.10–3.29	51.4	27.3	–	–	–	–
II	C ₂ H ₄	этилен	ETHLEN10	46	2.69–3.59	76.3	37.4	36	3.11–3.61	14.7	7.8	–	–	–	–
III	C ₆ H ₆	бензол	BENZEN	62	2.62–5.09	97.0	47.0	68	2.93–3.64	58.1	30.4	–	–	–	–
IV	C ₆ H ₁₂	тетраметил-этилен	PAPVAD	120	2.54–4.22	163.1	78.4	32	3.14–3.23	16.4	8.6	2	3.67	0.11	0.07
V	C ₇ H ₈	толуол	TOLUEN	74	2.49–4.65	119.5	59.7	67	2.90–4.36	53.1	28.5	2	3.70–3.97	0.11	0.07
VI	C ₈ D ₁₀	<i>m</i> -ксилол	ZZZSPY02	82	2.40–3.71	136.7	63.4	86	2.74–3.94	59.0	30.0	4	3.79–3.90	0.03	0.02
VII	C ₈ D ₁₀	<i>o</i> -ксилол	ZZZRTI01	90	2.40–4.19	134.2	62.4	74	2.84–4.00	56.8	28.7	–	–	–	–
VIII	C ₈ D ₁₀	<i>n</i> -ксилол	ZZZITY02	78	2.30–3.74	135.3	62.0	72	2.88–4.04	57.8	29.1	4	4.13	0.09	0.06
IX	C ₁₀ H ₈	нафталин	NAPHTA10	66	2.58–4.15	108.5	54.7	100	2.92–3.83	93.1	50.9	12	3.55–4.02	1.09	0.69
X	C ₁₀ H ₁₄	1,2,4,5-тетра-метилбензол	DURENE03	130	2.47–3.88	186.1	88.2	76	2.87–4.09	56.4	29.2	–	–	–	–
XI	C ₁₀ H ₂₀	1,2-ди- <i>trans</i> -бутилэтилен	KATFAM	166	2.49–4.09	244.9	121.5	8	3.27	8.1	4.4	–	–	–	–
XII	C ₁₂ H ₁₀	бифенил	BIPHEN04	78	2.55–4.11	124.4	63.0	148	2.96–4.13	115.0	62.4	–	–	–	–
XIII	C ₁₂ H ₁₈	гексаметил-бензол	HMBENZ04	150	2.62–4.23	209.6	101.3	60	2.95–3.89	52.7	27.0	–	–	–	–
XIV	C ₁₃ H ₁₀	флуорен	FLUREN02	74	2.53–4.03	130.9	64.6	138	2.68–4.12	115.7	61.9	–	–	–	–
XV	C ₁₄ H ₁₀	фенантрен	PHENAN08	76	2.37–4.38	122.5	62.9	152	2.90–4.33	135.4	73.6	14	3.58–4.18	1.07	0.66
XVI	C ₁₄ H ₁₀	антрацен	ANTCEN14	78	2.65–4.22	121.9	61.5	144	2.75–3.96	134.8	73.1	16	3.60–4.12	2.24	1.39
XVII	C ₁₄ H ₁₄	4,4'-диметил-бифенил	BTOLYL	114	2.30–4.11	183.2	89.5	134	2.82–4.26	108.4	57.8	8	3.71–4.31	1.96	1.22
XVIII	C ₁₈ H ₁₄	<i>o</i> -терфенил	TERPHO11	104	2.42–4.57	201.6	98.6	164	2.82–4.46	141.3	77.1	10	3.60–4.03	1.50	0.96
XIX	C ₁₈ H ₁₄	<i>n</i> -терфенил	TERPHE09	98	2.02–4.00	146.8	69.5	208	2.63–4.08	177.3	94.3	16	3.87–4.04	2.04	1.33

Обозначения: k – число межмолекулярных взаимодействий данного типа, приходящихся на одну молекулу в структуре кристалла, d – минимальная и максимальная длины на соответствующих межмолекулярных взаимодействиях. Остальные обозначения см. в тексте.

Таблица 2. Некоторые характеристики ненасыщенных углеводородов

№	$V_{\text{mol}}, \text{\AA}^3$	k	$s^m, \text{\AA}^2$	$V^m, \text{\AA}^3$	$\Delta, \%$			$-\overline{\Delta U}_1, \text{кДж/моль}$	Литература
					$\Delta_{\text{Н/Н}}$	$\Delta_{\text{С/Н}}$	$\Delta_{\text{С/С}}$		
I	56.9	48	85.8	46.7	41.6	58.4	0	16.19	[4]
II	62.1	82	91.0	45.2	82.7	17.3	0	16.38	[4]
III	122.9	130	155.1	77.4	60.7	39.3	0	36.2	[4]
IV	149.9	154	179.6	87.2	90.0	9.9	0.1	35.59	[6]
V	145.1	143	172.8	88.3	67.6	32.3	0.1	44.4	[4]
VI	160.0	172	195.8	93.4	67.88	32.1	0.02	53.7	[4]
VII	158.6	164	191.0	91.1	68.5	31.5	0	53.8	[4]
VIII	155.3	154	193.2	91.1	68.0	31.9	0.1	53.8	[4]
IX	177.6	178	202.7	106.3	51.4	47.9	0.7	64.6	[4]
X	216.1	206	242.5	117.4	75.1	24.9	0	71.5	[4]
XI	257.6	174	253.0	125.9	96.5	3.5	0	49.4	[6]
XII	216.5	226	239.4	125.4	50.3	49.7	0	77.2	[4, 5]
XIII	244.3	210	262.3	128.3	79.0	21.0	0	89.6	[4]
XIV	221.6	212	246.6	126.6	51.1	48.9	0	79.0	[5]
XV	242.2	242	259.0	137.2	45.8	53.7	0.5	94.5	[4]
XVI	236.6	238	259.0	136.0	45.2	53.8	1.0	94.5	[4]
XVII	268.3	256	293.6	148.5	60.3	38.9	0.8	91.0	[5]
XVIII	328.2	278	344.4	176.7	55.8	43.7	0.5	85.0	[5]
XIX	303.4	322	326.2	165.1	42.1	57.1	0.8	116.94	[5, 12]

Обозначения: k – общее число межмолекулярных взаимодействий Н/Н, С/Н и С/С, приходящихся на одну молекулу в структуре кристалла. Остальные обозначения см. в тексте. Для соединений XII, XVII и XIX к экспериментальному значению $-\overline{\Delta U}_1$ добавлена энергия W_0 (см. текст), израсходованная на образование плоской конформации молекулы.

борку. Более подробную информацию для любого соединения можно получить у авторов.

На основании полученных результатов были рассчитаны интегральные параметры молекулярных ПВД, а именно: s^m – общая площадь всех граней с $\text{PG} = 0$ у ПВД атомов, содержащихся в составе молекулы, и V^m – суммарный объем пирамид, в основании которых лежат грани с $\text{PG} = 0$, а в вершинах находятся ядра всех атомов A_i или Z_j одной молекулы, которые образуют межмолекулярные контакты (табл. 2). Обозначим парциальный вклад (в %) взаимодействий типа Н/Н, С/Н или С/С в интегральный параметр V^m молекулярного ПВД соответственно как $\Delta_{\text{Н/Н}}$, $\Delta_{\text{С/Н}}$ и $\Delta_{\text{С/С}}$. Значения парциальных вкладов для всех обнаруженных типов межмолекулярных контактов в структуре кристаллов углеводородов приведены в табл. 2. Например, для ацетилена, $\Delta_{\text{Н/Н}} = 41.6\%$, $\Delta_{\text{С/Н}} = 58.4\%$ и $\Delta_{\text{С/С}} = 0$. Как видно из табл. 1, межмолекулярные контакты Н/Н, С/Н и С/С, реализующиеся в структуре обсуждаемых углеводородов, лежат в диапазонах 2.02–5.09, 2.63–4.46 и 3.55–4.31 Å. Отметим, что самый короткий контакт Н/Н зафиксирован в структуре XIX (между атомами Н1 и Н2).

Полученные результаты свидетельствуют, что в кристаллах ненасыщенных углеводородов вклады трех теоретически возможных типов межмолекулярных контактов существенно различаются. Так, для обсуждаемой выборки средние значения $\Delta_{\text{Н/Н}}$, $\Delta_{\text{С/Н}}$ и $\Delta_{\text{С/С}}$ равны соответственно 63.2, 36.6 и 0.2%. Заметная вариация вкладов взаимодействий Н/Н, С/Н и С/С в параметры молекулярных ПВД ненасыщенных углеводородов (табл. 2) обусловлена рядом взаимосвязанных причин. Основные из них: 1) разное число атомов водорода, приходящихся на один атом углерода в составе молекулы C_aH_b (далее b/a); 2) изменение соотношения sp^3 - и sp^2 -гибридных атомов углерода в молекуле и 3) разная пространственная структура молекул (даже при постоянстве параметров, указанных в пунктах 1 и 2).

Как и следовало ожидать, увеличение отношения b/a способствует росту $\Delta_{\text{Н/Н}}$ и понижению $\Delta_{\text{С/Н}}$. Так, для рассматриваемых соединений b/a изменяется от 0.71 до 2.0. При этом для девяти углеводородов с $b/a > 1$ в среднем $\Delta_{\text{Н/Н}} = 77.3$, $\Delta_{\text{С/Н}} \approx 22.7$, а $\Delta_{\text{С/С}} < 0.03\%$, тогда как для остальных 10 соединений, имеющих $b/a \leq 1$, среднее значение $\Delta_{\text{Н/Н}} = 50.4$, $\Delta_{\text{С/Н}} = 49.2$, а $\Delta_{\text{С/С}} = 0.4\%$. Отме-

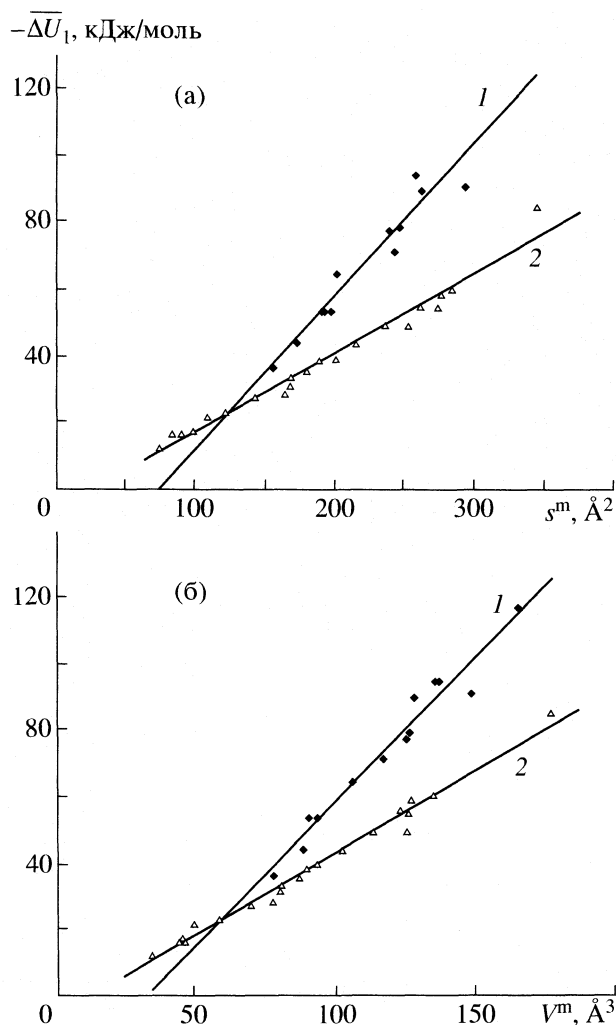


Рис. 2. Зависимости дифференциальной молярной теплоты адсорбции ГТС 35 углеводородов от интегральных параметров s^m и V^m их молекулярных ПВД. Линиям регрессии для 14 ароматических углеводородов (1) отвечают уравнения (3) и (4), а для 21 остальных (2), в том числе 16 насыщенных углеводородов, трех олефинов, *о*-терфенила и ацетилена – уравнения (5) и (6). Отметим, что совпадают точки для антрацена и фенантрена (а), а также для *о*- и *п*-ксилола (б).

тим, что трем олефинам (II, IV и XI), имеющим в выборке максимальное $b/a = 2$, соответствуют и максимальные значения $\Delta_{H/H}$ в области 82–97%, причем по мере роста числа sp^3 -гибридных атомов С, приходящихся на один sp^2 -гибридный атом, от 0 (II) до 2 (IV) и 4 (XI) закономерно увеличивается $\Delta_{H/H}$ (соответственно 82.7, 90.0 и 96.5%). Аналогичная ситуация имеет место и в ряду бензол – толуол – (*м*-, *о*- и *п*-ксилол) – тетраметилбензол – гексаметилбензол, в котором соответственно $\Delta_{H/H} = 60.7, 67.6, 67.9$ – $68.5, 75.1$ и 79%. Примерами, которые демонстрируют влияние изомеризации на $\Delta_{H/H}$, $\Delta_{C/H}$ и $\Delta_{C/C}$, могут служить данные для *м*-, *о*- и *п*-ксилола, фенантрена и антрацена, *о*- и *п*-терфенила (табл. 2).

Интегральные параметры s^m и V^m молекулярных ПВД (табл. 2) имеют ясный физический смысл. Так, величина s^m характеризует общую площадь поверхности молекулы, а V^m указывает объем электронной плотности молекулы, который используется при межмолекулярных взаимодействиях, возникающих в кристаллическом веществе. Именно поэтому, на наш взгляд, можно предположить, что значения s^m и V^m , соответствующие среднестатистической молекуле в структуре кристалла, должны быть линейно связаны с теми макроскопическими термодинамическими параметрами вещества, которые характеризуют энергию межмолекулярных взаимодействий. Отметим, что указанный прогноз уже подтвердился в случае энтакпии сублимации для углеводов, карбониллов и π -комплексов переходных металлов [1, 8–10]. Учитывая результаты [2], согласно которым для насыщенных углеводородов

$$-\overline{\Delta U}_1 = 0.228s^m - 5.31, \quad (1)$$

$$-\overline{\Delta U}_1 = 0.486V^m - 5.47, \quad (2)$$

можно было предполагать, что аналогичные зависимости должны связывать дифференциальную молярную теплоту адсорбции со значениями s^m или V^m и в случае ненасыщенных углеводородов.

Регрессионный анализ показал, что зависимость теплоты адсорбции на ГТС 19 рассматриваемых углеводородов от интегральных характеристик их молекулярных ПВД (табл. 2) действительно описывается уравнениями типа (1) и (2). Однако при этом обнаружилось, что ненасыщенные углеводороды четко разделяются на две группы, которые резко отличаются коэффициентами линейной регрессии. Так, для 14 ароматических углеводородов и их производных установленные зависимости имеют вид

$$-\overline{\Delta U}_1 = 0.464s^m - 34.46, \quad (3)$$

$$-\overline{\Delta U}_1 = 0.869V^m - 28.42 \quad (4)$$

с коэффициентами корреляции (r) соответственно 0.974 и 0.982 (рис. 2). В то же время пять остальных углеводородов (I, II, IV, XI и XVIII) удовлетворяют линейным зависимостям, для которых коэффициенты уравнений очень близки к таковым соответственно в (1) и (2). Дополнительный анализ показал, что для пяти непредельных (I, II, IV, XI и XVIII в табл. 1) и 16 насыщенных углеводородов, характеристики которых указаны в [2], зависимость дифференциальной теплоты адсорбции ГТС от параметров молекулярных полиэдров ВД описывается уравнениями

$$-\overline{\Delta U}_1 = 0.240s^m - 6.95, \quad (5)$$

$$-\overline{\Delta U}_1 = 0.494V^m - 6.41 \quad (6)$$

соответственно с $r = 0.988$ и 0.993 (рис. 2).

Таким образом, согласно полученным данным, 35 углеводородов, для которых известна структура кристаллов и установлена дифференциальная молярная теплота адсорбции ГТС, по виду зависимости $-\overline{\Delta U}_1 = f(s^m \text{ или } V^m)$ четко разделяются на две группы – ароматические (далее А) и неароматические (далее В). Отметим, что три углеводорода группы А (бифенил (XII), 4,4'-диметилбифенил (XVII) и *n*-терфенил (XIX)) обладают нежесткой структурой молекул. По имеющимся данным в газовой фазе диэдрический угол (φ) между плоскостями соседних бензольных колец в этих молекулах составляет $38\text{--}44^\circ$ [5, 11, 12], а переход в плоскую конформацию с $\varphi = 0^\circ$ требует преодоления потенциального барьера с энергией $W_0 = 7$ [5], 7 [5] и 21.9 [12] кДж/моль соответственно для XII, XVII и XIX.

Отметим, что в структуре кристаллов XII, XVII и XIX молекулы имеют соответственно $\varphi \approx 0, 40$ и 14° . По нашему мнению, при адсорбции на ГТС указанные молекулы приобретают структуру с $\varphi = 0^\circ$, так как только в этом случае возможно образование единой для всей молекулы системы сопряженных π -связей и обеспечивается максимальное сближение всех атомов молекулы с плоской поверхностью ГТС. Именно поэтому, чтобы учесть энергию, затраченную на изменение конформации молекул, при выводе уравнений (3) и (4) для XII, XVII и XIX экспериментальные величины $-\overline{\Delta U}_1$ были увеличены на указанные выше значения W_0 . Только после учета вклада W_0 данные для этих молекул стали хорошо удовлетворять линейным зависимостям (3) и (4) для остальных ароматических углеводородов с жесткой структурой углеродного остова молекул. Как видно из рис. 2, из 14 углеводородов группы А максимальное отклонение от линий регрессии (3) и (4) отвечает 4,4'-диметилбифенилу (XVII). На наш взгляд, этот факт может быть обусловлен как тем, что известное для этого вещества значение W_0 занижено (по нашим оценкам, оно должно составлять ≈ 17 кДж/моль), так и не очень высоким качеством кристаллоструктурных данных (максимальное значение R -фактора (8.3%) в обсуждаемой выборке).

В отношении 21 соединения группы В отметим, что среди них имеются как насыщенные (алканы, циклопропан, циклогексан, пергидроантрацен, адамантан), так и ненасыщенные углеводороды, а именно ацетилен (I), олефины (II, IV и XI) и *o*-терфенил (XVIII). Из пяти ненасыщенных углеводородов, попавших в группу В, только XVIII можно отнести к ароматическим, однако вследствие стерических препятствий углы φ между плоскостью фенильной группы и центральным бензольным циклом в 1,2-дифенилбензоле составляют ≈ 42 и 62° . В отличие от углеводородов груп-

пы А (в том числе и *n*-терфенила) для *o*-терфенила из-за очень большой величины потенциального барьера ($W_0 > 100$ кДж/моль [5]) при адсорбции на ГТС не может реализоваться плоская структура и возникнуть единая для всей молекулы система сопряженных π -связей. Именно поэтому XVIII, подобно олефинам, ацетилену или насыщенным углеводородам, подчиняется зависимостям (5) и (6), а не (3) и (4).

Относительная ошибка определения $-\overline{\Delta U}_1$ по уравнениям (3)–(6) в среднем составляет 5% и меньше максимальной погрешности рентгеноструктурного эксперимента для обсуждаемых соединений. Отметим также, что точность определения координат атомов водорода, положение которых сильно влияет на значения s^m и V^m , остается до сих пор не очень высокой даже для органических соединений. Конкретным свидетельством такого рода может служить сравнительно большой разброс длины связей C–H (от 0.86 до 1.13 Å при среднем $1.04(6)$ Å) в молекулах 19 обсуждаемых ненасыщенных углеводородов. Кроме того, следует учитывать, что и сама теплота адсорбции определяется с относительно высокой погрешностью [4, 5].

На наш взгляд, близость к единице коэффициентов корреляции для зависимостей (3)–(6) подтверждает точку зрения, согласно которой параметры s^m и V^m являются универсальными дескрипторами как молекулярной структуры, так и межмолекулярных взаимодействий. С учетом того, что число углеводородов, для которых уже определена структура кристаллов, исчисляется тысячами, тогда как количество соединений с известной дифференциальной теплотой адсорбции на ГТС – лишь десятками, полученные линейные зависимости позволяют использовать уже накопленные структурные данные для количественной оценки теплоты адсорбции углеводородов. В качестве примера в табл. 3 указаны теоретически рассчитанные значения $-\overline{\Delta U}_1$ на ГТС ароматических углеводородов, для которых параметры s^m и V^m уже установлены в [9].

Как известно [9, 10], зависимость энтальпии сублимации от V^m (или s^m) описывается единым уравнением, пригодным не только для любых углеводородов, но и для π -комплексов и даже фуллеренов. В то же время полученные результаты показывают, что зависимость дифференциальной теплоты адсорбции на ГТС от параметров молекулярных ПВД для ароматических углеводородов резко отличает их от остальных углеводородов, в том числе не только насыщенных, но и олефинов и ацетилена. Сравнение зависимостей (1)–(6) показывает, что угловые коэффициенты линейной регрессии для ароматических углеводородов значительно больше, чем для остальных соединений. Именно поэтому при одинаковой величине s^m или V^m (при $s^m > 150$ Å² или $V^m > 70$ Å³)

Таблица 3. Дифференциальная молярная теплота адсорбции ГТС некоторых ароматических углеводородов, рассчитанная по уравнениям (3) и (4)

Состав	Название	Код в базе [3]	$s^m, \text{\AA}^2$ [9]	$V^m, \text{\AA}^3$ [9]	$-\overline{\Delta U}_1, \text{кДж/моль}$	
					по (3)	по (4)
$C_{16}H_{10}$	флуорантрен	FLUANT02	280.2	150.9	96	103
$C_{16}H_{10}$	пирен	PYRENE02	277.8	146.1	94	99
$C_{18}H_{12}$	тетрацен	TETCEN01	309.9	160.1	109	111
$C_{18}H_{12}$	трифенилен	TRIPHE12	296.6	156.9	103	108
$C_{18}H_{12}$	хризен	CRYSEN	309.4	162.7	109	113
$C_{20}H_{12}$	перилен	PERLEN04	309.6	166.9	109	117
$C_{22}H_{14}$	пентацен	PENCEN02	366.1	187.8	135	135
$C_{22}H_{14}$	пицен	ZZZOYC01	362.2	189.2	134	136
$C_{32}H_{14}$	овален	OVALEN01	422.1	228.6	161	170

удельная теплота адсорбции ароматических углеводородов заметно превышает таковую для насыщенных или ненасыщенных алифатических углеводородов (рис. 2). На наш взгляд, разный наклон линий регрессии на рис. 2 может быть следствием двух факторов. С одной стороны, он может быть обусловлен изменением характера взаимодействия молекул с поверхностью ГТС. Так, в случае ненасыщенных углеводородов молекулы адсорбируются на неполярной поверхности ГТС только за счет сил дисперсионного взаимодействия. В случае же ароматических углеводородов кроме дисперсионных сил может возникать дополнительное притяжение за счет π -стэкинга, вызванного аттрактивным взаимодействием π -электронных систем молекул и плоской поверхности графита.

Другим фактором может быть специфика формы молекулярных ПВД. В связи с этим заметим, что при адсорбции каждая молекула углеводорода может взаимодействовать с ГТС только частью своей поверхности или объема (обозначим их соответственно как s_A и V_A). Очевидно, что $s_A \ll s^m$, а $V_A \ll V^m$. Чтобы количественно оценить величину s_A для молекул групп А и В, сравним форму молекулярных ПВД некоторых их представителей. Для упрощения расчетов в случае ароматических углеводородов эти полиэдры (рис. 1) можно аппроксимировать цилиндрами радиусом R и высотой $h = 3.5 \text{ \AA}$. Напомним, что объем молекулярного ПВД равен объему молекулы (V_{mol}), который можно легко определить на основе кристаллоструктурных данных. Учитывая изложенное, для бензола, нафталина, фенантрена и гексаметилбензола соответственно с $V_{\text{mol}} = 122.9, 177.6, 242.2$ и $244.3 \text{ \AA}^3$ получим, что $R \approx 3.35, 4.0, 4.7$ и $4.71 \text{ \AA}$. Площадь поверхности цилиндров указанного радиуса и $h = 3.5 \text{ \AA}$ равна соответственно $\approx 144, 188, 242$ и $243 \text{ \AA}^2$, что приемлемо согласуется с величинами s^m ($\approx 155, 203, 259$ и $262 \text{ \AA}^2$, табл. 2)

обсуждаемых молекул. Допуская, что для увеличения площади взаимодействия с поверхностью ГТС каждая молекула контактирует основанием указанного цилиндра, получим, что для бензола, нафталина, фенантрена и гексаметилбензола $s_A = \pi R^2 = 35.3, 50.2, 69.4$ и $69.7 \text{ \AA}^2$.

Учитывая данные [2], в случае неразветвленных алканов C_nH_{2n+2} молекулярные ПВД при $n > 5$ можно аппроксимировать квадратными призмами со стороной основания $a = 4 \text{ \AA}$ и высотой h , зависящей от числа атомов углерода. Например, для n -гексана, n -октана и n -нонана, для которых $V_{\text{mol}} = 159.1, 209.4$ и $228.5 \text{ \AA}^3$, получим соответственно, что $h \approx 9.9, 13$ и $14.3 \text{ \AA}$. Площадь поверхности соответствующих призм составляет $\approx 190, 240$ и $260 \text{ \AA}^2$, что хорошо согласуется с величинами s^m ($\approx 189, 236$ и $262 \text{ \AA}^2$ [2]) для указанных молекул. Допуская, что каждый молекулярный ПВД контактирует с ГТС гранью с максимальной площадью, получим, что для n -гексана, n -октана и n -нонана $s_A = ah \approx 40, 52$ и $57 \text{ \AA}^2$. Аналогично, для 1,2-ди-*трет*-бутилэтилена молекулярный ПВД с $V_{\text{mol}} = 257.6 \text{ \AA}^3$ также можно аппроксимировать квадратной призмой с высотой $h = 9 \text{ \AA}$ и $a = 5.3 \text{ \AA}$. Площадь поверхности этой призмы ($247 \text{ \AA}^2$) близка по величине к $s^m = 253 \text{ \AA}^2$, при этом $s_A = ah = 47.7 \text{ \AA}^2$. Для адамантана – единственного каркасного насыщенного углеводорода, попавшего в выборку, изученную в [2], молекулярный ПВД с $V_{\text{mol}} = 196.5 \text{ \AA}^3$ можно аппроксимировать кубом с ребром $a \approx 5.8 \text{ \AA}$ и площадью поверхности $201.8 \text{ \AA}^2$, которая хорошо согласуется с $s^m = 200.5 \text{ \AA}^2$. С учетом изложенного для адамантана $s_A = a^2 = 33.6 \text{ \AA}^2$.

Анализ полученных результатов показывает, что при практически равной величине s^m в случае ароматических углеводородов эффективная площадь s_A (площадь, занимаемая молекулой на поверхности ГТС) всегда существенно больше, чем для насыщенных углеводородов или олефинов.

Например, *n*-нонан и фенантрен имеют почти одинаковые s^m (262 и 259 Å²), но разные s_A (соответственно 57 и 69.4 Å²). Поэтому и теплота адсорбции этих углеводородов (55.6 и 94.5 кДж/моль) резко отличается. Другим примером могут служить адамантан и нафталин с близкими s^m (200.5 и 202.7 Å²), но разными s_A (33.6 и 50.2 Å²), что обуславливает и различие значений $-\overline{\Delta U}_1$ (35.05 и 64.6 кДж/моль). Аналогичная ситуация наблюдается и в случае пары 1,2-ди-*трет*-бутилэтилен и гексаметилбензол, для которых величины s^m близки (253 и 262.3 Å²), тогда как s_A (47.7 и 69.7 Å²) сильно отличаются, вследствие чего различаются и $-\overline{\Delta U}_1$ (49.4 и 89.6 кДж/моль).

Хотя влияние формы молекулярных ПВД обусловлено на основе анализа взаимосвязи s_A и s^m , полученные результаты полностью применимы и для V^m . По нашему мнению, основанием для такого заключения служит следующий факт. Для 35 углеводородов, изученных в данной работе и [2], отношение $V^m : s^m = 0.49(2)$ Å и может рассматриваться как константа. Поэтому можно считать, что и $V_A/s_A \approx 0.5$ Å. Другими словами, так же как некоторому значению s^m отвечает определенное V^m , так и определенному s_A соответствует пропорциональное значение V_A , характеризующее тот объем молекулы, который реально участвует во взаимодействии с поверхностью ГТС.

Чтобы установить, какой из двух возможных факторов (π -стэкинг или специфика формы молекулярных ПВД) является решающим и определяет разный наклон линий регрессии на рис. 2, были проанализированы зависимости $-\overline{\Delta U}_1$ от параметров s^m и V^m углеводородов для некоторых адсорбентов иной химической природы, которые, в отличие от ГТС, не способны к π -стэкингу. Анализ имеющихся данных для таких адсорбентов, как BN [13], силохром С-120 [14], сополимер метилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата [15] и цеолиты NaY, CaY [16] показал, что во всех случаях для углеводородов наблюдаются однотипные линейные зависимости $-\overline{\Delta U}_1$ от s^m или V^m , аналогичные (1)–(6) с коэффициентами корреляции от 0.963 до 0.998.

В качестве примера на рис. 3 представлены данные для силохрома С-120, показывающие, что линии регрессии для ароматических

$$-\overline{\Delta U}_1 = 0.241s^m + 3.48, \quad (7)$$

$$-\overline{\Delta U}_1 = 0.65V^m - 10.06 \quad (8)$$

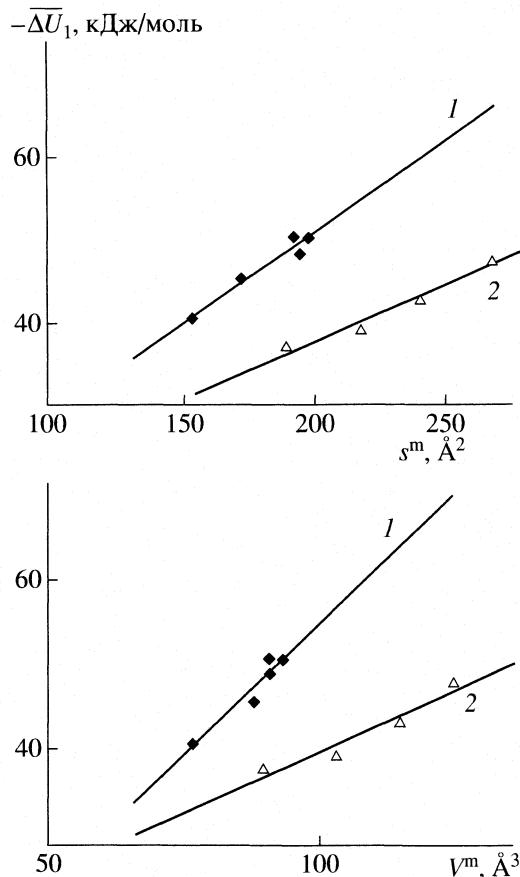


Рис. 3. Зависимости дифференциальной молярной теплоты адсорбции на силохроме С-120 девяти углеводородов от параметров s^m и V^m их молекулярных ПВД. Линиям регрессии для пяти ароматических углеводородов (1) отвечают уравнения (7) и (8), а для четырех насыщенных (2)–(9) и (10). Коэффициенты корреляции для зависимостей (7)–(10) равны соответственно 0.981, 0.963, 0.983 и 0.975. Для всех соединений величины s^m и V^m имеются в табл. 2, а значения $-\overline{\Delta U}_1$ указаны в работе [14].

и насыщенных углеводородов

$$-\overline{\Delta U}_1 = 0.146s^m + 8.91, \quad (9)$$

$$-\overline{\Delta U}_1 = 0.308V^m + 8.74 \quad (10)$$

также резко различаются наклоном, причем их взаимное положение совпадает с обнаруженным для ГТС. С учетом изложенного выше полученные результаты дают основание для заключения, что разный вид зависимостей $-\overline{\Delta U}_1$ от s^m или V^m обусловлен различием формы молекул (или соответствующих молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле), квазиплоских в случае ароматических углеводородов и стержневидных или квазисферических в случае остальных соединений. В целом полученные результаты показывают, что ПВД открывают возможность исключительно на

основе фундаментальных кристаллоструктурных данных – сведений о симметрии кристаллов, параметрах ячейки и координатах атомов – выявлять количественные взаимосвязи между строением и структурно зависимыми свойствами веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б., Шевченко А.П., Пушкин Д.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1058.
2. Серезкин В.Н., Прокаева М.А., Пушкин Д.В. и др. // Там же. В печати.
3. Cambridge structural database system. Version 5.27. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2006.
4. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
5. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин А.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
6. Krawlec Z., Gonnord M.F., Guiochon G. // *Analyt. Chem.* 1979. V. 51. № 11. P. 1655.
7. Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезкин В.Н. // *Координац. химия.* 1999. Т. 25. № 7. С. 483.
8. Серезкин В.Н., Шевченко А.П., Серезкина Л.Б., Прокаева М.А. // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 6. С. 1070.
9. Серезкин В.Н., Шевченко А.П., Серезкина Л.Б. // *Координац. химия.* 2005. Т. 31. № 7. С. 495.
10. Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2005. Т. 50. № 12. С. 2019.
11. Pacios L.F., Gomes L. // *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 432. № 4–6. P. 414.
12. Sacelli I., Prampolini G. // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. № 41. P. 8665.
13. Curthoys G., Elkington P.A. // *Ibid.* 1967. V. 71. № 5. P. 1477.
14. Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С. // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 3. С. 497.
15. Onjia A., Milonjić S.K., Jovanović N.N., Jovanović S.M. // *Reactive & Functional Polymers.* 2000. V. 43. № 3. P. 269.
16. Aşkin A., Bilgiç C. // *Chem. Engineering J.* 2005. V. 112. № 1–3. P. 159.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723+547.458.68

АДСОРБЦИЯ РТУТИ (II) НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

© 2008 г. Л. А. Белякова*, А. Н. Швец*, А. Ф. Дэнил де Намор**

*Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев

E-mail: v-bel@mail.kar.net

**Университет Сюррей, Химический факультет, Великобритания

Поступила в редакцию 17.04.2007 г.

Осуществлено многостадийное химическое модифицирование поверхности кремнезема β -циклодекстрином. С помощью ИК-спектроскопии и количественного анализа поверхностных соединений доказано строение поверхности модифицированных кремнезёмов. Изучена адсорбция Hg (II) из разбавленных водных растворов. Установлено существенное повышение адсорбционного сродства кремнезема к ионам ртути за счет образования на его поверхности супрамолекулярных структур с химически иммобилизованным β -циклодекстрином.

Повышенный интерес исследователей к циклодекстринам (циклическим олигосахаридам) обусловлен их уникальной способностью образовывать комплексы включения типа “хозяин–гость” со многими органическими соединениями [1, 2], а также возможностью их использования в различных областях науки и техники, например для создания селективных адсорбентов, активных катализаторов и чувствительных элементов сенсоров [3–5]; для хроматографического разделения и очистки от примесей органических соединений сходного строения и состава [6]; для извлечения и концентрирования примесных количеств токсичных веществ [7]; создания медицинских препаратов пролонгированного действия и снижения токсичности лекарств [8, 9]. Несомненный интерес представляет исследование адсорбционной специфичности циклодекстринов по отношению к ионам тяжелых металлов для решения проблемы их химического анализа, удаления из объектов окружающей среды и утилизации [10–12]. Для практических целей наиболее пригодны нерастворимые циклодекстрины, а также иммобилизованные на различных носителях, в том числе неорганических [1, 2, 13].

В настоящей работе изучено влияние химической иммобилизации β -циклодекстрина (β -CD) на адсорбционную способность аморфного широкопористого кремнезема по отношению к ионам Hg (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Макропористый аморфный кремнезём – силихром С-120 с удельной поверхностью 118 м²/г, средним диаметром пор 40 нм и концентрацией

силанольных групп 0.4 ммоль/г служил исходным кремнеземным адсорбентом. β -Циклодекстрин (Fluka, содержание основного вещества не менее 99 %, содержание воды 12.7 %) перед использованием вакуумировали при 105°C в течение 7 ч. 4-Толюолсульфонилхлорид (*n*-тозилхлорид, TsCl, Merck) использовали без дополнительной очистки.

Инфракрасные спектры регистрировали на однолучевом ИК-спектрофотометре с фурье-преобразованием Thermo Nicolet NEXUS в интервале частот 4000–500 см⁻¹. Для записи ИК-спектров прессовали пластинки адсорбентов массой ~30 мг под давлением 10⁸ Па. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР ¹H) записывали при 25°C на спектрометре Varian-VXR-300 (300 МГц) в DMSO-d₆ с внутренним стандартом – тетраметилсиланом. Элементный анализ выполняли на приборе Elemental Analyzer EA 1110.

Концентрацию силанольных групп в изученных адсорбентах определяли по хемосорбции диметилхлорсилана, аминопропильных групп – с помощью рН-титрования, а также термогравиметрического анализа, как и содержание иммобилизованного β -циклодекстрина [14].

Адсорбцию ионов ртути (II) изучали из растворов с рН ~ 1 и концентрацией нитрата ртути 2.5×10^{-4} – 4.0×10^{-3} М в зависимости от времени контакта с кремнеземами и концентрации равновесного раствора в статических условиях методом отдельных навесок при 22°C. Содержание Hg (II) в исходных и равновесных растворах определяли методом атомной абсорбционной спектрометрии на приборе Pye Unicam SP-9 и с помощью обратного трилометрического титрования [15].

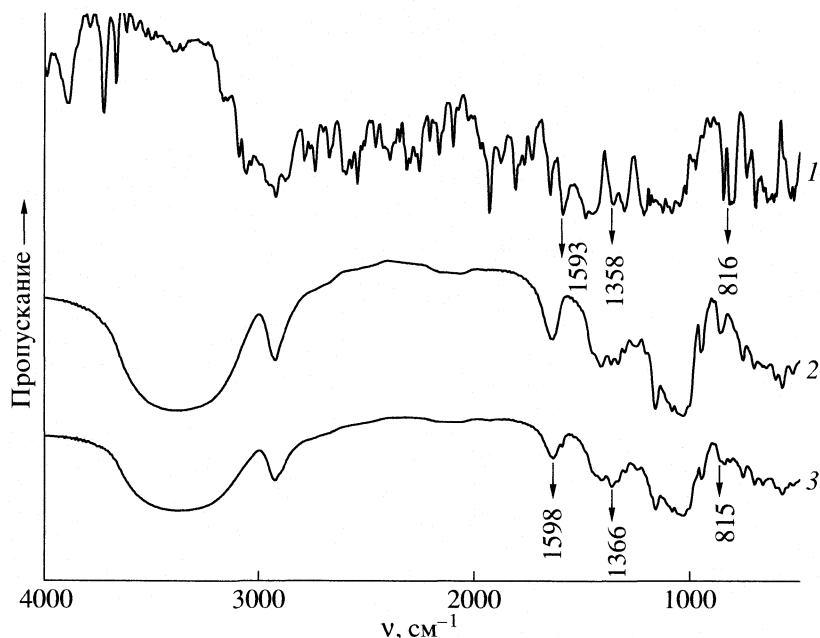


Рис. 1. ИК-спектры 4-толуолсульфонил хлорида (1), β -циклодекстрина до (2) и после (3) взаимодействия с *n*-тозилхлоридом.

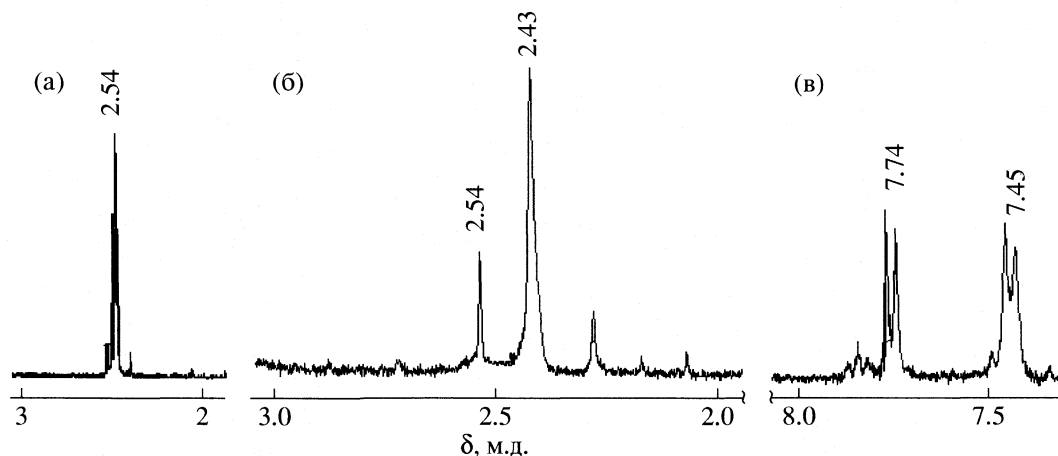


Рис. 2. ЯМР-спектр β -циклодекстрина до (а) и после (б, в) взаимодействия с *n*-тозилхлоридом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для химической иммобилизации β -циклодекстрина использовали способ многостадийного модифицирования поверхности кремнезема, который включал получение модифицированного тозилными группами β -циклодекстрина, модифицирование поверхности кремнезема аминопропильными группами и проведение химического закрепления тозил- β -циклодекстрина на поверхности аминопропилкремнезема.

Тозил- β -циклодекстрин получали, как описано в работе [16]. При взаимодействии β -циклодекстрина

с 4-толуолсульфонилхлоридом протекает реакция электрофильного замещения протона спиртовых групп (в первую очередь первичных в положении б) тозилными группами [2, 16]. В ИК-спектре β -циклодекстрина (рис. 1) после контакта с раствором 4-толуолсульфонилхлорида, кроме полос поглощения, принадлежащих β -CD, регистрируются полосы поглощения толуолсульфонильной группы: 1598 см^{-1} – валентные колебания связи $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца, 1366 см^{-1} – валентные асимметричные колебания связи $\text{S}=\text{O}$ в группах $\text{R}_1-\text{O}-$

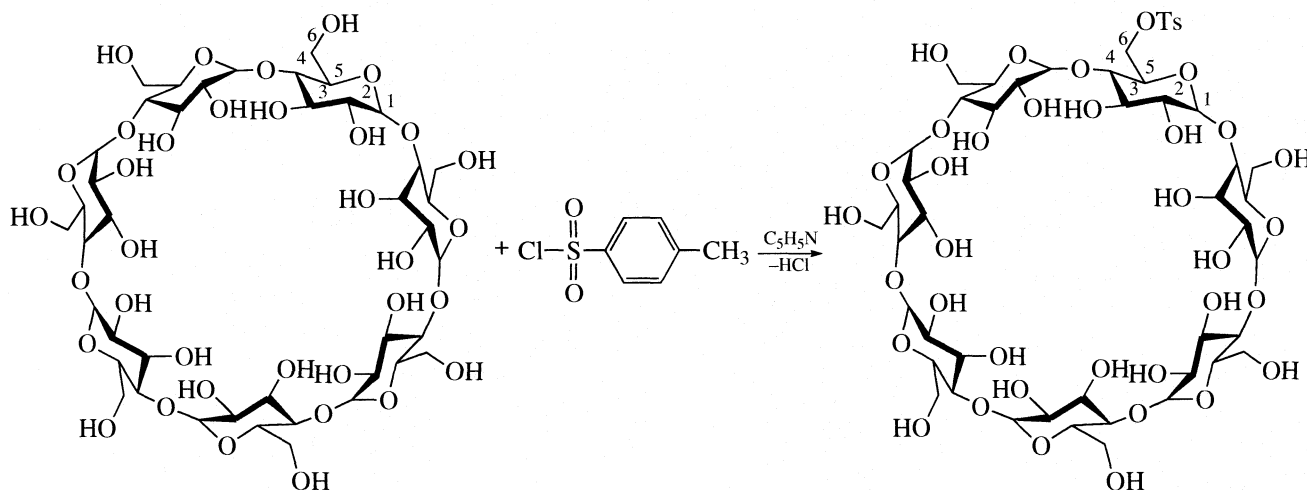
$\text{SO}_2\text{-R}_2$, 815 см^{-1} – внеплоскостные деформационные колебания ароматических связей C–H.

Появление протонных сигналов (рис. 2) в ЯМР ^1H спектре модифицированного β -циклодекстрина в области химических сдвигов δ (м.д.): 2.433 (s) – метильный радикал тозилной группы, 7.452 (d) – протоны бензольного кольца в положении 3 и 5, а также 7.747 (d) – протоны бензольного кольца в положении 2 и 6 [17] свидетельствует о прививке тозилной группы.

Результаты элементного анализа модифицированного β -CD

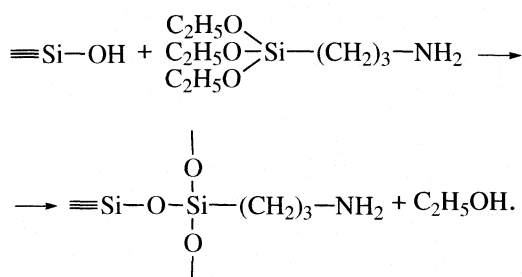
Элемент	C	H	S
найдено, %	45.65	5.97	2.41
вычислено, %	45.62	6.01	2.48

свидетельствуют об участии только одной первичной спиртовой группы в реакции с 4-толуолсульфонилхлоридом:



Выход синтезированного моно-(6-О-толуолсульфонил)- β -циклодекстрина (Ts- β -CD) составляет 35%.

Модифицирование поверхности кремнезема аминопропильными группами проводили по методике, описанной в [18]:



Взаимодействие аминопропилкремнезема (таблица) с моно-(6-О-толуолсульфонил)- β -циклодекстрином осуществляли в условиях оптимального протекания реакции электрофильного замещения протона аминопропильных групп поверхности кремнезема β -циклодекстриновыми группами [14]. В ИК-спектре аминопропилкремнезема (рис. 3а, спектр 3) после взаимодействия с раствором Ts- β -CD в пиридине при 60°C регистрируются полосы поглощения валентных колебаний связи O–H

вторичных спиртовых групп (3373 , 3289 см^{-1}) и связей C–H β -циклодекстрина (2948 , 2877 см^{-1}), а также деформационных колебаний связей N–H (1590 и 1542 см^{-1}) и C–H (1458 и 1388 см^{-1}). Присутствие в ИК-спектре полос поглощения деформационных колебаний первичных и вторичных аминогрупп свидетельствует о частичном участии первичных аминопропильных групп в химической прививке Ts- β -CD. Отсутствие в ИК-спектре модифицированного кремнезема полос поглощения

Химический состав поверхностного слоя кремнеземных адсорбентов и их структурно-сорбционные параметры

Адсорбент	R_i , ммоль/г			$s_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$[\text{Hg}] : [R_i]$
	R_1	R_2	R_3		
1	0.40	–	–	118	0.25
2	0.12	0.28	–	111	0.28
3	0.12	0.24	0.035	98	3.80

Обозначения: R_i – функциональные группы адсорбента (R_1 – силанольные, R_2 – аминопропильные, R_3 – β -циклодекстрин), $s_{\text{уд}}$ – удельная поверхность.

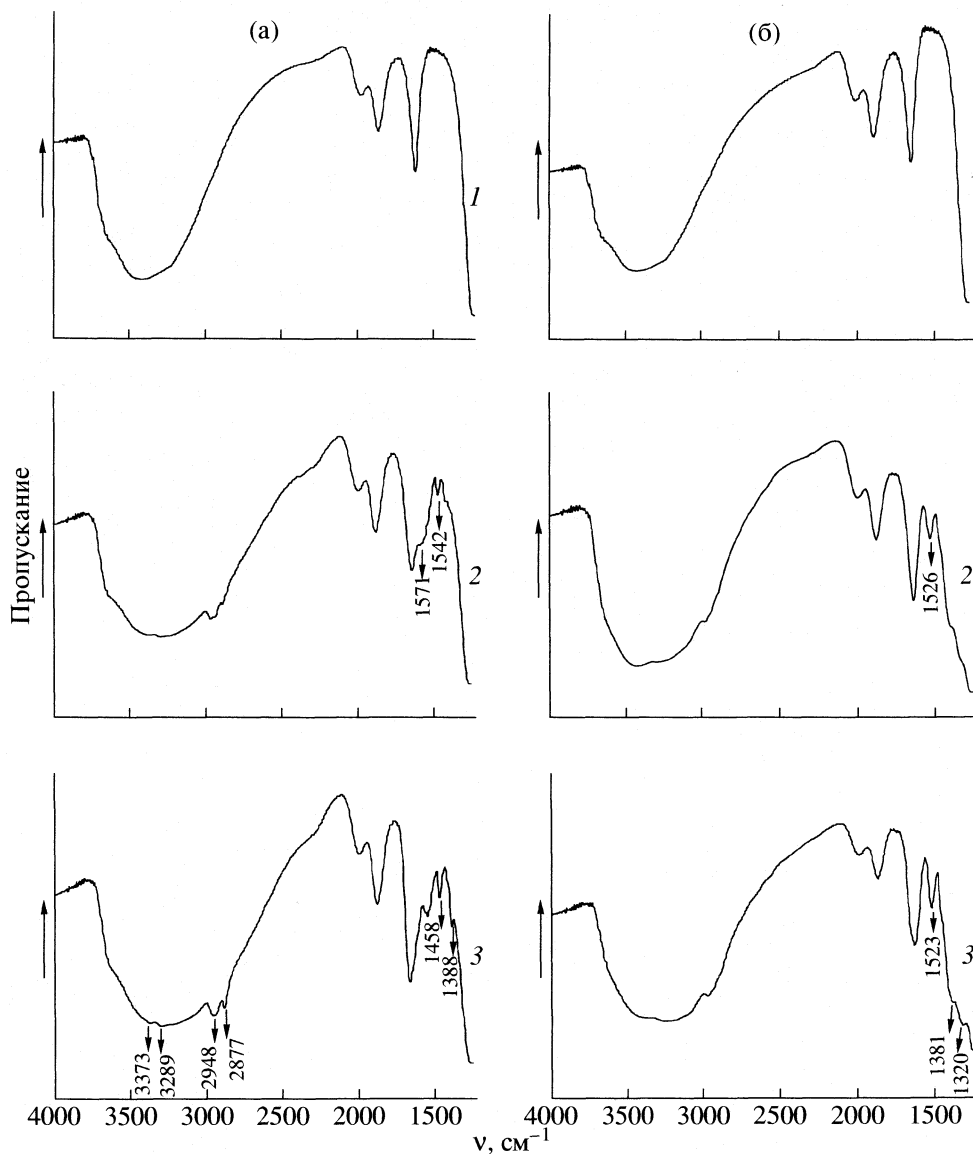


Рис. 3. ИК-спектры адсорбентов 1–3 до (а) и после (б) адсорбции ртути (II) соответственно.

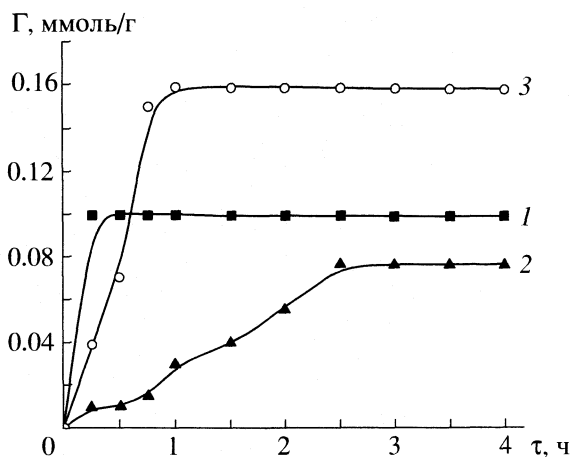


Рис. 4. Адсорбция ионов ртути (II) на кремнеземных адсорбентах 1–3 в зависимости от длительности контакта с 0.01 М водным раствором нитрата ртути.

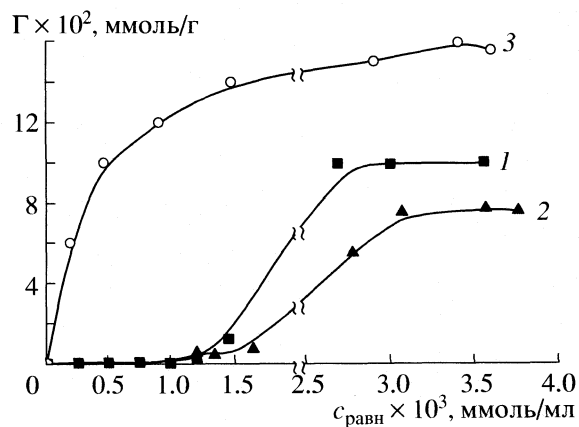
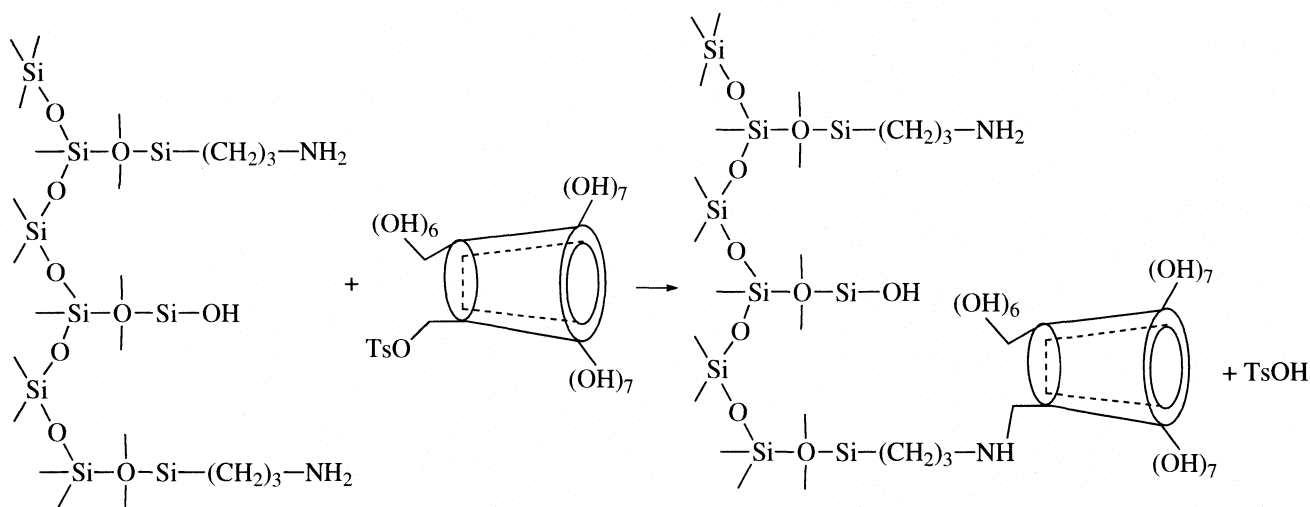


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов ртути (II) для кремнеземных адсорбентов 1–3 из водных растворов нитрата ртути с концентрацией $c_{\text{равн}}$.

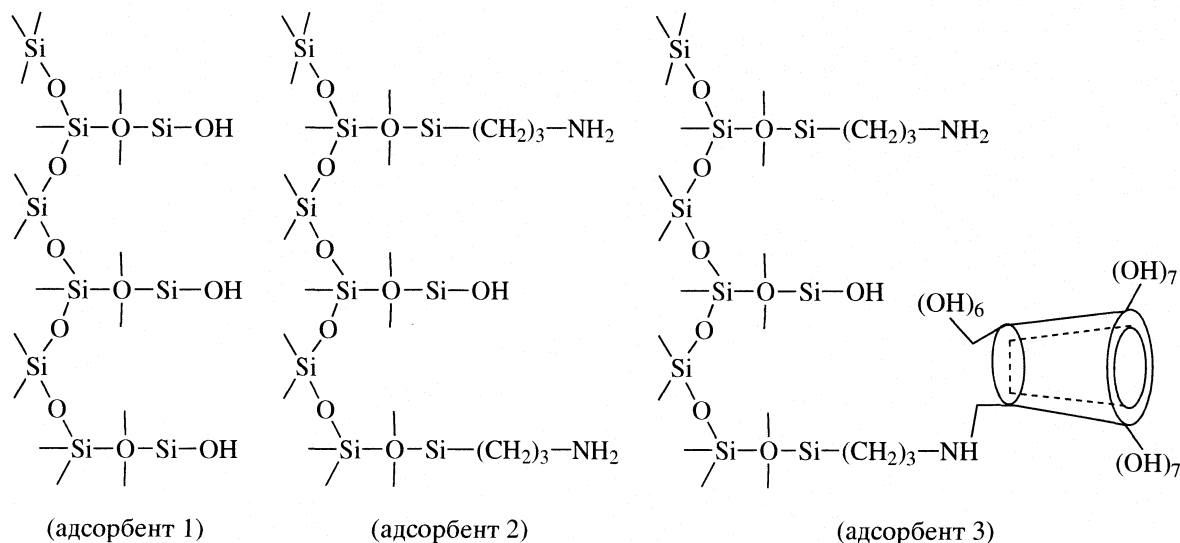
валентных колебаний связи C=C бензольного кольца и валентных асимметричных колебаний связи в S=O группах в $R_1-O-SO_2-R_2$ служит дока-

зательством протекания на поверхности аминопропилкремнезема реакции электрофильного замещения по тозилльной группе Ts- β -CD:



Количество привитого β -циклодекстрина равно 0.035 ммоль/г кремнезема. С учетом посадочной площадки молекулы β -CD (2.41 нм²), иммобилизованный β -циклодекстрин занимает ~50% поверхности модифицированного кремнезема. На

схеме представлено строение поверхности исследуемых кремнеземных адсорбентов, а в таблице приведены их структурно-сорбционные параметры и химический состав поверхностного слоя:



При контакте с растворами нитрата ртути адсорбционное равновесие для адсорбентов 1 и 3 достигается в течение 1 ч, для адсорбента 2 – за 2.5 ч (рис. 4), что свидетельствует об отсутствии диффузионных ограничений и после модифицирования поверхности макропористого кремнезема. Гидроксильрованный кремнезем (адсорбент 1) практически не поглощает ионы ртути из растворов $Hg(NO_3)_2$ с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М (рис. 5). При по-

вышении содержания Hg (II) в растворе на порядок только 25 % силанольных групп поверхности адсорбента 1 участвует в адсорбции.

Аналогичные результаты получены и для аминопропилкремнезема (адсорбент 2). Модифицирование же поверхности кремнезема β -циклодекстрином приводит к существенному увеличению сродства к Hg (II), причем статическая емкость достигается уже в разбавленных растворах. Коэф-

фициент распределения для адсорбента 3 составляет 625. Эти результаты согласуются с данными, полученными с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектр гидроксильированного кремнезема после адсорбции ртути (II) не претерпевает каких-либо существенных изменений (рис. 3б, спектр 1). Для аминопропилкремнезема (рис. 3б, спектр 2) после адсорбции ртути (II) в ИК-спектре наблюдается небольшое смещение полос поглощения деформационных колебаний связи N–H первичных аминогрупп (1571 и 1542 см^{-1}) в низкочастотную область (1526 см^{-1}), что может быть следствием комплексообразования на его поверхности [19].

В ИК-спектре адсорбента 3 (рис. 3а, спектр 3), кроме полос поглощения, принадлежащих аминопропильным группам, присутствуют полосы валентных колебаний связи O–H во вторичных спиртовых группах β -циклодекстрина (3373 и 3289 см^{-1}), а интенсивность валентных и деформационных колебаний связей C–H (2948 , 2877 см^{-1} и 1458 , 1388 см^{-1}) увеличивается по сравнению с наблюдаемыми для аминопропилкремнезема. После адсорбции ртути (II) (рис. 3б, спектр 3) полосы поглощения, принадлежащие валентным колебаниям β -циклодекстрина, проявляются менее четко, а полосы поглощения деформационных колебаний связей N–H и C–H смещаются в низкочастотную область (1523 , 1381 , 1320 см^{-1}). Следовательно, в случае адсорбента 3 центрами адсорбции ионов ртути (II) являются химически закрепленные молекулы β -циклодекстрина и первичные аминопропильные группы, не прореагировавшие с моно-(6-О-толуолсульфонил)- β -циклодекстрином (таблица). Так как суммарная концентрация активных центров адсорбентов 1–3 постоянна (таблица), а изменяется лишь химический состав их поверхности, то увеличение адсорбции Hg (II) связано с имобилизацией β -циклодекстрина. Соотношение $[Hg] : [\text{функциональная группа}]$ для адсорбентов 1 и 2 меньше 1, а для адсорбента 3 на порядок выше (таблица), что позволяет предположить образование на поверхности кремнезема, модифицированного β -циклодекстрином, супрамолекулярных структур – комплексов включения между β -циклодекстрином и ионами Hg (II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейской Комиссии (грант ICA2–СТ-10052) и комплексной программы фундаментальных исследований Национальной академии наук Украины “Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии” (N 0103U006289).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szejtli J. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 5. P. 1743.
2. Hedges A.R. // Ibid. 1998. V. 98. № 5. P. 2035.
3. Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M. // React. Funct. Polym. 2002. V. 52. № 2. P. 117.
4. Ali M.B., Kalfat R., Sfihi H. et al. // Sensors and Actuators B. 2000. V. 62. № 3. P. 233.
5. Deshpande R.M., Fukuoko A., Ichikawa M. // Chem. Lett. 1999. V. 1. P. 13.
6. Chen L., Zhang L., Ching C., Ng S. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 950. P. 65.
7. Norkus E., Grinciene G., Vaitkus R. // Carbohydrate Research. 2002. V. 337. P. 1657.
8. Uekama K., Hirayama F., Irie N. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 5. P. 2045.
9. Zuo Z., Kwon G., Stevenson B. et al. // J. Pharm. Sci. 2000. V. 3. P. 220.
10. Cathum S., Velicogna D., Obenauf A. et al. // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 381. № 8. P. 1491.
11. Matsui Y., Kurita T., Date Y. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1972. V. 45. № 10. P. 3229.
12. Norkus E., Grinciene G., Vuorinen T. et al. // Int. J. Biolog. Macromol. 2003. V. 33. № 3. P. 251.
13. Khan A.R., Forgo P., Stine K.J., D'Souza V.T. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 5. P. 1977.
14. Belyakova L.A., Kazdobin K.A., Belyakov V.N. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 283. № 2. P. 488.
15. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970.
16. Gao X.M., Tong L.H., Inoue Y., Tai A. // Synthetic Commun. 1995. V. 25. № 5. P. 703.
17. Ikeda H. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 5. P. 1755.
18. Belyakova L.A., Vlasova N.N., Golovkova L.P. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 258. № 1. P. 1.
19. Etienne M., Walcarius A. // Talanta. 2003. V. 59. P. 1173.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.726

ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА КИНЕТИКИ РЕДОКС-СОРБЦИИ С УЧЕТОМ РАЗМЕРА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА В ЭЛЕКТРОНОИОНООБМЕННИКЕ

© 2008 г. Д. В. Конев*, В. В. Фертиков*, Т. А. Кравченко*, А. И. Калинин**

*Воронежский государственный университет

**Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: krav@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 17.04.2007 г.

Сформулирована и решена обратная кинетическая задача восстановительной сорбции молекулярного кислорода медьсодержащим электроноинообменником, учитывающая влияние размера ультрадисперсных частиц меди на общую скорость процесса. На ее основе по полученным экспериментально кинетическим кривым найдены значения коэффициента внутренней диффузии кислорода и константы скорости его взаимодействия с дисперсной медью. Проведено сопоставление полученной величины коэффициента диффузии с результатом независимого эксперимента. При помощи найденных кинетических параметров выполнен теоретический анализ вкладов различных факторов, влияющих на скорость исследуемого процесса. Показано, что причиной экспериментально обнаруженного ускорения процесса восстановительной сорбции кислорода высокодисперсным образцом электроноинообменника является увеличение площади поверхности металла за счет уменьшения размера его частиц и относительно более высокого содержания меди в поверхностном слое зерна.

При математическом описании макрокинетики сорбционных процессов утвердилась тенденция построения детальных физических моделей сорбента с учетом бимодальности пор [1], наличия градиентов электрического поля в сечении поры [2], специфики элементарных актов диффузионного переноса и химического взаимодействия между активными центрами сорбента и сорбируемого вещества [3–5]. Предложена математическая модель восстановительной сорбции молекулярного кислорода металлсодержащим электроноинообменником (ЭИ), в основу которой положено представление об ЭИ как о совокупности равномерно распределенных по ионообменной основе монодисперсных сферических частиц металла [6].

Приложение подобных моделей к конкретной сорбционной системе для надежного определения ее параметров, во-первых, требует экспериментального подтверждения ряда модельных положений; во-вторых – построения алгоритма решения обратной кинетической задачи и, в-третьих – сопоставления результатов ее решения с данными независимого эксперимента. Цель настоящей работы – определение кинетических параметров восстановительной сорбции молекулярного кислорода из воды медьсодержащими ЭИ при помощи математической модели [6] в соответствии с изложенным выше подходом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на медьсодержащих ЭИ с различной дисперсностью меди, полученных химическим восстановлением зерен ионообменника КУ-23 15/100, насыщенного ионами меди (II) (образец 1) и медно-глицинатными комплексами [7] (образец 2) по методике [8]. Содержание металла в зернах определяли посредством химического анализа.

Радиальное распределение меди по зерну изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) [9] срезов зерен ЭИ. Перед приготовлением среза для РСМА образцы зерен ЭИ подвергали сушке под вакуумом до остаточного давления паров воды 1.3×10^{-2} мм рт. ст. Высушенные зерна фиксировали в полусферических углублениях свинцовой подложки при помощи электропроводного лака на основе графита. Выступающую часть зерен срезали, после чего для обеспечения электропроводности поверхностного слоя срезы покрывали слоем электропроводного лака. Регистрацию кривых распределения меди по зерну проводили на рентгеновском микроанализаторе MAP-2.

Микроскопические исследования ЭИ проводили с целью определения среднего размера частиц меди путем наблюдения срезов зерен при помощи оптических микроскопов МИМ-7 и Jenatech Inspection с увеличением 500× и 1000×, а также электронного микроскопа SEM Jeol 840 с увели-

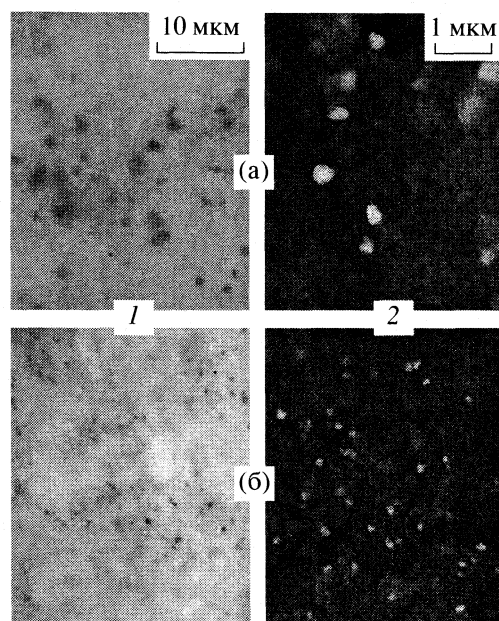


Рис. 1. Микрофотографии срезов зерен медьсодержащих ЭИ, а – образец 1, б – образец 2, полученные на оптическом (1) и электронном (2) микроскопах с увеличением 1000× и 10000× соответственно.

чением 10000×. Образцы зерен для исследования на электронном микроскопе готовили по той же методике, что и для РСМА, за исключением покрытия поверхности срезов слоем лака.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Ранее установлено [8], что использование аминоуксусной кислоты на стадии синтеза медьсодержащих ЭИ приводит к снижению размера металлических частиц в порах ионообменной матрицы. Для более точного определения среднего размера кристаллитов меди были проведены микроскопические исследования с большим увеличением, чем в работе [8]. Представленные на рис. 1 микрофотографии позволяют сделать вывод о глобулярной, близкой к сферической, форме частиц металла в обоих образцах. Приблизительная оценка, проведенная на основании микрофотографий и общего содержания металла, позволяет заключить, что плотность наблюдаемых частиц близка к плотности компактной металлической меди.

По данным локального рентгеноспектрального микроанализа срезов зерен медьсодержащего ЭИ распределение металла в зернах в радиальном направлении неравномерно и характеризуется некоторым уменьшением его содержания при переходе от периферии зерна к его центру. Об этом свидетельствует зависимость приведенной концентрации меди от относительного радиуса зерна

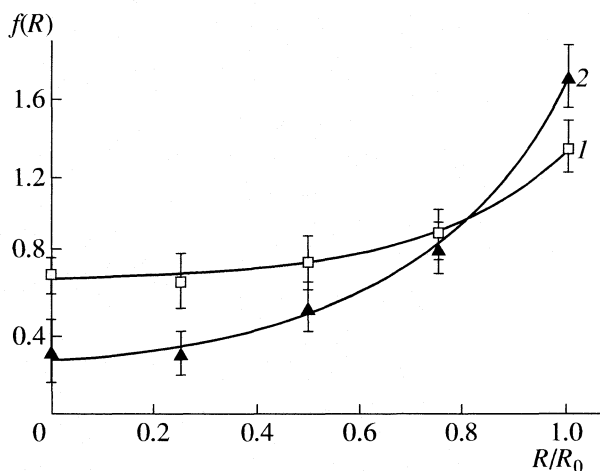
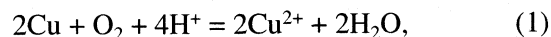


Рис. 2. Зависимости относительной концентрации металлической меди от радиуса зерна ЭИ по данным локального микроанализа: 1 – образец 1, 2 – образец 2.

сорбента $f(R) = c_{\text{Cu}^0}(R)/\bar{c}_{\text{Cu}^0}$, где $c_{\text{Cu}^0}(R)$ – концентрация меди в шаровом слое $[R, R + dR]$, $\bar{c}_{\text{Cu}^0}$ – средняя концентрация меди в расчете на объем зерна (рис. 2). Видно, что образец 2, полученный с добавкой глицина на стадии насыщения, характеризуется более неравномерным распределением металла и содержит большее количество меди в приповерхностных слоях зерна. Микрофотографии участков срезов, расположенных на различном расстоянии от поверхности зерна (рис. 3), позволяют заключить, что обнаруженный градиент концентрации практически полностью обусловлен уменьшением количества частиц меди в единице объема в направлении от периферии к центру при относительном постоянстве их среднего размера.

ПОСТАНОВКА И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

В работе [6] построена математическая модель восстановительной сорбции кислорода металлсодержащими ЭИ в H^+ -форме, допускающая анализ этого процесса на основании экспериментально измеряемых параметров ионообменной основы ЭИ, количестве (ϵ) и размере частиц (r_0) металла, а также специфики его взаимодействия с кислородом



определяемой кинетическими порядками n и m по ионам водорода и молекулам кислорода соответственно. В качестве характеристик ионообменной основы модель включает радиус зерен (R_0), содержание ионов водорода в зерне (μ) и порозность (ω). Перечисленные параметры применительно к медьсодержащему ЭИ были определены в работе [10]: $R_0 = 0.4$ мм, $\mu = (0.61 \pm 0.04) \times 10^{-6}$ моль,

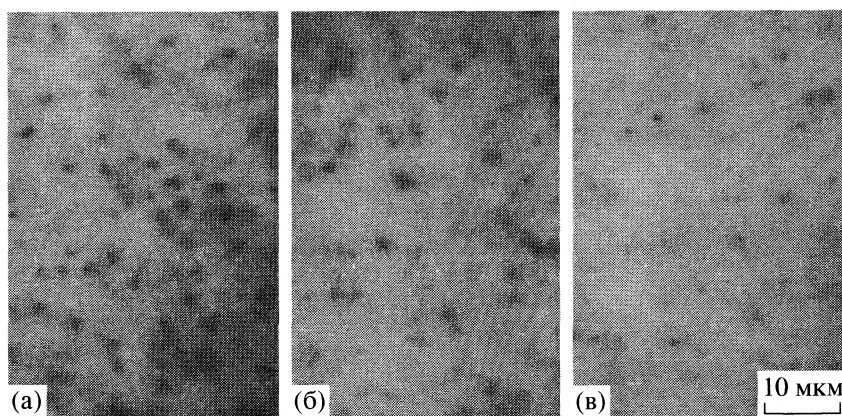


Рис. 3. Микрофотографии среза медьсодержащего ЭИ (образец 1) при различном относительном расстоянии R/R_0 от центра зерна: а – ~ 1 , б – 0.5, в – 0.

$\omega = 0.36 \pm 0.15$, $m = 1.0$, $n = 0.5$, $\varepsilon = (0.30 \pm 0.02) \times 10^{-6}$ и $(0.25 \pm 0.02) \times 10^{-6}$ моль для образцов 1 и 2 соответственно. По результатам микроскопических измерений средние радиусы частиц меди в образцах 1 и 2 составляют 0.5 ± 0.14 и 0.21 ± 0.08 мкм. Как видно, образец 2, полученный с добавкой аминокислоты, содержит частицы меди меньшего размера (более чем в 2 раза). В дополнение рис. 2 характеризует различие в относительном распределении медных кристаллитов по зерну, которое не учитывается моделью [6], построенной в предположении о равномерном распределении металла по зерну ионообменника. Поэтому для ее приложения к исследуемой системе потребовалась модификация системы уравнений (16) из [6] с целью введения в нее градиента концентрации металлических частиц в радиальном направлении:

$$\begin{cases} \omega \frac{\partial c}{\partial t} = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c}{\partial R} \right) - \\ - 4\pi^{1-n} k r^2 f(R) \rho \left(\frac{3(\mu - 2\alpha(t)\varepsilon)}{4\omega R_0^3} \right)^n c^m, \\ \frac{\partial r}{\partial t} = -2V_m k \left(\frac{3(\mu - 2\alpha(t)\varepsilon)}{4\pi\omega R_0^3} \right)^n c^m, \\ \alpha = 1 - \frac{3}{r_0^3 R_0^3} \int_0^{R_0} f(R) R^2 r(R, t)^3 dR, \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} c(R_0, 0) &= c_0, \quad c(R, 0) = 0, \\ c(R_0, t) &= c_0; \quad dc(0, t)/dR = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{cases} r(R, 0) = r_0, \quad t = 0, \\ r(R_0, t) = -2kV_m \int_0^t \left(\frac{3(\mu - 2\alpha(t)\varepsilon)}{4\pi\omega R_0^3} \right)^n c_0^m dt, \\ 0 < t < t^*, \\ r(R_0, t) = 0, \quad t > t^*. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь $r(R, t)$ и $c(R, t)$ – радиус частицы меди и концентрация кислорода в шаровом слое зерна $[R, R + dR]$ к моменту времени t , c_0 – концентрация кислорода во внешнем растворе, r_0 – начальный радиус частиц меди, $\bar{D}$ – эффективный коэффи-

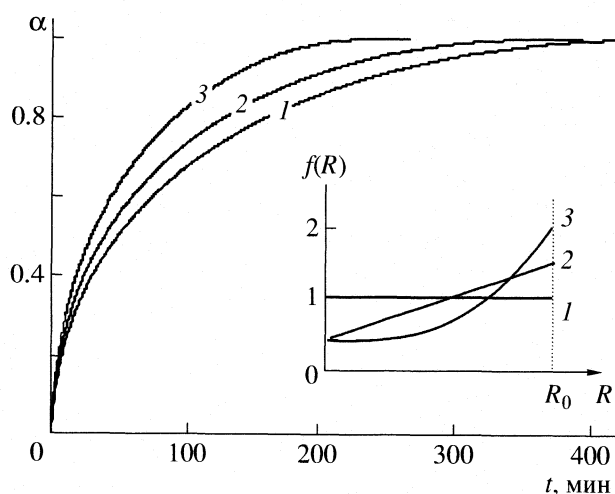


Рис. 4. Зависимости степени восстановительной сорбции α кислорода из воды от времени при различных функциях радиального распределения металла по зерну: 1 – равномерное распределение, 2 – линейное, 3 – параболическое. Расчет выполнен для образца 1.

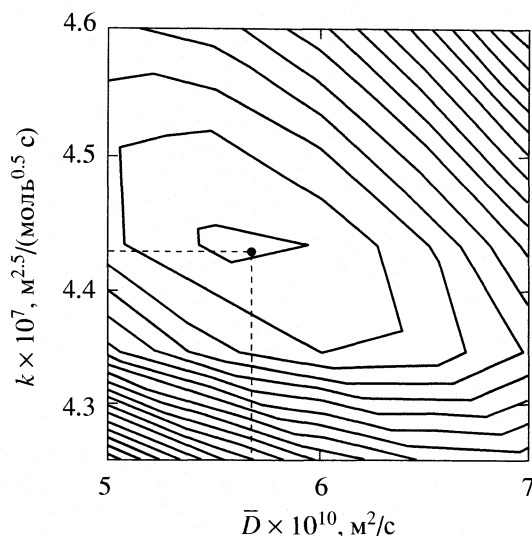


Рис. 5. Линии уровня суммы квадратов отклонений (уравнение (5)) расчетной зависимости α - t от экспериментальной кривой для образца 1 в области обнаруженного минимума.

коэффициент внутренней диффузии кислорода, ρ – среднее по зерну количество частиц металла в единице объема, V_m – мольный объем меди, α – степень завершенности сорбционного процесса, $k = k'\theta^n$, где k' – константа скорости окисления меди, θ – степень диссоциации ионогенных групп.

На рис. 4 представлены результаты численного решения системы (2) с условиями однозначности (3), (4) при различном виде функции распределения металла по зерну. Переход от равномерного к линейному и параболическому распределению при прочих равных параметрах существенно повышает скорость окисления металла.

Обработка экспериментальных кинетических кривых окисления образцов 1 и 2 молекулярным кислородом в воде, полученных в работе [10], проводилась посредством минимизации суммы квадратов их отклонений от расчетных зависимостей

Коэффициент внутренней диффузии ($\bar{D}$, $\text{м}^2/\text{с}$), константа скорости реакции (k , $\text{м}^{2.5}/(\text{с моль}^{0.5})$) и критерий λ , найденные по результатам решения обратной кинетической задачи ($R_0 = 0.4 \text{ мм}$)

Образец	$\bar{D} \times 10^{10}$	$k \times 10^7$	$\lambda \times 10^3$
1	5.72	4.43	5.65
2	5.49	2.98	3.26

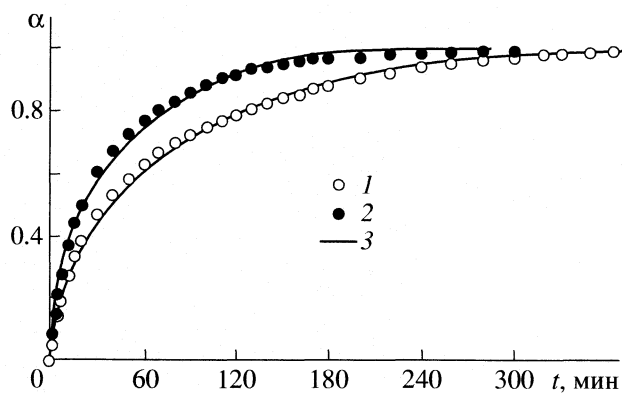


Рис. 6. Кинетические кривые восстановительной сорбции кислорода медьсодержащим ЭИ в H^+ -форме; 1 и 2 – экспериментальные значения для образцов 1 и 2 соответственно, 3 – результат расчета.

α - t в пространстве параметров $\bar{D}$ и k при указанных выше параметрах:

$$\Phi(\bar{D}, k) = \sum_{n=1}^N [\alpha(t_n, \bar{D}, k) - \alpha^3(t_n)]^2. \quad (5)$$

Здесь $\alpha(t_n, \bar{D}, k)$ и $\alpha^3(t_n)$ – соответственно вычисленные и экспериментальные значения степени редокс-сорбции α в точках t_n , N – число известных экспериментальных точек. При расчете использовались функции радиального распределения меди по зерну, представленные на рис. 2. Процедура минимизации работала по методу покоординатного спуска, отыскание минимума вдоль каждого из направлений осуществлялось методом золотого сечения [11] с точностью 0.1 % от абсолютной величины $\bar{D}$ или k .

Линии уровня суммы квадратов отклонений в области обнаруженного минимума для образца 1 представлены на рис. 5. Подобные минимумы были найдены для двух образцов, отвечающие им значения $\bar{D}$ и k приведены в таблице. При данных параметрах модель достаточно точно описывает экспериментальные кривые (рис. 6).

Определенные из решения обратной задачи значения коэффициента диффузии практически совпадают с величиной, найденной при электрохимической оценке диффузионной проницаемости ионообменной основы ЭИ в работе [12], составляющей $(5.30 \pm 0.50) \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Это свидетельствует о корректности сделанного в [6] предположения о незначимом влиянии на диффузионную проницаемость ионообменника относительно небольшого количества введенного в поры металла.

О преимущественно внутридиффузионном характере процесса свидетельствуют приведенные в таблице значения λ , рассчитанные согласно [6].

Данный критерий близок к единице при сопоставимых скоростях диффузии и окислительно-восстановительной реакции и уменьшается с ростом скорости реакции и снижением $\bar{D}$, т.е. в условиях, отвечающих диффузионному контролю. Переход к более дисперсному образцу ведет к некоторому снижению величины λ . Разброс найденных значений коэффициента диффузии кислорода для двух образцов весьма невелик. Данное обстоятельство указывает на то, что экспериментально зафиксированное ускорение поглощения кислорода образцом 2 происходит в результате увеличения скорости химической реакции меди с кислородом, чему способствует, во-первых, более высокое содержание металла на поверхности зерен ЭИ, а во-вторых, возрастание общей площади металлических частиц с ростом их дисперсности. Некоторое различие величины k для двух образцов требует оценить, насколько значим вклад изменения удельной скорости окисления меди в суммарный эффект ускорения поглощения кислорода.

АНАЛИЗ РЕШЕНИЯ

Поскольку специфика численного решения задачи кинетики восстановительной сорбции кислорода делает невозможной оценку вкладов различных факторов в отрыве от экспериментальных значений параметров модели, анализ проводился следующим образом. За точку отсчета принимали значение функции $\Phi(\bar{D}, k)$ для образца 1 при определенном значении R_0 и отвечающих ему значениях параметров. Затем вместо одного из четырех параметров, различие которых может обуславливать обнаруженный эффект ускорения поглощения кислорода ($\bar{D}$, k , r_0 , $f(R)$), в расчетную программу подставлялся соответствующий параметр образца 2 при постоянстве значений прочих. Вызванное этим изменение суммы квадратов отклонений $\Delta\Phi$ определяет высоту столбца на диаграмме (рис. 7). Данная диаграмма показывает, что небольшое различие в найденных значениях коэффициента диффузии и константы скорости k для образцов 1 и 2 незначимо влияет на скорость исследуемого процесса и вполне может быть отнесено на счет погрешности эксперимента. Это означает, что окисление металла в обоих образцах происходит с одинаковой удельной скоростью, рассчитанной на единицу поверхности металла, а обнаруженный эффект ускорения сорбции кислорода образцом 2 практически полностью вызван возрастанием площади частиц меди с уменьшением их размера, а также более высоким относительным содержанием металла в приповерхностных слоях

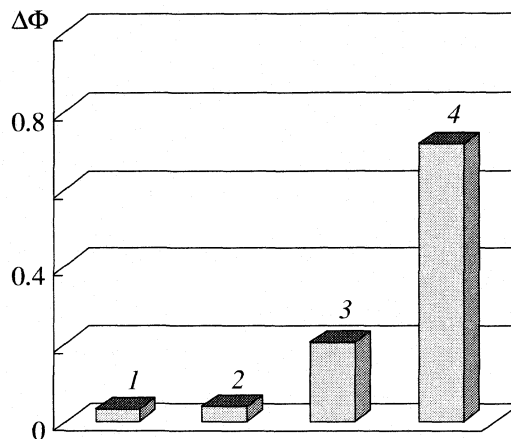


Рис. 7. Относительное изменение общей скорости поглощения кислорода с изменением различных параметров ЭИ при переходе от образца 1 к образцу 2: 1 – коэффициент диффузии $\bar{D}$, 2 – константы скорости k , 3 – радиуса частицы меди r_0 , 4 – распределения частиц меди по зерну $f(R)$.

образца 2. Влияние последнего фактора в 3 раза сильнее, так как его действие, помимо увеличения площади контакта реагирующих веществ, обусловлено сокращением длины диффузионного пути молекул кислорода к месту реакции.

Таким образом, предложенный подход к математическому описанию кинетики восстановительной сорбции кислорода металлсодержащим ЭИ адекватен исследуемой системе и обладает рядом преимуществ по отношению к используемым ранее. На его основе оказалось возможным не только определить кинетические параметры процесса, но и провести их сопоставление с результатами независимого эксперимента, а также проанализировать причины экспериментально обнаруженного эффекта ускорения поглощения кислорода образцом медьсодержащего ЭИ с более высокой дисперсностью металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Л. : Химия, 1986. 280 с.
2. Знаменский Ю.П., Бычков Н.В. Кинетика ионообменных процессов. Обнинск: Принтер, 2000. 204 с.
3. Шапошник В.А., Бутырская Е.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 3. С. 241.
4. Kalinichev A.I. Diffusional Model for Intraparticle Ion Exchange Kinetics in Nonlinear Selective Systems. Ion Exchange / Ed. by D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshawsky. N. Y.; Basel: M. Dekker, 2000. P. 345.

5. *Kravchenko T.A., Aristov I.V.* Kinetics and Dynamics of Redox Sorption. Ion Exchange / Ed. by D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshawsky. N. Y.; Basel: M. Dekker, 2000. P. 691.
6. *Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 80. № 9. С. 1689.
7. *Serdar Aksu, Fiona M. Doyle* // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 1. P. B51.
8. *Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Конев Д.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1858.
9. *Кольнер В.Д., Зильберман А.Г.* Практика микрозондовых методов исследования металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.
10. *Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1486.
11. *Турчак Л.И.* Основы численных методов. М.: Наука, 1987. 302 с.
12. *Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 538.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.11

МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ МЕДИ(II) НА КАРБОКСИЛЬНОМ КАТИОНИТЕ КБ-4

© 2008 г. Е. А. Зауэр

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: zauer@vstu.ru

Поступила в редакцию 19.04.2007 г.

Микрокалориметрическим методом исследована термокинетика сорбции ионов меди (II) карбоксильным катионитом КБ-4 в солевой и водородной формах. Определены суммарный тепловой эффект сорбции и его зависимость от степени заполнения ионита.

Микрокалориметрический метод широко используется для изучения кинетики и механизма сорбции ионов металлов. Известен ряд работ, в которых с помощью калориметрии исследовали сорбцию меди различными ионообменниками, в том числе карбоксильными катионитами типа КБ-2, КБ-2э, КБ-4, КБ-4п, КМТ [1–5]. В большинстве работ [2, 4, 5] сорбцию вели из растворов нитрата меди. Авторы [6], изучая энергетику сорбции фосфорнокислыми катионитами ионов переходных металлов (кобальта, меди и никеля) из нитратных, сульфатных, фторидных, бромидных и хлоридных растворов, отмечали значительное влияние анионов на теплоту катионообменного процесса.

В данной работе микрокалориметрическим методом исследовалась сорбция ионов меди (II) на карбоксильном катионите КБ-4 из растворов сульфата меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор сульфата меди (II) стандартизовали методом комплексонометрического титрования [7]. Карбоксильный катионит КБ-4 в солевой (Na^+) и водородной формах готовили согласно [8]. Сорбционную емкость обеих форм ионита по меди определяли комплексонометрически, выдерживая сорбент в растворе сульфата меди в соответствии с [9].

Кинетику сорбции изучали микрокалориметрическим методом [10] на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-2М при 30°C . Навеску 0.139 г сухого или предварительно выдержанного в дистиллированной воде катионита КБ-4 помещали в толстостенную стеклянную ампулу. Аликвотную часть (0.35 мл) раствора сульфата меди (II) заливали в стеклянную ампулу с дном в форме тонкостенного шарика. С помощью специального приспособления обе ампулы вводили в калориметрическую ячейку и термо-

статировали. По окончании термостатирования тонкостенную ампулу разбивали и с помощью самописца фиксировали процесс сорбции.

Количество сорбированной меди определяли комплексонометрическим титрованием по разности между ее концентрацией в растворе до начала и после завершения сорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1–3 представлены термокинетические кривые сорбции меди соответственно на сухом и

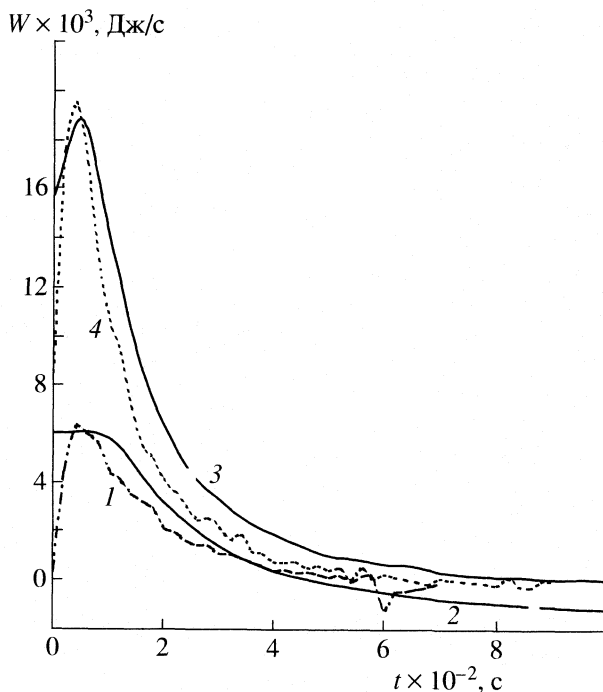


Рис. 1. Термокинетические кривые сорбции меди (II) (1–3) и H_2O (4) на сухом катионите КБ-4 в натриевой (2–4) и водородной (1) формах; концентрация раствора CuSO_4 : 1, 3 – 0.1, 2 – 1.7 н.

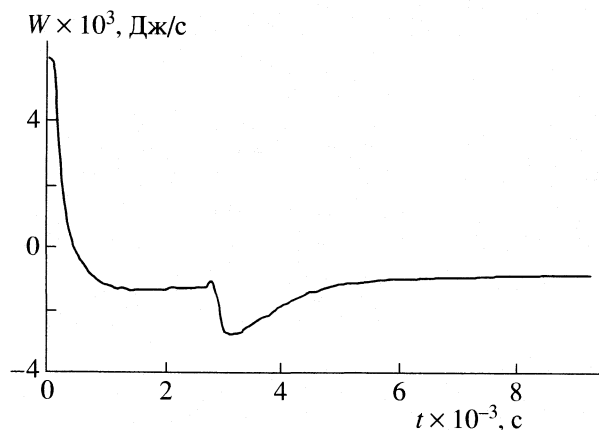


Рис. 2. Полная термокинетическая кривая сорбции меди (II) на сухом катионите КБ-4 в натриевой форме из 1.7 н. раствора CuSO_4 .

предварительно набухшем слабокислотном катионите КБ-4. Исследовались водородная и солевая (Na^+) формы ионита.

Все исследованные сорбционные процессы на сухом катионите в водородной и солевой формах идут с выделением тепла (рис. 1). Характер кривых одинаковый: через 2–3 мин после начала сорбции наблюдается уменьшение интенсивности теплового потока. При повышении концентрации сорбируемого иона в растворе от 0.1 до 1.7 н. (кривые 3 и 2 соответственно) увеличивается степень заполнения катионита от 5.1 до 77.3%. Если при малых степенях заполнения сорбция идет в основном за счет функциональных групп, расположенных на поверхности катионита, доступ к которым не затруднен, то с увеличением степени заполнения возрастает необходимость проникновения сорбируемых ионов в глубь зерна, что возможно лишь за счет определенных энергетических затрат.

В результате экзотермичность процесса сорбции на сухом ионите снижается. Длительность сорбции возрастает от 1200 до 9000 с при увеличении концентрации раствора от 0.1 до 1.7 н. Что касается кривой 2, то она имеет более сложный характер. Во-первых, процесс является знакопеременным: в течение первых 600 с сорбция идет с выделением тепла, а далее процесс сопровождается

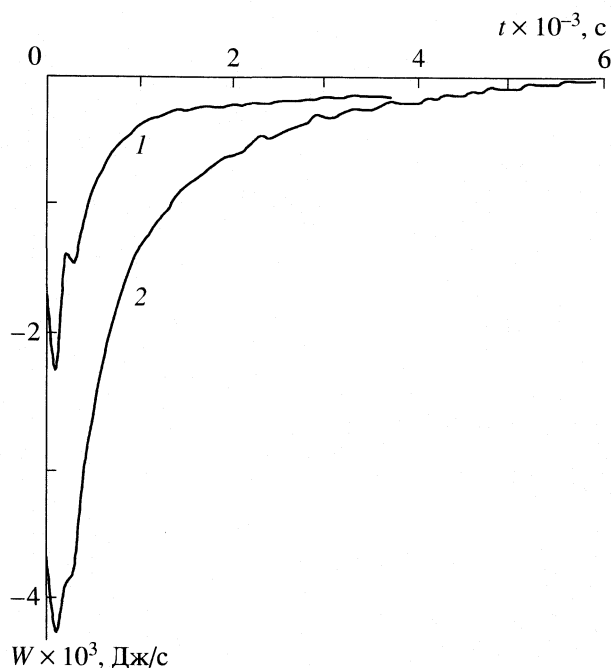
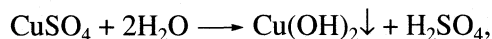


Рис. 3. Термокинетические кривые сорбции меди (II) на натриевой форме предварительно набухшего катионита КБ-4; концентрация CuSO_4 : 1 – 0.35, 2 – 1.7 н.

ется поглощением тепла. Весь процесс эндотермический (табл. 1). Во-вторых, через 2800–3000 с от начала сорбции наблюдается скачкообразное увеличение теплопоглощения (рис. 2). Предположительно, это может быть вызвано реакцией гидролиза сульфата меди



которая сопровождается поглощением тепла:

$Q = - \{ [(-441.3) + (-814.2)] - [(-770.9) + 2(-285.83)] \} = -87.06$ кДж/моль. Здесь –441.3, –814.2, –770.9 и –285.83 – стандартные теплоты образования (кДж/моль) соответственно $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 , CuSO_4 и H_2O [11].

Собственно процесс набухания Na-формы катионита является экзотермическим (рис. 1, кривая 4). Удельная теплота сорбции воды, рассчитанная на единицу массы катионита, равна 19.9 Дж/г, а длительность процесса составляет 900 с. Сорбционная емкость водородной формы КБ-4 почти на поря-

Таблица 1. Сорбция меди (II) на сухом катионите КБ-4 в водородной и солевой формах

Форма	CE_{Cu} , ммоль/г	$[\text{CuSO}_4]$, моль/дм ³	θ , %	q , Дж/г	ΔH , кДж/моль
Na^+	4.98	0.1	5.1	26.6	105.7
		1.7	77.3	–68.8 (–12.1)	–17.9 (–3.1)
H^+	0.58	0.1	43.4	8.1	32.3

Обозначения: θ – степень заполнения ионита, q – удельная теплота сорбции, ΔH – суммарный тепловой эффект. В скобках указан тепловой эффект на участке от 0 до 3000 с.

док меньше, чем натриевой формы (см. табл. 1). Это подтверждает и сравнение термокинетических кривых (см. рис. 1) сорбции из растворов с одинаковой концентрацией меди на водородной (кривая 1) и натриевой (кривая 3) формах катионита: интенсивность тепловыделения на последней значительно больше. Удельная теплота сорбции (см. табл. 1) также больше в 3.3 раза для натриевой формы. Таким образом, результаты микрокалориметрических измерений показывают, что сорбция меди на Н-форме КБ-4 энергетически менее выгодна. Длительности сорбционных процессов отличаются мало: 1100 и 1200 с соответственно на водородной и натриевой формах ионообменника.

Представленные на рис. 3 кривые получены сорбцией на предварительно набухший катионит в Na^+ -форме и, следовательно, отражают энергетику собственно процесса сорбции ионов меди. Из них следует, что сорбция меди на карбоксильном катионите сопровождается поглощением тепла, причем с ростом концентрации меди в растворе от 0.35 до 1.7 н. и, следовательно, степени заполнения ионита от 8.5 до 64.3% (кривые 1 и 2 соответственно) увеличивается интенсивность теплопоглощения и возрастает продолжительность сорбции от 3500 до 6000 с. Удельная теплота ионообменного процесса также увеличивается, а энтальпия уменьшается (табл. 2).

Таким образом, исследована термокинетика сорбции меди(II) на катионите КБ-4 из сульфатных растворов. Показано, что сорбция меди сопровождается поглощением тепла, причем с ростом степени заполнения катионита интенсивность теплопоглощения увеличивается. Теплота сорбции зависит от степени заполнения ионита: с ее увеличением она уменьшается. Также отмечено, что сорбция ионов меди на Н-форме КБ-4 энергетически менее выгодна, чем на натриевой форме.

Таблица 2. Сорбция меди (II) на предварительно набухшем катионите КБ-4 в натриевой форме

$[\text{CuSO}_4]_0$, моль/дм ³	θ , %	$-q$, Дж/г	$-\Delta_s H$
0.35	8.5	11.2	26.4
1.7	64.3	31.5	9.9

Обозначения: $\Delta_s H$ – энтальпия сорбции, кДж/моль, остальные – см. табл. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копылова В.Д., Вальдман А.И., Вальдман Д.И., Портных Н.В. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 7. С. 1539.
2. Копылова В.Д., Вальдман А.И., Вальдман Д.И. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 11. С. 3007.
3. Колобов П.Ю., Копылова В.Д., Амелин А.Н. // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 906.
4. Колобов П.Ю., Амелин А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46(2). С. 160.
5. Копылова В.Д., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С., Астапов А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 810.
6. Кертман С.В., Кертман Г.М., Лейкин Ю.А., Амелин А.Н. // Там же. 1996. Т. 70. № 3. С. 522.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 562 с.
8. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Учебное пособие для вузов / Под ред. В.Б. Алесковского. Л.: Химия, 1988. 323 с.
9. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
10. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 477 с.
11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. СПб.: Химия, 1994. С. 208.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНАМИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ МЕДИ, СЕРЕБРА И СВИНЦА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2008 г. В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, М. Л. Подвизников

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: samonin@lti-gti.ru

Поступила в редакцию 19.04.2007 г.

Приведены результаты исследования сорбции катионов цветных металлов из водных сред на активных углях, модифицированных фуллеренами. Показано, что введение фуллеренов в активные угли приводит к повышению сорбционной емкости по меди в 1.5–2 раза, серебру в 2–5 раз, свинцу в 1.3–1.6 раз.

В связи с актуальностью проблемы извлечения из водных растворов цветных металлов на активных углях [1–4], рассматривается возможность модифицирования традиционных активных углей фуллеренами, с целью повышения их адсорбционной емкости по отношению к ионам металлов. Выбор фуллеренов в качестве модификатора объясняется тем, что по данным авторов [5] фуллереновые материалы обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к различным веществам, растворенным в воде, в том числе к ионам металлов [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбентов в работе применялись материалы, полученные путем нанесения фуллеренов (в виде смеси фуллеренов C_{24}) на активный уголь. В виде исходного материала использовался активированный уголь из скорлупы кокосового ореха (Дратнаксирс 50-325). Нанесение фуллеренов проводили из водного раствора, для стабилизации которого использовали краун-эфиры (обозначение получаемого сорбента – АУ кр), или тетраметиламмоний бромистый (АУ ТМАБ), количество вводимого фуллерена не превышало 20 мкг/г.

Адсорбцию ионов металлов вели из водного раствора их солей: $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$. Концентрацию ионов в растворе фиксировали с помощью иономера И-500, производства НПКФ “Аквилон”, и набора ионоселективных электродов.

Модифицирование активного микроколичества фуллерена приводит к некоторому уменьшению величины адсорбции бензола и воды на полученном материале, а также его удельной поверхности, определенной по аргону, что объясняется частичной блокировкой пористости активного угля срав-

нительно крупными (0.7–0.9 нм) сферическими молекулами фуллеренов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы сорбции катионов представлены на рис. 1. Модифицирование активного угля фуллеренами приводит к значительному повышению адсорбционной емкости исследуемого материала по катионам меди. Наибольшее увеличение (в 1.5–2 раза) наблюдается в случае нанесения фуллеренов из раствора с использованием в качестве стабилизатора тетраметиламмония бромистого. Применение краун-эфиров дает меньшее (30–50%) увеличение адсорбционной емкости.

Для объяснения механизма действия фуллерена на процесс сорбции ионов металлов высказано следующее предположение. На первой стадии процесса ион металла адсорбируется на углеродной поверхности в результате донорно-акцепторного взаимодействия. Известно [7–9], что для молекулы фуллерена из-за особенности строения характерно перераспределение электронной плотности, в результате чего при нанесении фуллеренов на углеродную поверхность у полученного материала возрастает способность к донорно-акцепторному взаимодействию, что приводит к образованию соответствующих соединений с ионами металлов.

Образование таких соединений выгодно с энергетической точки зрения. Далее может происходить восстановление адсорбируемых ионов до металлической меди. Кроме того, вероятно, что при получении адсорбента в присутствии тетраметиламмония бромистого образуются прочные, не разрушающиеся в данных условиях комплексы типа АУ–фуллерен–стабилизатор, которые взаимодействуют с катионом металла (меди) с образова-

нием соответствующего комплексного соединения. При этом процесс поглощения ионов металла также интенсифицируется действием аминопроизводного стабилизатора.

В процессе сорбции ионов серебра также наблюдается значительное увеличение сорбционной емкости при модифицировании активного угля фуллеренами. Предположительно [2, 4, 10] ионы восстанавливаются на углеродной поверхности до металлического серебра. Но, в отличие от меди, ионы серебра сорбируются лучше на образце, полученном с использованием краун-эфира. В этом случае сорбционная емкость материала увеличивается в 2.0–2.5 раза, а при использовании тетраметиламмония бромистого всего на 60%. Вероятно, это связано с тем, что соли тетраалкиламмония в процессе получения модифицированного угля из водного раствора фуллеренов образуют прочные соединения с углеродной поверхностью, что приводит к ухудшению адсорбции ионов по сравнению с образцом, где в качестве стабилизатора использовался краун-эфир. А так как ионы серебра не образуют устойчивых комплексов с аммонийными соединениями, положительное влияние солей тетраметиламмония на процесс сорбции данных катионов уменьшается по сравнению с ионами меди. Увеличение же адсорбционной емкости при модифицировании активного угля фуллеренами можно связать, как и при адсорбции ионов меди, с улучшением донорно-акцепторного взаимодействия.

При сорбции ионов свинца наблюдается небольшое увеличение адсорбционной емкости при модифицировании угля фуллеренами, значительно меньшее, чем при сорбции ионов меди или серебра. Данный эффект можно объяснить тем [6], что в водных растворах $Pb(NO_3)_2$ ион свинца (II) находится в виде лабильного и относительно термодинамически непрочного акваиона $[Pb(H_2O)_6]^{2+}$, который не может восстанавливаться до металлического свинца на поверхности углеродного материала. Ион свинца также не образует комплексы с соединениями аммония. Сорбция в данном случае ограничивается лишь присоединением по донорно-акцепторному механизму, и некоторое увеличение емкости можно связать лишь с положительным влиянием модифицирующей добавки фуллеренов на донорно-акцепторное взаимодействие адсорбата и адсорбируемого иона.

Представленные изотермы имеют S-образный вид. Для модифицированных образцов начальный участок изотермы является менее вогнутым, чем для исходного, активного угля. Это указывает на возможность их более эффективного использования при сорбции из растворов с небольшой концентрацией катионов. Следует отметить, что при сорбции из растворов значительное влияние на процесс оказывает сам растворитель, причем,

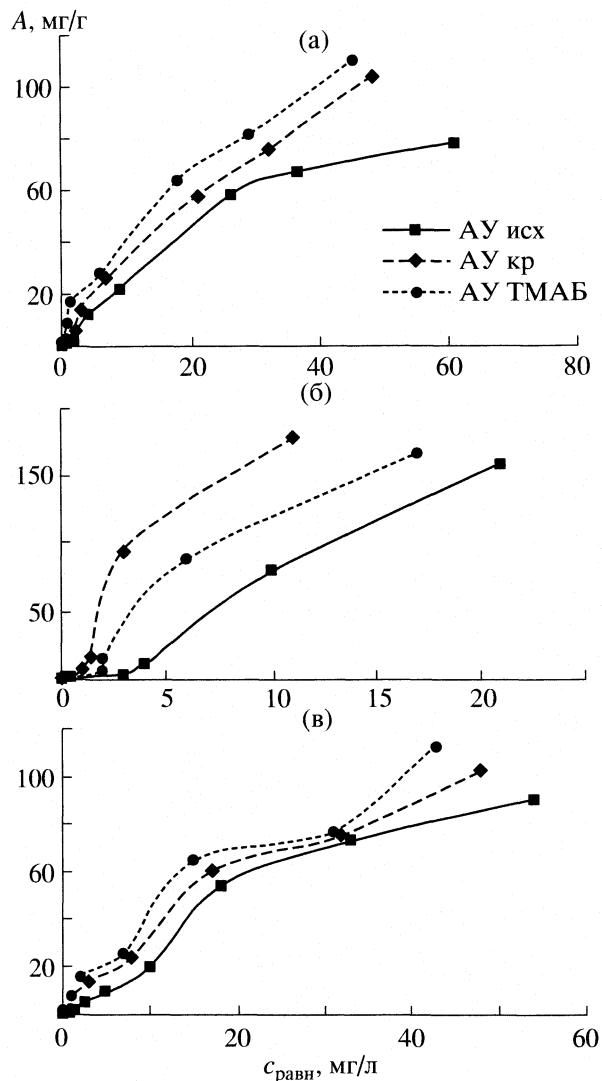


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов меди (а), серебра (б) и свинца (в).

энергия адсорбции вещества A из растворителя P на адсорбенте C может быть представлена как:

$$E_{APC} = E_{AC} - E_{PC} - E_{AP}, \quad (1)$$

где E_{APC} – энергия адсорбции вещества A из растворителя P на адсорбенте C , E_{AC} – энергия адсорбции вещества A на адсорбенте C , E_{PC} – энергия адсорбции растворителя P на адсорбенте C , E_{AP} – энергия взаимодействия вещества A с растворителем P .

При этом сорбция происходит из воды, поэтому для оценки интенсивности адсорбции растворителя P на адсорбенте C была снята изотерма адсорбции паров воды на исходном и модифицированном активном угле (рис. 2).

Из полученных данных видно, что при практически равных значениях объемов сорбционного пространства материалов (величины сорбции при

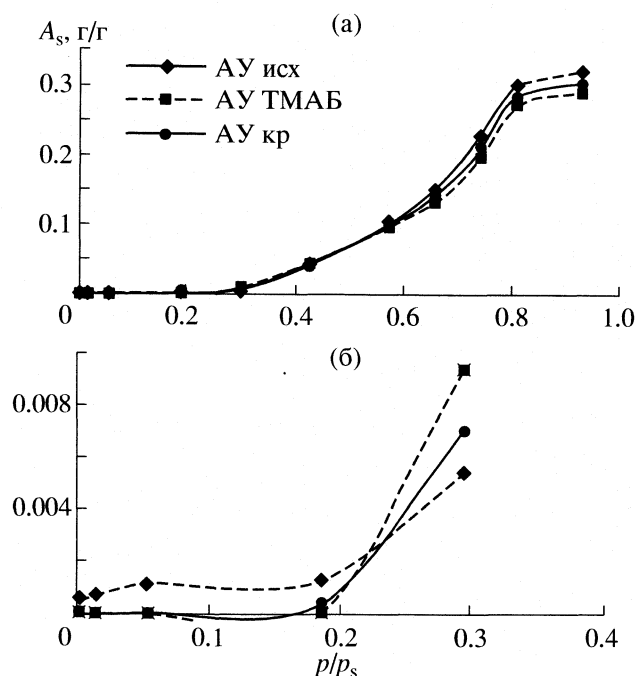


Рис. 2. Изотермы сорбции воды на исходном и модифицированном активном угле. Обозначения: см. текст.

больших равновесных давлений – рис. 2а) сродство к молекулам воды, характеризующееся адсорбцией при низких относительных давлениях паров воды, ниже у модифицированного фуллеренами активного угля (рис. 2б).

При использовании полученных изотерм была вычислена степень гидрофобности по методу Дубинина [11] по величине отсекаемого участка на оси абсцисс для исходного и модифицированного активного угля.

Выявлено, что степень гидрофобности материала повышается при модифицировании угля фуллеренами: так, для образца АУ кр увеличение составляет 4%, а для образца АУ ТМАБ 9%. Таким образом, для адсорбентов, модифицированных фуллеренами, уменьшается блокирующее влияние воды на сорбцию катионов металлов.

Энергия же взаимодействия растворителя и извлекаемого компонента E_{AP} не зависит от ис-

пользуемого адсорбента и для различных катионов характеризуется энергией гидратации, значения которой представлены в [12]. Значительно более низкая энергия гидратации наблюдается для катиона серебра (-472.79 кДж/моль), что хорошо коррелирует с сорбционной способностью данного катиона из воды, которая превышает аналогичный показатель для свинца и меди. В свою очередь, величина энергии гидратации свинца и меди уступает данной характеристике катиона серебра, соответственно, в 3.1 и 4.3 раза. Различие же их между собой не столь значительно (-2054.34 кДж/моль для Cu^{2+} и 1476.95 кДж/моль для Pb^{2+}) и, по-видимому, не так заметно влияет на интегральную сорбционную способность катионов, которая, как результат, выше для меди, нежели для свинца.

Приведенные на рис. 1 изотермы были обработаны с использованием уравнения Фрейндлиха с получением констант k и n , которые позволяют проводить сравнение активности адсорбента по отношению к различным металлам. Рассчитанные значения k и n представлены в табл. 1.

Величина адсорбции катионов, как и константа уравнения Фрейндлиха – k , представляющая собой линейный коэффициент, увеличивается в ряду катионов Pb^{2+} – Cu^{2+} – Ag^+ . Изменение же значения величины n , являющейся показателем степени и характеризующей форму изотермы, не соответствует такой последовательности и подчеркивает различие в механизме протекающих процессов для различных катионов. Подобная особенность для различных катионов характерна как для исходного, активного угля, так и для углей, модифицированных фуллеренами, таким образом, селективность материала не изменяется.

Дальнейшим шагом работы было проведение кинетических исследований. Полученные зависимости приведены на рис. 3.

Вид кривых, представленных на рис. 3, значительно отличается друг от друга. Наиболее выпуклые кинетические кривые, характеризующиеся крутым подъемом в области малых значений времени экспозиции, соответствуют сорбции катионов меди. Более пологие кривые отмечаются для сорбции катионов свинца и самые пологие кривые в области малых значений длительности

Таблица 1. Значения констант уравнения Фрейндлиха и величины адсорбции (при $c_{\text{равн}} = 10$ мг/л) ионов металлов на исходном и модифицированном активном угле

Образцы	k	n	A , мг/г	k	n	A , мг/г	k	n	A , мг/г
	Cu^{2+}			Ag^+			Pb^{2+}		
АУ исх	1.45	1.07	25	2.16	1.34	80	1.31	1.16	20
АУ кр	3.31	0.98	38	10.94	1.06	170	2.48	1.03	38
АУ ТМАБ	5.78	0.79	45	7.14	1.17	120	4.73	0.87	42

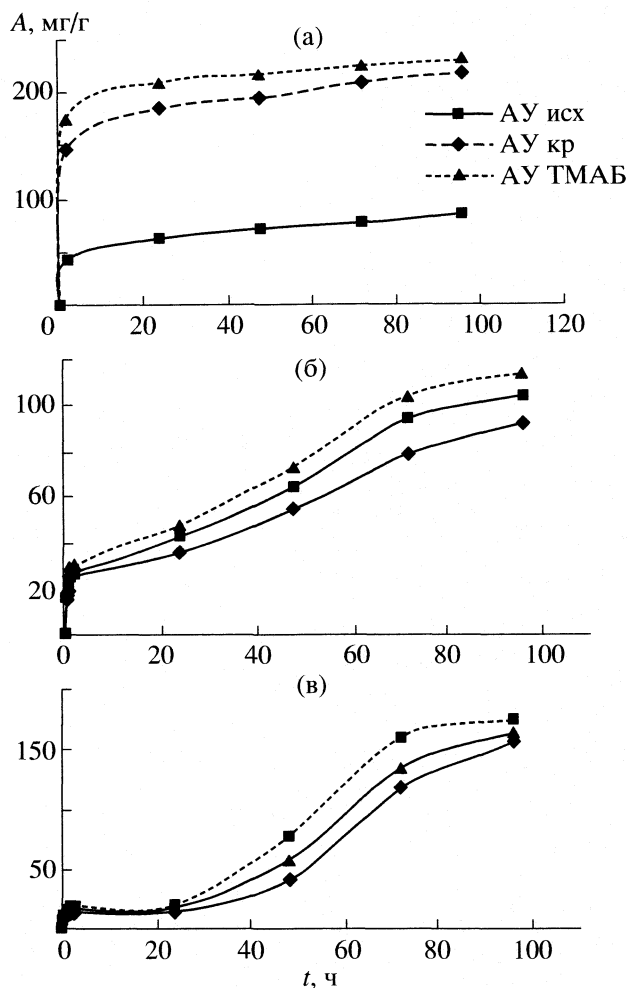


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов меди (а), свинца (б) и серебра (в).

адсорбции характерны для процесса сорбции серебра. С использованием приведенных зависимостей были вычислены эффективные коэффициенты диффузии D_e (табл. 2).

По величине D_e можно заключить, что наименьшую скорость имеет процесс поглощения ионов серебра (время полуотработки сорбента $t_{0.5} = 50\text{--}60$ ч), быстрее идет процесс поглощения ионов свинца ($t_{0.5} = 20\text{--}30$ ч), и, наконец, наилучшими кинетическими показателями отличается сорбция ионов меди ($t_{0.5} = 1\text{--}2$ ч).

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что нанесение фуллеренов на активный уголь приводит к улучшению кинетики процесса адсорбции всех исследуемых катионов из водных растворов, вероятно, за счет ускорения внутри-диффузионных процессов, вследствие повышения сродства активной поверхности углеродного сорбента к катионам сорбируемых металлов.

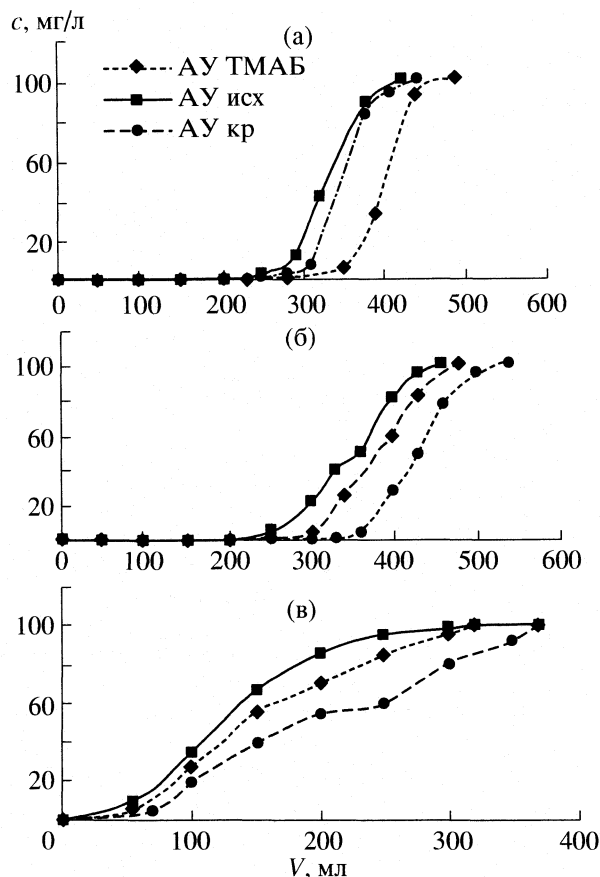


Рис. 4. Выходные кривые сорбции ионов меди (а), свинца (б) и серебра (в) (c – концентрация за слоем).

Варьирование скорости протекания сорбционных процессов в воде при внутридиффузионном лимитировании также часто связывают с размерами гидратированных ионов, находящихся в водном растворе [13].

Расчет радиуса микропор исследуемого активного угля, исходя из величины характеристической энергии адсорбции, составляющей $22\text{--}23$ кДж/моль, равняется примерно $5.6 \text{ \AA}$, что значительно больше радиуса гидратированных ионов [13]. Вероятнее всего, незначительное различие в размере гидратированных катионов, в данных условиях, не оказывает заметного влияния на процесс адсорбции.

Таблица 2. Эффективные коэффициенты диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$) для исходного и модифицированного активного угля при сорбции различных катионов металлов

Образец	Cu^{2+}	Ag^+	Pb^{2+}
AУ isx	6.25×10^{-15}	5.9×10^{-16}	1.0×10^{-15}
AУ kp	2.25×10^{-14}	6.4×10^{-16}	1.2×10^{-15}
AУ TMAБ	3.56×10^{-14}	6.2×10^{-16}	1.4×10^{-15}

Таблица 3. Динамические характеристики процесса сорбции (A_d , мг/г) различных катионов металлов

Образцы	Cu^{2+}			Pb^{2+}			Ag^+		
	I	II	θ	I	II	θ	I	II	θ
АУ исх	7	11	0.64	7	12	0.60	0.5	4.2	0.12
АУ кр	9	12	0.72	10	13	0.67	1.7	6.7	0.25
АУ ТМАБ	10	14	0.71	10	15	0.70	1.4	4.6	0.30

Обозначения: I и II – проскоковая и полная динамические емкости соответственно.

В настоящей работе также были исследованы динамические характеристики процесса сорбции ионов металлов. Эксперименты проводились в адсорбере с внутренним диаметром 20 мм, высота слоя адсорбента 20 мм, линейная скорость потока 1.35 м/с, начальная концентрация катионов металлов в водном потоке 100 мг/л. На рис. 4 представлены выходные кривые сорбции.

Приведенные данные подтверждают выводы об увеличении адсорбционной емкости и улучшении кинетики процесса адсорбции при модифицировании активного угля фуллеренами. Анализ вида кривых показывает, что для процесса сорбции катионов меди характерны наиболее крутые выходные кривые. Более пологими являются выходные кривые для катионов свинца, и самая плохая динамика отмечается для процесса сорбции катионов серебра. Эти результаты хорошо согласуются с данными кинетических исследований (рис. 3, табл. 2). Обработка динамических кривых с использованием уравнения В.А. Шилова позволила получить значения полной (II) и проскоковой (I) динамической емкости A_d , а также коэффициента использования полной динамической емкости θ , представленные в табл. 3.

Как видно, наиболее высокая динамическая активность наблюдается для процессов сорбции катионов меди, а также свинца. Значительно хуже проявляют себя катионы серебра. При этом наблюдается хорошая корреляция значений коэффициента θ , характеризующего кинетику процесса, со значением эффективного коэффициента диффузии D_e . Сравнение же процессов, протекающих на исходных, активных углях и углях, модифицированных фуллеренами, показывает значительное преимущество последних. Динамическая емкость до проскока возрастает для катионов меди и свинца более чем на 40% при увеличении θ на 11–17%. Для процесса сорбции катионов серебра в используемых жестких условиях коротких слоев выходная кривая принимает вид, напоминающий соответствующую зависимость в ее классическом представлении, только лишь для модифицированных фуллеренами активных углей.

Таким образом, комплексное изучение процессов сорбции катионов цветных металлов на активных углях и активных углях, модифицированных фуллеренами, показывает преимущество последних. Это можно объяснить тем, что введение фуллерена в состав адсорбента приводит к увеличению гидрофобности материала, к усилению донорно-акцепторного взаимодействия углеродной поверхности и адсорбируемого катиона, а также к возможности образования комплексных соединений с катионами металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонов С.Б., Елишин В.В., Дударев В.И. и др. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: ИрГТУ, 2000. 268 с.
2. Юнусов М.П., Перездриенко И.В., Намазбаев Ш.Н., Молодоженюк Т.Б. // Хим. пром-ть. 2003. Т. 80. № 8. С. 8.
3. Умаров Ю.А., Перездриенко И.В., Шерматов Б.Э., Юнусов М.П. // Укр. журн. Химия и технология воды. 2001. Т. 3. № 6. С. 607.
4. Колпакова Н.А., Шарафутдинов У.З. // Цв. металлы. 2000. № 8. С. 40.
5. Березкин В.И., Викторovsky И.В. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 7. С. 40.
6. Самонин В.В., Маракулина Е.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 888.
7. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 36.
8. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455.
9. Сидоров Л.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 687 с.
10. Фрумкин А.Н. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1957. С. 53.
11. Дубинин М.М., Заверина Е.Д. // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. № 12. С. 1373.
12. Барон Н.М. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1972. 199 с.
13. Baes C.E., Mesmer R.E. // Amer. J. Science. 1981. V. 281. № 7. P. 935.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.123

СЕЛЕКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНАМИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К СМЕСЯМ КАТИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2008 г. В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, М. Л. Подвязников

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: samonin@lti-gti.ru

Поступила в редакцию 19.04.2007 г.

Исследована разделительная способность активных углей и модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к смесям катионов цветных металлов. Показано, что ряд селективности при извлечении катионов из водного раствора представлен последовательностью: $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. Проиллюстрировано повышение селективности адсорбции для модифицированного фуллеренами активного угля по сравнению с исходным адсорбентом, особенно при извлечении ионов серебра из смеси катионов меди и серебра.

Известно, что углеродные сорбенты характеризуются высокими поглотительными характеристиками по отношению к катионам цветных металлов в водных растворах [1–3]. По сравнению с другими сорбирующими материалами [4] активные угли имеют ряд преимуществ, связанных с их оптимальной гидрофобностью [5]. Наряду с этим, они обладают способностью селективно извлекать некоторые катионы из водных сред, обеспечивая их эффективное разделение [6–8].

Ранее нами, а также другими исследователями [9–13] было показано, что модифицирование углеродных адсорбентов микродобавками фуллеренов, представляющих новую структурную форму углерода, обладающего рядом специфических свойств [14–16], ведет к значительному повышению их сорбционных характеристик.

В настоящей работе исследуются селективные свойства активных углей, модифицированных фуллеренами, по отношению к смесям ионов цветных металлов в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбентов в работе применялись материалы, полученные модифицированием активного угля микроколичествами фуллеренов (в виде смеси фуллеренов C_{20}). В качестве исходного материала использовался уголь из скорлупы кокосового ореха (Дратнасирс, 50–325). Нанесение фуллеренов проводили из водного раствора, для стабилизации которого использовали краун-эфир (полученный активный уголь обозначен – АУ кр) и тетраметиламмоний бромистый (АУ ТМАБ).

Адсорбцию ионов металлов (медь, свинец, серебро) проводили из водного раствора их солей.

Концентрацию ионов в растворе фиксировали с помощью микропроцессорного рН-метра-иономера И-500 производства НПКФ “Аквилон” и набора ионоселективных электродов.

В работе исследовались селективные свойства полученных адсорбентов. Исследовались кинетические и статические характеристики процесса селективного поглощения катионов на углеродной поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование материалов, полученных при модифицировании активного угля фуллеренами, показало, что введение фуллеренов в активный уголь приводит к снижению величины адсорбции бензола из газовой фазы (предельный объем адсорбционного пространства, определенный по парам бензола для АУ исх равен $0.40 \text{ см}^3/\text{г}$, для АУ ТМАБ – $0.35 \text{ см}^3/\text{г}$, а для АУ кр – $0.33 \text{ см}^3/\text{г}$). Также несколько уменьшается адсорбция паров воды (значение W_s по воде при $p/p_s = 0.93$ для АУ исх равно $0.32 \text{ см}^3/\text{г}$, для АУ кр – $0.31 \text{ см}^3/\text{г}$, а для АУ ТМАБ – $0.29 \text{ см}^3/\text{г}$). Степень гидрофобности, определенная по методу Дубинина [8], для образцов АУкр и АУ ТМАБ выше, чем для исходного активного угля на 4 и 6% соответственно.

Для изучения селективности извлечения катионов цветных металлов из водных сред, на первой стадии работы нами проведены эксперименты, направленные на исследование адсорбционных свойств исходных и модифицированных материалов по отношению к ионам металлов в водных растворах, в которых присутствуют несколько катионов – медь, свинец и серебро, в различных сочетаниях. Начальная концентрация всех трех ка-

Таблица 1. Сорбционная емкость (мг/г) исходного и модифицированных материалов по отношению к смеси катионов (для каждого катиона $c_0 = 50$ мг/л)

Cu^{2+}	Ag^+	Pb^{2+}
АУ исх		
(70)	(80)	(73)
0	76	–
74	–	0
–	76	0
0	12	0
АУ ТМАБ		
(82)	(90)	(78)
0	92	–
100	–	0
–	80	0
0	62	0
АУ кр		
(77)	(95)	(76)
0	80	–
90	–	0
–	76	0
0	60	0

Примечание. В скобках приведены значения сорбционной емкости материалов при сорбции из раствора указанного иона в отсутствие других ионов.

тионов была одинакова и равнялась 50 мг/л. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что в присутствии ионов серебра другие ионы (медь, свинец) не поглощаются и наблюдается полное подавление их адсорбции. При этом адсорбционная емкость серебра уменьшается по сравнению с индивидуальной адсорбцией данного иона лишь в присутствии обоих ионов меди и свинца. Такая зависимость характерна как для исходного, так и модифицированного активного угля. Однако при использовании модифицированного угля величина адсорбции катионов несколько выше, чем при использовании исходного материала, причем при сорбции из трехкомпонентных растворов значительно (в 5 раз). Известно [17, 18], что ионы металлов на первой стадии адсорбции взаимодействуют с углеродной поверхностью по механизму донорно-акцепторного взаимодействия. Молекула же фуллерена из-за особенностей своего строения характеризуется значительным смещением электронной плотности [14–16], в результате чего при нанесении фуллеренов на активный уголь у полученного материала увеличивается способность к донорно-акцепторному взаимодействию, что приводит к повышению адсорбционной емкости модифицированных

материалов по отношению к ионам металлов из воды. Также большое влияние оказывает увеличение степени гидрофобности полученного материала, что снижает отрицательное влияние адсорбции воды.

При адсорбции из смеси катионов меди и свинца наблюдается адсорбция только катионов меди, причем эта величина не уступает значению поглощательной емкости при адсорбции из раствора, содержащего только катионы меди. Таким образом, ряд селективности представленных металлов имеет следующий вид: $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. Причины такой селективности могут быть связаны с принципиальным отличием механизмов сорбции серебра, меди и свинца на углеродной поверхности. Как отмечали многие авторы в своих работах [3, 6, 7, 18], ионы серебра восстанавливаются на углеродной поверхности, образуя кластеры, в то время как *d*-металлы сорбируются в результате донорно-акцепторного взаимодействия атомов металла с поверхностью угля.

В табл. 1 представлены величины адсорбции, полученные при извлечении из растворов металлов с одинаковой концентрацией. В реальных же условиях концентрация серебра значительно меньше, чем концентрация других металлов – меди, свинца. Поэтому далее в табл. 2 представлены результаты экспериментов по определению величины адсорбции из бинарных растворов с меньшей концентрацией серебра.

Хорошо видно, что при одновременном снижении исходной концентрации ионов меди и свинца с 50 до 5 мг/л характер адсорбции не меняется и наблюдается только поглощение ионов меди. При снижении же концентрации ионов серебра с 50 мг/л до 5 мг/л происходит одновременная адсорбция серебра и меди только на образце АУ ТМАБ. Причем величина адсорбции ионов серебра не уступает аналогичному показателю для исходного активного угля. Вероятно, это связано с тем, что соли тетраалкиламмония в процессе получения водного раствора фуллеренов образуют прочные соединения с углеродной поверхностью и в дальнейшем могут образовывать комплексы с катионами меди, что приводит к дополнительному извлечению ионов из раствора. При исследовании образцов АУ исх и АУ кр такой эффект не наблюдается, что также подтверждает сделанное предположение. Дальнейшее снижение концентрации ионов серебра до 2.5 мг/л ведет к более активной сорбции ионов меди и на образцах АУ исх и АУ кр.

Анализ адсорбции смеси катионов серебра и свинца дает иную картину. Ионы свинца не адсорбируются даже при минимальном количестве серебра в растворе. Интересен тот факт, что для данной пары при низких исходных концентрациях серебра в растворе емкость модифицированных фуллеренами активных углей в 1.7–2.3 раза пре-

вышает аналогичную характеристику исходного угля.

Наряду с равновесными характеристиками, существенное влияние на протекание адсорбции оказывают кинетические параметры процесса, которые характеризуют внешне- и внутридиффузионные ограничения. Для исследования влияния кинетических характеристик были проведены эксперименты с варьированием длительности экспозиции адсорбента в растворе. Полученные результаты представлены в виде графических зависимостей на рис. 1 и 2.

Из рис. 1 видно, что спустя 4 ч после начала опыта сорбция ионов меди достигает значительной величины (сорбционная емкость составляет 94–97% от аналогичной характеристики при сорбции из индивидуального раствора [19]), но уже через 24 ч это значение падает до нуля, и сорбция меди полностью подавляется сорбцией ионов серебра. На кинетической кривой сорбции ионов меди наблюдается ярко выраженный максимум. Сорбция же ионов серебра замедлена по сравнению с сорбцией меди и достигает своего предельного значения только через 24 ч. Такая зависимость характерна для всех исследуемых адсорбентов, но при использовании АУ ТМАБ величина сорбции по ионам меди выше, чем на АУ исх в 2 раза и на 50% выше, чем на АУ кр. Экстремальный характер кинетической кривой сорбции меди, вероятно, связан с тем, что скорость процесса адсорбции меди выше, чем серебра, а равновесная величина адсорбции, наоборот, выше для серебра. Поэтому сорбционная емкость по меди растет быстрее, нежели серебра, но в дальнейшем, по мере заполнения поверхности активного угля, происходит вытеснение комплексов меди с поверхности адсорбента в раствор ионами серебра, равновесная величина сорбции которого выше, чем для меди.

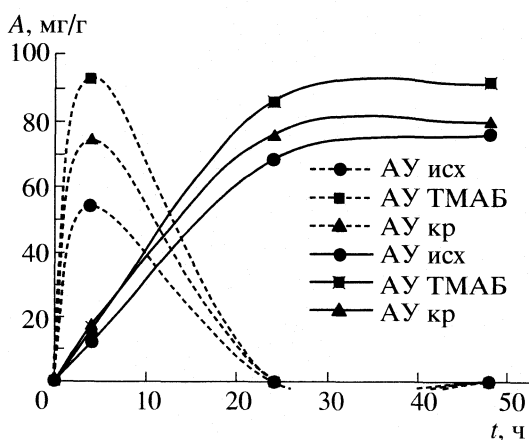


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции: сплошная — ионов серебра, пунктирная — ионов меди из смеси катионов меди и серебра.

Таблица 2. Сорбционная емкость исходных и модифицированных активных углей по отношению к смеси катионов при их различных начальных концентрациях

Образцы	c_0 , мг/л	A, мг/г	c_0 , мг/л	A, мг/г
Cu^{2+}				
АУ исх	5	9.0	5	0
АУ ТМАБ		9.8		0
АУ кр		9.4		0
Cu^{2+}				
АУ исх	50	0	5	9.1
АУ исх		14	2.5	2.0
АУ ТМАБ		40	5	9.0
АУ ТМАБ		5.8	2.5	3.4
АУ кр		0	5	7.2
АУ кр		2.8	2.5	3.6
Pb^{2+}				
АУ исх	50	0	5	8.2
АУ исх		0	2.5	3.0
АУ ТМАБ		0	5	8.1
АУ ТМАБ		0	2.5	5.1
АУ кр		0	5	8.4
АУ кр		0	2.5	7.0

Из рис. 2 видно, что из смеси катионов меди и свинца на используемых материалах поглощаются только катионы меди. Сорбция же ионов свинца подавляется сорбцией меди и не наблюдается при любой длительности экспозиции.

Ранее [19] нами были проведены эксперименты по изучению кинетики адсорбции катионов меди, свинца и серебра на исходном и модифицированных фуллеренами активных углях. При этом было показано, что скорость адсорбции

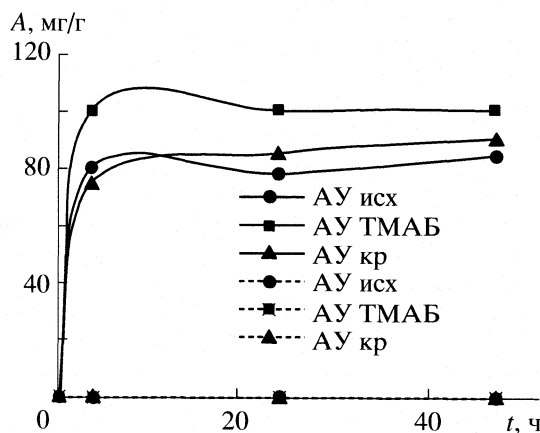


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции: сплошная — ионов меди, пунктирная — ионов свинца из смеси катионов меди и свинца.

Таблица 3. Эффективные коэффициенты диффузии сорбции катионов меди и серебра из бинарных и индивидуальных растворов (D_e , м²/с)

Адсорбент	Сорбция меди, из растворов			Сорбция серебра, из растворов	
	Cu	Cu–Ag	Cu–Pb	Ag	Ag–Cu
АУ исх	1.4×10^{-14}	1.1×10^{-14}	5.6×10^{-15}	5.9×10^{-16}	1.0×10^{-15}
АУ кр	1.5×10^{-14}	1.2×10^{-14}	7.5×10^{-15}	6.4×10^{-16}	1.1×10^{-15}
АУ ТМАБ	1.6×10^{-14}	1.4×10^{-14}	5.6×10^{-15}	6.2×10^{-16}	0.9×10^{-15}

ионов серебра является наименьшей по сравнению с сорбцией катионов меди и свинца.

Путем обработки кинетических кривых, представленных на рис. 1 и 2, были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии (табл. 3), характеризующие кинетику адсорбции ионов меди и серебра из смесей катионов.

Как видно из данных табл. 3, при сорбции ионов меди из смеси с катионами серебра, а также из смеси с катионами свинца скорость процесса несколько замедляется по сравнению с раствором, где присутствуют только катионы меди. По всей вероятности, наличие в растворе гидратированных катионов серебра и свинца, сорбирующихся на активной поверхности угля с невысокой скоростью, создает некоторое торможение процессу диффузии к поверхности адсорбента гидратированных катионов меди, сорбирующихся из однокомпонентного раствора с более высокой скоростью. Подтверждением данной интерпретации полученных результатов является пример повышения скорости адсорбции катионов серебра из бинарного раствора серебро–медь, по сравнению с процессом сорбции из индивидуального раствора. В этом случае высокая скорость сорбции гидратированных катионов меди обуславливает возникновение сформированного ими диффузионного потока, который также повышает скорость продвижения гидратированных катионов серебра к активной поверхности углеродного адсорбента, ускоряя скорость их адсорбции. Анализ скорости поглощения катионов цветных металлов на исходных и всех модифицированных углях показывает, что, как и в случае сорбции из однокомпонентных растворов, наблюдается повышение скорости адсорбции при сорбции на модифицированных фуллеренами активных углях. Выявленная особенность объясняется нами повышением сродства адсорбентов к катионам сорбируемых металлов, в том числе за счет повышения гидрофобности углей при их модифицировании фуллеренами. Однако наблюдаемый эффект менее ярко выражен, по сравнению с сорбцией из индивидуальных растворов, что, возможно, объясняется более высокой общей концентрацией гидратированных катионов в растворе и, как следствие, бо-

лее высокими диффузионными ограничениями, нивелирующими эффект различия.

Таким образом, показано, что модифицирование активного угля фуллеренами приводит к значительному (в 5 раз) повышению равновесной величины адсорбции катионов серебра из растворов, содержащих катионы свинца и меди. При этом полученный для равновесных условий ряд селективности $Ag^+ > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ одинаков для всех исследуемых материалов. При исследовании кинетики поглощения катионов металлов из бинарных растворов установлено, что из смеси катионов меди и серебра в начальный момент времени интенсивно идет поглощение ионов меди, а с течением времени этот процесс полностью подавляется адсорбцией ионов серебра. Скорость поглощения катионов серебра из их смеси с катионами меди возрастает, а скорость поглощения катионов меди из смеси с катионами серебра или свинца понижается по сравнению с адсорбцией из индивидуальных растворов. Предположительно, данное явление связано с взаимным влиянием диффузионных потоков гидратированных катионов, с соответствующим замедлением или ускорением процесса. Модифицирование активных углей фуллеренами ведет также к некоторому повышению скорости адсорбции катионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинле Х., Бадер Е. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
2. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
3. Поконова Ю.В., Грабовский А.И., Олейник М.С. // Перспективные материалы. 1998. № 1. С. 84.
4. Лоскутов А.И., Сасиченков И.С. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. Вып. 12. С. 1997.
5. Дубинин М.М., Заверина Е.Д. // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. № 12. С. 1373.
6. Юнусов М.П., Перездриенко И.В., Намазбаев Ш.Н., Молодоженов Т.Б. // Хим. пром-ть. 2003. Т. 80. № 8. С. 8.
7. Умаров Ю.А., Перездриенко И.В., Шерматов Б.Э., Юнусов М.П. // Укр. журн. Химия и технология воды. 2001. Т. 3. № 6. С. 607.
8. Колпакова Н.А., Шарафутдинов У.З. // Цв. металлы. 2000. № 8. С. 40.

9. Самонин В.В., Слуцкер Е.М. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 100.
10. Самонин В.В., Слуцкер Е.М. // Хим. пром-сть. 2004. Т. 81. № 10. С. 534.
11. Самонин В.В., Никонова В.Ю., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л. // Там же. 2006. Т. 83. № 6. С. 277.
12. Березкин В.И., Викторovsky И.В. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 7. С. 40.
13. Самонин В.В., Маракулина Е.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 888.
14. Сидоров Л.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 687 с.
15. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 36.
16. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455.
17. Колпакова Н.А., Шарафутдинов У.З. // Цв. металлы. 2000. № 8. С. 40.
18. Фрумкин А.Н. // Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1957. С. 53.
19. Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л. Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1542.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.123.2+547.466

ЭНТАЛЬПИЯ СОРБЦИИ ГЛИЦИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТАХ В МЕДНОЙ И СМЕШАННЫХ ФОРМАХ

© 2008 г. Д. В. Овсянникова*, Л. П. Бондарева*, В. Ф. Селеменев**

*Воронежская государственная технологическая академия

**Воронежский государственный университет

E-mail: odv80@bk.ru

Поступила в редакцию 11.05.2007 г.

Калориметрическим, сорбционным и ИК-спектроскопическим методами изучено влияние кислотности раствора глицина на его взаимодействие с карбоксильными катионитами в медной и смешанной натриево-медной формах. Определены энтальпии сорбции глицина на КБ-2, КБ-4 при различных рН.

Настоящая работа является продолжением исследования равновесия в системе карбоксильный катионит в различных солевых формах – глицин. Ранее было изучено взаимодействие глицина с депротонированной и протонированной формами КБ-2 и КБ-4 [1]. Цель данной работы – изучения взаимодействия в системе карбоксильный катионит – ионы меди (II) – глицин при различной кислотности водного раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гелевые слабокислотные карбоксильные катиониты КБ-2, КБ-4 и алифатическую моноаминомонокарбоновую аминокислоту – глицин. Депротонированную форму катионита получали по стандартной методике [2], медную форму – помещая навеску ионита в депротонированной форме в раствор нитрата меди (II) с концентрацией 0.5 моль/дм³ на сутки, периодически перемешивая. Смешанную Na⁺–Cu²⁺-форму готовили, помещая депротонированный ионит в раствор нитрата меди с концентрациями от 0.001 до 0.1 моль/дм³, и выдерживали в течение суток, периодически перемешивая, затем ионит отфильтровывали, отмывали и высушивали.

Растворы глицина делали из перекристаллизованной аминокислоты марки “ч. д. а.”. Кислотность раствора создавали добавлением раствора гидроксида калия или соляной кислоты и контролировали стеклянным электродом марки ЭСЛ-43-07 на иономере И-130, интервал рН изменяли от 2 до 12.

Изотермы сорбции глицина из водных растворов различной кислотности на катионитах в медной форме получали методом отдельных навесок. Образцы воздушно-сухого ионита массой 0.1 ±

± 0.00020 г помещали в колбы и заливали растворами глицина с молярными концентрациями от 0.005 до 0.05 моль/дм³. Сорбцию проводили в течение 24 ч при температуре 298 К. Концентрацию глицина в исходных растворах и в равновесии (c_v , моль/дм³) определяли по реакции с медью (II) на колориметре фотоэлектрическом концентрационном КФК-2МП [3], концентрацию ионов меди (II) контролировали иодометрически. Количество поглощенного ионитом компонента (c_s , моль/г) рассчитывали по уравнению материального баланса.

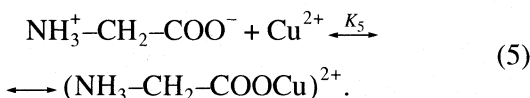
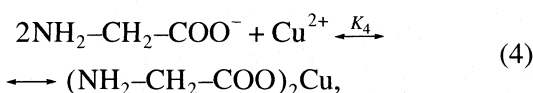
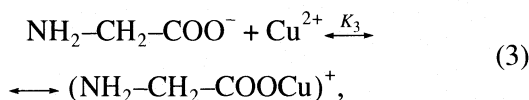
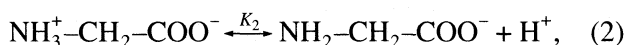
Тепловые эффекты взаимодействия глицина с карбоксильными катионитами определяли на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [4]. Для оценки погрешности калориметра проводили серию измерений теплового эффекта растворения хлорида калия в воде при 298.15 К. Из расчета конечной концентрации раствора равной 0.278 моль/1000 г воды использовали навеску KCl массой 1.0642 г. По результатам пяти независимых измерений значение энтальпии растворения KCl составило 17.34 ± 0.28 кДж/моль, что соответствует погрешности, не превышающей 2%. Для определения изменения энтальпий в изучаемых процессах в калориметрическую ячейку помещали раствор глицина объемом 50.00 см³ с концентрацией 0.050 моль/дм³, а в лодочку, свободно плавающую на поверхности, навеску воздушно-сухого ионита (массой 0.2 ± 0.00020 г). Термостатирование реакционной системы осуществляли при температуре 298 К. Через 24 ч включали механизм качания и проводили калориметрический опыт взаимодействия карбоксильного катионита с раствором. Тепловой поток (W , мВ) регистрировали с помощью мультиметра, тепловой эффект процесса определяли графическим интегрированием функции $W = f(\tau)$. Энтальпию взаимодействия

рассчитывали из трех параллельных опытов, погрешность ее определения не превышала 2%.

Инфракрасные спектры были получены на приборе "Specord IR-75" в интервале волновых чисел от 4000 до 400 см⁻¹. Для этого образцы воздушно-сухих ионитов в изучаемых формах измельчали в агатовой ступке до размеров частиц менее 0.5 мк, растертый до состояния "пудры" образец запрессовывали в таблетку с бромидом калия, предварительно высушенным в термостате при 150–160°C, в соотношении 1:100. Интерпретацию ИК-спектров осуществляли, используя данные литературы [2, 5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Можно предположить, что в системе, содержащей карбоксильный катионит в медной форме и глицин в водном растворе, при различных рН будут осуществляться следующие равновесия, характеризующиеся константами K_i :



Гидролизом ионов меди (II), в том числе и образованием CuOH^+ с $\text{p}K = 7.57$ [6], пренебрегали, поскольку он подавляется в присутствии лигандов аминокислоты.

Значения $\text{p}K$ диссоциации глицина представлены во многих работах, в том числе [6, 7], и имеют следующие значения: $\text{p}K_1 = 2.35 \pm 0.01$, $\text{p}K_2 = 9.62 \pm 0.02$ при температуре 298 К. Значения констант устойчивости комплексов меди (II) с аминокислотами в воде также определены в [6] и имеют значения $\lg K_3 = 8.10 \pm 0.02$, $\lg K_4 = 14.75 \pm 0.03$. Можно предположить, что в интервале $3 < \text{pH} < 6$ преимущественно осуществляются равновесия (1) и (3), а при $\text{pH} > 6$ начинают доминировать (2) и (4).

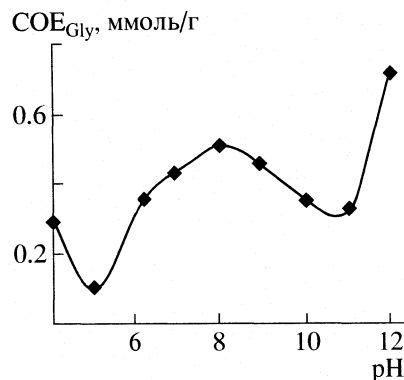
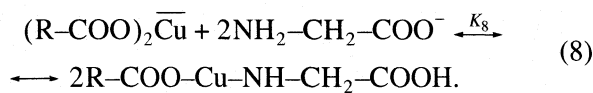
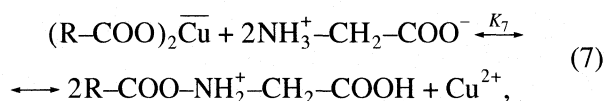
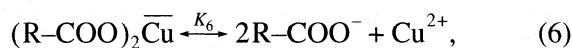


Рис. 1. Изотерма сорбции глицина на КБ-4 (Cu^{2+}) при различных рН.

На межфазной поверхности и в фазе ионита могут реализовываться равновесия, схематически описанные ниже:



С использованием сорбционного метода в настоящей работе определены величины K_6 , их значения для двух катионитов соответственно равны для КБ-4 – $\lg K_6 = 3.23 \pm 0.03$, для КБ-2 – $\lg K_6 = 2.89 \pm 0.04$. Рассчитанные по изотермам сорбции в координатах $1/\text{COE} = f(1/c_v)$, максимальные концентрации (COE) меди в карбоксильных катионитах равны для КБ-2 – 9.2 ммоль/г, а для КБ-4 – 4.9 ммоль/г.

Получены изотермы сорбции глицина медной формой катионитов при различных рН, влияние кислотности раствора аминокислоты представлено на рис. 1. Установлено, что увеличение COE карбоксильных катионитов по глицину происходит в области рН от 6 до 10, что примерно соответствует интервалу от изоэлектрической точки $\text{pI} = 6.2$ до $\text{p}K_2 = 9.60$. Можно предположить, что из нейтральных и слабощелочных растворов поглощается цвиттер-ионная форма, согласно схеме уравнения (7).

Данное предположение подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями зерна ионита КБ-4 (рис. 2) в медной форме (1) и после сорбции глицина из раствора с рН 10 протонированной формой КБ-4 (2) и медной формой (3). Вид спектра 1 сильно отличается от двух других, отсутствуют, в том числе, деформационные колебания гидроксильных групп при $\nu = 940 \text{ см}^{-1}$ и ва-

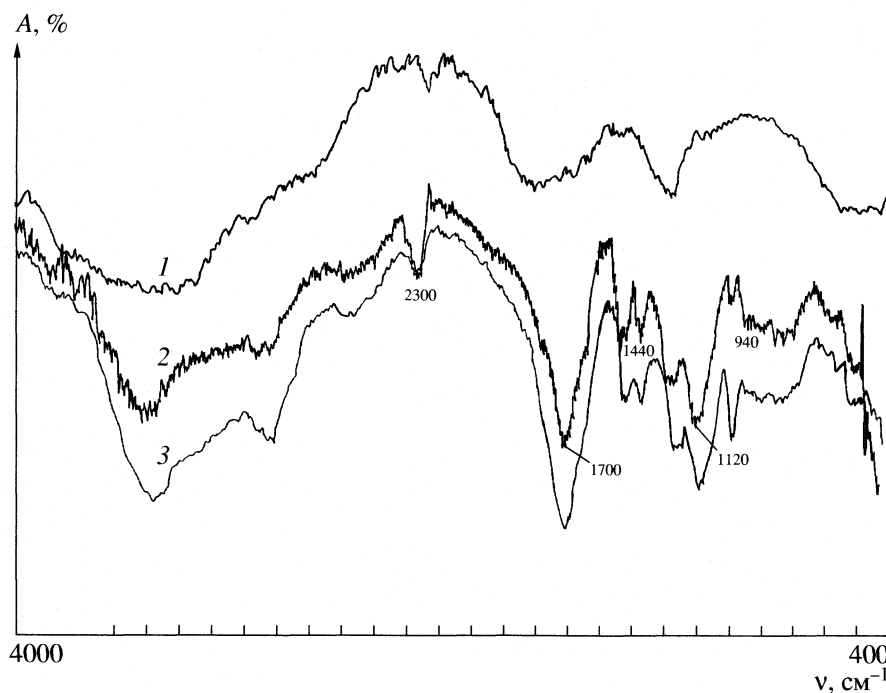


Рис. 2. ИК-спектры катионита КБ-4 в медной (1), H^+ - Gly- (2) и Cu^{2+} - Gly-формах (3).

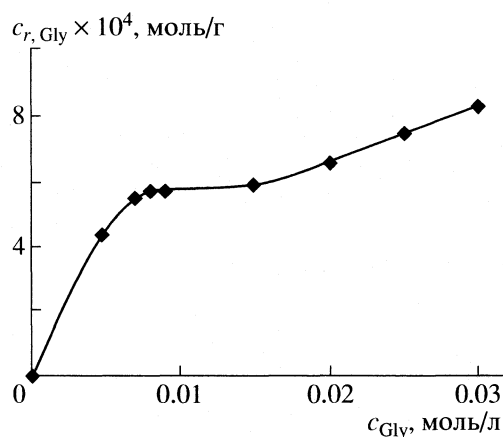


Рис. 3. Изотерма сорбции глицина на КБ-4 (Cu^{2+}) при pH 9.

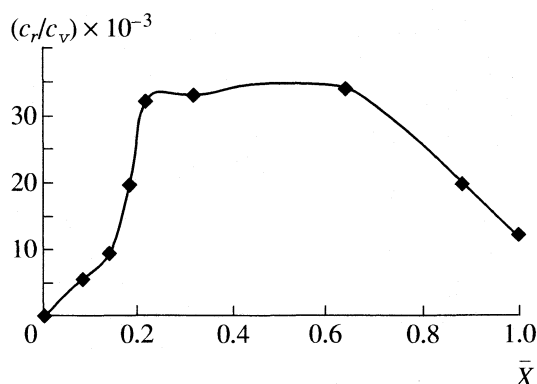


Рис. 4. Распределение глицина между водным раствором и КБ-4 с разной степенью заполнения ионами меди (II).

лентные колебания карбонильных групп при $\nu = 1700 \text{ см}^{-1}$. В то время как вид спектров (2) и (3) практически одинаков, можно предположить близость структур, образующихся в ионите при взаимодействии слабощелочного раствора глицина с протонированной и медной формами карбоксильного катионита.

Кроме того, увеличение значения СОЕ катионита по глицину обнаружено при pH выше 11.5 (рис. 1). В щелочных растворах преимущественно присутствует анионная форма глицина и может осуществляться равновесие (8). Предположение об образовании подобного комплекса в фазе иони-

та возможно из-за отсутствия увеличения концентрации ионов меди (II) в равновесном растворе при низких концентрациях глицина. Вид изотермы сорбции глицина на КБ-4 в медной форме при pH 9 (рис. 3) подтверждает возможность обменного поглощения аминокислоты. При низких концентрациях примерно до 0.015 моль/дм^3 происходит обменное поглощение, согласно уравнению (7), с предельным значением сорбционной емкости 0.74 ммоль/г , определенным по линейной форме уравнения Ленгмюра, и концентрационной константой ионообменного равновесия $\lg K_7 = 2.58 \pm 0.02$. При дальнейшем увеличении концен-

трации глицина в растворе отмечен рост СОЕ по необменному механизму поглощения (см. рис. 3).

Однако в целом увеличение количества меди (II) в ионите неоднозначно сказывается на сорбции глицина из раствора с рН 10, что показано на изотерме распределения глицина между ионитом и раствором (c_r/c_v) в зависимости от степени заполнения ($\bar{X}$) ионами меди (II) натриевой формы КБ-4 (рис. 4). При низких степенях заполнения количество глицина в фазе ионита увеличивается и достигает максимума при $\bar{X}$ в интервале от 0.22 до 0.68, и можно предположить, что взаимодействие осуществляется согласно схеме (7).

В работе определены тепловые эффекты взаимодействий карбоксильных катионитов в медной форме с раствором глицина. Термокинетические кривые взаимодействия глицина с катионитами имеют типичный вид и позволяют установить время протекания процесса, максимум тепловыделения и время его достижения. Для КБ-4 тепловыделение невысокое и максимального значения оно достигает на 30–40 минуте с начала процесса. Для КБ-2, напротив, обнаружена значительная интенсивность тепловыделения и достижение максимума за 3–5 мин. Влияние рН водного раствора на ΔH взаимодействия представлено на рис. 5. Изменение энтальпии ионного обмена, протекающего с участием органических ионов, складывается из энтальпий нескольких процессов [4, 8]: взаимодействия аминокислоты с ионообменником и молекул аминокислоты между собой, гидратации ионов, дегидратации ионообменника и аминокислоты, перестройки растворителя в растворе и фазе ионообменника и энергетических затрат системы на деформацию полимерной сетки при образовании сорбционных центров:

$$\Delta H_{\text{Хи}} = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_{\text{дегидр}} + \Delta H_{\text{перестр}} + \Delta H_{\text{деформ}}.$$

Необходимо отметить, что из нейтральных растворов на КБ-2 аминокислота сорбируется с эндотермическим эффектом, достигающим 8084 ± 16 Дж/моль при рН 8, переходящим в экзотермический эффект и достигающим -23214 ± 360 Дж/моль при рН 11, что косвенно свидетельствует об изменении структуры образующегося комплекса в ионите или об изменении природы протекающих реакций. При сорбции ионов меди (II) на КБ-2 наблюдается изменение строения образующихся комплексов металла в фазе ионита при изменении кислотности равновесного раствора и рН внутри зерна ионита [9], которое может влиять на природу образующихся комплексов меди с глицином. Можно предположить, что на медной форме возмож-

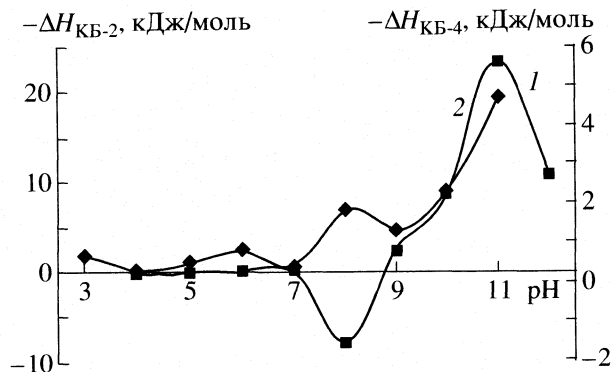


Рис. 5. Энтальпия сорбции глицина медными формами на КБ-2 (1) и на КБ-4 (2) при различных рН.

но образование комплексных соединений между ионом меди (II) и анионом глицина в щелочных растворах, согласно схеме равновесия (8).

В целом необходимо отметить, что сорбция глицина медной формой карбоксильных катионитов предпочтительнее протекает на КБ-2, нежели на КБ-4, поскольку, во-первых, у него больший объем свободных пор, во-вторых, в КБ-2 координационные связи меди практически полностью заняты карбоксильными группами, близко расположенными друг к другу в данном катионите.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овсянникова Д.В., Селеменев В.Ф., Бондарева Л.П., Амелин А.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1887.
2. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
3. Рошаль Е.Р., Демина Н.Г., Шолин А.Ф., Румянцев Н.Ф. // Химико-фармацевт. журн. 1980. Т. 14. № 6. С. 110.
4. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. 104 с.
5. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М.: Мир, 1972. 159 с.
6. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Гарфутдинова А.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 506.
7. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. и др. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. М.: Стелайт, 2002. 298 с.
8. Самсонов Е.М., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 225 с.
9. Ковалева Е.Г., Молочников Л.С., Липунов И.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1403.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

КОНУСНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

© 2008 г. В. Г. Березкин, Е. В. Кормишкина

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

E-mail: berezkin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 06.04.2007 г.

Предложен новый вариант хроматографии – конусная хроматография, при которой пластинка тонкослойной хроматографии (ТСХ) на гибкой подложке (полимер, фольга) имеет форму конуса. Проведена сравнительная оценка этого варианта с известными ранее классическими вариантами линейной и круговой хроматографии. Сравнение проведено по хроматографическим характеристикам (подвижность соединений R_f и эффективность H , мкм), а также по времени проведения хроматографического эксперимента при использовании в качестве подвижной фазы этанола. Показано, что конусная хроматография занимает промежуточное положение в ряду: линейная, конусная, круговая ТСХ.

Одной из основных особенностей, отличающей тонкослойную хроматографию (ТСХ) от всех остальных видов хроматографии, является то, что хроматографический процесс происходит на плоском, обычно на открытом слое сорбента. Наиболее распространенный вид ТСХ – линейный восходящий вариант. При этом пробы наносят на стартовую линию параллельно одной из сторон. Пластинку помещают вертикально в хроматографическую камеру, на дно которой наливается элюент, и проводят восходящую ТСХ [1–3].

Другой, реже используемый, вариант – круговая хроматография. В этом случае пробы наносят на некотором расстоянии от центра пластины по окружности, а элюент подают в центр (см., например, [4]). Важная особенность круговой хроматографии заключается в том, что она является градиентной по скорости потока элюента, причем линейная скорость подвижной фазы уменьшается в направлении от центра подачи элюента. Градиент потока подвижной фазы ограничивает размывание разделяемых соединений.

Нами предложен новый вариант – конусная хроматография, при реализации которой адсорбционный слой и гибкая пластинка ТСХ имеют форму конуса (см. рис. 1). В зависимости от угла конуса изменяется градиент потока (при минимальном угле градиент практически отсутствует, а при угле, приближающемся к 180° , конусная хроматография переходит в круговую).

Цель нашей работы – экспериментальная оценка нового варианта конусной хроматографии, сравнение его с традиционными известными вариантами: линейной и круговой хроматографией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Устройство для реализации конусной хроматографии. Схема устройства показана на рис. 2. Конусную хроматографию проводили следующим образом. Из прямоугольной пластинки (10×10 см) ТСХ вырезали круг диаметром 10 см. На расстоянии 1 см от центра пластины по кругу наносили стандартную смесь. Затем круг разрезали пополам и сворачивали в виде конуса, адсорбционным слоем внутрь. Затем пластинку в форме конуса помещали внутрь пластиковой воронки (причем у воронки была отрезана нижняя трубка) таким образом, что край пластинки был снаружи. С помощью ограничителей (представляющих собой небольшие отрезки ~ 1 см упругой проволоки), находящихся в отверстиях, специально проделанных в пластиковой воронке, пластинку фиксировали. Конструкцию опускали в резервуар с подвижной фазой таким образом, чтобы только свободный край пластинки касался элюента. Сверху воронку с расположенной в ней пластинкой накрывали чашкой Петри соответствующего диаметра.

Линейную восходящую хроматографию проводили в обычной стеклянной камере (размеры каме-

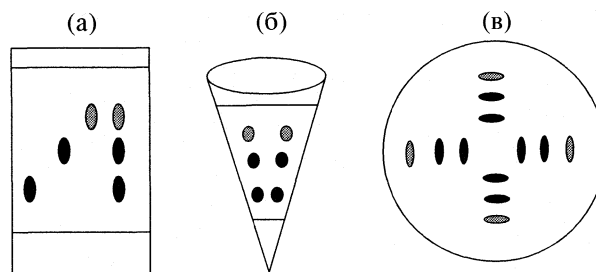


Рис. 1. Основные виды планарных хроматограмм: а – линейная, б – конусная, в – круговая.

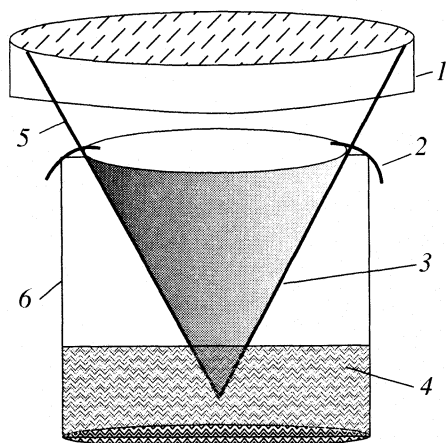


Рис. 2. Схема разборного устройства для реализации конусной хроматографии; 1 – крышка (чашка Петри, $d \sim 10$ см), 2 – ограничители (стальная проволока), 3 – пластинка ТСХ, свернутая в конус и расположенная внутри воронки, 4 – подвижная фаза, 5 – прозрачная полиэтиленовая воронка (угол 60° , диаметр воронки $d \sim 9,5$ см), 6 – стеклянный резервуар с подвижной фазой.

ры: $12 \times 12 \times 5$ см), в которой находилось небольшое количество подвижной фазы. На пластинку ТСХ наносили пробы на расстоянии 1 см от края, и затем опускали ее в описанную выше камеру.

Процесс круговой хроматографии проводили следующим образом: смесь для последующего хроматографического разделения наносили на пластинку по кругу на расстоянии 1 см от центра пластинки. Затем пластинку помещали на стеклянную пластину (основание), а сверху закрывали полимерной воронкой, в которую вставляли стеклянную трубку, используемую для центрирования ка-

пилляра. Этот капилляр пропускали через трубку и опускали на адсорбционный слой хроматографической пластинки. Резервуар с подвижной фазой располагали выше уровня пластинки на высоте ~ 15 см. Схема примерного устройства (камеры), описанного ранее для традиционной круговой ТСХ и использованного нами, представлена на рис. 3 [4].

Исследование хроматографического процесса проводили на пластинках размером 100×100 мм с силикагелем на алюминиевой подложке для ВЭТСХ с УФ-индикатором (силикагель СТХ-1ВЭ, зернение 8–12 мкм, толщина слоя 110 мкм, УФ-индикатор УФ-254, производство ЗАО “Сорбполимер”, г. Краснодар, Россия). ТСХ изучали при разделении смесей красителей: бриллиантовый зеленый, родамин С, эритрозин, (в соотношении красителей 1:1:1). Процесс хроматографического разделения проводили при использовании этанола (ректификата) в качестве подвижной фазы. Анализируемые пробы наносили микрошприцем. Расстояние, на которое продвигалась подвижная фаза в наших экспериментах, составляло 35 мм, причем эту высоту измеряли от стартовой линии, на которой были нанесены пробы, содержащие исследуемые вещества.

После окончания эксперимента устройство (в случае круговой и конусной хроматографии) разбирали, а пластинку высушивали на воздухе (для ускорения можно использовать поток теплого воздуха) и затем сканировали на планшетном сканере Genius Color Page-Vivid3x, фирмы KYE Systems Corp. (China). Сканирование осуществляли, используя программу Sorbfil Videodensitometr TLC Quantitative Evaluation (Ver 1.7.0.216), производства ЗАО “Сорбполимер” (г. Краснодар, Россия). Статистическую обработку результатов проводили в программе Excel (Microsoft, США).

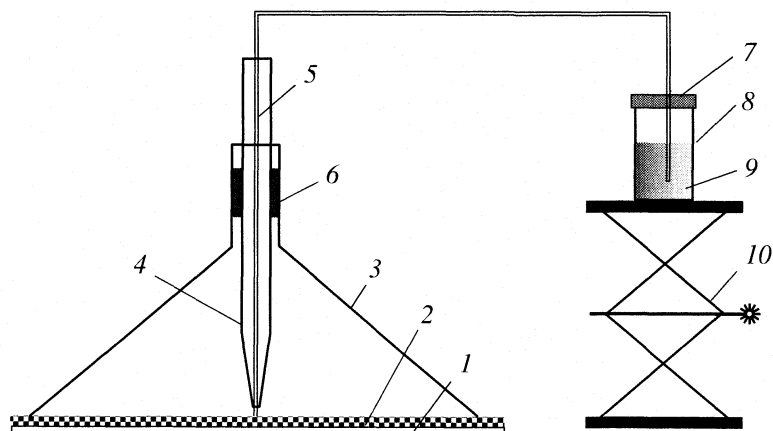


Рис. 3. Установка для реализации традиционной круговой ТСХ; 1 – алюминиевая подложка пластинки, 2 – адсорбционный слой пластинки, 3 – прозрачная полимерная воронка (угол 60° , диаметр трубки 1 см), 4 – стеклянная трубка для центрирования капилляра, используемого для подачи подвижной фазы, 5 – кварцевый капилляр диаметром 0,32 мкм, по которому подается подвижная фаза, 6 – резиновый уплотнитель, 7 – крышка, 8 – резервуар для подвижной фазы, 9 – подвижная фаза, 10 – подставка для резервуара с подвижной фазой (с изменяемой высотой).

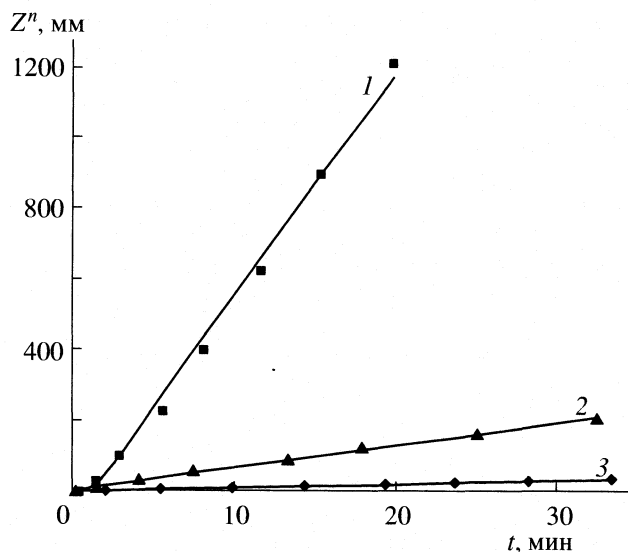


Рис. 4. Зависимости скорости движения фронта подвижной фазы (этанол) от времени для традиционной линейной (1), конусной (2) и круговой (3) ТСХ.

При проведении хроматографических экспериментов в качестве параметров исследуемого процесса использовали следующие хроматографические величины:

1) подвижность (R_f) красителя, рассчитывали по формуле $R_f = l/Z_f$, где l – наибольшее расстояние, пройденное пятном от точки нанесения пробы; Z_f – расстояние (в наших экспериментах 35 мм), пройденное элюентом от линии старта; 2) высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ или H) для исследуемых соединений рассчитывали по уравнению $H = l/N$, где N – число теоретических тарелок, которое определяли, используя программу Sorbfil Videodensitometr TLC Quantitative Evaluation.

Оценку воспроизводимости времени хроматографического эксперимента t , подвижностей соединений R_f и эффективности ВЭТТ в вариантах традиционной хроматографии и ТСХ с закрытым слоем проводили, используя общепринятые методы [5]. Вначале оценивали грубое отклонение (промах) по τ -критерию. В этом случае для всей серии измерений (включая “сомнительные” значения) рассчитывали среднее $\bar{x}$ и стандартное отклонение s , а затем находили доверительный интервал:

$$\bar{x} \pm \Delta x = \bar{x} \pm \tau s, \quad (1)$$

в котором с заданной доверительной вероятностью могут находиться все значения серии, кроме промахов (τ – коэффициент).

Среднее значение измеряемой величины R_f рассчитывали по формуле:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n, \quad (2)$$

где x_i – единичное случайное измерение, n – число повторных измерений.

Для оценки дисперсии случайной величины использовали выборочную дисперсию s^2 , представляющую собой сумму квадратов отклонений результатов измерений от выборочного среднего, деленную на $n-1$:

$$s^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1). \quad (3)$$

Стандартное отклонение s , характеризующее рассеяние результатов в выборочной совокупности данных, рассчитывали по формуле:

$$s = (s^2)^{1/2}. \quad (4)$$

Стандартное отклонение является мерой разброса и характеризует случайную погрешность измерения величин R_f . Для характеристики воспроизводимости результатов количественного анализа используют также понятие относительного стандартного отклонения s_r :

$$s_r = s / \bar{x}. \quad (5)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Скорость движения подвижной фазы – важная характеристика хроматографического эксперимента. В соответствии с законом Дарси [6], движение фронта подвижной фазы по адсорбционному слою пластинки может быть представлено следующим уравнением:

$$Z_f^2 = \chi t, \quad (6)$$

где Z_f – расстояние от линии погружения пластинки ТСХ в подвижную фазу до фронта подвижной фазы на пластинке, t – время (продолжительность) элюирования, χ – коэффициент скорости. Уравнение (6) справедливо только для случая линейного элюирования [1]. Зависимость Z_f^2 от t для восходящей линейной хроматографии представляет собой прямую линию, наклон которой определяется параметром χ .

Для варианта круговой хроматографии в литературе нами не было найдено зависимости скорости движения подвижной фазы от времени; экспериментальные данные представлены, как правило, в координатах $Z_f - t$ [1, 2]. Нами было установлено, что для варианта конусной хроматографии ни в координатах $Z_f^2 - t$, ни в координатах $Z_f - t$ зависимость не была линейной.

Таблица 1. Сравнение динамики движения фронта этанола в методах линейной, круговой и конусной хроматографии с открытым адсорбционным слоем; $Z^n = f(t)$

Z^n , мм	$t_{\text{ср}}$, мин	Z^n , мм	$t_{\text{ср}}$, мин	Z^n , мм	$t_{\text{ср}}$, мин
Линейная ($n = 2$)		Конусная ($n = 1.5$)		Круговая ($n = 1$)	
0	0.42	0	0.28	0	2.09
25	1.49	11.2	1.61	5	5.48
100	2.97	31.6	4.13	10	9.92
225	5.65	58.1	7.52	15	14.4
400	8.13	89.4	13.4	20	19.4
625	11.7	125	17.9	25	23.8
900	15.4	164	25.2	30	28.3
1225	19.9	207	32.7	35	33.4

Таблица 2. Характеристики подвижности и эффективности (R_f и H , мкм) для вариантов линейной, конусной и круговой хроматографии

Сорбат	Линейная		Конусная		Круговая	
	R_f	H	R_f	H	R_f	H
Бриллиантовый зеленый	0.10	18	0.09	13	0.07	14
Родамин С	0.42	21	0.54	13	0.50	13
Эритрозин	0.86	5	0.86	16	0.81	8

Таблица 3. Оценка воспроизводимости времени движения фронта подвижной фазы ($n = 10$, $p = 0.90$)

ТСХ	$\bar{x}$	Δx	s^2	s	ϵ , %
Линейная	36.1	0.0733	0.6806	0.8250	0.20
Конусная	35.7	0.0267	0.0900	0.3000	0.07
Круговая	33.4	0.0578	0.4223	0.6500	0.17

На рис. 4 в координатах $Z^n - t$ представлены зависимости скорости движения фронта ПФ от времени для линейной ($Z^n = 63.72t - 85.41$, $R^2 = 0.9924$, $n = 2$), конусной ($Z^n = 6.369t - 4.120$, $R^2 = 0.9960$, $n =$

$= 1.5$) и круговой ($Z^n = 1.104t - 1.368$, $R^2 = 0.9984$, $n = 1$) хроматографии.

В табл. 1 приведена динамика движения фронта подвижной фазы от времени для линейного, конусного и кругового варианта хроматографии. В данной работе была проведена также оценка величин подвижности R_f и эффективности H (ВЭТТ) в вариантах линейной, конусной и круговой хроматографии. Как видно из представленных в табл. 2 результатов, эффективность в варианте конусной хроматографии лучше, чем в линейной. Следует отметить, что данные для эритрозина не характерны, так как это соединение элюируется в зоне неустойчивости потока подвижной фазы. Эффективность конусной и круговой хроматографии выше, чем линейной (эритрозин был нами исключен из рассмотрения, поскольку он движется в зоне неустойчивого потока подвижной фазы, вблизи фронта подвижной фазы, и, следовательно, наблюдаемые для этого соединения значения не характерны для рассмотренных вариантов ТСХ).

С использованием полученных данных была проведена оценка воспроизводимости времени движения фронта подвижной фазы (см. табл. 3). Как следует из представленных данных, скорость движения потока увеличивается в ряду: круговая < конусная < линейная хроматография.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. М.: Научный совет РАН по хроматографии. 1999. Т. 1 и 2. С. 753.
2. Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии. С.-Петербург: Химиздат, 2005. 232 с.
3. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. Т. 1. М.: 1981. С. 616.
4. Высокоэффективная тонкослойная хроматография / Под ред. А. Златкиса, Р.Е. Кайзера. М.: Мир, 1979. 246 с.
5. Систематические и случайные погрешности химического анализа: Учеб. пособие для вузов / Под ред. М.С. Черновьянц. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. 157 с.
6. Darcy H. Les Fontaines publiques de la Ville Dijon. Paris: Dalmont, 1856.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

СПИРАЛЬНЫЕ ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ

© 2008 г. А. П. Ефименко*, И. И. Наumenко*, В. К. Соболева**

*Российская академия наук, Сибирское отделение,

Институт нефтегазовой геологии и геофизики, Новосибирск

**ООО “Мультихром”, Новосибирск

E-mail: root@multichrom.nsk.ru

Поступила в редакцию 09.04.2007 г.

Теоретически обосновано и экспериментально показано, что максимальная эффективность спиральной поликапиллярной колонки достигается при дополнительном закручивании пучка капилляров колонки вокруг его продольной оси на целое число оборотов. С использованием этого приема изготовлены газохроматографические колонки с эффективностью 12–16 тысяч теоретических тарелок, которые могут найти применение в различных приложениях, особенно когда необходимо быстрое разделение.

Необходимость проведения все большего числа анализов вызывает потребность в развитии скоростной хроматографии. Быстрые разделения на насадочных колонках с мелкозернистыми насадками требуют больших перепадов давления, а капиллярные колонки малого диаметра имеют малую нагрузочную емкость, что затрудняет их применение. Поликапиллярные колонки (ПКК), состоящие из большого числа тонких параллельных капилляров, снимают ограничения, свойственные насадочным и капиллярным колонкам [1]. Короткие прямые ПКК в основном используются в портативных газовых хроматографах [2], при длине ~20–25 см они имеют эффективность порядка 3×10^3 т.т., которой часто недостаточно для удовлетворительного разделения. Использование прямых колонок большей длины неудобно, а в некоторых случаях и невозможно, поэтому увеличение длины колонок возможно при сворачивании ППК в спираль.

Однако спиральные ПКК имеют свои особенности, несвойственные другим типам колонок. Рассмотрим процесс разделения на ПКК. Поток газа-носителя на входе в колонку распределяется по всем капиллярам, а на выходе объединяется, при этом выходящий хроматографический пик представляет собой сумму пиков, выходящих из отдельных капилляров. Для того чтобы суммарный пик был узким, времена выхода зон из отдельных капилляров колонки должны отличаться друг от друга на как можно меньшую величину – в идеальном случае совпадать. Это достигается тогда, когда все капилляры одинаковы по длине и сечению. Очевидно, что при обычном сворачивании в спираль получится колонка, в которой капилляры, расположенные на разном расстоянии от центра спирали, будут отличаться по длине. Для устране-

ния этого различия было предложено дополнительно скручивать колонку вокруг ее продольной оси, как показано на рис. 1 [3], т.е. изготавливать колонку в виде биспирали.

В полученной таким образом колонке расстояние капилляра от центра спирали будет переменным и, при целом числе оборотов вокруг продольной оси, разброс длин капилляров в пучке ПКК будет уменьшаться. Очевидно, что такое улучшение возможно при ограниченном числе оборотов вокруг продольной оси ПКК, так как в сильно скрученной колонке периферийные капилляры пучка колонки будут подобны навитой пружине и, естественно, их длина будет значительно больше длины центральных капилляров. Следует отметить, что все коммерческие спиральные ПКК имеют форму биспирали, в том числе изготовленные при участии авторов статьи для фирмы Alltech и впервые описанные Куком [4].

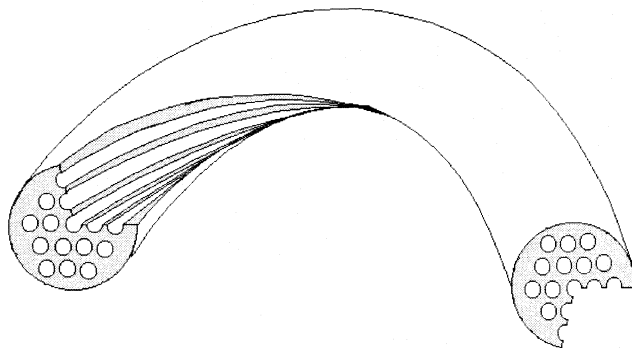


Рис. 1. Фрагмент спиральной ПКК, скрученной вокруг продольной оси.

Цель настоящей работы – исследование зависимости эффективности спиральной ПКК от ее геометрических параметров.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Ранее было получено [5], что высота, эквивалентная теоретической тарелке, (ВЭТТ) для ПКК, состоящей из капилляров одинаковой длины, выражается формулой следующего вида:

$$H = H_1 + \Delta_S^2 L, \quad (1)$$

где H_1 – ВЭТТ единичного капилляра, $\Delta_S^2 = \sigma_S^2/S^2$ – относительная дисперсия площадей поперечных сечений капилляров в ПКК, σ_S^2 – дисперсия площадей поперечных сечений капилляров, S – средняя площадь поперечного сечения капилляра в ПКК, L – длина колонки.

Выражение (1) можно переписать в виде:

$$1/N = 1/N_1 + 1/N_{mc}, \quad (2)$$

где N – эффективность ПКК, N_1 – эффективность отдельного капилляра, N_{mc} – эффективность пучка капилляров, определяемая несинхронностью выхода пиков из капилляров ПКК и равная:

$$N_{mc} = 1/\Delta_S^2. \quad (3)$$

Обычно эффективность ПКК определяется величиной N_{mc} , так как $N_1 \gg N_{mc}$.

Исходной заготовкой для изготовления ПКК является многоканальная трубка (МКТ). При сворачивании прямой МКТ в спираль меняются длины капилляров и их сечения, поэтому выражение (3), полученное для капилляров одинаковой длины и постоянного сечения, не применимо для спиральной МКТ. Используя уравнение Пуазейля и считая газ-носитель несжимаемым, легко получить, что мертвое время в круглом капилляре переменного сечения пропорционально:

$$t \sim L^2 \langle S^{-2} \rangle \langle S \rangle, \quad (4)$$

где L – длина капилляра; $\langle S \rangle$ – средняя по длине капилляра площадь поперечного сечения капилляра, $\langle S^{-2} \rangle$ – среднее по длине капилляра значение обратной величины квадрата площади поперечного сечения капилляра.

Если обозначить правую часть выражения (4) как $1/g$, то относительная дисперсия мертвого времени для пучка капилляров будет равна относительной дисперсии Δ_g^2 геометрического параметра g :

$$\sigma_t^2/t^2 = \Delta_g^2 = 1/N_{mc}. \quad (5)$$

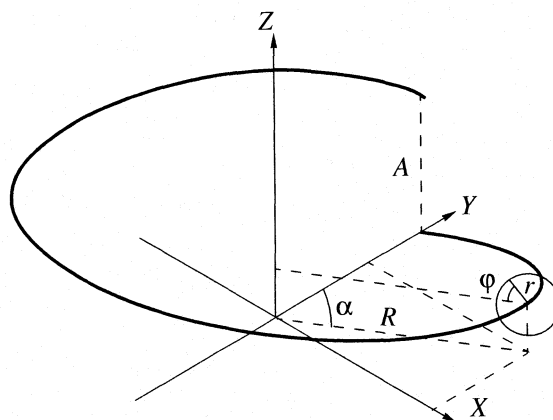


Рис. 2. Координаты положения капилляра в спиральной ПКК.

Оценим Δ_g^2 для спиральной колонки. Пространственные координаты центрального капилляра в пучке спиральной колонки будут соответствовать координатам винтовой линии (рис. 2):

$$x = R \cos \alpha, \quad y = R \sin \alpha, \quad z = a \alpha, \quad (6)$$

где α – угол местоположения точки на спирали, изменяющийся от 0 до Ω (угла, соответствующего конечной точке спирали), R – радиус спирали, коэффициент $a = A/2\pi$, где A – шаг спирали.

Легко показать, что координаты капилляра колонки, отстоящего от центра сечения колонки на расстоянии r под углом ϕ , будут соответственно равны:

$$x = R \left(1 - \frac{r}{R} \cos \phi \right) \cos \alpha, \quad y = R \left(1 - \frac{r}{R} \cos \phi \right) \sin \alpha, \quad (7)$$

$$z = a \alpha + r \sin \phi.$$

Угол ϕ связан с углом α следующим соотношением:

$$\phi = \phi + 2\pi m \alpha / \Omega, \quad (8)$$

где ϕ соответствует углу ϕ при $\alpha = 0$, а m – число оборотов, на которое закручена колонка вокруг своей продольной оси.

Квадрат производной элемента длины капилляра dl по углу α , описываемому пространственной кривой, заданной параметрически (в данном случае параметром является угол α), равен:

$$(dl/d\alpha)^2 = (\partial x/\partial \alpha)^2 + (\partial y/\partial \alpha)^2 + (\partial z/\partial \alpha)^2. \quad (9)$$

После несложных преобразований получим следующее выражение для элемента длины капилляра:

$$dl = (R^2 + a^2)^{1/2} \left(1 - 2r \frac{R - a 2\pi m / \Omega}{R^2 + a^2} \cos \phi + \right. \\ \left. + \frac{r^2}{R^2 + a^2} \left(\left(\frac{2\pi m}{\Omega} \right)^2 + \cos^2 \phi \right) \right)^{1/2} d\alpha. \quad (10)$$

Рассмотрим случай, когда в исходной прямой МКТ, из которой изготавливают ПКК, сечение капилляров является постоянным по длине. Для упрощения допустим, что при сворачивании в спираль объем капилляра сохраняется, т.е. имеет место соотношение:

$$S_{\text{str}} dl_{\text{str}} = S dl, \quad (11)$$

где S_{str} и S – площади поперечных сечений капилляров прямой и спиральной МКТ на соответствующих элементах длин dl_{str} и dl . Также будем считать, что капилляры разного сечения распределены по сечению МКТ случайным образом. При этом местоположение капилляра в спиральной МКТ и его исходное сечение S_{str} можно считать независимыми. После проведения вычислений для пучка круглого сечения при условии $r/R \ll 1$ получим:

$$N_{\text{mc}} = \frac{1}{\Delta_g^2} = \left[\Delta_{\text{sr}}^2 + \frac{9}{4} \frac{r_{\text{mc}}^2}{R^{*2}} \left(\frac{\sin \pi m}{\pi m} \right)^2 + \frac{3}{4} \frac{r_{\text{mc}}^4}{R^{*2}} \left(\frac{m}{M} \right)^4 \left(1 - \frac{Am}{L} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (12)$$

где r_{mc} – радиус пучка капилляров, m – число оборотов вокруг продольной оси, M – число витков спирали, Δ_{sr}^2 – относительная дисперсия площадей поперечных сечений капилляров исходной прямой МКТ, L – длина МКТ, A – шаг спирали, а параметр R^* близок по величине радиусу спирали R и равен:

$$R^* = R \left(1 + \frac{A^2}{(2\pi R)^2} \right) / \left(1 - \frac{Am}{L} \right). \quad (13)$$

Согласно выражению (12), при сворачивании МКТ в спираль дополнительно к Δ_{sr}^2 добавляются еще члены. Обозначим их как Δ_{spir}^2 , тогда выражение (12) можно записать как:

$$N_{\text{mc}} = 1/\Delta_g^2 = [\Delta_{\text{sr}}^2 + \Delta_{\text{spir}}^2]^{-1}. \quad (14)$$

Проанализируем полученное выражение вначале для случая, когда число оборотов $m = 0$. При этом $(\sin \pi m / \pi m)^2 = 1$, поэтому $\Delta_{\text{spir}}^2 \approx 6.25 \times 10^{-4}$ при $r_{\text{mc}}/R \approx 1/60$, характерном для МКТ, использованных в данной работе. Полученная величина превышает величину Δ_{sr}^2 для прямых МКТ, используемых обычно при изготовлении ПКК и равную $(1.4\text{--}2.5) \times 10^{-4}$. Это означает, что при сворачивании прямых МКТ, имеющих эффективность пучка, равную, например, 7×10^3 т.т. и 2.5×10^3 т.т., в спираль с $m = 0$ получим МКТ со зна-

чительно меньшей эффективностью пучка, соответственно, 1.3×10^3 т.т. и 0.98×10^3 т.т.

Рассмотрим случай малого числа оборотов вокруг продольной оси колонки, когда последним членом выражения (12), содержащим r_{mc}^4 , можно пренебречь. При этом член $(\sin \pi m / \pi m)^2 < 1$, а при целом $m = 1, 2, 3 \dots$ он обращается в 0, следовательно, величина Δ_{spir}^2 будет меньше, чем в предыдущем случае при $m = 0$. При целом m эффективность пучка капилляров спиральной МКТ равна эффективности пучка исходной прямой МКТ. При m , отличающемся от целых чисел, вклад в дисперсию будет уменьшаться с ростом m пропорционально m^{-2} .

Исходя из характерных параметров МКТ, используемых в настоящей работе, по уравнениям (12) и (14) рассчитана зависимость Δ_{spir}^2 от m , которая приведена в графическом виде на рис. 3 и подтверждает приведенные выше выводы. Кроме того, видно, что при $m \leq 4$ вкладом последнего члена выражения (12) можно пренебречь, при увеличении m этот вклад будет возрастать и может стать преобладающим.

Таким образом, полученная модель спиральной ПКК описывает функциональную зависимость ее эффективности (по неудерживаемому веществу) от относительной дисперсии площадей сечений исходной прямой МКТ, диаметров пучка и спирали, числа оборотов вокруг продольной оси МКТ, числа оборотов спирали и ее шага. Относительная дисперсия мертвых времен в пучке капилляров спиральной ПКК представляет сумму независимых дисперсий: относительной дисперсии площадей сечений капилляров исходной прямой МКТ и дисперсии, вносимой сворачиванием МКТ в спираль, причем последняя минимальна при целом числе оборотов вокруг продольной оси. Следует отметить, что при неравномерном закручивании МКТ вокруг продольной оси даже при целом числе оборотов m величина Δ_{spir}^2 будет отличаться от 0, однако она будет уменьшаться с ростом m , поэтому на практике МКТ желательно закручивать вокруг продольной оси на 2–3 оборота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы МКТ с начальной длиной 1150 мм, поперечное сечение представляет собой шестигранник с размером между гранями, равным 2 мм. Количество капилляров 1261, их диаметр 38 мкм.

Измерения эффективности прямых и спиральных МКТ по метану проводили на стенде “Метан”, представляющем собой хроматограф, работающий при комнатной температуре, оснащенный

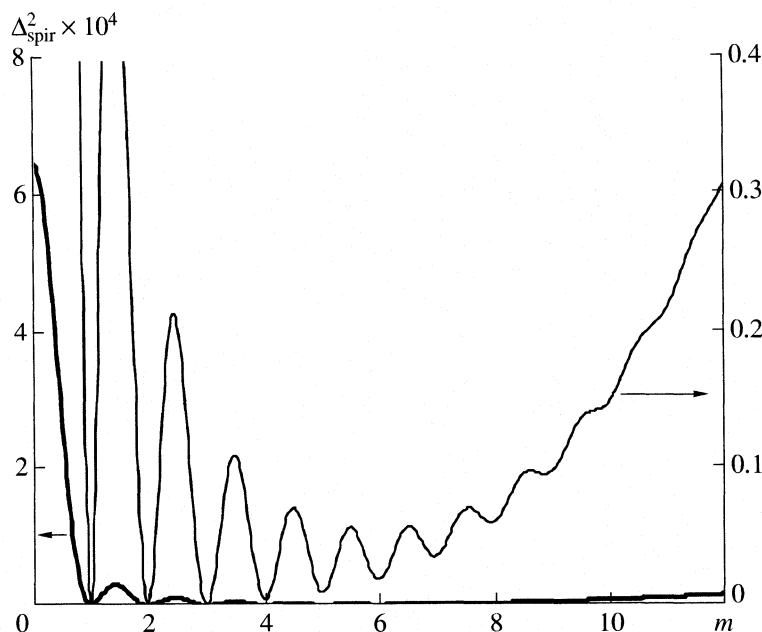


Рис. 3. Теоретическая зависимость Δ_{spir}^2 от m для круглого пучка, рассчитанная из уравнений (12) и (14). Параметры расчета: $r_{\text{mc}} = 1/60$, $M = 2.5$, $A/2\pi \ll R$.

ный пламенно-ионизационным детектором и подвижным устройством быстрого ввода пробы [6], между которыми закрепляли с помощью фитингов МКТ. В качестве газа-носителя использовали аргон (60 мл/мин), длительность дозирования метана составила 2–3 мс. Для усиления сигнала детектора использовали электрометрический усилитель с постоянной времени 2 мс. Хроматографирование на ПКК с нанесенными неподвижными фазами (НФ) выполнено на модернизированном хроматографе ЦВЕТ-500М, снабженном пламенно-ионизационным детектором, устройством ввода пробы [4] и электрометрическим усилителем с постоянной времени 2 мс. Для обработки хроматограмм, полученных на хроматографе и стенде “Метан”, использовали программу “Хромкод” (ООО “Сибертех”, Новосибирск).

Исходя из уравнений (2) и (14), в одних и тех же условиях эффективности прямой N_{str} и полученной из нее спиральной МКТ N_{spir} связаны соотношением:

$$1/N_{\text{spir}} - 1/N_{\text{str}} = \Delta_{\text{spir}}^2. \quad (15)$$

Следовательно, если использовать несколько прямых МКТ с одинаковой эффективностью и из некоторых из них изготовить спиральные МКТ, то при одинаковых длинах МКТ и условиях измерения эффективности прямых и спиральных МКТ также будут связаны соотношением (15). Для исследований из одной партии МКТ выбраны несколько прямых трубок, имеющих близкую эффективность по метану, равную 6800 т.т., при

длине 1150 мм. Две из них затем были свернуты в спираль диаметром 118 мм с шагом 12 мм с $m = 0$ и 2.2 соответственно. Сворачивание МКТ в спираль проводили путем пропускания МКТ через изогнутую трубку из нержавеющей стали, нагретую до температуры размягчения стекла. С помощью стенда “Метан” определена зависимость эф-

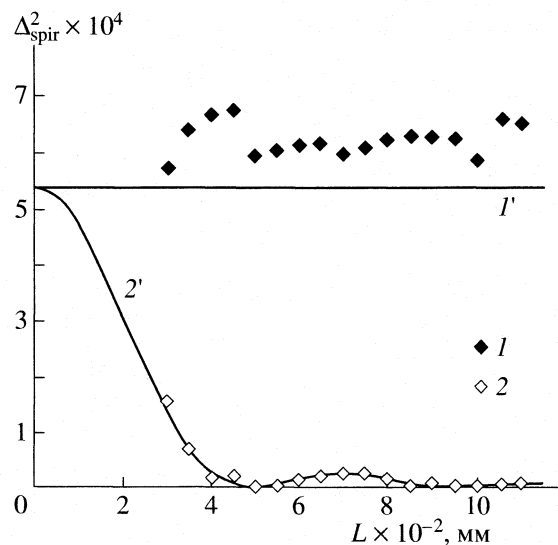


Рис. 4. Зависимости Δ_{spir}^2 от длины для спиральных МКТ с шестигранным пучком; линии – расчет, точки – экспериментальные данные для $m = 0$ (1', 1) и 2.2 (2', 2) соответственно.

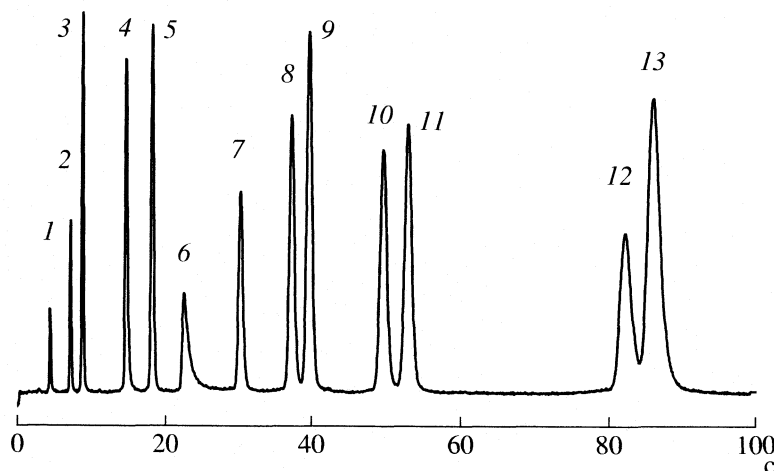


Рис. 5. Хроматограмма смеси растворителей на ПКК с НЖФ OV-1701 (0.2 мкм), поток газа-носителя (аргон) 80 мл/мин, температура колонки 50°C, температура испарителя 250°C, детектора 150°C. Цифрами обозначены: 1 – ацетон, 2 – этилацетат, 3 – бензол, 4 – *n*-бутанол, 5 – толуол, 6 – этилцеллозольв, 7 – бутилацетат, 8 – этилбензол, 9 – *m*-ксилол, 10 – *o*-ксилол, 11 – стирол, 12 – циклогексанон, 13 – циклогексанол.

фективности по метану от длины для всех МКТ путем постепенного обрезания их на 50 мм, начиная с 1150 мм и заканчивая 300 мм.

Зависимости величины $\Delta_{\text{спир}}^2$ от длины МКТ, вычисленные по уравнению (15) из экспериментально измеренных при разных длинах эффективностей прямой и спиральных МКТ, приведены на рис. 4. При теоретическом расчете учитывали, что пучок капилляров в поперечном сечении имеет форму шестигранника, поэтому вместо коэффициента 9/4 использовали рассчитанную для шестигранника величину 15/8 при величине $r_{\text{мс}}$, равной радиусу описанной окружности. Видно, что качественно экспериментальные и расчетные результаты хорошо согласуются, количественные различия не превышают 25%.

Приведенные оценки получены для МКТ, капилляры которых не содержат НФ. При нанесе-

Величина эффективности (N , т.т.) по нормальным углеводородам спиральных ПКК, скрученных вокруг продольной оси на различное число оборотов

Вещество	k	$N_{m=2}$	$N_{m=0}$	$N_{m=2}/N_{m=0}$
<i>n</i> -Гексан	0.36	3650	1419	2.57
<i>n</i> -Октан	1.67	7891	3637	2.17
<i>n</i> -Нонан	3.3	10085	5579	1.81
<i>n</i> -Декан	6.41	12578	7301	1.72
<i>n</i> -Ундекан	12.29	14337	8394	1.71
<i>n</i> -Додекан	23.37	15552	8721	1.78

Обозначения: $N_{m=2}$ и $N_{m=0}$ – эффективность ПКК с $m = 2$ и 0 соответственно.

нии НФ методами, принятыми в капиллярной хроматографии, эффективность ПКК для удерживаемых компонентов будет такой же, как и для неудерживаемого вещества, и также будет определяться относительной дисперсией геометрического фактора g . Для ПКК разработаны специальные методы нанесения НФ, которые позволяют увеличить эффективность колонки для удерживаемых веществ [7]. Суть этих методов состоит в том, что в капилляры колонки, в которых скорость подвижной фазы выше, специальным образом вносятся большее количество НФ. В результате синхронность выхода удерживаемых компонентов из капилляров колонки улучшается и эффективность колонки увеличивается. При этом обычно эффективность постепенно увеличивается с ростом фактора удерживания k до некоторого предела.

Для нанесения неподвижной жидкой фазы (НЖФ) использовали метод частичного заполнения колонки, описанный в [7]. Использовали МКТ длиной ~1 м, закрученные вокруг продольной оси на 0 и 2 оборота. В таблице приведены эффективности в т.т. для *n*-углеводородов для двух спиральных ПКК длиной 1 м с НЖФ OV-1 (0.2 мкм) с разными параметрами m .

Видно, что закрученная вокруг продольной оси на 2 оборота колонка более эффективна, чем незакрученная. Следует отметить, что нарастание эффективности с ростом k для первой колонки происходит существенно быстрее, чем для второй, что очень важно при проведении быстрых разделений. Это подтверждено нами экспериментально много раз при нанесении различных НЖФ в капилляры МКТ с различным параметром m . Обычно наблюдаемая эффективность ПКК при достаточно большом факторе удерживания k для закручен-

ной колонки больше в 1.5–2 раза, чем для незакрученной.

Спиральные ПКК могут быть использованы в лабораторных газовых хроматографах, оснащенных устройством ввода пробы с делением потока, а также и в хроматографах для насадочных колонок при несложной модернизации узлов соединения колонки с устройством ввода пробы и детектором. Достаточное соотношение деления потоков 1:1. Время разделения определяется составом анализируемых смесей и составляет обычно 30–300 с, при этом быстрое разделение сравнительно больших объемов пробы обеспечивает высокую чувствительность анализа. Для примера на рис. 5 приведена хроматограмма разделения смеси растворителей на спиральной ПКК длиной 1 м. Спиральные ПКК могут стать достойной заменой насадочных колонок для ряда задач разделения, когда достаточна эффективность $(12\text{--}16) \times 10^3$ теоретических тарелок.

Таким образом, создана математическая модель, описывающая зависимость эффективности спиральной ПКК от ее геометрических параметров. Показана возможность существенного повы-

шения эффективности спиральных ПКК путем закручивания пучка капилляров вокруг продольной оси на целое число оборотов по сравнению с незакрученным пучком. Результаты расчетов качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В. // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47. № 1. С. 23.
2. Грузнов В.М., Шишмарев А.Т., Филоненко В.Г. и др. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 9. С. 957.
3. Ефименко А.П., Науменко И.И. Поликапиллярная хроматографическая колонка: Пат. 2114427 (Россия) // Б.И. 1998. № 10.
4. Cooke W.S. // Today Chemist At Work. 1996. V. 5. № 1. P. 16–20.
5. Малахов В.В., Сидельников В.Н., Уткин В.А. // Докл. АН. 1993. Т. 329. № 6. С. 739.
6. Солдатов В.П., Ефименко А.П., Науменко И.И. Устройство ввода пробы в хроматографическую колонку: А.с. 1485126 СССР // Б.И. 1989. № 21.
7. Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 488.

УДК 615.36:547.454 012

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИ- И ОЛИГОСАХАРИДОВ НА ОСНОВЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА С 5-АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2008 г. Р. Х. Мударисова*, Л. А. Бадыкова*, И. М. Борисов**, А. А. Фатыхов*,
Е. Н. Медведева***, В. А. Бабкин***, Ю. Б. Монаков***

*Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии

**Башкирский государственный университет, Уфа

***Российская академия наук, Сибирское отделение, Иркутский институт химии

E-mail: puzin@anrb.ru

Поступила в редакцию 10.04.2007 г.

Спектральными методами изучено взаимодействие высоко- и низкомолекулярных арабиногалактанов с 5-аминосалициловой кислотой. Обнаружено, что биополимеры взаимодействуют с 5-аминосалициловой кислотой, образуя полимерные комплексные соединения состава 1:1. По данным спектрофотометрических измерений рассчитаны константы устойчивости комплексов полисахарид-фармакон. Проанализировано влияние строения реагентов на их способность к комплексообразованию в водном растворе.

В последнее время внимание исследователей привлекают комплексы полимеров с биологически активными соединениями в качестве биосовместимых материалов с новыми, полезными для медицины свойствами, особенно комплексы поли- и олигосахаридов с фармаконами, которые рассматривают как лекарственные препараты нового поколения с пролонгированным терапевтическим эффектом направленного действия. Среди полисахаридов, которые могут быть использованы для этой цели, значительный интерес представляет арабиногалактан (АГ) [1–4]. Высокомолекулярная природа, мембранотропные свойства, водорастворимость, способность к рецепторному промежуточному эндоцитозу АГ позволяют использовать его как носитель фармакологических молекул и ионов для получения биологически активных соединений пролонгированного действия [4, 5]. Были исследованы процессы комплексообразования АГ с различными металлами и некоторыми низкомолекулярными органическими соединениями [6–8]. Однако данные по взаимодействию АГ с фармаконами не являются полными, так как изучение их свойств ограничивается рамками прикладного характера. В связи с этим изучение комплексообразования полисахаридов на основе АГ с 5-аминосалициловой кислотой (5-АСК), определение влияния структуры биополимеров на устойчивость образующихся продуктов, установление их состава представляет несомненный интерес.

В настоящей работе исследовано комплексообразование АГ ($AG_{нс}$) и его окисленных высокомолекулярных ($AG_{вм}$) и низкомолекулярных ($AG_{нм}$) фракций с 5-АСК (которая является ингибитором

синтеза простагландинов и обладает противовоспалительной активностью [9]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали АГ с молекулярной массой 40000, выделенный водной экстракцией из хвои лиственницы сибирской [10]. Выделение и очистку АГ от растворимых в воде фенольных соединений, в том числе дигидрокверцетина, проводили на полиамидном сорбенте. При этом получали водный раствор полисахарида, содержащий флавоноиды в следовых количествах (0.01–0.05 мас. %). Синтез и структура окисленных фракций арабиногалактана изучены ранее [11]. В эксперименте использовали 5-АСК марки “ч.д.а.”. Спектры ЯМР 1H регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300” (рабочая частота 300 МГц), растворитель – D_2O . Спектры ЯМР ^{13}C с широкополосным подавлением по протонам регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300” (рабочая частота 75.47 МГц). Использовали 3–5%-ные растворы поли-, олигосахаридов и 5-АСК в D_2O , внутренний стандарт DSS. Спектры ЯМР ^{13}C записывали при $+25 \pm 0.5^\circ C$, с задержкой между импульсами 15 с.

ИК-спектры образцов записывали на спектрофотометре “Specord M-80” в вазелиновом масле. УФ-спектры водных растворов соединений снимали в кварцевых кюветах толщиной 1 см, относительно воды на спектрофотометре “Specord M-40”. Значения pH растворов измеряли на pH-метре “АНИОН 4100” и регулировали путем добавления 0.1 М NaOH. Суммарная концентрация полисахарида и 5-АСК в изомолярной серии была постоянной 1×10^{-4} моль/л. Молярные отношения

[АГ]/[5-АСК] варьировали от 50/1 до 1/20. В сериях растворов с постоянной концентрацией 5-АСК, равной 1×10^{-4} моль/л, концентрацию АГ изменяли от 0.25×10^{-4} до 1×10^{-2} моль/л. Ионная сила была постоянной, равной 0.1. Постоянство ионной силы достигали введением в растворы рассчитанного количества NaCl марки "х.ч.". Величину удельного вращения измеряли на поляриметре "Perkin-Elmer" (модель 141). Характеристическую вязкость водных растворов арабиногалактана, его окисленных фракций и комплексов измеряли при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в вискозиметре Уббелюде с вискозиметром [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными функциональными группами макромолекул исходного арабиногалактана ($\text{АГ}_{\text{ис}}$) являются гидроксильные и простые эфирные группы [10]. Природный полисахарид содержит также в небольших количествах и карбоксильные группы (уроновые кислоты) [10]. При перекисном окислении $\text{АГ}_{\text{ис}}$ происходит окислительная функционализация макромолекул биополимера с образованием высокомолекулярной ($\text{АГ}_{\text{вм}}$) и низкомолекулярной фракций ($\text{АГ}_{\text{нм}}$) [13]. При этом на них формируются карбоксильные группы, что повышает потенциальную возможность их комплексообразования с лекарственными соединениями. Взаимодействие $\text{АГ}_{\text{ис}}$, а также $\text{АГ}_{\text{вм}}$ и $\text{АГ}_{\text{нм}}$ проводили с 5-АСК, имеющей карбоксильную, гидроксильную и аминогруппы.

5-АСК, как и салициловая кислота [14], является относительно слабой кислотой и в водной среде подвергается частичной диссоциации. Константы диссоциации (K_a) карбоксильной и гидроксильной групп салициловой кислоты соответственно равны 1×10^{-3} и 1.5×10^{-14} [14]. Видимо, и в 5-АСК эти функциональные группы слабо диссоциируют. Наличие аминогруппы в 5-АСК характеризует ее и как органическое основание, способное акцептировать собственные протоны, образующиеся при диссоциации. Вследствие этого, очевидно, степень диссоциации карбоксильной группы 5-АСК должна возрасти, поэтому в водных растворах 5-АСК должны содержаться не только молекулы кислоты, но и биполярные ионы $^+\text{H}_3\text{NC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COO}^-$. В нейтральной среде при диссоциации натриевых солей кислоты (получаются в ходе нейтрализации водного раствора кислоты щелочью) дополнительно будут образовываться и ионы $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COO}^-$. В кислой среде будут преобладать ионы $^+\text{H}_3\text{NC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$, а в щелочной – $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COO}^-$.

Электронный спектр 5-АСК при его концентрации в водном растворе 10^{-4} моль/л и pH 7 характеризуется наличием одного максимума поглощения при 333 нм, который можно отнести к поглощению ионов $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COO}^-$, тогда как в

кислой среде наблюдается максимум поглощения при 304 нм, который можно связать с поглощением ионов $^+\text{H}_3\text{NC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$. В кислой среде при pH < 7, когда диссоциация карбоксильных групп арабиногалактана и его фракций подавлена, образования комплекса 5-АСК–полимер не наблюдается. Форма и положение пика поглощения $\lambda_{\text{max}} = 327$ нм (увеличение его интенсивности и сдвиг в коротковолновую область на 5–9 нм) в УФ спектре 5-АСК в присутствии натриевых солей $\text{АГ}_{\text{ис}}$ и его окисленных фракций указывают на происходящее между ними комплексообразование при pH 7. По методу изомольярных серий [15] было установлено, что соотношение стехиометрических коэффициентов для всех изученных комплексов составляет 1:1. Кроме того, состав исследуемых комплексов определялся ранее с помощью методов денсиметрии и вискозиметрии и составил также 1:1 [16].

Константы комплексообразования рассчитывали по методу мольных отношений [15]. Из полученных данных видно, что они увеличиваются в ряду $\text{АГ}_{\text{нм}} > \text{АГ}_{\text{ис}} > \text{АГ}_{\text{вм}}$ и составляют $(9.93 \pm 0.4) \times 10^3$, $(5.24 \pm 0.9) \times 10^3$, $(2.27 \pm 0.7) \times 10^3$ л/моль соответственно. Таким образом, наиболее устойчивый комплекс образуется в случае использования низкомолекулярной фракции. Это, вероятно, связано с наличием в низкомолекулярном образце большего числа функциональных групп (70%) [14]. В то же время $\text{АГ}_{\text{ис}}$, который содержит незначительное количество уроновых кислот (4%), имеет большую константу устойчивости, чем более карбоксилированный $\text{АГ}_{\text{вм}}$ (12%). В этом случае, по-видимому, решающее влияние на комплексообразование оказывает способность сильно разветвленной молекулы $\text{АГ}_{\text{ис}}$ образовывать большое количество водородных связей и тем самым дополнительно стабилизировать комплекс.

Так, в ИК-спектре комплекса $\text{АГ}_{\text{ис}}$ –5-АСК наблюдается смещение максимумов поглощения ОН-групп ($3550\text{--}3020$ см $^{-1}$) на $100\text{--}80$ см $^{-1}$ и групп С–О гликозида ($1135\text{--}1070$ см $^{-1}$) на $10\text{--}15$ см $^{-1}$ в низкочастотную область, что может свидетельствовать об образовании межмолекулярных водородных связей между молекулами лекарственного соединения и биополимером [17]. По-видимому, при образовании водородной связи между гидроксильными группами полисахарида с заместителями ароматического ядра имеет место значительное увеличение длины связи О–Н. В ИК-спектре комплекса на основе полимерной фракции наблюдается незначительное смещение максимумов поглощения ОН-групп (на $5\text{--}15$ см $^{-1}$) в низкочастотную область. В отличие от исходного арабиногалактана, обладающего сильно разветвленной структурой [6], его полимерная фракция имеет менее разветвленное строение [18], что, вероятно, влияет на устойчивость образующегося комплекса.

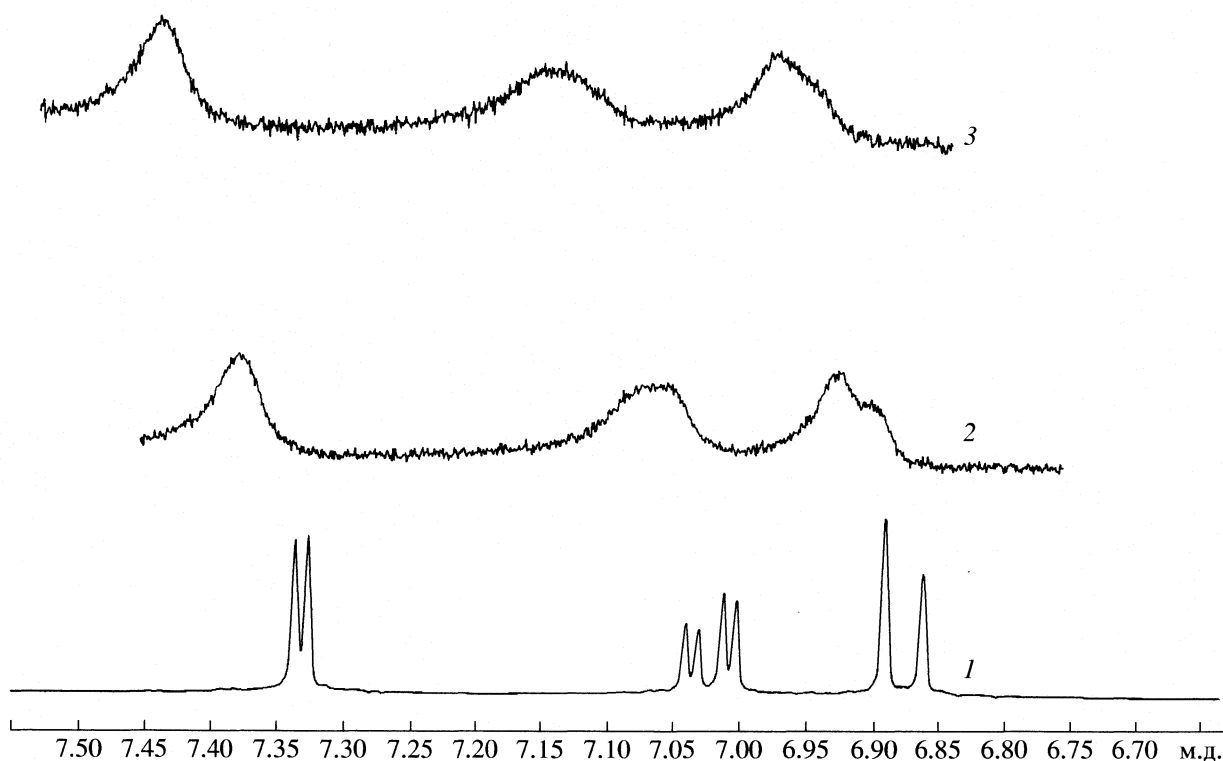


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H 5-АСК (1), комплекса $\text{AG}_{\text{ис}}$ – 5-АСК (2), комплекса $\text{AG}_{\text{нм}}$ – 5-АСК (3), D_2O , концентрация 5.5×10^{-2} моль/л.

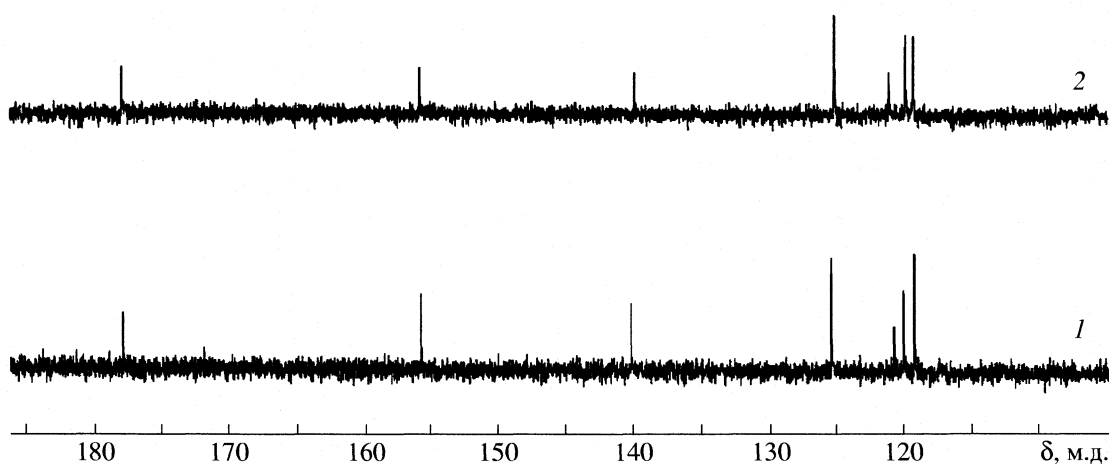


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C 5-АСК (1), комплекса $\text{AG}_{\text{ис}}$ – 5-АСК (2), D_2O , концентрация 5.5×10^{-2} моль/л.

Формирование комплексов полисахарид–5-АСК подтверждают данные ЯМР ^1H -спектроскопии. В спектре ЯМР ^1H , зарегистрированном при смешении $\text{AG}_{\text{ис}}$ ($\text{AG}_{\text{вм}}$, $\text{AG}_{\text{нм}}$) и 5-АСК, сигналы протонов ароматических колец сильно уширяются и сдвигаются в слабое поле на ~ 0.05 – 0.15 м.д. соответственно (рис. 1). В то же время в спектре ЯМР ^1H происходит трансформация сигналов протонов

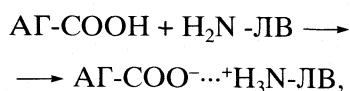
при С6: вместо дублета (7.35 м.д.) он выходит в виде уширенного синглета (7.40 м.д.). Также изменяется сигнал протонов при С4 (6.90 м.д.): вместо дублета дублетов он выходит в виде дублета при 7.05 м.д. Таким образом, в ЯМР-спектрах изменяются сигналы двух протонов, находящихся в *мета*-положении к аминогруппе, причем чем больше концентрация карбоксильных групп в полисахари-

Свойства комплексов АГ и его фракций с 5-АСК

Соединение	α_D^{20}	ν , см ⁻¹	α_D^{20}	$\lambda_{\max}$, нм (lg ε)	ν , см ⁻¹
Комплексы АГ			Фракции с 5-АСК		
АГ _{ис}	+11.9	3600–3100 (ОН), 1740–1710 (C=O), 1152–1080 (C–O)	+16	317 (2.45)	3490–3020 (ОН), 1740–1710 (C=O), 1580 (Ph), 1135–1070 (C–O)
АГ _{вм}	+8.4	3600–3050 (ОН), 1750–1715 (C=O), 1150–1072 (C–O)	+12	315 (2.58)	3570–3030 (ОН), 1740–1710 (C=O), 1580 (Ph), 1140–1070 (C–O)
АГ _{нм}	+5.3	3600–3150 (ОН), 1760–1720 (C=O), 1130–1090 (C–O)	+10	310 (3.1)	3450–3010 (ОН), 1760–1720 (C=O), 1580 (Ph), 1040–950 (C–O)

де, тем больше уширение и смещение сигналов протонов в слабое поле.

При смешивании 5-АСК с галактозой (структурный аналог одного из звеньев арабиногалактана), взятой в качестве модельного соединения, в тех же концентрациях, что и в предыдущих опытах, в спектре ПМР не наблюдается никаких изменений по сравнению с индивидуальным спектром 5-АСК. Отсюда следует, что комплексообразование АГ с фармаконом протекает в основном по карбоксильным группам полисахаридов. В спектре ЯМР ¹³С, зарегистрированном при смешивании АГ и его окисленных фракций и 5-АСК, наблюдается сдвиг сигналов углеродов С4, С5 и С6 (рис. 2). Причем наиболее сильный сдвиг в слабое поле на 0.5 м.д. наблюдается у сигнала углерода С5, находящегося в *ipso*-положении к аминогруппе. Полученные спектральные данные могут свидетельствовать о взаимодействии полисахаридов и 5-АСК по следующей схеме:



где АГ-СООН – арабиногалактан и его фракции, H₂N-LB – 5-аминосалициловая кислота.

Таким образом, при комплексообразовании АГ с 5-АСК могут происходить следующие процессы: 1) донорно-акцепторное взаимодействие аминогруппы 5-АСК и карбоксильной группы АГ; 2) возникновение слабой водородной связи, которая относится к чисто физическим взаимодействиям и не приводит к образованию комплексов, а может только дополнительно их стабилизировать.

Комплексы АГ и его фракций выделяли, очищали и охарактеризовывали методами ИК-, УФ-спектроскопии, определяли их углы вращения (таблица). Электронные спектры выделенных комплексов характеризуются гипсохромным сдвигом максимума поглощения ароматической составляющей модифицированной молекулы АГ и его фракций: $\lambda_{\max} = 310\text{--}317$ нм, в отличие от $\lambda_{\max}$ (5-АСК) = 333 нм. АГ и его окисленные фракции в этой области спектра не поглощают. В ИК-спектрах комплексов появляется полоса поглощения при

1580 см⁻¹, характерная для бензольного кольца натриевой соли 5-АСК.

Содержание 5-АСК в комплексных соединениях зависит от природы полисахаридной фракции (от 2 до 30 мас. %). Максимальное содержание 5-АСК наблюдается в комплексных соединениях на основе АГ_{нм} (30%), что обусловлено высоким содержанием функциональных групп в данной фракции. Все полученные комплексы водорастворимы, значения характеристической вязкости полученных соединений составляют $[\eta] = 0.03\text{--}0.036$ дл/г.

Таким образом, арабиногалактан и его окисленные фракции способны связывать 5-АСК в водорастворимые комплексы, т.е. представляют большой интерес для решения проблемы получения лекарственных соединений пролонгированного действия. Установлено формирование комплексов стехиометрического состава. Область pH 7 наиболее благоприятна для проявления комплексообразующей способности арабиногалактана и его фракций. Изучены состав, некоторые физико-химические свойства комплексов. Устойчивость комплексов и содержание в них лекарственного соединения зависят от природы полисахаридной фракции. В зависимости от условий реакции получены комплексные соединения, содержащие 2–30% лекарственного соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оводов Ю.С. // Биоорг. химия. 1998. Т. 24. № 7. С. 483.
2. Медведева С.А., Александрова Г.П. // Панорама современной химии России. Синтез и модификация полимеров. М., 2003. С. 328.
3. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 27.
4. Kiyohara H., Yamada H. // Carbohydrate Res. 1989. V. 193. № 10. P. 173.
5. Yamada H., Kiyohara H., Cyong J.C., Otsuka Y. // Ibid. 1987. V. 159. № 2. P. 275.
6. Медведева С.А., Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Тюкавкина Н.А. // Журн. общ. химии. 2002. № 9. С. 1569.

7. *Groman E.V., Enriquez P.M., Jung C., Josephson L.* // *Bioconjugate Chem.* 1994. V. 5. № 6. P. 547.
8. *Prescott J.H., Enriquez P., Jung C., Josephson L.* // *Carbohydr. Res.* 1995. V. 278. № 1. P. 113.
9. *Машиковский М.Д.* // *Лекарственные средства.* М.: Медицина, 1984. Т. 2. С. 275.
10. *Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А.* // *Химия древесины.* 1976. № 4. С. 60.
11. *Борисов И.М., Широкова Е.Н., Мударисова Р.Х. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2004. № 2. С. 305.
12. *Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* // *Введение в физикохимию растворов полимеров.* М.: Наука, 1978. С. 328.
13. *Борисов И.М., Широкова Е.Н., Бабкин В.А. и др.* // *Докл. РАН.* 2002. Т. 383. С. 774.
14. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* // *Краткий химический справочник.* М.: Химия, 1977. С. 376.
15. *Булатов И.П., Калинин М.И.* // *Практическое руководство по фотометрическим методам анализа.* Л.: Химия, 1986. С. 241.
16. *Бадькова Л.А., Мударисова Р.Х.* // *Тез. докл. и программа Санкт-Петербургской конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах".* СПб.: ИВС РАН, 2007.
17. *Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В.* // *Физические методы определения строения органических молекул.* Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. С. 14–15.
18. *Мударисова Р.Х., Широкова Е.Н., Бадькова Л.А. и др.* // *Хим.-фарм. журн.* 2005. Т. 39. С. 23.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.135

ДИФФУЗИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА И СПЕКТР ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ СИСТЕМЫ PdH_x

© 2008 г. В. А. Ломовской, Б. Ф. Ляхов, Н. Ю. Ломовская, Е. Г. Беляев

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: lomovskoy@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 10.04.2007 г.

Методом внутреннего трения проведено исследование температурных зависимостей спектров диссипативных потерь в поликристаллической системе Pd, твердом растворе внедрения PdH_x. Установлено, что в Pd имеют место четыре релаксационных процесса, связанных со структурными особенностями кристаллической решетки; в твердом растворе PdH_x имеют место два добавочных релаксационных процесса, связанных с подвижностью атомов водорода в разных фазах кристаллической гранецентрированной кубической структуры.

Система PdH_x характеризуется высокой растворимостью атомов водорода в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке палладия и представляет собой твердый раствор внедрения. Атомы водорода в данном растворе занимают в междоузлиях октаэдрические позиции и вызывают расширение решетки Pd. Атомы внедрения приводят к смещениям атомов матрицы из их равновесных положений и вызывают возникновение искажений кристаллической решетки. Это приводит к существенному изменению физико-химических характеристик образующихся систем. Атомы водорода в металлах, и в частности в Pd, обладают высокой подвижностью по сравнению с подвижностью других атомов примесей внедрения. Поэтому основные вопросы исследования физико-химического поведения атомов водорода в твердом растворе – анализ механизмов взаимодействия внедренных атомов водорода с решеткой матрицы и причины высокой диффузионной подвижности этих атомов. Одно из направлений этого модельного анализа – исследование по спектрам внутреннего трения явлений локальной неупругости, вызываемой подвижностью атомов и (или) молекул водорода в матрице Pd при внешнем механическом динамическом воздействии на данную систему.

Цель данной работы – исследование локальных диссипативных процессов, связанных с диффузионной подвижностью атомов водорода в твердом растворе PdH_x.

Исследовали спектры внутреннего трения $\text{tg } \delta - f(T)$ в диапазоне частот 10^{-1} –10 Гц (режим изгибных вынужденных и свободно затухающих крутильных колебаний) и интервале температур от –150 до 600°C. Методики данных исследований достаточно подробно изложены в работе [1]. Использовали плоские исходные и электролитически наводоро-

женные образцы Pd размерами 45×0.5 мм и толщиной 110 мкм. Методика наводороживания и контроля остаточного водорода в исследуемой системе подробно изложена в работах [2, 3].

На рис. 1 представлен спектр внутреннего трения $\text{tg } \delta - f(T)$ исходного (без примесных атомов водорода) поликристаллического Pd. В данном спектре обнаруживаются четыре пика диссипативных потерь. Все наблюдаемые в этой кристаллической структуре переходы имеют релаксационную природу. Их обозначение¹ и температурное положение, а также ряд других физико-механических характеристик представлены в таблице. Данные диссипативные процессы присущи только реакции ГЦК-матрицы поликристаллического палладия на внешнее механическое воздействие и не зависят от присутствия и концентрации (растворяемого в матрице) водорода.

Низкотемпературный максимум потерь $\text{tg } \delta_{c_{\max}}$ в спектре внутреннего трения при –127°C (рис. 1) может быть связан с подвижностью дислокаций в поле механических напряжений, возникающих в структуре при ее деформировании. Это *c*-процесс релаксации (таблица). Кроме этого процесса в спектре внутреннего трения $\text{tg } \delta - f(T)$ при 27°C наблюдается другой максимум потерь $\text{tg } \delta_{d_{\phi 1 \max}}$ (рис. 1). Он связан с подвижностью вакансий ГЦК-решетки Pd. Данный процесс носит название $d_{\phi 1}$ -процесса (таблица).

Далее в спектре внутреннего трения наблюдается еще один максимум потерь $\text{tg } \delta_{d_{\phi 11 \max}}$ при 100°C. Природа данного максимума связана с подвижностью бивакансий ГЦК-решетки Pd. Дан-

¹ Обозначения пиков потерь на спектрах внутреннего трения кристаллических систем введены в работе [4].

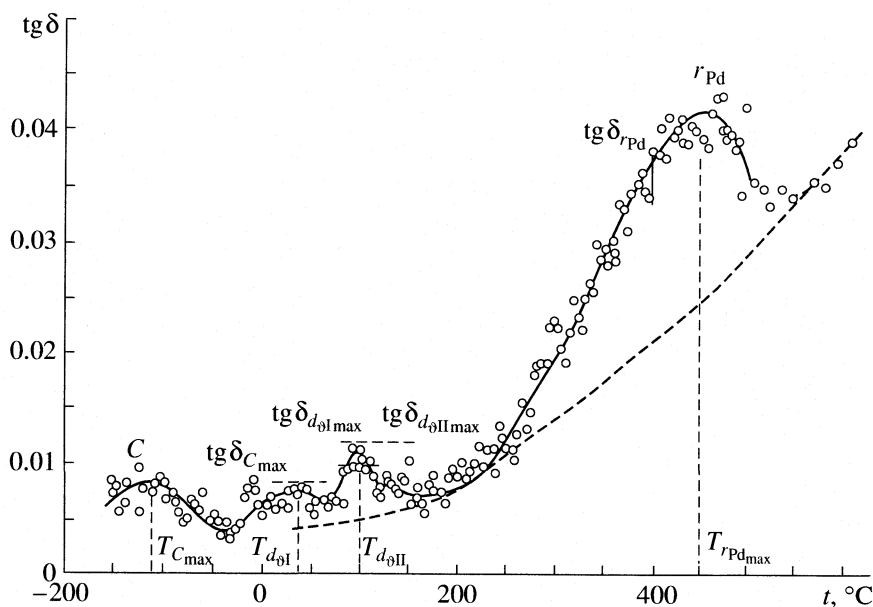


Рис. 1. Спектр внутреннего трения $\text{tg } \delta - f(T)$ поликристаллического Pd. Частота свободнотухающих крутильных колебаний $\nu = 1$ Гц (частота измерена при 300 К).

ный процесс носит название $d_{\theta\text{II}}$ -процесса (таблица). Последний максимум потерь $\text{tg } \delta_{r_{\text{Pd}} \text{ max}}$ в спектре внутреннего трения поликристаллического Pd наблюдается в интервале температур 250–500°C и обусловлен процессом вязкого смещения зерен кристаллической структуры Pd. Это r_{Pd} -процесс (таблица).

Введение примесных атомов водорода в кристаллическую решетку Pd при $x > 0.05$ приводит к возникновению на фоне внутреннего трения локальных диссипативных процессов значительно более интенсивных, чем исходный фон. На рис. 2 представлен спектр $\text{tg } \delta - f(T)$ для $x = 0.1$, в котором проявились два новых (значительно более интенсивных, чем наблюдаемые на фоне) диссипативных процесса. Эти взаимно перекрывающиеся друг друга процессы наблюдаются в интервале температур от 60 до 240°C. В спектре они обо-

значены как α - (более высокотемпературный) и β -пик потерь. Форма α - и β -пиков потерь является сложной, что свидетельствует о возможном наличии в твердом растворе нескольких структурно-кинетических подсистем, неадекватно реагирующих на одинаковое внешнее деформирующее воздействие. Данные диссипативные процессы наблюдаются при разных температурах и связываются с вязкоупругими переходами примесных атомов водорода из одного положения равновесия в другое в различных структурных фазах матрицы (ГЦК-решетке Pd) при приложении внешних деформирующих механических воздействий на твердый раствор в целом. Эти α - и β -процессы имеют релаксационную природу: повышение частоты ν внешнего деформирующего воздействия приводит к смещению максимумов пиков потерь $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ по температуре (рис. 3).

Физико-механические характеристики поликристаллического Pd

Переход	$T_{\text{max}}, \text{ K}$	$I_{\text{max}} \times 10^2$	$U, \text{ эВ}$	$\tau_0, \text{ с}$	Природа процесса
C	146	0.8	0.34	2×10^{-11}	Подвижность дислокаций в поле механических напряжений
$d_{\theta\text{I}}$	300	0.8	0.6	1×10^{-14}	Подвижность вакансий ГЦК-решетки Pd
$d_{\theta\text{II}}$	373	1.13	0.7	1×10^{-14}	Подвижность бивакансий ГЦК-решетки Pd
r_{Pd}	723	4.2	0.8	6.16×10^{-7}	Процесс вязкого смещения зерен кристаллической структуры
α	412	5.1	1.32	1×10^{-16}	Диффузионная подвижность атомов водорода в α -фазе
β	362	4.5	1.1	1×10^{-16}	Диффузионная подвижность атомов водорода в β -фазе

Обозначения: T_{max} и I_{max} – температура и интенсивность в максимуме, U – энергия активации, τ_0 – предэкспоненциальный коэффициент, α - и β -переходы при $x = 0.1$.

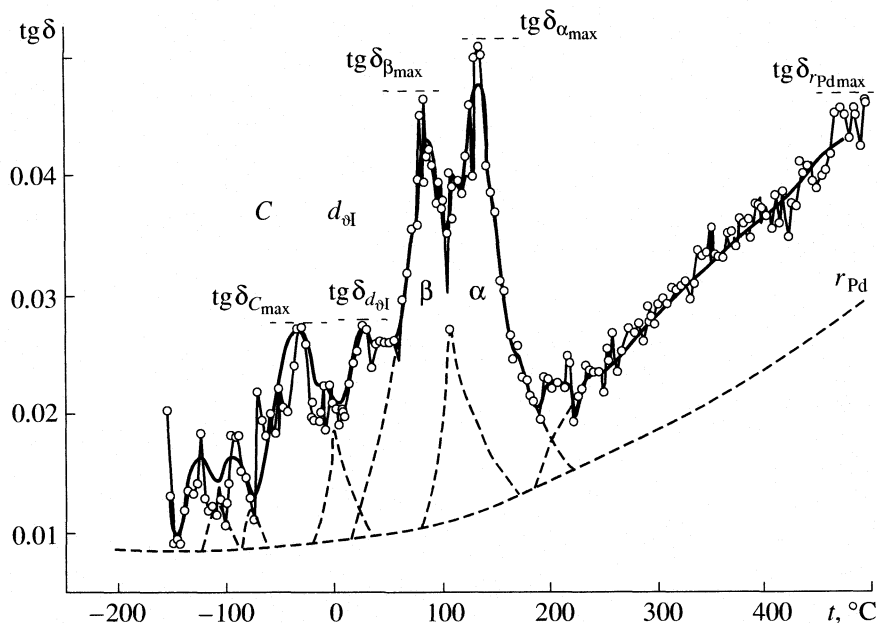


Рис. 2. Спектр внутреннего трения $\text{tg } \delta - f(T)$ твердого раствора $\text{PdH}_{0.1}$. Частота свободнотухающих крутильных колебаний $\nu = 1$ Гц (частота измерена при 300 К). Штриховая линия – расчет по феноменологической модели Максвелла.

Энергия активации α - и β -процессов U_i определяется методами релаксационной спектроскопии [5–7] и условиями возникновения пика потерь в спектре внутреннего трения ($\omega\tau = 1$) согласно феноменологической модели стандартного линейного тела [1, 8] в соответствии с соотношением вида:

$$U_i = \frac{RT_{\max 1} T_{\max 2} \ln(\omega_2/\omega_1)}{T_{\max 2} - T_{\max 1}}. \quad (1)$$

Энергии активации указанных процессов не равны между собой (таблица). Энергия активации процесса подвижности примесных атомов водорода в β -фазе (расширенной ГЦК-ячейке) меньше, чем энергия активации в α -фазе (простая ГЦК-ячейка) при одинаковой концентрации внедренных атомов.

Температурно-частотное смещение для α - и β -процессов релаксации (рис. 3) позволяет найти значение предэкспоненциального коэффициента τ_0 в уравнении Аррениуса для определения температурной зависимости времени релаксации, т.е.

$$\tau \approx \tau_0 \exp(U/RT), \quad (2)$$

где U – энергия активации процесса релаксации, кДж/моль; τ_0 – время, соответствующее переходу частицы из одного положения равновесия в другое на дне потенциальной ямы, с. С учетом того, что время релаксации (при $\text{tg } \delta = \text{tg } \delta_{\max}$) определяется в виде:

$$\tau \approx \Theta = 1/\nu \quad (3)$$

(где Θ – период колебания процесса внешнего воздействия), из соотношения (2) следует

$$\begin{aligned} \frac{1}{\nu} &= \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{U}{RT}\right) \Rightarrow \nu_0 \exp\left(\frac{U}{RT}\right)^{-1} = \\ &= \nu \Rightarrow \ln \nu = \ln \nu_0 - \left(\frac{U}{RT}\right). \end{aligned} \quad (4)$$

Из соотношения (4) следует, что при $T \rightarrow \infty$ слабое $(U/RT) \rightarrow 0$, а $\ln \nu = \ln \nu_0$. При экстраполяции к $T \rightarrow \infty$ зависимости $\ln \nu - f(1/T)$ может быть определена величина предельной частоты ν_0 . Для α - и β -процессов релаксации $\ln \nu_0 = 36.84$ (рис. 3), хотя прямые для этих процессов не совпадают

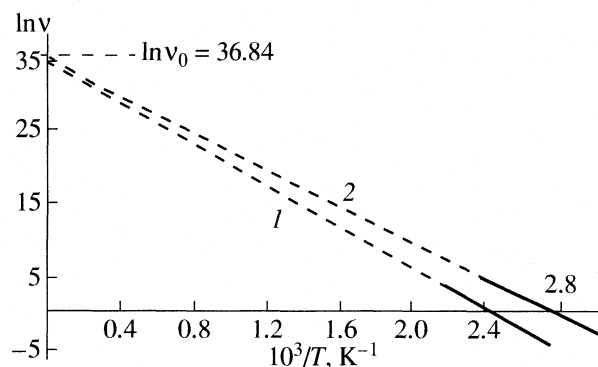


Рис. 3. Температурно-частотные зависимости $\ln \nu - f(1/T)$ для α - (1) и β - (2) процессов релаксации в системе $\text{PdH}_{0.1}$.

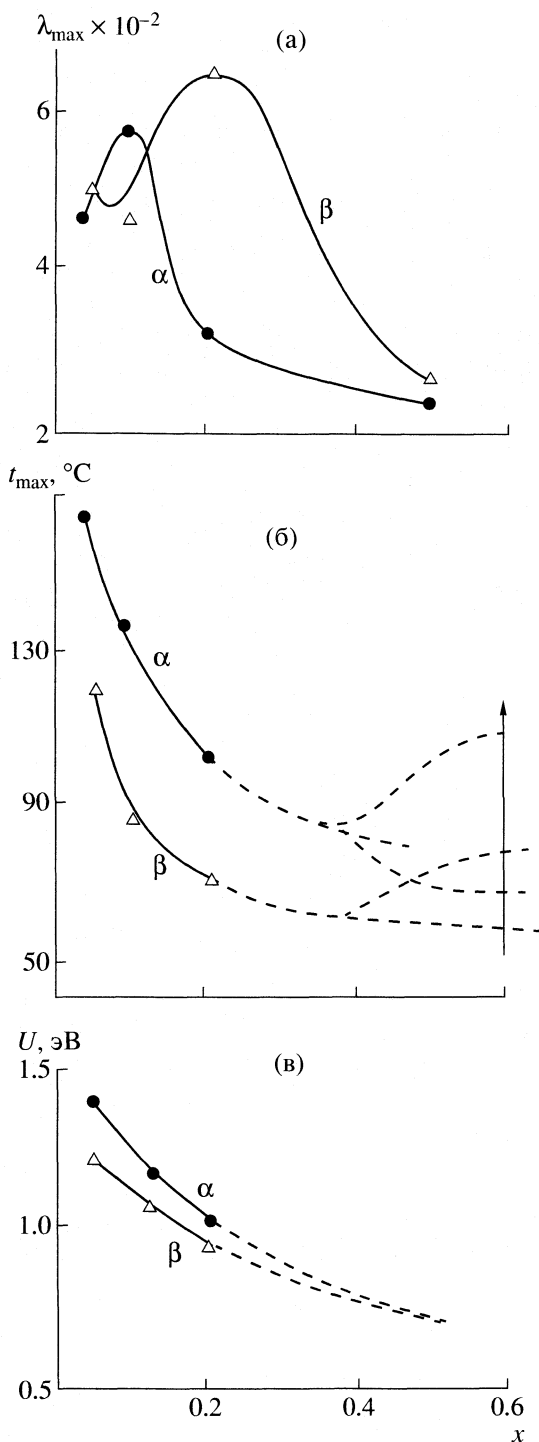


Рис. 4. Концентрационные зависимости интенсивности потерь (а), температурного положения пиков потерь (б), энергии активации (в) процессов локальной подвижности атомов водорода в матрице Pd для α - и β -фаз; стрелкой показана область концентраций α - β -перехода.

вследствие разных величин энергии активации. Отсюда с учетом соотношения (3) следует, что время релаксации $\tau = \tau_0 = 1/\nu_0 \approx 10^{-16}$ с.

Исходя из полученных экспериментальных зависимостей $\lg \delta - f(T)$ были построены концентрационные зависимости интенсивности потерь $\lg \delta_{\max}$ (рис. 4а), температурного положения максимума потерь $t_{\max}$ (рис. 4б) и энергии активации U (рис. 4в) для α - и β -процессов. При $x = 0.2$ наблюдается значительное увеличение интенсивности β -процесса с одновременным уменьшением интенсивности α -процесса (рис. 4а).

Повышение концентрации атомов водорода в твердом растворе внедрения $(\text{PdH})_x$ приводит к снижению температурного положения пиков потерь на спектрах внутреннего трения обоих типов подвижности примесных атомов (рис. 4). Дальнейшее повышение концентрации примесных атомов водорода до $x = 0.5$ приводит к отчетливому мультиплетному расщеплению α - и β -пиков потерь с образованием практически одного доминирующего, но значительно расширенного по температуре, диссипативного процесса.

Анализ экспериментальных зависимостей $\lg \delta_{\max} - f(x_H)$ для системы PdH_x показал, что интенсивность потерь локальной подвижности атомов водорода не является линейной или параболической как у марганцовистых аустенитных сталей и других металлов с ГЦК-решеткой. Максимум интенсивности потерь для α -пика потерь наблюдается при концентрации $x \approx 0.1$, а для β -пика при $x \approx 0.2$.

Таким образом, снижение подвижности в α -фазе при $x > 0.1$ сопровождается увеличением интенсивности потерь в β -фазе. При концентрациях $x > 0.5$ интенсивность потерь в обеих фазах асимптотически приближается к постоянной величине (рис. 4а). Температурное положение максимумов потерь снижается для обеих фаз при концентрациях $x \approx 0.4$ (рис. 4б). Дальнейшее повышение концентрации приводит к мультиплетному расщеплению пиков потерь как для α -, так и для β -фаз.

Твердый раствор системы PdH_x обладает структурой изотропно расширенной ГЦК-решетки матрицы (т.е. палладия) [9], в которую встраиваются атомы примеси. Кристаллическая решетка Pd может иметь как точечные дефекты в виде вакансий и атомов внедрения, так и линейные дефекты – дислокации. Все атомы внедрения водорода в ГЦК-решетке Pd занимают октаэдрические позиции. В зависимости от концентрации примесных атомов (при $t < 300^\circ\text{C}$) однородный твердый раствор PdH_x распадается на две фазы: 1) α -фаза с малым содержанием водорода, 2) β -фаза с большим содержанием водорода.

Согласно данным [10–12], при $0 < x \leq 0.008$ в системе PdH_x обнаруживается α -фаза, а при $x \geq 0.607$ – β -фаза. В интервале концентраций $0.008 \leq x \leq 0.607$ структура системы PdH_x определяется сосуществующими α - и β -фазами. Исходя из это-

го можно предположить, что для концентрации атомов водорода в матрице палладия при $x = 0.05$ пики потерь (α - и β - пики) в спектре внутреннего трения (рис. 5а) связаны с подвижностью примесных атомов в ГЦК-решетке как в α -, так и в β -фазах.

Повышение содержания атомов водорода до концентрации $x = 0.1$ приводит к увеличению в структуре твердого раствора доли β -фазы относительно α -фазы и, как следствие этого, к отчетливому разделению на два локальных диссипативных процесса, имеющих одну природу (рис. 5б). Это более низкотемпературный β -пик (температура максимума пика потерь $t_\beta = 86^\circ\text{C}$) и α -пик (соответственно $t_\alpha = 140^\circ\text{C}$). Можно предположить, что β -пик связан с локальной неупругостью, вызванной (под действием внешних деформирующих воздействий) подвижностью атомов водорода в структуре β -фазы. Данное предположение базируется на том, что β -фаза (характеризуемая большей постоянной решетки по сравнению с α -фазой) содержит больше атомов водорода в ячейке, чем α -фаза. При этом их смещение из одного октаэдрического равновесного состояния в другое в пределах одной увеличенной ГЦК-ячейки (а также вследствие стерических факторов) потребует меньше энергии, чем аналогичный процесс в α -фазе. В этом случае α -пик потерь связывается с подвижностью атомов водорода в α -фазе, который проявляется при более высокой температуре.

При повышении концентрации внедренных атомов водорода до $x = 0.2$ происходит смещение обоих пиков потерь для α - и β -внедренных атомов водорода в область более низких температур (рис. 5в). При этом интенсивность β -пика потерь (β -подвижность) увеличивается, а α -пика – уменьшается в связи с тем, что вновь вводимые атомы примеси идут в большей степени в образование β -фазы, чем α -фазы.

Дальнейшее повышение концентрации водорода ($x = 0.5$) приводит к значительному расщеплению пика потерь как для β -фазы, так и для α -фазы (рис. 5г). По-видимому, это может быть связано со взаимными релаксационными переходами внедренных атомов водорода из обычной ГЦК-решетки в расширенную и обратно под действием внешних, деформирующих всю систему, усилий.

Непосредственно связать экспериментально полученные результаты и концентрационные зависимости характеристик локальных диссипативных процессов, обусловленных подвижностью атомов водорода в ГЦК-решетке Pd, с концентрационным изменением постоянной решетки в интервале $0 \leq x \leq 0.6$ сложно. Введение одного межузельного атома внедрения в ГЦК-решетку сопровождается увеличением ее объема на величину добавочного объема $\Delta\vartheta$. Добавочный объем $\Delta\vartheta$ можно определить, исходя из изменения сред-

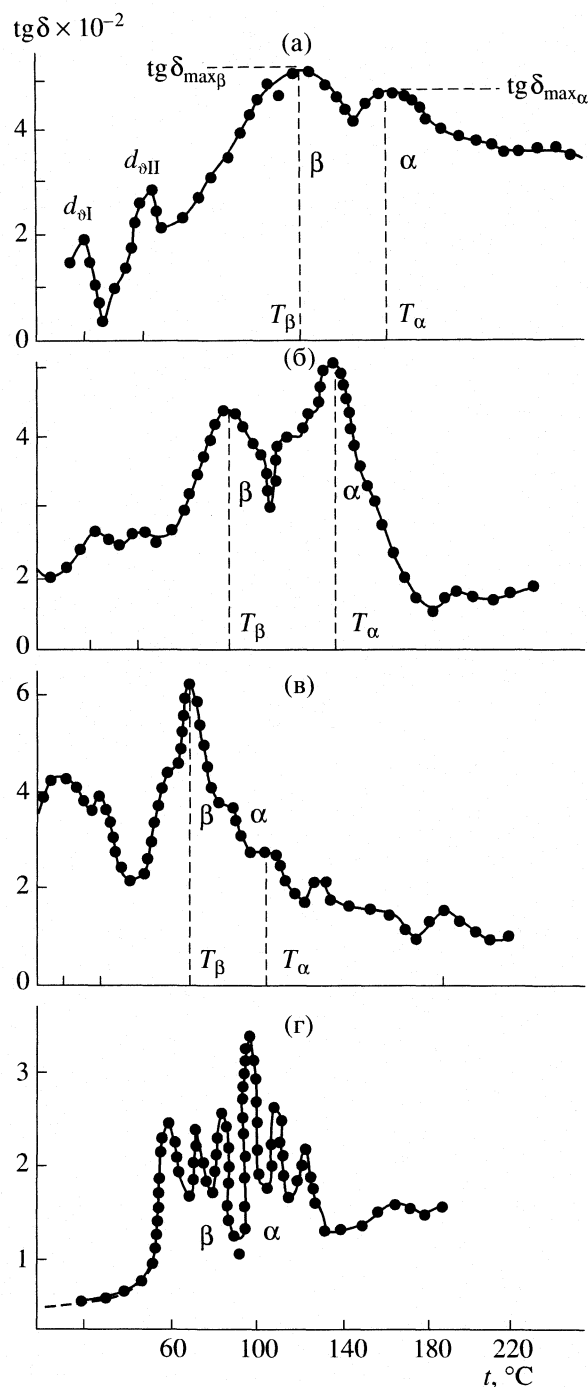


Рис. 5. Спектры внутреннего трения $\text{tg } \delta - f(T)$ твердого раствора внедрения PdH_x при различных концентрациях (x) атомов водорода: а – 0.05, б – 0.1, в – 0.2, г – 0.5. Режим свободных крутильных колебаний. Частота $\nu = 1$ Гц. Расшифровка диссипативных процессов по пикам потерь дана в тексте.

него межатомного расстояния в решетке в виде [13, 14]:

$$\Delta\vartheta = 3(\Delta a/a)\Delta x. \quad (5)$$

Если Ω есть средний объем, приходящийся на один атом матрицы кристаллической решетки, то относительное изменение объема $\Delta V/V$ системы представляется в виде:

$$\Delta V/V = x(\Delta\vartheta/\Omega). \quad (6)$$

Исследование концентрационной зависимости $\Delta V/V = f(x)$ для системы PdH_x в широком интервале концентраций [15, 16] показало, что отношение $(\Delta\vartheta/\Omega) = \text{const} = 0.19 \pm 0.01$. Для атомов водорода, внедренных в кубическую решетку Pd, изменение объема системы PdH_x , определяемое изменением постоянной решетки a , имеет вид:

$$\Delta V/V \cong 3(\Delta a/a), \quad \text{откуда следует} \quad (7)$$

$$3(\Delta a/a) = x(\Delta\vartheta/\Omega) = 0.19x.$$

Таким образом, в интервале концентраций $0 < x \leq 0.5$ между изменением постоянной решетки и концентрацией вводимого в систему водорода имеется линейная зависимость $\Delta a = [(0.19/3)a]x$. Такая зависимость $\Delta a = f(x)$ не отражает характерных особенностей спектров внутреннего трения, в которых проявляются пики локальных диссипативных процессов, связанных с подвижностью атомов внедрения водорода в α - и β -фазах кристаллической структуры системы PdH_x . Однако в области концентраций $0.5 \leq x \leq 0.6$ в системе PdH_x наблюдается фазовый переход [9], который сопровождается не изменением октаэдрических позиций внедряемых атомов водорода, а резким изменением постоянной решетки a . Данный фазовый переход $\alpha \longleftrightarrow \beta$ четко фиксируется в спектре внутреннего трения (рис. 5г).

Таким образом, подвижность атомов водорода в ГЦК-решетке Pd, находящихся как в α -, так и β -фазах, проявляется в спектре в виде локальных диссипативных пиков потерь, разнесенных по температуре. Повышение концентрации атомов водорода приводит к смещению максимумов локальных пиков потерь для как для α -, так и для β -фаз в область более низких температур. Снижение температур максимумов пиков потерь как для α -, так и для β -фаз происходит до концентраций $x \approx 0.4$. Интенсивности максимумов потерь как для α -, так и для β -фаз проходят через максимум при $x \approx 0.1$ для

α -фазы и при $x \approx 0.2$ для β -фазы, а затем снижаются, что принципиально отличается от аналогичных зависимостей для примесных атомов H, C, N в сталях. Энергия активации подвижности атомов H как для α -, так и для β -фаз монотонно снижается при повышении x . При концентрациях атомов водорода $x \geq 0.5$ (область фазового перехода $\alpha \longleftrightarrow \beta$) в спектре наблюдается мультиплетное расщепление пиков потерь для обеих фаз, находившихся ранее в концентрационном равновесии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1969. 330 с.
2. Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саков Д.М., Дерягин Б.В. // ФТТ. 1973. Т. 36. № 12. С. 3607.
3. Ломовской В.А., Ляхов Б.Ф., Ломовская Н.Ю., Ци-вадзе А.Ю. // Докл. АН. 2006. Т. 411. № 2. С. 211.
4. Ломовской В.А. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 12. С. 1454.
5. Упругость и неупругость металлов/Сб. под ред. С.В. Вонсовского. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 396 с.
6. Релаксационные явления в металлах и сплавах/Сб. под ред. В.С. Постникова. М. Металлургиздат, 1960. 264 с.
7. Петрухин А.А., Ломовской В.А. // Материаловедение. 2001. № 3. С. 3.
8. Гольберг И.И. Механическое поведение полимеров. (математическое описание). М.: Химия, 1970. 192 с.
9. Проблемы прикладной физики. Водород в металлах/Сб. под ред. Г. Алефельда. Т. 1. Основные свойства. М.: Мир, 1981.
10. Frieske H., Wicke E. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1973. B. 77. S. 50.
11. Wicke E., Nernst G.H. // Ibid. 1964. B. 68. S. 224.
12. Lewis F.A. The Palladium Hydrogen System. L.; N.Y.: Acad. Press, 1964.
13. Volkl J., Wollenber G., Alefeld G. // Z. Naturforsch. 1971. B. 26a. S. 922.
14. Ribenpierre J.D., Manchester F.D. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. V. 7. P. 2126.
15. Baranowski B., Majirzak S., Flanagan T.B. // J. Phys. F: Metal Phys. 1971. V. 1. P. 258.
16. Krukowski M., Baranowski B. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 49. P. 385.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.183

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОМОРФНЫХ ВОЛОКОН ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2008 г. А. О. Туракулова, Н. В. Залетова, Г. П. Муравьева, М. В. Бурова, В. В. Лунин

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

E-mail: n_zaletova@mail.ru

Поступила в редакцию 13.04.2007 г.

Путем последовательной карбонизации и/или отжига опилок, пропитанных растворами оксинитрата циркония, приготовлены биоморфные волокна оксида циркония. Пиролиз осуществлен в атмосфере азота (500°C), отжиг – на воздухе (600°C). Физико-химические свойства образцов исследованы методами адсорбции, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что биоморфные волокна состоят из наночастиц оксида циркония, размер которых не превышает 12 нм; фазовый состав образцов однороден, представлен в основном тетрагональной фазой ZrO_2 ; значения удельной поверхности составляют 13–38 м²/г, в зависимости от содержания соли в опилках. Предположено, что стабилизация тетрагональной фазы может быть связана с включением в оксид циркония минеральных веществ (соединений Са, Mg и К), присутствующих в опилках; процесс карбонизации не оказывает существенного влияния на свойства полученного оксида. Показано, что разработанный метод позволяет получить тетрагональный оксид циркония (исключив использование дорогостоящих реактивов, расхода воды) и утилизировать отходы деревообрабатывающей промышленности.

Древесина является пористым материалом, ее морфология зависит от породы дерева. Разнообразие анатомического строения сделало эти объекты привлекательными для использования в качестве темплатов при синтезе нового класса материалов – пористых керамик с биоморфной микроструктурой. Публикации о получении таких систем появились лишь в последние годы, и их количество незначительно [1–13].

Процесс получения биоморфных керамик состоит из следующих стадий: введение прекурсора керамики в биоматериал и либо непосредственный отжиг полученных систем на воздухе, либо прокаливание через стадию карбонизации. При использовании крупных фрагментов древесины образуются пористые керамические монолиты [1–11], тогда как из мелких фракций, например опилок, получают порошки оксидов [12, 13].

Композиты на основе оксидов металлов (ZrO_2 , SeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) находят широкое применение в катализе [14]. Получение термически стабильных с высокой удельной поверхностью систем требует дорогостоящих реактивов и сложных методов синтеза, тогда как метод получения оксидов с помощью опилок очень прост и не требует больших экономических затрат. Кроме того, он позволяет решить ряд экологических проблем: утилизировать отходы деревообрабатывающей промышленности, избежать расхода большого количества воды для приготовления растворов, промывания осадков и др.

Цель настоящей работы – получить с помощью древесных опилок ZrO_2 , изучить его физико-химические свойства. Образцы оксида циркония приготовлены путем последовательной карбонизации и отжига или прямым отжигом опилок, пропитанных растворами оксинитрата циркония. Полученные системы охарактеризованы рентгеновскими методами анализа, адсорбции (БЭТ) и электронной микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали сосновые опилки (*pinus silvestris*) с размером частиц 0.63–1.25 мм. Перед проведением пиролиза опилки сушили в шкафу при 90°C (5 ч). В качестве прекурсора оксида циркония использовали оксинитрат циркония ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ALDRICH). Навеску опилок заливали раствором оксинитрата циркония с таким содержанием соли, чтобы отношение массы образовавшегося в процессе термических обработок чистого ZrO_2 к массе опилок (ZrO_2 :опилки) составляло 1:1 и 1:10. Высушенные после пропитки образцы (5 ч, 90°C) подвергали пиролизу и отжигу. Карбонизацию (пиролиз) образцов осуществляли в токе азота, отжиг (кальцинирование) – в токе воздуха. Скорость газовых потоков составила 30 мл/мин, нагрев образцов осуществлялся со скоростью 10 К/мин. Условия эксперимента отвечали следующим требованиям: масса образцов сохранялась постоянной на протяжении последнего часа термостатирования. На рис. 1 приведена схема получения оксида цир-

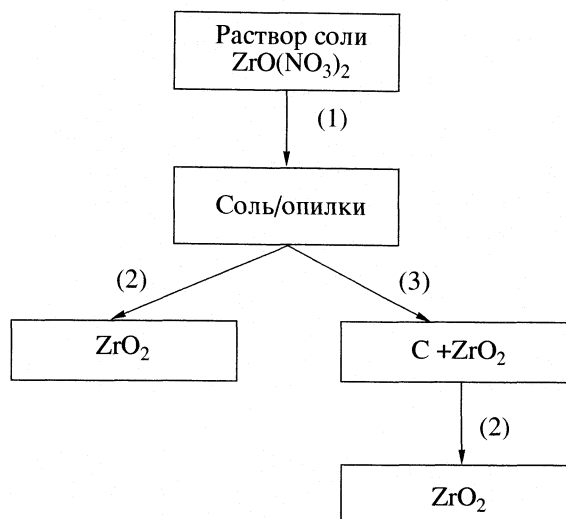


Рис. 1. Схема процесса получения оксида циркония с использованием опилок; (1) – пропитка при 20°C, сушка при 90°C в течение 5 ч; (2) – отжиг при 600°C, 4 ч; (3) – карбонизация при 500°C, 1 ч.

кония с помощью опилок. Для сравнения образцы ZrO_2 получали термическим разложением оксинитрата циркония. Разложение соли осуществляли в температурном режиме, аналогичном кальцинированию систем с опилками.

Удельную поверхность оксида циркония ($s_{уд}$) определяли по низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ (“AUTOSORB-1”). Рентгенофазовый (РФА) и рентгенографический (РГА) анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М в CoK_{α} -излучении. Определение среднего размера (D) областей когерентного рассеяния (ОКР) осуществляли рентгенографическим методом, основанным на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов. В качестве аналитических линий выбраны рефлексy (111) и (111) для моноклинной и тетрагональной фаз соответственно. Съемку проводили по точкам с интервалом 0.01 град и экспозицией 50 с. Средний размер ОКР оценивали по формуле Селякова–Шеррера [15]. Погрешность оценки величины ОКР составляла 8–10%. Электронно-микроскопическое исследование полученного оксида проводили на сканирующем микроскопе Cam Scan Series 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первая стадия приготовления оксидных систем с помощью опилок – пиролиз. Пиролиз древесины, пропитанной солями металлов, приводит к образованию углеродных материалов, содержащих частицы мелкодисперсного металла или частично восстановленных оксидов [16]. Структура древесного материала служит каркасом для сорбированных ионов металла и не позволяет образующимся при пиролизе неорганическим части-

цам укрупняться. Путем отжига карбонизированных образцов нами получены образцы оксида циркония. Известно, что при пиролизе древесного материала при температурах не выше 800°C образуется аморфный углерод [8]. При выбранных условиях отжига карбонизированных образцов (600°C, 4 ч) происходят полное выгорание аморфного углерода и образование белого порошка оксида циркония.

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии образцов оксида циркония. Электронные микрофотографии частиц оксидов циркония, полученных с использованием опилок (рис. 2б–г), имеют волокнистую форму, тогда как ZrO_2 , полученный термическим разложением соли, представляет собой порошок, состоящий из кристаллитов квазисферической формы (рис. 2а), характерной для оксида циркония, полученного традиционными методами [17].

В литературе существуют данные о морфологии карбонизированных компонентов древесины [8]. Авторы отмечают, что карбонизированные целлюлозные компоненты образуют углеродные волокна, тогда как лигнин превращается в порошкообразный углерод. Волокнистая морфология полученного оксида циркония позволяет предположить, что при пропитке древесины раствором соли последняя аккумулируется в основном на поверхности и порах волокнистого целлюлозного компонента древесины. В результате карбонизации образуется смесь порошкообразного углерода и углеродные волокна, содержащие оксиды циркония. Если на поверхности углеродного волокна образовался тонкий слой оксидной пленки, то после отжига образцов эта пленка сохранит форму волокна углерода.

Можно предположить, что размеры и форма частиц оксида определяются как содержанием соли, так и размерами частиц опилок. При уменьшении содержания соли в опилках в результате пиролиза образуются углеродные волокна, на поверхности которых диспергирован оксид циркония. В процессе отжига происходит разрушение углеродной матрицы, и образуется порошок оксида. Так, в работах [12, 13] путем отжига карбонизированных опилок с низким содержанием соли (оксид:опилки = 1:35–1:40) получены высокодисперсные порошки оксидов церия, циркония и их композитов. Однако получение таких систем имеет ряд проблем, связанных с большим объемом опилок.

Размер волокна оксида циркония не может превышать размера частиц опилок, так как древесина в результате термических обработок уплотняется, размер частиц уменьшается [2]. Кроме того, полученные оксиды должны состоять из волокон различных размеров вследствие разнообразия

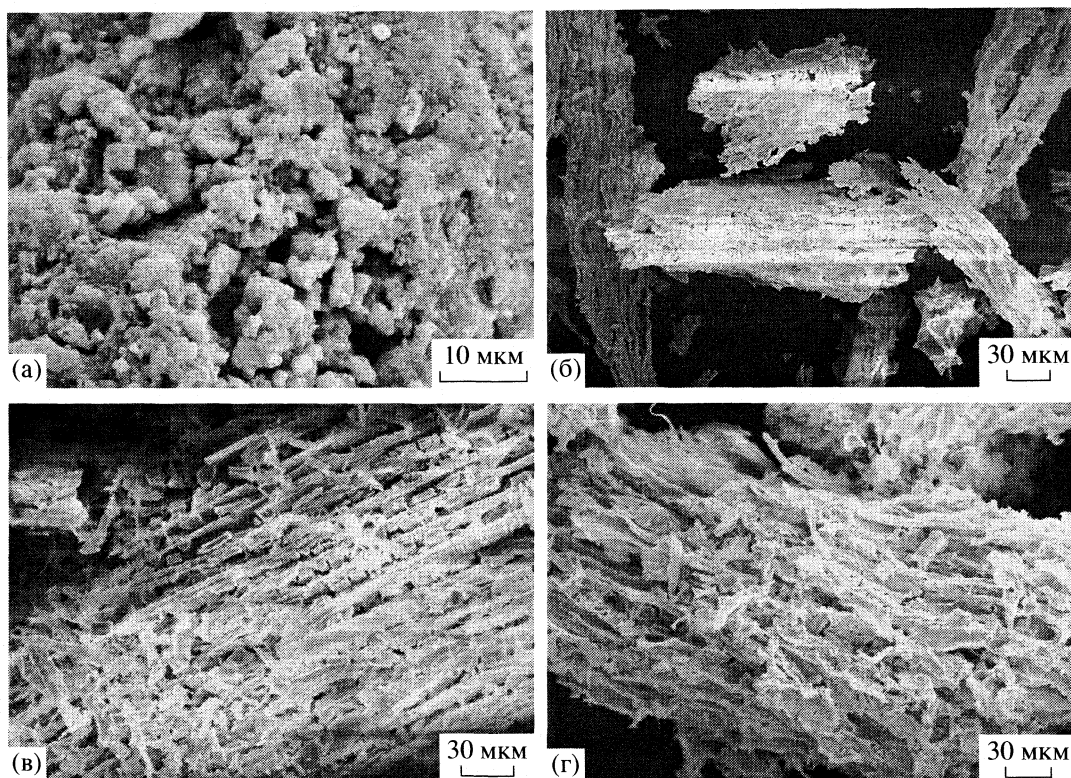


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов ZrO_2 , полученных прокаливанием соли $ZrO(NO_3)_2$ (а), карбонизацией и последующим отжигом опилок, содержащих $ZrO(NO_3)_2$ состава ZrO_2 :опилки = 1:1, 1:10 (б и в соответственно); и отжигом опилок, пропитанных раствором $ZrO(NO_3)_2$ (ZrO_2 :опилки = 1:10) (г).

фрагментов древесины в опилках, которые образуются при обработке древесины.

Определен фазовый состав образцов оксида циркония (рис. 3). Из полученных рентгенограмм (рис. 3) можно сделать вывод, что образцы ZrO_2 , полученные с помощью биомассы, состоят в основном из тетрагональной фазы оксида циркония, тогда как при термическом разложении соли образуется смесь тетрагональной и моноклинной фаз. Известно, что оксид циркония имеет несколько кристаллических модификаций (тетрагональную, моноклинную и кубическую), определены температурные интервалы существования этих модификаций [2]. Тетрагональная модификация ZrO_2 метастабильна. При термическом разложении соли она кристаллизуется при $\sim 400^\circ C$.

При последующем нагревании тетрагональная модификация ZrO_2 постепенно переходит в моноклинную фазу, содержание которой увеличивается с ростом температуры и времени отжига. Этими фактами объясняется наличие двух фаз в образце, полученном разложением соли.

Одним из эффективных методов стабилизации метастабильной тетрагональной фазы оксида циркония является введение модифицирующих добавок оксидов других металлов [2]. Стабилизацию тетрагональной фазы в образцах, полученных с помощью опилок, можно связать с присутствием в биомассе помимо органических соединений минеральных веществ (солей Ca, Mg и K) [11], которые включаются в структуру ZrO_2 и таким образом модифицируют полученные оксиды.

Физико-химические характеристики образцов ZrO_2 , приготовленных различными способами

Состав прекурсора	Карбонизация	Отжиг	$s_{уд}$, m^2/g	D , нм	Фазовый состав
ZrO_2 : опилки = 1 : 1	+	+	13	12	Т + М
ZrO_2 : опилки = 1 : 10	+	+	38	8.6	Т + следы М
ZrO_2 : опилки = 1 : 10	–	+	34	9.3	Т
Оксинитрат Zr	–	+	10	18	Т + М

Обозначения: Т – тетрагональная модификация ZrO_2 , М – моноклинная.

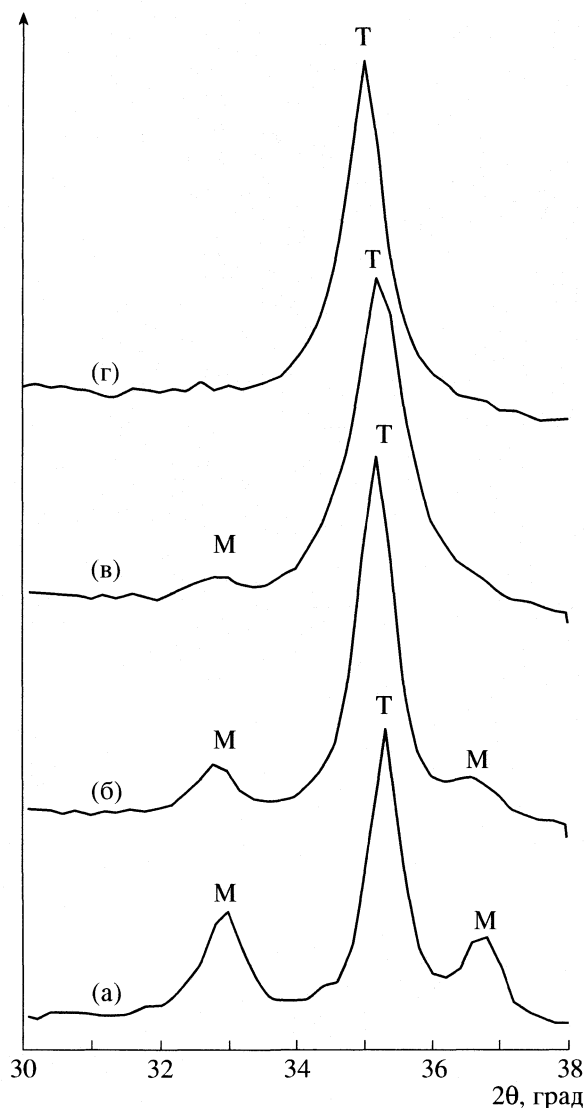


Рис. 3. Рентгенограммы образцов ZrO_2 ; обозначения: см. рис. 2.

Данные по удельной поверхности, размеру частиц и фазовому составу исследуемых систем представлены в таблице. Размер частиц, рассчитанный по формуле Селякова–Шеррера, не превышает 18 нм. Это позволяет предположить, что волокна оксида состоят из нанокристаллов ZrO_2 . Величины $s_{уд}$ полученных оксидов зависят от состава прекурсора (ZrO_2 :опилки): чем выше содержание опилок, тем выше значение удельной поверхности, что согласуется с данными электронной микроскопии. При высоком содержании соли (1:1) образцы имеют компактную структуру (рис. 2б) и низкое значение $s_{уд}$. Уменьшение содержания соли приводит к образованию более рыхлых структур (рис. 2в, г) и возрастанию величины удельной поверхности.

Представляло интерес определить влияние процесса карбонизации на свойства полученного ZrO_2 . Для этой цели был приготовлен образец состава 1:10 прямым ожогом системы соль:опилки. Как видно из таблицы, процесс карбонизации не оказывает сильного влияния на свойства продукта. Удельная поверхность этого оксида несколько ниже, чем у образца, прошедшего стадию карбонизации. Фазовый состав образца более однородный. Образец имел волокнистую текстуру, как и все образцы, полученные с помощью опилок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой научно-исследовательской программы (ФЦНТП) (грант 2005-РП-112.0/001/056) и поддержке Программы “Формирование системы инновационного образования в МГУ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh M., Bo-Moon Yee // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 209.
2. Rambo C.R., Cao J., Sieber H. // Mater. Chem. and Phys. 2004. V. 87. P. 348.
3. Cao J., Rambo C.R., Sieber H. // Ceram. Int. 2004. V. 30. P. 1967.
4. Cao J., Rambo C.R., Sieber H. // J. Porous Mater. 2004. V. 11. P. 163.
5. Cao, J., Rusina O., Sieber H. // Ceram. Int. 2004. V. 30(7). P. 1971.
6. Sieber H., Rambo C.R., Cao J. et al. // Key Eng. Mater. 2002. V. 2009. P. 206.
7. Sieber H., Cao J., Rambo C.R., Greil P. // Ceram. Eng. Sci. Proc. 2002. V. 23. № 4. P. 75.
8. Fan T.X., Hirose T., Okabe T. et al. // J. Porous Mater. 2002. V. 9. P. 35.
9. Okabe T., Saito K., Hokkirigawa K. // Ibid. 1996. V. 2. P. 207.
10. Okabe T., Saito K., Hokkirigawa K. // Ibid. 1996. V. 2. P. 215.
11. Greil P., Lifka T., Kaendl A. // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 1961.
12. Muto A., Bhaskar T., Kaneshiro Y. et al. // Green Chem. 2003. V. 5. P. 480.
13. Muto A., Bhaskar T., Kaneshiro Y. et al. // Appl. Catal. A. 2004. № 275. P. 173.
14. Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH, 1997. V. 4. 2123 p.
15. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. С. 160.
16. Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые подходы в переработке твердого органического сырья. Красноярск, 1991. С. 279.
17. Xu Gange, Shang Ya-Wen, Han Bo et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 4008.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 534.6

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ДИФфуЗИОННОЙ МОДЕЛИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ В КАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

© 2008 г. М. А. Маргулис

ГНЦ РФ ФГУП “Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева”, Москва

E-mail: margulis@akin.ru.

Поступила в редакцию 17.04.2007 г.

Рассмотрены условия внутри кавитационного пузырька, пульсирующего в многопузырьковом кавитационном поле, при которых может возникать электрический разряд. Показано, что с наибольшей вероятностью внутри кавитационного пузырька развивается электронная лавина. Получены основные кинетические уравнения для диффузии, рекомбинации и других реакций радикалов с растворенными веществами. В рамках предложенной модели получены начальные и граничные условия для реакций радикалов и растворенных веществ.

Высокоэнергетические эффекты: звукохимические реакции и эмиссия света из кавитационных пузырьков – сонолюминесценция (СЛ) – являются объектами многочисленных исследований [1, 2]. В условиях многопузырьковых кавитационных полей для объяснения механизма этих явлений предложены две группы теорий: тепловые [3, 4] (согласно которым эти эффекты являются результатом сильного разогрева (до $\sim 10^4$ К) пара и газа в пузырьке при его сжатии) и электрические [5] (согласно которым, эти процессы – результат электрических разрядов в парогазовой смеси). Из электрических наиболее разработана теория локальной электризации кавитационных пузырьков [6, 7]. Большинство экспериментальных данных по многопузырьковой кавитации соответствует электрической природе высокоэнергетических эффектов, возникающих в кавитационных полях [7]. Согласно теории локальной электризации, нескомпенсированный электрический заряд образуется при деформации или расщеплении кавитационного пузырька; он расположен либо на месте разрыва шейки между основным и осколочным пузырьком, либо непосредственно на месте деформации пузырька. При этом мы исследовали процессы в кавитационном поле до момента пробоя.

В данной работе рассматривается кинетика физико-химических и химических процессов в кавитационном пузырьке и прилегающей к нему области непосредственно в момент пробоя и сразу после него.

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МОДЕЛИ

После возникновения деформаций в местах наибольшей кривизны возникают максимальные

поверхностные потенциалы, а затем после схлопывания (разрыва) шейки между основным и осколочным пузырьками на свежесформированной поверхности кавитационного пузырька образуется нескомпенсированный локальный электрический заряд и возникает высокая локальная напряженность электрического поля, достаточная для пробоя пузырька (основного или осколочного). Например, при атмосферном давлении и температуре 20°C длина свободного пробега электрона в пузырьке $\lambda \approx 0.06$ мкм, что значительно меньше радиуса кавитационного пузырька r . Поэтому в общем случае кавитационный пузырек и непосредственно прилегающий к нему объем жидкости является достаточно крупной системой, в которой можно “разместить” все основные компоненты разрядного процесса. Вопрос о типе разряда в кавитационном пузырьке, который приводит к возникновению СЛ и звукохимических реакций, исключительно важен для понимания природы этих эффектов.

Предположение о коронном разряде [8] в кавитационном пузырьке, очевидно, неадекватно, так как обычно при рассмотрении коронного разряда подразумевают гораздо более крупную систему, в которой может возникать коронный разряд, т.е. самостоятельный электрический разряд, при котором ионизация газа электронами осуществляется не по всей длине зоны ионизации. В связи с тем, что для рассматриваемой задачи вся область разряда должна разместиться внутри достаточно малого кавитационного пузырька, имеет смысл проводить исследование вероятности возникновения в малых разрядных промежутках не короны как таковой, а так называемых лавин, стримеров и, наконец, лидеров [9]. В порядке возрастания энергии, которая выделяется в области ионизации,

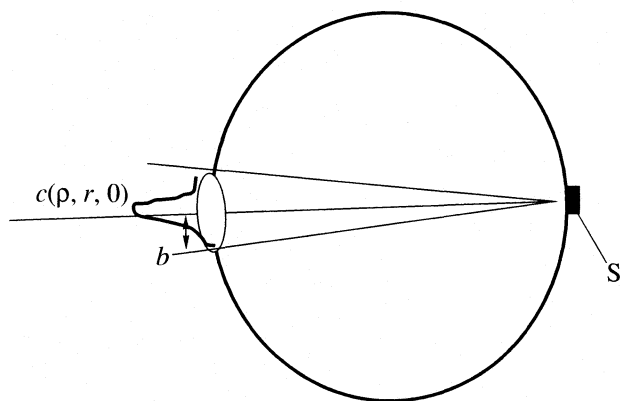


Рис. 1. Гауссовское распределение активных частиц внутри конуса электронной лавины.

и размера этой зоны, электрические разряды можно расположить в виде следующей последовательности: лавина → стример → лидер → корона. Анализ основных процессов, происходящих в кавитационном пузырьке и приводящих к возникновению СЛ и звукохимических реакций, показал, что при обычных частотах акустического поля (10–1000 кГц) с наибольшей вероятностью в кавитационном пузырьке может образоваться электронная лавина, которая направлена к противоположной стенке пузырька [10].

Лавиной называют компактную группу электронов, которые дрейфуют в газе и дают ионизирующие столкновения. Согласно нашим расчетам, локальная напряженность поля при расщеплении и деформации кавитационного пузырька составляет $\approx 10^7$ – 10^8 В/м [6]. Реально напряженность поля может достигать критической, которая зависит от условий внутри пузырька (давления, температуры и т.д.), однако много больше критической она быть не может, так как происходит пробой. Подвижность электрона, мало зависящая от условий, для воздуха равна $\mu_e = 0.059$ м² В⁻¹ с⁻¹ [9]. Скорость дрейфа электронов равна $v_e = \mu_e E$. При $E \approx 5 \times 10^7$ В/м получаем $v_e \approx 3 \times 10^6$ м/с. Поэтому время дрейфа лавины через кавитационный пузырек составляет $\tau_{др} \approx 10^{-12}$ с, что не противоречит экспериментальным данным. Диаметр стримерного канала обычно не превышает 1 мм, но он значительно больше размера кавитационного пузырька. Поэтому *вероятность возникновения стримера, и тем более лидера, в кавитационном пузырьке очень мала, по крайней мере, в связи с тем, что размер пузырька весьма мал.*

Можно сделать некоторые общие предварительные замечания относительно химических превращений в кавитационном пузырьке и непосредственно прилегающем к нему слое жидкости.

1. За время дрейфа электронов $\tau_{др} \approx 10^{-11}$ – 10^{-12} с не могут осуществляться химические реакции с растворенными веществами А, которые в виде паров не могут попасть внутрь парогазового кавитационного пузырька.

2. Растворенные вещества В с высоким давлением насыщенного пара в виде паров могут попадать внутрь пузырька, при прохождении электронной лавины они могут подвергаться действию электронного удара и соответственно расщепляться.

3. Растворенные в жидкости газы, попадающие в кавитационный пузырек, влияют на критическую напряженность поля, при которой осуществляется электрический пробой, и, следовательно, на эффективность химического действия кавитации (химико-акустический КПД [1, 2]) и т.д.

4. При наличии в растворе веществ с легко ионизирующимися ионами щелочных или щелочно-земельных металлов, например NaCl, микроколичества их могут попадать внутрь пузырька, при прохождении электронной лавины они могут подвергаться действию электронного удара и давать возбужденные частицы и ионы (эти частицы дают соответствующие полосы в спектрах СЛ).

Для водных растворов, например, можно указать, что воздействию электронной лавины подвергаются молекулы воды, растворенного в воде воздуха, азота, брома, алкилгалогенидов (если они присутствуют в растворе) и т.д. Этим химическое действие кавитации отличается от действия ионизирующих излучений на жидкости. Указанная стадия звукохимической реакции, когда осуществляется взаимодействие электронной лавины с растворенными в жидкости газами и веществами с высоким давлением насыщенного пара, которые могут проникать внутрь кавитационного пузырька, естественно во многом аналогична реакциям в электрическом разряде [11] и радиолизу газов [12]. После достижения границы пузырька электронами, ионами, радикалами, возбужденными частицами и другими продуктами, образующимися в плазме электронной лавины, может осуществляться рекомбинация радикалов, протекать их реакция с растворенными веществами, адсорбированными на поверхности кавитационного пузырька, а также диффузия в раствор устойчивых и лабильных продуктов.

При сонолизе воды, насыщенной химически инертными газами (например, аргонном), в электронной лавине кавитационного пузырька образуются радикалы Н, ОН, а также, возможно, возбужденные молекулы Н₂O*. После достижения радикалами стенки пузырька (рис. 1) они могут частично рекомбинировать и, диффундируя, реагировать с растворенными веществами. При сонолизе воды, насыщенной азотом, в электронной лавине присутствует большое число активных частиц: Н, ОН, атомов N, возбужденных молекул [1,

2]. При наличии в воде растворенного воздуха (или кислорода) образуются те же первичные активные частицы и, кроме того, радикалы HO_2 . Наименьшим разнообразием состав электронной лавины отличается при насыщении воды водородом. В этом случае поверхности кавитационного пузырька достигают главным образом атомы Н.

Особо необходимо отметить, что в электронной лавине создается сравнительно высокая концентрация электронов, часть из которых может достигать границы пузырька. Поэтому создаются благоприятные условия для образования гидратированных электронов e_{aq}^- [1, 2]. Однако для подтверждения этой гипотезы необходимы дальнейшие эксперименты.

В акустическом поле существует эффективный механизм взаимодействия кавитационных пузырьков, расположенных на расстояниях, значительно превышающих их радиусы, весьма быстро устанавливается стационарная концентрация пузырьков n_∞ . Поэтому “перекрывания” распределения радикалов, образовавшихся в различных кавитационных пузырьках, не происходит, и можно рассматривать кавитационный пузырек как “автономную” систему. Будем считать, что в жидкости присутствует некоторым образом распределенное стационарное число кавитационных пузырьков. Как показывают оценки, в умеренных звуковых полях число “активных” кавитационных пузырьков, в которых осуществляется достаточно эффективная локальная электризация и происходит электрический пробой, невелико по сравнению с общим стационарным количеством пузырьков.

Кинетические уравнения для диффузии и реакций радикалов

Общие кинетические уравнения для изменения во времени концентрации радикалов и растворенных веществ в результате их диффузии, появления и расходования в реакциях первого и второго порядка можно представить в виде:

$$\begin{aligned} dc_1(r, t)/dt = & D_1 \Delta c_1 - k_1 c_1 - k_{12} c_1^2 - \\ & - \sum k_{1A} c_1 c_A - \sum k_{1B} c_1 c_B, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} dc_2(r, t)/dt = & D_2 \Delta c_2 - k_2 c_2 - k_{12} c_2^2 - \\ & - \sum k_{2A} c_2 c_A - \sum k_{2B} c_2 c_B, \end{aligned} \quad (2)$$

$$dc_A(r, t)/dt = D_A \Delta c_A - \sum k_{1A} c_1 c_A - \sum k_{2A} c_2 c_A, \quad (3)$$

$$dc_B(r, t)/dt = D_B \Delta c_B - \sum k_{1B} c_1 c_B - \sum k_{2B} c_2 c_B, \quad (4)$$

где c_1, c_2, c_A, c_B – локальные концентрации радикалов R_1, R_2 и растворенных веществ А и В соответственно; D_1, D_2, D_A, D_B – их коэффициенты диффузии в жидкости, k_1, k_2 – константы скорости реакций радикалов первого порядка, k_{12} – константы скорости рекомбинации радикалов второго порядка, $k_{1A}, k_{2A}, k_{1B}, k_{2B}$ – константы скорости второго порядка радикалов R_1, R_2 с растворенными веществами А и В, Δ – оператор Лапласа.

В этих соотношениях $r(t)$ в принципе определяется достаточно сложными уравнениями движения пузырьков [6], и даже в простейшем случае, когда $r(t)$ описывается уравнением Релея–Плессета:

$$r\ddot{r} + (3/2)(\dot{r})^2 = \frac{1}{\rho_0} \sum p_i, \quad (5)$$

решение системы (1)–(4) совместно с уравнением (5) не представляется возможным (здесь ρ_0 – плотность жидкости, p_i – давления в жидкости, обусловленные действием звукового, гидростатического давления, поверхностного натяжения и т.д.). Однако необходимо учесть, что время дрейфа электронной лавины внутри кавитационного пузырька весьма мало ($\sim 10^{-12}$ с), и если момент электронного пробоя не совпадает с моментом его максимального сжатия (а вероятность пробоя при максимальном сжатии кавитационного пузырька весьма мала), можно с большой точностью считать стенку пузырька в процессе распространения электронной лавины неподвижной и $r \approx r_k = \text{const}$.

Число уравнений в системе (1)–(4) равно числу реагирующих продуктов (лабильных и стабильных). Рассмотрим граничные условия для полученных дифференциальных уравнений. Даже в стримерном канале температура не превышает 1000 К, а в электронной лавине температура значительно ниже, что соответствует и результатам теоретических и экспериментальных работ [1, 2]. Поэтому дополнительное образование активных частиц за счет термических эффектов внутри стримерного канала и, тем более, в электронной лавине невозможно. Температурные возмущения при возникновении электронной лавины внутри кавитационного пузырька можно с большой степенью точности не учитывать.

В соответствии с предложенной моделью, рассмотрим граничные условия для концентрации радикалов. При достижении электронной лавиной стенки кавитационного пузырька N_0 образовавшихся радикалов распределены внутри объема $\pi r_k^2 \delta$ (здесь δ – эффективная толщина поверхностного слоя). Поэтому среднюю начальную

концентрацию радикалов, достигающих стенки пузырька, можно представить в виде:

$$c(r, 0) = N_0 / \pi r_k^2 \delta. \quad (6)$$

Важно отметить неравномерность распределения электронов и радикалов в сечении разрядного конуса электронной лавины: вдоль оси она будет максимальной, а по мере приближения к краю конуса будет уменьшаться. Не имея экспериментальных данных относительно истинных параметров такого распределения, как и для многих других распределений, на которые влияют множество трудно предсказуемых факторов, зададим симметричный относительно *цилиндрической* координаты нормальный закон распределения относительно осей x, y со средним квадратичным отклонением, соответствующим ширинам распределения b_x и b_y (рис. 1). Для рассматриваемой задачи нормальный закон распределения случайных величин в плоскости x, y выражается формулой:

$$f(x, y) = \frac{1}{2\pi b_x b_y} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{b_x^2} + \frac{y^2}{b_y^2} \right) \right]. \quad (7)$$

Если задать ширину распределения $b_x = b_y = b$, рассеяние в цилиндре радиуса r по нормальному закону с дисперсией, равной b^2 , будет круговым. При круговом нормальном рассеянии с математическим ожиданием $m_x = m_y = 0$ закон распределения описывается формулой:

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} b} \exp \left[-\frac{r^2}{2b^2} \right]. \quad (8)$$

Отметим, что в общем случае вероятность попадания концентрации радикалов c – случайной величи-

ны, распределенной по нормальному закону, в некоторый интервал (α, β) , выражается формулой:

$$P(\alpha < c < \beta) = \Phi^*(\beta/b) - \Phi^*(\alpha/b),$$

где $\Phi^*(x)$ – табулированная нормальная функция распределения величины $z_1 \equiv \beta/b$ или $z_2 \equiv \alpha/b$ [13]:

$$\Phi^*(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^x \exp \left(-\frac{z^2}{2} \right) dz.$$

Концентрация радикалов при $r = L/2 - (L/2 + \delta)$ и $t = 0$ подчиняется следующему закону распределения:

$$c(r, 0) = \frac{N_0}{\pi r_k^2 \delta} \exp \{ -(x^2 + y^2) / 2b^2 \}^{1/2}. \quad (9)$$

Выделим внутри жидкости элемент объема dV между двумя концентрическими сферами с радиусами r и $r + dr$, центр которых совпадает с центром кавитационного пузырька. Так как $dV = 4\pi r^2 dr$, то имеем

$$N_0 = \int_0^\infty c_m \exp \left[-\frac{r^2}{2b^2} \right] 4\pi r^2 dr.$$

После подстановки $z = r/(b\sqrt{2})$ получаем [13]

$$N_0 = c_m \times 8\sqrt{2}\pi b^3 \int_0^\infty \exp(-z^2) z^2 dz = c_m 16\pi^{3/2} b^3. \quad (10)$$

Поэтому $c_m = N_0 / 16\pi^{3/2} b^3$.

Таким образом, граничные условия для концентрации радикалов, достигающих стенки пузырька, зададим в виде:

$$c(r, 0) = \begin{cases} 0 & \text{при } r > (L/2 + \delta) \text{ и } t = 0, \\ N_0 / (16\pi^{3/2} b^3) & \text{при } r = L/2 - (L/2 + \delta) \text{ и } t = 0, \\ 0 & \text{при } r < L/2 \text{ и } t = 0. \end{cases} \quad (11)$$

При рассмотрении граничных условий для концентрации растворенного вещества необходимо учитывать возможность концентрирования или обеднения поверхностного слоя кавитационного пузырька молекулами вещества А (или ионами, которые вещество А образует). Поверхностную концентрацию Γ_A адсорбированного вещества А можно считать близкой к равновесной, и она определяется уравнением Гиббса:

$$\Gamma_A = -\frac{c_A}{RT_\infty} \frac{\partial \sigma}{\partial c_A}. \quad (12)$$

Поэтому локальная концентрация вещества А в поверхностном слое толщиной δ равна $c_A + \Gamma_A/\delta$, т.е.

$$c_A|_{r=r_0} = c_A \left(1 - \frac{1}{\delta} \frac{c_A}{RT_\infty} \frac{\partial \sigma}{\partial c_A} \right), \quad (13)$$

так как в определенных условиях при $\partial \sigma / \partial c_A < 0$ общая концентрация молекул А в поверхностном слое пузырька может значительно превышать концентрацию c_A в объеме. Поэтому роль концентрации растворенного вещества в поверхност-

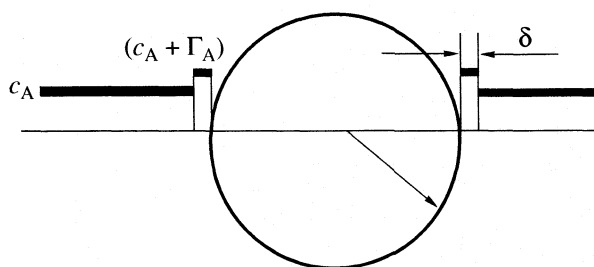


Рис. 2. Схема распределения вещества А в кавитационном пузырьке и прилегающем к нему объеме жидкости.

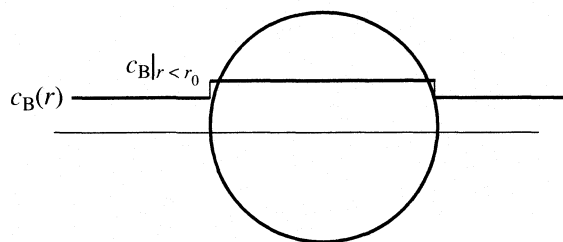


Рис. 3. Схема распределения вещества В с высоким давлением насыщенного пара в кавитационном пузырьке и прилегающем к нему объеме жидкости.

ном слое, а также ориентация молекул в нем, имеют существенное значение (рис. 2). Граничные

условия для концентрации вещества А зададим следующими:

$$c_A(r, t) = \begin{cases} c_A & \text{при } r > L/2 + \delta \text{ и } t = 0, \\ c_A \left(1 - \frac{1}{\delta} \frac{c_A}{RT_\infty} \frac{\partial \sigma}{\partial c_A} \right) & \text{при } r = L/2 - (L/2 + \delta) \text{ и } t = 0, \\ 0 & \text{при } r < L/2 \text{ и } t = 0. \end{cases} \quad (14)$$

Вещество В, обладающее высоким давлением насыщенного пара (или химически активный газ), в результате концентрирования его внутри кавитационного пузырька при пульсациях имеет более высокую локальную концентрацию внутри пузырька $c_{Bж}$ при $r < r_0$, чем концентрация его в растворе c_B (рис. 3). Поэтому для c_B зададим следующие граничные условия:

$$c_B(r, t) = \begin{cases} c_B & \text{при } r \geq (L/2 + \delta) \text{ и } t = 0, \\ c_{Bж} & \text{при } r < r_0 \text{ и } t = 0. \end{cases} \quad (15)$$

Дифференциальные уравнения (1)–(4), описывающие химические реакции и диффузию радикалов, аналитически не решаются, и для их интегрирования необходимо применять численные методы.

Автор благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (коды проектов № 02-02-16397А, 03-02-16232, 02-02-17143 и 06-08-01429), а также Государственную программу поддержки ведущих научных школ (проект НШ-1176-2003-2) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Margulis M.A. Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach Sci. Publ. 1995. P. 543.
2. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. С. 287.
3. Noltingk B.E., Neppiras E.A. // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 674.
4. Suslick K.S., McNamara W.B. III, Didenko Y.T. Sonochemistry and Sonoluminescence. Ed. by Crum L.A., Mason T.J., Suslick K.S. Dordrecht: Kluwer Pub., Netherlands, 1999. P. 191.
5. Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 154.
6. Маргулис М.А. // Успехи физ. наук. 2000. № 3. С. 263.
7. Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. В печати.
8. Lepoint T., Mullie F. // Ultrasonics sonochem. 1994. V. 1. P. 13.
9. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. С. 592.
10. Маргулис М. А. // Журн. физ. химии. В печати.
11. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 308 с.
12. Пищецкий С.Я. Механизм радиационно-химических реакций. М.: Наука, 1972. 362 с.
13. Гнеденко Г.В. Курс теории вероятностей. М.: Физматгиз, 1988. С. 448.

УДК 544.344

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ СМЕСИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ $[C_2mim]NTf_2 + [C_6mim]NTf_2$

© 2008 г. Е. В. Павлечко, Г. Я. Кабо

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

E-mail: kabo@bsu.by

Поступила в редакцию 08.06.2007 г.

Представлены результаты исследования системы бистрифлиламид 1-этил-3-метилимидазолия + бистрифлиламид 1-гексил-3-метилимидазолия ($[C_2mim]NTf_2 + [C_6mim]NTf_2$) методом адиабатической калориметрии в интервале температур 80–370 К. Показано, что в данной системе при $T < 250$ К образуется несколько твердых фаз различного состава.

Одно из важнейших физических свойств низко-температурных ионных жидкостей (ИЖ), определяющих возможность их многочисленных применений [1], – температура плавления. Большинство ИЖ с алкилзамещенными катионами пиридиния, имидазолия и т.п., имеют $T_{fus} > 270$ К. Снижение температуры плавления может быть достигнуто синтезом новых ИЖ, образующих легкоплавкие кристаллы, а также получением растворов с низкой температурой T_{fus} , сохраняющих или модифицирующих другие полезные свойства исходных компонентов.

В настоящей работе представлены результаты исследования термодинамических свойств смеси бистрифлиламид 1-этил-3-метилимидазолия + бистрифлиламид 1-гексил-3-метилимидазолия ($[C_2mim]NTf_2 + [C_6mim]NTf_2$) в интервале температур 80–370 К методом адиабатической калориметрии. Ранее [2, 3] авторами были определены T_{fus} и $\Delta_{fus}H$ чистых компонентов (таблица). Показано, что $[C_2mim]NTf_2$ образует четыре кристалла с различными значениями T_{fus} в области 256.9–271.44 К. Для кристаллов $[C_nmim]NTf_2$ характерно появление аномалий теплоемкости в области 220–260 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец $[C_2mim]NTf_2$ был любезно предоставлен Я.С. Выгодским (ИНЭОС РАН). Для удаления летучих примесей образец выдерживали в вакууме в течение нескольких дней, при этом температуру постепенно увеличивали от 323 до 423 К. Чистота образца, приготовленного таким образом, по данным адиабатической калориметрии составила 98.4 мол. % [2].

Образец $[C_6mim]NTf_2$ был синтезирован Dr. M. Muldoon (University of Notre Dame, США). Чистота образца по данным 1H и ^{19}F ЯМР составила >99.5%. Содержание воды (<5 ppm) определяли титрованием

ем по Фишеру. По данным адиабатической калориметрии чистота образца $[C_6mim]NTf_2$ составила 99.8 мол. % [3].

Масса исследованного образца смеси составляла 0.6747 г, он содержал 49.6 мол. % $[C_2mim]NTf_2$ и 50.4 мол. % $[C_6mim]NTf_2$. Измерения теплоемкости выполняли в адиабатическом калориметре ТАУ-10 производства АОЗТ “Термис”. Калориметр и процедуры измерений описаны в [2, 3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее было установлено, что $[C_2mim]NTf_2$ в адиабатическом калориметре не стеклется, а температура стеклования $[C_6mim]NTf_2$ равна $T_g = 184.3$ К [2, 3]. При охлаждении от 290 до 80 К с начальной скоростью ~20 мК/с смесь ($[C_2mim]NTf_2 + [C_6mim]NTf_2$) стекловалась. При нагреве стекла в режиме измерения теплоемкости расстеклование происходило в интервале 168–185 К, температура стеклования составила $T_g = 181$ К (серия 1). В соответствии с эмпирическим правилом $T_{fus}/T_g = 3/2$, ожидаемая температура плавления кристалла смеси составляет $T_{fus} = 3/2$. Данная величина близка к T_{fus} кристаллического $[C_6mim]NTf_2$ и crI $[C_2mim]NTf_2$ (таблица).

Характеристики плавления ионных жидкостей

Тип	T_{fus} , К	$\Delta_{fus}H$, кДж/моль
$[C_2mim]NTf_2$		
crIV – liq	256.91 ± 0.03	21.76 ± 0.13
crIII – liq	263.0 ± 0.9	22.54 ± 0.21
crII – liq	264.9 ± 0.3	–
crI – liq	271.44 ± 0.03	21.89 ± 0.03
$[C_6mim]NTf_2$ ($T_g = 184.3$ К)		
cr – liq	272.03 ± 0.01	28.09 ± 0.08

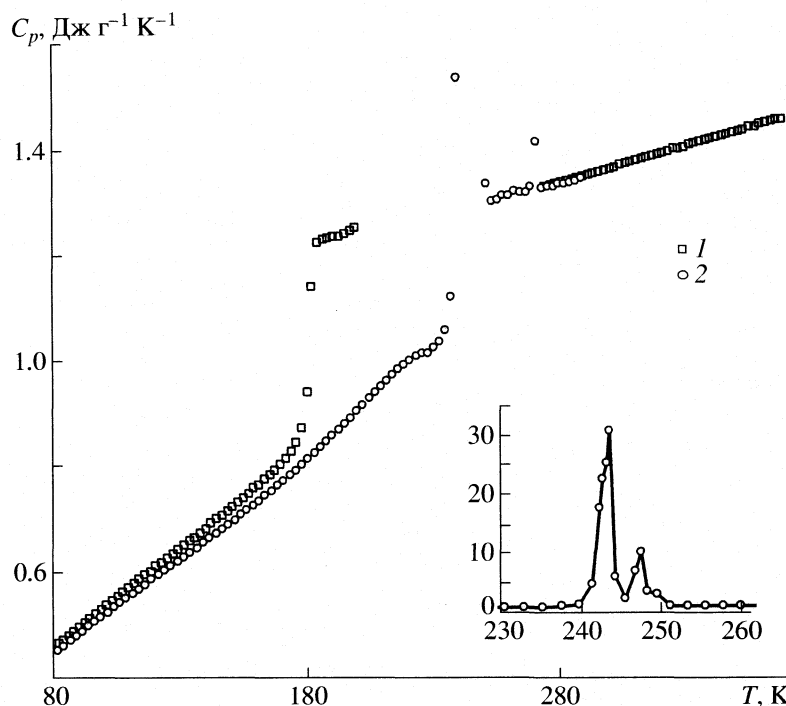


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости для смеси $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2 + [\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$; 1 – серия 1 (стекло–кристалл–жидкость), 2 – серия 2 (кристалл–жидкость).

При нагревании переохлажденной жидкой смеси $([\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2 + [\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2)$ при $T > 230$ К начиналась кристаллизация, вследствие чего температура контейнера с образцом возрастала на ~ 10 К. Образец смеси ИЖ выдерживали до прекращения выделения тепла (54 ч), затем охлаждали до $T < 170$ К и повторяли процедуру кристаллизации несколько раз до прекращения выделения теплоты. Докристаллизация переохлажденной жидкости начиналась при $T \sim 220$ К. На кривой теплоемкости кристалла, полученного таким образом (серия 2), нет скачка теплоемкости вблизи $T = 180$ К (рис. 1), что свидетельствует об отсутствии в данном кристалле примеси стекла.

На кривой теплоемкости кристаллов смеси $([\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2 + [\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2)$ наблюдалась небольшая аномалия с максимумом теплоемкости при $T = 221$ К, по форме аналогичная обнаруженным ранее для ряда кристаллов веществ $[\text{C}_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ [2, 4]. Переходу кристаллов смеси $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2 + [\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$ в жидкую фазу предшествовали два эндотермических эффекта с максимумами при $T = 243.5$ и 247.4 К. Как видно из рис. 1, соответствующие пики имеют сложную форму.

При допущении, что раствор $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2 + [\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$ является идеальным, а компоненты взаимно не растворимы в твердом состоянии, по данным таблицы была построена фазовая диаграмма данной системы (рис. 2). Значения температур максимумов на экспериментальной кривой теплоемкости существенно ниже температур эв-

тектик T_E , найденных из указанной фазовой диаграммы.

Существуют, по крайней мере, два факта, указывающих на то, что в наших экспериментах образовывался твердый раствор.

1. Удельная теплоемкость кристаллов смеси $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2 + [\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$ в интервале температур от 80 до 230 К была заметно выше (до 10%)

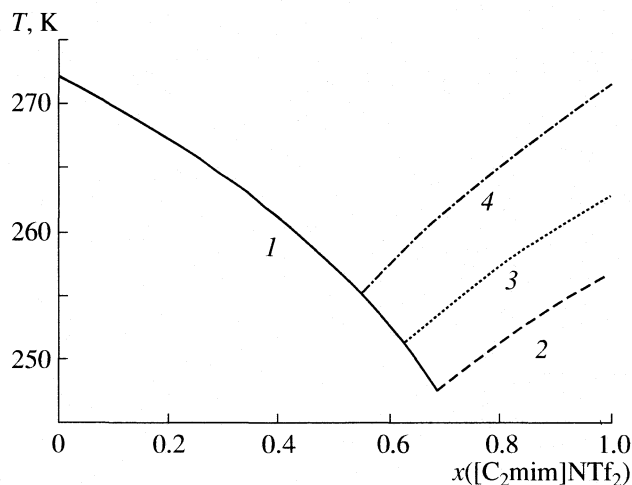


Рис. 2. Теоретическая фазовая диаграмма смеси $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2 + [\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$; 1 – кривая “кристалл–жидкость” для $[\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$, 2 – для crIV $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$, 3 – для crIII $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$, 4 – для crI $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$.

аддитивной теплоемкости того же состава, рассчитанной по соответствующим значениям для чистых компонентов из [2, 3]. Это может свидетельствовать о существенном смещении частот решеточных колебаний кристаллов смеси ИЖ в длинноволновую область или изменении коэффициентов термического расширения и изотермической сжимаемости кристаллов.

2. Суммарная энтальпия перехода кристалл $\rightarrow$ жидкость изученной смеси, определенная по избыточной теплоемкости в интервале температур 230–273 К ($\Sigma\Delta H = 46$ Дж/г, серия 2) существенно ниже (на 23%) аддитивной величины, вычисленной по $\Delta_{\text{fus}}H$ индивидуальных веществ. Это также свидетельствует о том, что в кристаллическом состоянии смесь $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2 + [\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$ термически менее стабильна, чем кристаллы индивидуальных компонентов.

Вероятнее всего, при кристаллизации смеси $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2 + [\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$ образуются твердые растворы замещения по катионной подрешетке. Отношения молекулярных масс катионов $M([\text{C}_6\text{mim}]^+)/M([\text{C}_2\text{mim}]^+) = 1.50$ и их объемов

$v([\text{C}_6\text{mim}]^+)/v([\text{C}_2\text{mim}]^+) \sim 1.6$ достаточно велики, но, вероятно, общий анион и близость значений T_{fus} индивидуальных компонентов $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$ и $[\text{C}_6\text{mim}]\text{NTf}_2$ способствуют образованию твердого раствора ИЖ.

Можно предположить, что образующиеся твердые растворы ИЖ могут иметь не только низкую температуру T_{fus} , но и более высокую электропроводность в твердой фазе вследствие большей подвижности ионов в кристаллической решетке твердого раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogers R.D., Seddon K.R. (Eds.). *Ionic Liquids. Industrial Applications to Green Chemistry*. American Chemical Society, 2002.
2. Paulechka Y.U., Kabo G.J., Blokhin A.V. et al. // *J. Chem. Therm.* 2007. V. 39. P. 866.
3. Blokhin A.V., Paulechka Y.U., Kabo G.J. // *J. Chem. Eng. Data*. 2006. V. 51. P. 1377.
4. Blokhin A.V., Paulechka Y.U., Kabo G.J. // *Thermochim. Acta*. 2006. V. 445. P. 75.

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ПЛЕНОЧНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ ПАЛЛАДИЯ

© 2008 г. В. К. Потапов*, В. М. Матюк*, А. С. Батулин**, Л. И. Трахтенберг*,***

*ГНЦ РФ ФГУП "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

**Московский физико-технический институт (Государственный университет),

Долгопрудный Московской области

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

E-mail: trakh@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 08.08.2007 г.

Исследованы механизм и кинетика адсорбции водорода пленочными наноструктурами Pd/Ni на поверхности Al_2O_3 . Установлены зависимость электропроводности от степени адсорбции водорода и влияние температуры на скорость адсорбции.

Исследования в области синтеза композиционных пленочных материалов, содержащих наноразмерные частицы металлов, получили интенсивное развитие в последнее десятилетие в связи с решением задач, связанных с проблемами спинтроники, записи, хранения и считывания информации, катализа, фотопроводимости [1–5]. Особый интерес представляют наноконкомпозиты на основе металлов платинового ряда, которые могут быть использованы в качестве чувствительного элемента для полупроводниковых сенсоров. Оказалось, что такие материалы можно применить для создания высокоэффективных сенсорных устройств, предназначенных для детектирования газов и паров органических соединений. Ясно, что для успешного применения таких наноконкомпозитов в аналитических целях необходима информация о кинетике и механизме элементарных стадий взаимодействия газов и паров с поверхностью этих материалов, включая процессы адсорбции и десорбции с участием ультратонких пленок металлов.

В данной работе для изучения адсорбции водорода применен метод определения электропроводности наноразмерных пленочных систем, содержащих палладий и его сплавы. Главное внимание уделено исследованию кинетики адсорбции водорода при температурах до 350 К, поскольку доступная в настоящее время информация о проницаемости палладиевых мембран относится к процессам, протекающим при высоких температурах [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование пленочных наноструктур PdNi на поверхности диэлектрика Al_2O_3 (поликор) осуществляли путем испарения сплава PdNi в высоком вакууме (10^{-7} Торр) при нагреве испарителя до 1300°C электронным пучком. На подложку из

поликора размером 5×10 мм предварительно наносили золотые электроды. Осаждение сплава палладий–никель на подложку контролировали методом пьезокварцевого микровзвешивания с чувствительностью $0.5 \text{ нг}/(\text{см}^2 \text{ с})$ [7, 8]. Скорость роста пленки металла составляла $10 \text{ нг}/(\text{см}^2 \text{ с})$, а время осаждения ~ 1 мин. В этих условиях масса пленки металла на поверхности подложки достигает 100 нг. Сопротивление полученных пленок PdNi на подложке из Al_2O_3 составляет 1–10 МОм.

Для измерения толщины пленки применяли полуконтактный (прерывисто-контактный) метод атомно-силовой микроскопии, так как изучаемые пленки имеют развитый рельеф поверхности, и степень адгезии отдельных кристаллитов в пленке может быть невысока. Данный метод за счет использования колебательного движения кантилевера позволяет минимизировать взаимодействие зонда с поверхностью и тем самым обеспечивать неразрушающие измерения.

Исследование процессов адсорбции водорода пленочными наноструктурами проводили в измерительной камере объемом 50 см^3 с системой ввода пробы и нагревателем, обеспечивающим заданную температуру. Прокачку воздуха через камеру осуществляли воздушным микронасосом со скоростью $1\text{--}2 \text{ см}^3/\text{с}$. Ввод пробы производили путем импульсной инъекции микроколичеств водорода в поток воздуха за время $1\text{--}2$ с. Концентрация водорода в воздухе равна отношению объема микродозатора ($1\text{--}100 \text{ мм}^3$) и объема испытательной камеры (50 см^3), т.е. лежит в пределах $20\text{--}2000 \text{ ppm}$. Измерение зависимости электропроводности образцов от концентрации водорода осуществляли с помощью цифрового вольтметра, а также путем автоматической записи изменения сопротивления с помощью графопостроителя.

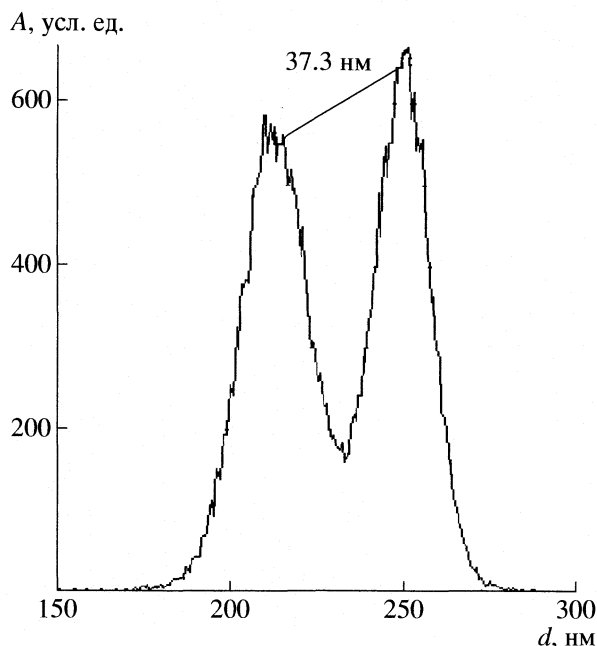


Рис. 1. Гистограмма распределения высот на границе пленка–подложка, полученная после коррекции систематического наклона образца, A – амплитуда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Толщина пленки металла на поверхности поликора достаточно мала и соизмерима с размером отдельных кристаллитов, поэтому для более корректного определения толщины пленки проводили сканирование участка поверхности с латеральными размерами, на порядок большими, чем размер отдельного кристаллита. При этом область сканирования захватывала границу пленка–подложка. Учитывая, что исходная подложка достаточно гладкая, по участку изображения, отвечающему подложке, производили математическую коррекцию изображения для исключения наклона образца и нелинейных искажений, вносимых сканером. Затем строили гистограмму распределения высот (рис. 1). Левый пик (меньшая высота)

отвечает подложке, а правый пик (большая высота) – поверхности пленки. Расстояние между вершинами пиков в данном случае составляет 37.3 нм, что соответствует средней толщине пленки. Ширина пиков ~ 20 нм определяет среднюю амплитуду шероховатостей пленки и точность нахождения толщины.

Сведения о кинетике адсорбции водорода пленочными наноструктурами PdNi + Al₂O₃ получали на основе анализа зависимостей относительного изменения сопротивления $\Delta R/R$ от времени. На рис. 2 показаны временные зависимости $\Delta R/R$ пленочной системы PdNi + Al₂O₃ при концентрации водорода в воздухе 200 ppm и температуре 350 К при различных способах ввода водорода в поток воздуха.

Импульсный ввод водорода в поток воздуха через измерительную камеру сопровождается быстрым откликом – увеличением $\Delta R/R$ за время 5 с, что соответствует адсорбции водорода наноструктурами PdNi (область A на рис. 2). Уменьшение величины $\Delta R/R$ происходит за время 3–5 мин, что связано с десорбцией водорода, поскольку прокачка обеспечивает удаление водорода из камеры в течение 1 мин. При повторном вводе водорода (через 5 мин) характер изменения $\Delta R/R$ сохраняется по амплитуде и временным параметрам, что свидетельствует об обратимости адсорбции и десорбции водорода.

При импульсном способе ввода водорода в камеру без прокачки (область B на рис. 2) общий характер процессов адсорбции и десорбции сохраняется: значения $\Delta R/R$ увеличиваются при вводе водорода и уменьшаются при откачке (время включения прокачки показано пунктиром). Полученные временные характеристики процессов свидетельствуют о четкой корреляции между изменением относительного сопротивления пленочной структуры и концентрацией водорода в потоке воздуха.

Информацию о механизме адсорбции и десорбции водорода наноструктурами PdNi на поверхности Al₂O₃ можно получить на основе анализа зави-

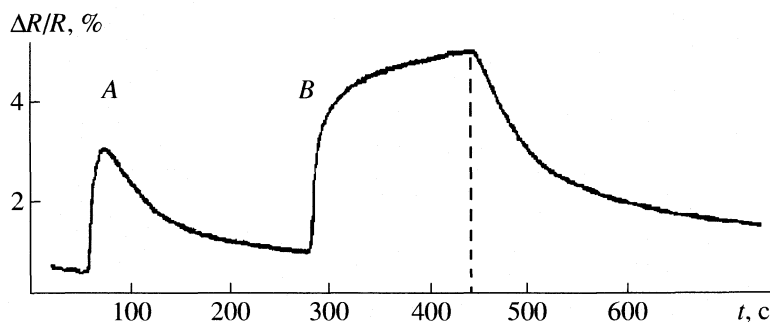


Рис. 2. Временные зависимости относительного изменения сопротивления $\Delta R/R$ системы PdNi + Al₂O₃ при концентрации водорода 200 ppm и температуре 350 К: область A – импульсный ввод водорода в поток воздуха, область B – импульсный ввод водорода в камеру без прокачки.

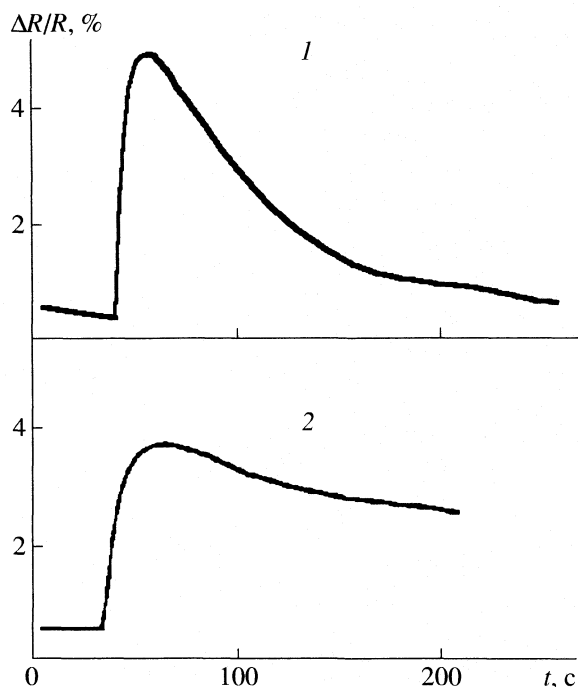


Рис. 3. Временные зависимости относительного сопротивления $\Delta R/R$ пленочной структуры PdNi + Al_2O_3 при давлении водорода в воздухе 200 ppm и температурах 350 (1) и 325 К (2).

симости электропроводности от температуры. На рис. 3 приведены временные зависимости $\Delta R/R$ при давлении водорода 200 ppm и температурах 325 и 350 К. С повышением температуры от 325 до 350 К амплитуда $\Delta R/R$ увеличивается в 1.5 раза, а время отклика уменьшается от 10 до 5 с. Этот факт свидетельствует о том, что с повышением температуры вероятность адсорбции водорода наноструктурами PdNi на поверхности диэлектрика (Al_2O_3) увеличивается.

Увеличение степени адсорбции водорода с повышением температуры можно объяснить, исходя из механизма адсорбции водорода путем образования гидридов палладия Pd_nH_m . Известно, что растворение водорода палладием осуществляется через образование гидридов, причем с ростом температуры коэффициент диффузии водорода через палладиевые мембраны растет [9]. Энергия активации этого процесса составляет 33 кДж/моль. В нашем случае, как показывает анализ температурных зависимостей изменения $\Delta R/R$ в интервале 325–350 К (рис. 3), эффективность адсорбции увеличивается в 1.5 раза, что соответствует данным по коэффициентам диффузии водорода через палладиевые мембраны при 370 К [10].

Данные по адсорбции и десорбции водорода пленочными наноструктурами PdNi + Al_2O_3 в воздухе были использованы для построения зависимости $\Delta R/R$ от давления водорода в широком ин-

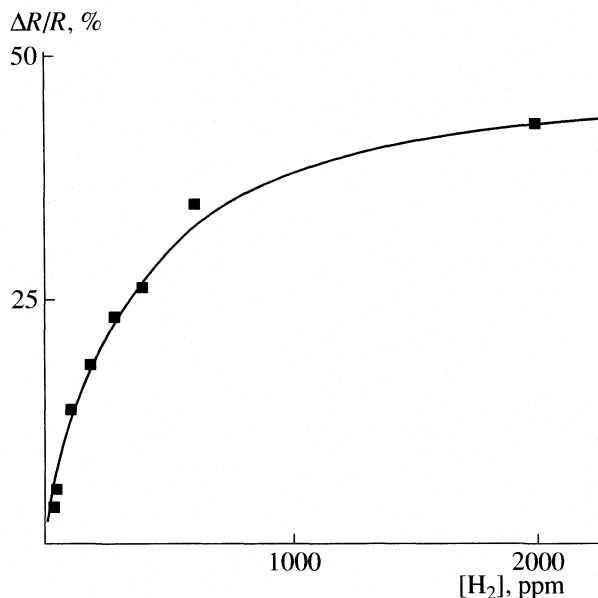


Рис. 4. Зависимость относительного изменения сопротивления $\Delta R/R$ пленочной структуры PdNi + Al_2O_3 от давления водорода $[\text{H}_2]$ при 350 К.

тервале концентраций (рис. 4). В области малых концентраций (до 200 ppm) эта зависимость носит линейный характер, а при более высоких концентрациях (до 2000 ppm) наблюдается насыщение, свидетельствующее об уменьшении эффективности адсорбции водорода по описанному выше механизму. Этот факт можно объяснить тем, что адсорбция водорода наноструктурами PdNi + Al_2O_3 носит гетерогенный характер. В таком случае насыщение на кривой адсорбции (рис. 4) свидетельствует о полном заполнении активных центров поверхности, ответственных за электропроводность.

Таким образом, комплексное исследование зависимости электропроводности от температуры и концентрации водорода в воздухе позволило предложить механизм адсорбции водорода пленочными наноструктурами палладия с образованием гидридов и преодолением активационного барьера. Наблюдаемая нами обратимость процессов адсорбции и десорбции соответствует образованию гидридов палладия и их распаду с выделением водорода.

Как показано в работе [11], адсорбция водорода нанокластерами палладия приводит к расширению решетки металла, что сопровождается увеличением размеров кластеров. В результате этого процесса промежутки между кластерами сужаются, и проводимость наноструктур увеличивается. Такой механизм проводимости имеет место при толщине пленки до 3 нм. Для пленок палладия толщиной более 10 нм при адсорбции водорода электропроводность уменьшается вследствие образования гидроксида палладия [11].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00029) и Федеральным Агентством по науке и инновациям (контракт 02.513.11.3177).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 264.
3. Sharnagl K., Erikson M., Karthigeyan A. et al. // Sensors and Actuators B. 2001. V. 78. P. 138.
4. Hwang B.J., Yang J.Y., Lin C.W. // Ibid. 2001. V. 75. P. 67.
5. Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces / Ed. by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin and O.J. Hegbusi. Amsterdam: Elsevier Inc., 2007.
6. Орехова Н.Н., Ермилова М.М., Гульянова С.Г. и др. Мембраны-98. М., 1998. С. 66.
7. Матюк В.М., Потапов В.К. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1358.
8. Саксонский В.А., Щуров А.Н., Потапов В.К. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 2. С. 222.
9. Нейгебауэр К.А. // Физика тонких пленок. М.: Мир, 1967. С. 37.
10. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980.
11. Xu T., Zach M.P., Xiao Z.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. № 20. P. 3104.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.13

**ОБЪЕМНАЯ ВЯЗКОСТЬ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ
ТЕТРАМЕТИЛМОЧЕВИНЫ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ИНТЕРВАЛЕ
ДАВЛЕНИЙ 0.1–300 МПа**

© 2008 г. В. М. Троицкий*, М. Н. Родникова**, Т. М. Вальковская**, М. А. Солонина**

*ВНИИГАЗ, Московская область, пос. Развилка

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

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 17.09.2007 г.

На установке MicroPVT System измерена объемная вязкость этиленгликолевых растворов тетраметилмочевины (ТММ) в области концентраций 0–10 мол. % ТММ в интервале давлений 0.1–300 МПа. Полученные результаты интерпретированы с позиции структурных изменений в системе и явления сольвофобных эффектов в растворах неэлектролитов.

Объемная вязкость описывает диссипативные силы, возникающие при всестороннем равномерном расширении или сжатии, и пропорциональна скорости деформации. Она возникает лишь при адиабатном процессе и характеризует вязкоупругие свойства системы. Объемная вязкость – аналог адиабатического модуля K в теории упругости. Любой релаксационный процесс приводит к появлению объемной вязкости [1].

В настоящей работе измерена объемная вязкость системы этиленгликоль – тетраметилмочевины (ТММ) в области малых концентраций ТММ и в интервале давлений 0.1–300 МПа с целью выявить структурные изменения в системе с изменением концентраций и давления. Этиленгликоль – растворитель с пространственной сеткой водородных связей, менее устойчивой и менее лабильной, чем в воде. Это связано с наличием углеводородного мостика в его молекуле, который можно рассматривать как дефект пространственной сетки [2, 3].

Упругость же пространственной сетки при изотермическом сжатии близка к упругости воды, при адиабатических процессах – значительно меньше [4, 5]. Лабильность и упругость пространственной сетки определяют сольвофобные эффекты в растворах неэлектролитов. В данной работе в качестве метода исследования сольвофобных эффектов выбран метод концентрационной зависимости объемной вязкости в широком диапазоне давлений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе [6] предложен уникальный метод определения объемной вязкости жидкостей в интервале давлений 0.1–500 МПа. Метод основан на

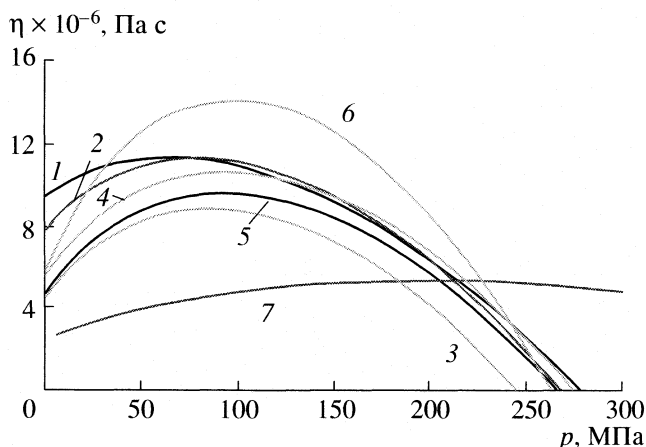
адиабатическом сжатии исследуемого объекта при различных скоростях деформации и автоматической записи во времени возникающих в объекте напряжений и деформаций. Установка MicroPVT System [7], реализующая данный метод, позволяет измерять объемную вязкость с погрешностью 1%. Система оснащена высокоточными датчиками объема и давления, а малость измеряемой ячейки решает проблему термостабилизации объекта в процессе сжатия.

Использовали этиленгликоль марки Acros с содержанием воды 0.05%, определенной по Фишеру, и ТММ 99.9% марки Acros. Растворы готовили в сухой камере в токе азота. Концентрации определяли гравиметрическим методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определена объемная вязкость воды, этиленгликоля, растворов ТММ в этиленгликоле при различных концентрациях ТММ в интервале давлений 0.1–300 МПа. Полученные результаты представлены на рисунке. Из рисунка видно, что все исследуемые жидкости и растворы имеют экстремальную зависимость от давления: вода при 200 МПа имеет максимум, этиленгликоль – при 100 МПа, растворы – при меньших значениях давления в зависимости от концентрации. При нормальном давлении наибольшей объемной вязкостью обладает раствор с ~2 мол. % ТММ, наименьшей при 6 мол. % ТММ. Раствор при 9.3 мол. % имеет ту же объемную вязкость, что и чистая ТММ, но менее выраженную и более пологую изобарическую зависимость.

Мы интерпретируем полученные результаты следующим образом. В области малых концентраций ТММ наблюдаются сольвофобные эф-



Изобарические зависимости объемной вязкости растворов ТММ в этиленгликоле при 298 К при различном содержании ТММ: 1 – 2, 2 – 4, 3 – 6, 4 – 9.3, 5 – 0, 6 – 100 мол. %, 7 – вода.

фекты, упрочняющие объемную сетку Н-связей этиленгликоля. Сольвофобные эффекты в этой системе были обнаружены ранее другими методами (минимум молярно-парциального объема ТММ, аномальный максимум интенсивности рассеянного света и др. при ~2 мол. % ТММ [8]). При ~6 мол. % происходит определенное нарушение сетки, и дальнейший подъем объемной вязкости связан уже с наличием значительного количества ТММ в растворе.

Как мы уже отмечали, все изобарические зависимости исследуемых жидкостей и растворов проходят через максимум. Наименьшее значение давления, при котором наблюдается максимум объемной вязкости, характерно для раствора ~2 мол. % ТММ, т.е. наиболее упрочненной структуры раствора. Для этой же концентрации раствора отмечено и наибольшее значение объемной вязкости при нормальном давлении и 298 К.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32605) и грантом ОХНМ-2.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. С. 514.
2. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. Приложение. S154.
3. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А., Троцкий В.М., Каюмова Д.Б. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 947.
4. Родникова М.Н. // Современные проблемы общей и неорганической химии. М.: РАН, 2004. С. 276.
5. Родникова М.Н., Сырников Ю.П., Пенкина Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2303.
6. Белоненко В.Н., Троцкий В.М., Беляев Ю.Э., Николашев В.Г. // Патент Р.Ф. 2003. № 2216007.
7. Belonenko V.N., Troitsky V.M., Belyaev Yu.B. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2000. V. 32. P. 1203.
8. Чабан И.А., Родникова М.Н., Чайков Л.Л. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2183.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 541.121, 536.7

ГАЗОВЫЙ ТЕРМОМЕТР ДЛЯ ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

© 2008 г. А. Д. Русин

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет**E-mail: rusin@phys.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 17.05.2007 г.

На тензиметрической установке с кварцевым мембранным манометром повышенной чувствительности измерено давление инертного газа в интервале 400–1000 К. Показано, что реакционный сосуд с мембранным нуль-манометром можно использовать в качестве газового термометра. Экспериментальные доверительные интервалы давления и температуры для уровня значимости 0.05 равны 0.07 мм рт. ст. и 0.1 К. Выполнена калибровка Pt–Pt/10%Rh-термопары, результаты которой аппроксимированы полиномом пятой степени. Погрешность расчета температуры составляет 0.25 К.

Повышение точности измерения давления пара и температуры – актуальная задача в дальнейшем развитии статического метода измерения давления пара при высоких температурах. В [1, 2] рассмотрен вопрос о повышении точности измерения давления, однако там не проводилось непосредственных измерений давления. Для проверки выводов [1, 2] необходимо поставить модельный эксперимент. Таким экспериментом является измерение давления инертного газа при различных температурах в условиях постоянного объема, что позволило бы подойти и к решению другой задачи – повышению точности измерения температуры. Обычно в тензиметрическом опыте за температуру пара принимают температуру, измеренную в одной-двух точках по длине мембранной камеры. На самом деле, всегда имеется продольный и, возможно, радиальный градиент температуры. Поэтому необходимо установить связь показаний термопары со средней температурой сосуда. Кроме того, условия калибровки термопар по реперным точкам отличаются от условий тензиметрического опыта. Калибровку термопар для тензиметрических измерений желательно проводить в условиях, максимально приближенных к реальному опыту. Такую возможность дают эксперименты с газовым термометром, в качестве которого используется реакционный сосуд с мембранным нуль-манометром.

На рисунке представлена схема экспериментальной установки. Реакционный сосуд помещен в четырехсекционную печь 11. Каждая секция печи питалась от отдельного терморегулятора ВРТ-3. В печи установлен выравнивающий блок 12 из нержавеющей стали и две Pt–Pt/10%Rh-термопары – подвижная 15 и неподвижная 16. ЭДС подвижной (E_1) и неподвижной (E_2) термопар измеряли потенциометром Р345. При измерениях поля температур положение подвижной термопары определяли по миллиметровой шкале. В работе

использовали реакционный сосуд с мембраной № 3 из работы [2], где содержатся данные о ее чувствительности и термическом дрейфе нулевой точки. Аргон марки “ч.” подвергался предварительной статической осушке в течение не менее двух недель в баллоне (40 л), заполненном на 2/3 гранулированным КОН (“х.ч.”) при давлении 10–12 атм. Перед проведением опытов сухим аргонном заполняли баллон 18 (2 л) до давления 5 атм. В ходе всех операций установка находилась либо под вакуумом, либо в атмосфере аргона. Благодаря этому удалось добиться почти полного удаления следов влаги, о чем свидетельствовали результаты опытов. Давление компенсации измеряли по ртутному манометру 17 катетометром КМ-10. В измеренную разность уровней ртути вводили поправку на температуру ртути в манометре и ускорение силы тяжести на территории МГУ ($g = 981.5195 \text{ см/с}^2$, [3]).

В соответствии с газовым законом, средняя температура T_m при давлении P определяется из соотношения

$$T_m = P/\beta, \quad \beta = P_0/T_0, \quad (1)$$

где P_0 – давление, измеренное при температуре T_0 . Отсюда следует, что погрешность температуры T_m определяется погрешностями определения P и β . Поэтому в настоящей работе особое внимание уделялось надежному и, возможно, более точному определению β . При всех измерениях давление P в мембранной камере рассчитывали по формуле

$$P = P' + (y_1^0 - y_1)/\alpha, \quad (2)$$

где P' – давление компенсации, y_1^0 и y_1 – координаты штока мембраны на экране 10 (рисунок), отвечающие положению нулевой точки и давлению компенсации соответственно; $\alpha = 45.37 \text{ мм/мм рт. ст.}$ – чувствительность мембраны. Положение нуле-

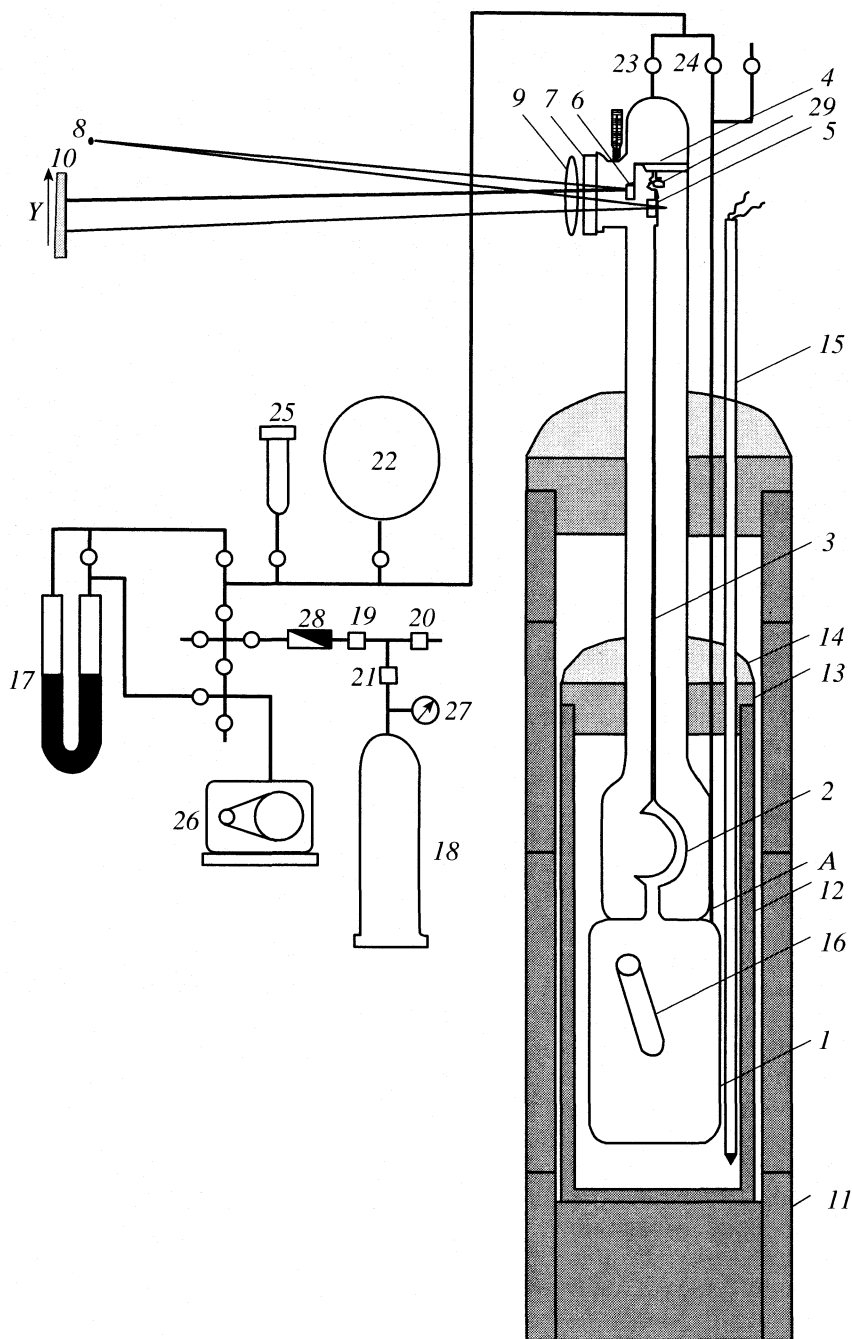


Схема тензиметрической установки: 1 – мембранная камера, 2 – мембрана, 3 – шток мембраны, 4 – неподвижный шток, 5, 6 – зеркала, 7 – оптическое окно, 8 – лазер, 9 – линза, 10 – экран, 11 – печь, 12 – выравнивающий блок, 13 – шамотовая вставка, 14 – асбестовая шапка, 15 – подвижная термопара, 16 – ввод для неподвижной термопары, 17 – ртутный манометр, 18 – баллон с аргоном, 19–21 – игольчатые вентили тонкой регулировки, 22 – демпфирующая емкость (5 л), 23 и 24 – вакуумные краны, 25 – термопарный вакуумметр, 26 – форвакуумный насос, 27 – манометр, 28 – переходник стекло–металл, 29 – манганиновая пружина.

вой точки мембраны при температуре T вычисляли по данным термического дрейфа [2]. Поскольку для мембраны наблюдалась сильная зависимость термического дрейфа при низких температурах, то отдельно выполнены измерения термического дрейфа в интервале 0–26°C. Ре-

зультаты 53 измерений обработаны методом наименьших квадратов по уравнению

$$\Delta y^* = 0.288t_w + 0.300t_r + 26.22, \quad (3)$$

где t_w и t_r – температуры сосуда и оптического ок-

Таблица 1. Результаты определения β перед началом опытов

n	β , мм рт. ст./К	$s^2(\beta) \times 10^9$	T , К	P , мм рт. ст.
16	0.71290 ± 0.00010	2.23567	296.51–296.56	211.38–211.42
16	0.71292 ± 0.00008	1.45567	295.63–295.92	210.76–210.98
21	0.71288 ± 0.00010	2.2792	273.15	194.77 ± 0.06
21	0.71295 ± 0.00011	3.16426	273.15	194.74 ± 0.032
28	0.71291 ± 0.00009	1.98259	296.35–296.29	211.25–211.23
21	0.71286 ± 0.00012	3.51925	296.49–296.58	211.35–211.44

на соответственно; y_2^0 – координата зеркала неподвижного штока 3 (рисунок).

Мембранную камеру заполняли аргоном до давления 210–211 мм рт. ст. и измеряли y_1^0 , y_2^0 , y_3^0 , где y_3^0 – координата светового луча, отраженного от поверхности оптического окна, характеризующая положение сосуда в системе координат помещения. Затем мембранную камеру отпайвали в точке А (рисунок). Под реакционный сосуд подставляли кожух из пенопласта, в который вставляли образцовый термометр ТР-1 с ценой деления 0.01 К и сверху закрывали слоем ваты. Сосуд выдерживали в кожухе 35–40 мин, после чего в течение ~1 ч производили серию измерений давления и температуры. Градиент температуры вдоль сосуда (145 см) отсутствовал. За время измерений температура сосуда, как правило, повышалась на 0.1–0.3 К. Было выполнено четыре серии измерений P и T с использованием двух термометров ТР-1 с диапазонами температур 16–20° и 20–24°С. Кроме того, сделано две серии при 0°С. В последнем случае под реакционный сосуд ставили сосуд Дьюара со смесью дистиллированной воды и льда, и измерения давления начинали через ~40 мин. Положение нулевой точки рассчитывали по уравнению (3). Результаты измерений β представлены в табл. 1, где n – число измерений P , T в серии; $s^2(\beta)$ – выборочная дисперсия β . В четвертом столбце указан интервал температур, а в последнем – средние значения давления в сериях при 0°С. Здесь и далее все погрешности указаны для уровня значимости 0.05. Дисперсии β однородны по критериям Бартлетта и Кохрена. Среднее взвешенное значение $\beta = 0.71290 \pm 0.00004$ мм рт. ст./К.

По завершении измерений β печь поднимали, устанавливали внутреннюю и внешнюю асбестовые шапки (рисунок). Измеряли температуру t_r подвижной термопарой, предварительно прокалиброванной по термометру ТР-1, а также температуру t_w . По уравнению (3) вычисляли положение нулевой точки мембраны перед нагревом. Термическое равновесие в печи при нагреве до температуры датчика ВРТ-3 устанавливалось за 2.5–4 ч, после чего в течение 45–50 мин измеряли поле темпера-

тур в восьми точках по длине сосуда и давление. За это время температура сосуда изменялась со скоростью 0.002–0.02 К/мин, о чем судили по ЭДС неподвижной термопары. Градиент температуры вдоль сосуда составлял 1–4 К, и основная его часть приходилась на мембрану. Неподвижная термопара расположена в зоне основной секции печи. Поэтому полагали, что скорость изменения температуры в любой точке сосуда на его оси равна скорости изменения температуры в месте расположения неподвижной термопары. Это допущение лежало в основе вычисления поля температур для заданного момента времени. По окончании из-

 Таблица 2. Результаты определения β в ходе опытов

n	$\beta = P_0/T_0$, Торр/К	$s^2(\beta) \times 10^9$	$t_{0.05}(n-1)$	P_0 , мм рт. ст.
22	0.71291	0.9539	0.6	211.36–211.42
21	0.71301	2.7684	1.1	210.38–210.40
17	0.71286	4.072	1.3	194.71 ± 0.033
21	0.71279	2.5794	1.1	194.7 ± 0.029
21	0.71293	2.6096	1.1	$209.94 = 209.99$
21	0.71284	1.6660	0.8	194.71 ± 0.033
21	0.71288	2.0265	0.9	210.93–210.95
21	0.71284	3.6559	1.2	194.71 ± 0.034
21	0.71291	2.7627	1.1	210.78–210.92
21	0.71291	3.8057	1.3	194.73 ± 0.034
21	0.71297	1.5031	0.8	211.34–211.26
21	0.71289	5.4126	1.5	194.72 ± 0.042
21	0.71289	1.8411	0.9	210.11–210.29
21	0.71275	2.7654	1.1	194.691 ± 0.030
21	0.71295	2.5874	1.1	210.89 – 211.12
21	0.71289	3.8547	1.3	194.72 ± 0.036
21	0.71283	1.5475	0.8	210.53 – 210.91
21	0.71278	3.1304	1.2	194.70 ± 0.036
21	0.71293	2.8077	1.1	210.79–210.96
21	0.71287	1.8916	0.9	194.72 ± 0.025
21	0.71297	5.6689	1.6	209.44–209.57
21	0.71271	2.1070	1.0	194.68 ± 0.026

мерений печь выключали, опускали и оставляли на ночь. Такая методика, с одной стороны, позволяла исключить систематические ошибки, связанные со стационарным расположением сосуда относительно секций печи, и перевести их в разряд случайных ошибок. С другой стороны, это было необходимо для подготовки последующих измерений β при комнатной температуре и 0°C по методике, изложенной выше. Положение нулевой точки рассчитывали по уравнению (3).

В табл. 2 представлены результаты этих измерений. Данные в табл. 2 расположены в хронологическом порядке. Выборочные дисперсии $s^2(\beta)$, включая табл. 1, однородны по критерию Кохрена. Среднее взвешенное по данным табл. 1 и 2 равно: $\beta = 0.712877 \pm 0.00002$ мм рт. ст./К. Это значение β использовано во всех дальнейших расчетах. Данные табл. 1 и табл. 2 показывают, что в ходе всех опытов, которые продолжались 3 месяца, остаточное давление отсутствовало, хотя перед напуском аргона установка откачивалась только на форвакуум. Это связано с тем, что в течение измерений термического дрейфа нулевой точки установка находилась либо под вакуумом, либо в атмосфере сухого аргона. Следует также отметить, что установка была целиком из стекла, и в ней отсутствовали соединения из резиновых или силиконовых шлангов.

Если измерен градиент температуры вдоль мембранной камеры, то среднюю температуру T^* можно определить по уравнению

$$T^* = 1 / \int_0^1 \frac{d\alpha}{T(\alpha)}, \quad (4)$$

где $T(\alpha)$ – температура бесконечно тонкого слоя $d\alpha$ на границе объемной доли α мембранной камеры. При выводе соотношения (4) полагают, что газ идеальный и радиальный градиент температуры отсутствует. В условиях реального опыта $T(\alpha)$ есть некоторая эффективная температура. В настоящих опытах о наличии радиального градиента температуры судили по значениям $E_1(x_0, \tau_0)$ и $E_2(x_0, \tau_0)$, где τ_0 – время измерения E_1, E_2 на координате x_0 неподвижной термопары. Он составлял от десятых долей до одного градуса. Зависимость α от координаты x , отсчитываемой от дна сосуда по его оси, определяли последовательным заполнением мембранной камеры порциями дистиллированной воды. Полный объем мембранной камеры равен 70.2 ± 0.1 мл, а объем мембраны – 2.2 мл. Координату x определяли по нижнему мениску уровня воды в сосудах. Вследствие кривизны мениска погрешность x оценивается в 0.5 мм. Однако это несущественно для оценки интеграла (4) вследствие малости градиента температуры. Расчеты показали, что изменения в α ос-

новного объема сосуда на $\sim 10\%$ практически не влияют на T^* .

По результатам измерений $E_1(x, \tau)$, $E_2(\tau)$ и давления рассчитывали поле температур для каждого момента τ_p измерения давления. Полагали, что ввиду малого градиента температуры радиальный градиент один и тот же по всей длине мембранной камеры. Поскольку выравнивающий блок (рисунк) был закрыт сверху шамотовыми вставками и асбестовой шапкой, конвекция внутри него затруднена. Полагали также, что при термическом равновесии скорость изменения температуры одна и та же по всей его длине и равна скорости изменения $E_2(x_0)$. Это представляется справедливым для основного объема сосуда, который находился в зоне главной секции печи. Что касается мембраны, то ввиду ее относительно малого объема ($\sim 3\%$) погрешность в определении этого участка поля температур несущественна. Мерой температуры по оси сосуда считали ЭДС подвижной термопары $E_1(x, \tau_p)$ в предположении, что в момент измерения давления τ_p

$$E_1(x, \tau_p) = E_1(x, \tau) - E_2(\tau) + E_2(\tau_p),$$

где τ – время измерения E_1 на координате x и E_2 ; $E_2(\tau_p)$ – ЭДС неподвижной термопары в момент времени τ_p ; $E_2(\tau_p)$ определяли по графику зависимости E_2 от времени. В табл. 3 и 4 приведены результаты измерений $E_1(x, \tau)$, $E_2(\tau)$ (мкВ) и $P(\tau_p)$ (мм рт. ст.), а также рассчитанные значения поля температур в опытах № 6 и № 12. В опыте 6 (табл. 3) величина $E_2(\tau)$ заметно изменялась со временем, а в опыте № 12 (табл. 4) оставалась практически неизменной. Во втором столбце таблиц даны средние температуры T_m , рассчитанные по уравнению (1). В обоих случаях значение T_m изменялось со временем симбатно с $E_2(\tau)$, что свидетельствовало о достаточно высокой чувствительности мембранного манометра к небольшим изменениям температуры мембранной камеры.

Одной из целей экспериментов с газовым термометром являлось определение температуры T_r , отвечающей заданному значению ЭДС подвижной термопары E_r . Величину E_r определяли как округленное среднее значение $E_1(x, \tau_p)$. Задавали начальное значение $T_r^{(0)} = \hat{T}_m$, где $\hat{T}_m$ – среднее значение T_m в опыте. Для каждого τ_p вычисляли поле температур линейной интерполяцией по уравнению

$$T(x, \tau_p) = T_r^{(n)} + [E_1(x, \tau_p) - E_r] dT/dE,$$

где $T_r^{(n)}$ – n -е приближение температуры T_r . Производную dT/dE определяли по таблицам стандартной термопары [4]. Поскольку во всех опытах значения $E_1(x, \tau_p)$ находились в достаточно узком интервале, то линейная интерполяция обеспечивала

Таблица 3. Результаты измерения давления и поля температур в опыте № 6

τ , мин			0	6	12	18	24	30	36	38
$E_1(x, \tau)$			6022.8	6034.7	6029.4	6016.1	6003.3	6000.1	6005.8	6018.5
$E_2(x_0, \tau), (\tau_0 = 14, x_0 = 40)$			6022.0	6020.9	6019.4	6018.3	6017.1	6016.3	6015.6	6014.9
τ_p , мин	T_m , К	P , мм рт. ст.	$E_1(x, \tau_p)$, мкВ							
1	950.89	677.87	6022.6	6035.6	6031.8	6019.6	6008.0	6005.6	6012.0	6025.4
4	950.81	677.81	6022.0	6035.0	6031.2	6019.0	6007.4	6005.0	6011.4	6024.8
7	950.83	677.82	6021.4	6034.4	6030.6	6018.4	6006.8	6004.4	6010.8	6024.2
10	950.73	677.76	6020.6	6033.6	6029.8	6017.6	6006.0	6003.6	6010.0	6023.4
13	950.61	677.67	6019.9	6032.9	6029.1	6016.9	6005.3	6002.9	6009.3	6022.7
15	950.52	677.60	6019.6	6032.6	6028.8	6016.6	6005.0	6002.6	6009.0	6022.4
20	950.47	677.57	6018.7	6031.7	6027.9	6015.7	6004.1	6001.7	6008.1	6021.5
22	950.48	677.57	6018.3	6031.3	6027.5	6015.3	6003.7	6001.3	6007.7	6021.1
25	950.41	677.52	6017.8	6030.8	6027.0	6014.8	6003.2	6000.8	6007.2	6020.6
28	950.34	677.47	6017.3	6030.3	6026.5	6014.3	6002.7	6000.3	6006.7	6020.1
31	950.28	677.43	6016.9	6029.9	6026.1	6013.9	6002.3	5999.9	6006.3	6019.7
33	950.29	677.44	6016.6	6029.6	6025.8	6013.6	6002.0	5999.6	6006.0	6019.4
36	950.22	677.39	6016.4	6029.4	6025.6	6013.4	6001.8	5999.4	6005.8	6019.2
38	950.24	677.40	6016.0	6029.0	6025.2	6013.0	6001.4	5999.0	6005.4	6018.8

Таблица 4. Результаты измерения давления и поля температур в опыте № 12

τ , мин			0	7	12	20	22	28	33	38
$E_1(x, \tau)$			4325.6	4328.8	4324.3	4317.3	4313.4	4317.2	4319.7	4316.8
$E_2(x_0, \tau), (\tau_0 = 14, x_0 = 40)$			4319.5	4320.3	4320.7	4320.6	4320.1	4320.3	4320.2	4320.0
τ_p , мин	T_m , К	P , мм рт. ст.	$E_1(x, \tau_p)$, мкВ							
2	783.56	558.58	4325.9	4328.3	4323.4	4316.5	4313.1	4316.7	4319.3	4316.6
4	783.61	558.62	4326.1	4328.5	4323.6	4316.7	4313.3	4316.9	4319.5	4316.8
8	783.64	558.64	4326.5	4328.9	4324.0	4317.1	4313.7	4317.3	4319.9	4317.2
10	783.62	558.63	4326.7	4329.1	4324.2	4317.3	4313.9	4317.5	4320.1	4317.4
13	783.68	558.67	4326.8	4329.2	4324.3	4317.4	4314.0	4317.6	4320.2	4317.5
15	783.66	558.65	4326.8	4329.2	4324.3	4317.4	4314.0	4317.6	4320.2	4317.5
19	783.63	558.63	4326.7	4329.1	4324.2	4317.3	4313.9	4317.5	4320.1	4317.4
21	783.63	558.63	4326.6	4329.0	4324.1	4317.2	4313.8	4317.4	4320.0	4317.3
23	783.61	558.62	4326.6	4329.0	4324.1	4317.2	4313.8	4317.4	4320.0	4317.3
26	783.60	558.61	4326.5	4328.9	4324.0	4317.1	4313.7	4317.3	4319.9	4317.2
29	783.63	558.63	4326.4	4328.8	4323.9	4317.0	4313.6	4317.2	4319.8	4317.1
31	783.58	558.60	4326.3	4328.7	4323.8	4316.9	4313.5	4317.1	4319.7	4317.0
34	783.62	558.63	4326.2	4328.6	4323.7	4316.8	4313.4	4317.0	4319.6	4316.9
36	783.63	558.63	4326.1	4328.5	4323.6	4316.7	4313.3	4316.9	4319.5	4316.8

Таблица 5. Результаты калибровки подвижной термопары по газовому термометру

№№ опыта	n	E_r , мкВ	T_r , К	$s(T_r)$	$s(P)$	$T_c - T_r$
1	14	1054	427.01	0.06	0.04	0.04
2	14	2004	539.46	0.12	0.08	-0.16
3	13	3075	655.49	0.10	0.07	-0.15
4	16	4144	765.70	0.07	0.05	0.01
5	12	5054	856.61	0.10	0.07	0.04
6	14	6016	950.08	0.08	0.06	-0.15
7	14	5530	903.12	0.10	0.07	0.03
8	14	6554	1001.01	0.11	0.08	0.10
9	14	1592	492.29	0.14	0.10	-0.16
10	14	3440	693.50	0.12	0.09	-0.01
11	14	2478	591.30	0.06	0.05	0.27
12	14	4320	783.41	0.05	0.03	0.10
13	14	2536	597.70	0.18	0.13	0.16
14	15	2467	590.44	0.05	0.04	0.06
15	14	1338	461.95	0.07	0.05	0.03
16	14	3398	689.26	0.08	0.06	-0.13
17	14	1886	525.90	0.04	0.03	0.08
18	14	5529	903.01	0.17	0.12	0.05
19	14	4447	796.42	0.06	0.04	-0.12
20	14	6530	998.93	0.13	0.09	-0.09

достаточную точность определения поля температур. Затем для каждого τ_p вычисляли интеграл (4) методом трапеций и дисперсию температуры T_r :

$$s^2(T_r) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{i=n} (T_{mi} - T_i^*)^2, \quad (5)$$

где n – число измерений давления в опыте. Оптимальное значение T_r находили минимизацией остаточной суммы квадратов (5), методом дихотомии [5]. По окончании оптимизации T_r вычисляли дисперсию давления

$$s^2(P) = \sum (P_i - P_i^*)^2 / (n-1), \quad (6)$$

где P_i – экспериментальное давление, а P_i^* – давление, рассчитанное по уравнению $P_i^* = \beta T_i^*$; n – число измерений давления в опыте. В табл. 5 представлены результаты калибровки подвижной термопары по газовому термометру. Взвешенные дисперсии температуры и давления по всем опытам равны соответственно $2.22288 \times 10^{-3} \text{ K}^2$ и $1.033767 \times 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}^2$, доверительные интервалы температуры и давления равны 0.1 К и 0.07 мм рт. ст.

Зависимость $T_r(E_r)$ аппроксимировалась полиномом пятой степени

$$T_r = 280.67096 + 0.15559E_r - 1.95461E - 0.5E_r^2 + 3.932485E - 0.9E_r^3 - 4.30032E - 13E_r^4 + 1.87443E + 17E_r^5. \quad (7)$$

В табл. 5 указаны стандартные отклонения температуры и давления, найденные по уравнениям (5), (6), а также разности $T_c - T_r$, где T_c – температура, рассчитанная по уравнению (7). Погрешность расчета температуры по уравнению (7) составляет 0.25 К. Проведенные опыты с газовым термометром подтверждают выводы работы [2] о точности измерения давления мембранным манометром повышенной чувствительности и показывают, что на описанной тензиметрической установке возможна калибровка термопар с достаточной точностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русин А.Д. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 4. С. 224.
2. Русин А.Д. // Журн. физ. химии. В печати.
3. Грушинский Н.П. // Астрономич. журн. 1957. Т. 34. Вып. 3. С. 469.
4. Куинн Т. Температура. М.: Мир, 1985.
5. Уайлд Д.Дж. Методы поиска экстремума. М.: Наука, 1967.

Сдано в набор 15.02.2008 г.

Подписано к печати 28.05.2008 г.

Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 7.5 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.5

Тираж 294 экз.

Зак. 367

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