

ISSN 0044-4537

Том 83, Номер 2

Февраль 2009



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 83 № 2 2009 Февраль

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, 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, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство “Наука”»

© Российская академия наук, 2009 г.
© Редакция “Журнала физической химии” (составитель), 2009 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 2, 2009

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

О феноменологических коэффициентах в уравнениях термодинамики необратимых процессов для анизотропных сред

Э. В. Вейцман 207

Диэлектрические свойства многоатомных спиртов.
Асимметричная дисперсия в бутандиолах

В. И. Журавлев, Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева 213

Молекулярная и ионная сублимация трибромида гольмия

*М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин, В. Б. Моталов,
А. С. Крючков, А. Е. Гришин, К. В. Кремер* 220

Термодинамический расчет фазовых равновесий в системе
неодим–барий–медь–кислород при 0.21 и 1 бар O_2

В. А. Лысенко 230

Особенности фазовых диаграмм жидкость–пар и анализ форм правил азеотропии

Л. А. Серафимов, Т. В. Челюскина, Г. И. Тацеевская 235

Термодинамические свойства и термическое разложение октахлортрисилана Si_3Cl_8

Ю. С. Ежов, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов 242

Температурная зависимость парахора

В. П. Железный, Ю. В. Семенюк, С. Н. Анчербак, Н. В. Емельяненко 246

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термохимическое исследование водных растворов напроксена натрия

Н. Г. Манин, А. Фини, Г. Л. Перлович 252

Процессы гидратации и протонный транспорт в твердых растворах на основе Ba_2CaWO_6

И. Е. Анимица, Н. А. Кочетова, Т. А. Денисова, Н. А. Журавлев, И. В. Бакланова 262

Синтез и свойства твердых растворов на основе $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$

Н. А. Кочетова, И. Е. Анимица, А. Я. Нейман 269

Объемные характеристики и молекулярно-динамическое моделирование
неводных растворов алифатических спиртов

Д. В. Ивлев, А. А. Дышин, О. В. Елисеева, М. Г. Киселев 275

Выявление наногетерогенной структуры водных растворов *n*-пропанола

В. М. Бяков, Л. В. Ланишина, О. П. Степанова, С. В. Степанов 280

Термодинамика набухания кристаллов гидрохлорида новокаина
в изопиестическом контакте с водно-солевыми растворами

Т. А. Крысанова, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев 286

Точечные избытки в теории обычных и мицеллярных растворов

А. И. Русанов, Ф. М. Куни, А. К. Щёкин 290

Ионная ассоциация и сольватация в растворах перхлоратов
магния и никеля в ацетонитриле

О. Н. Калугин, В. Н. Агеенко, Н. А. Отрошко, В. В. Мороз 299

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Расчет структурных и термодинамических характеристик
карбонатов меди квантово-химическими методами

М. Р. Бисенгалиева 306

Индуктивный эффект радикального центра и переносимость свойств функциональных групп в <i>n</i> -алкильных радикалах <i>В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов, Ю. А. Лебедев</i>	313
Отнесение сигналов в спектрах эпр аксиально симметричных квинтетных динитренов <i>С. В. Чапышев</i>	322
Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкий калий <i>Д. К. Белащенко</i>	329
Метод расчета эффективных зарядов в молекуле воды <i>Д. Н. Путинцев, Н. М. Путинцев</i>	334
Неэмпирические расчеты молекулярных свойств и термодинамические функции идеального газа мочевины <i>А. В. Кузнецов, А. В. Столяров</i>	339

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Влияние растворителя на образование и спектры поглощения нанодисперсного дисульфида молибдена <i>И. В. Клименко, А. С. Голубь, Т. С. Журавлева, Н. Д. Лененко, Ю. Н. Новиков</i>	346
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция изотопомеров воды на углеродных адсорбентах <i>С. Н. Ланин, Н. В. Ковалева, Л. А. Литвинчева</i>	351
Аномальное поведение <i>n</i> -трет-октилфенилового эфира полиэтиленгликоля (тритона X-100) в системе вода/циклогексан <i>М. Г. Чернышева, З. А. Тясто, Г. А. Бадун</i>	356
Адсорбция воды, диэтилового эфира и ацетонитрила на кремнеземах с привитым перфторгексильным покрытием <i>Т. М. Рощина, Н. К. Шония, М. С. Лагутова, А. Б. Никольская, В. Ю. Боровков, Л. М. Кустов</i>	361

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Интерпретация различия между работой разделения, определяемой с помощью разделительного потенциала, и термодинамически оцениваемой работой изобарно-изотермического процесса смешения <i>В. П. Чижков, В. Н. Бойцов</i>	370
Синтез и исследование монолитных капиллярных колонок для ионной хроматографии анионов <i>А. А. Курганов, А. А. Королев, Е. Н. Викторова, А. Ю. Канатьева</i>	375

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений галогенидов сурьмы(III) с анилином <i>Т. В. Сedaкова, А. Г. Мирочник, В. Е. Карасев</i>	380
---	-----

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние одноосного натяжения на стабильность коллагеновых волокон в условиях неоднородного лазерного нагрева <i>О. Л. Захаркина, Н. Ю. Игнатьева, Р. Р. Иксанов, В. А. Каменский, Э. Н. Соболев, В. В. Лунин</i>	383
---	-----

Термоинаktivация щелочных фосфатаз в различных условиях

Л. Ф. Атякшева, Б. Н. Тарасевич, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак

391

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние электромагнитного поля высокой частоты на критическую концентрацию мицеллообразования водного раствора додецилсульфата натрия

И. Е. Стась, О. П. Михайлова

397

ХРОНИКА

Олесь Михайлович Полторак (1925–2008)

400

Сдано в набор 15.08.2008 г.

Подписано к печати 25.11.2008 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 6.5 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.5

Тираж 260 экз.

Зак. 924

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

Contents

Vol. 83, No. 2, 2009

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

Phenomenological Coefficients in the Equations of Thermodynamics
of Irreversible Processes for Anisotropic Media

E. V. Veitsman 207

The Dielectric Properties of Polyatomic Alcohols: Asymmetric Dispersion in Butanediols

V. I. Zhuravlev, N. V. Lifanova, and T. M. Usacheva 213

The Molecular and Ionic Sublimation of Holmium Tribromide

M. F. Butman, L. S. Kudin, V. B. Motalov, A. S. Kryuchkov, A. E. Grishin, and K. W. Krämer 220

Thermodynamic Calculations of Phase Equilibria in the Neodymium–Barium–Copper–Oxygen System
at O₂ Pressures of 0.21 and 1 bar

V. A. Lysenko 230

The Special Features of Liquid–Vapor Phase Diagrams and an Analysis of the Forms of Azeotropy Rules

L. A. Serafimov, T. V. Chelyuskina, and G. I. Tatsievskaya 235

The Thermodynamic Properties and Thermal Decomposition of Octachlorotrisilane Si₃Cl₈

Yu. S. Ezhov, E. P. Simonenko, and V. G. Sevast'yanov 242

The Temperature Dependence of Parachor

V. P. Zhelezny, Yu. V. Semenyuk, S. N. Ancherbak, and N. V. Emel'yanenko 246

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

A Thermochemical Study of Aqueous Solutions of Sodium Naproxene

N. G. Manin, A. Fini, and G. L. Perlovich 252

Hydration and Proton Transport in Solid Solutions Based on Ba₂CaWO₆

I. E. Animitsa, N. A. Kochetova, T. A. Denisova, N. A. Zhuravlev, and I. V. Baklanova 262

The Synthesis and Properties of Solid Solutions Based on Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁

N. A. Kochetova, I. E. Animitsa, and A. Ya. Neiman 269

The Volume Characteristics and Molecular Dynamics Simulation
of Nonaqueous Solutions of Aliphatic Alcohols

D. V. Ivlev, A. A. Dyshin, O. V. Eliseeva, and M. G. Kiselev 275

The Nanoheterogeneous Structure of Aqueous Solutions of *n*-Propanol

V. M. Byakov, L. V. Lanshina, O. P. Stepanova, and S. V. Stepanov 280

The Thermodynamic Characteristics of Swelling of Novocaine Hydrochloride
Crystals Brought into Isopiestic Contact with Water–Salt Solutions

T. A. Krysanova, D. L. Kotova, and V. F. Selemenev 286

Point Excesses in the Theory of Ordinary and Micellar Solutions

A. I. Rusanov, F. M. Kuni, and A. K. Shchekin 290

Ionic Association and Solvation in Solutions of Magnesium and Nickel Perchlorates in Acetonitrile

O. N. Kalugin, V. N. Agieienko, N. A. Otroshko, and V. V. Moroz 299

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Calculations of the Structural and Thermodynamic Characteristics
of Copper Carbonates by Quantum-Chemical Methods

M. R. Bissengaliyeva 306

The Inductive Effect of a Radical Center and Transferability of the Properties
of Functional Groups in *n*-Alkyl Radicals

V. V. Turovtsev, Yu. D. Orlov, and Yu. A. Lebedev 313

The Assignment of Signals in the EPR Spectra of Axially Symmetrical Quintet Dinitrenes <i>S. V. Chapyshev</i>	322
The Use of the Embedded Atom Model for Liquid Metals: Liquid Potassium <i>D. K. Belashchenko</i>	329
A Method for Calculating Effective Charges in the Water Molecule <i>D. N. Putintsev and N. M. Putintsev</i>	334
Nonempirical Studies of the Molecular Properties and Thermodynamic Functions of Urea in the Ideal Gas State <i>A. V. Kuznetsov and A. V. Stolyarov</i>	339

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

Solvent Effects on the Formation and Absorption Spectra of Nanodisperse Molybdenum Disulfide <i>I. V. Klimenko, A. S. Golub', T. S. Zhuravleva, N. D. Lenenko, and Yu. N. Novikov</i>	346
--	-----

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Adsorption of Water Isotopomers on Carbon Adsorbents <i>S. N. Lanin, N. V. Kovaleva, and L. A. Litvincheva</i>	351
Anomalous Behavior of Poly(Ethylene Glycol) <i>p</i> - <i>tert</i> -Octylphenyl Ether (Triton X-100) in the Water–Cyclohexane System <i>M. G. Chernysheva, Z. A. Tyasto, and G. A. Badun</i>	356
Adsorption of Water, Diethyl Ether, and Acetonitrile on Silicas with Grafted Perfluorohexyl Coatings <i>T. M. Roshchina, N. K. Shoniya, M. S. Lagutova, A. B. Nikol'skaya, V. Yu. Borovkov, and L. M. Kustov</i>	361

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Interpretation of the Difference between the Work of Separation Determined by the Separation Potential and the Thermodynamically Estimated Work of Isobaric–Isothermal Mixing <i>V. P. Chizhkov and V. N. Boitsov</i>	370
The Synthesis and Study of Monolithic Capillary Columns for Ion Chromatography of Anions <i>A. A. Kurganov, A. A. Korolev, E. N. Viktorova, and A. Yu. Kanat'eva</i>	375

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Luminescence of Antimony(III) Halide Complexes with Aniline <i>T. V. Sedakova, A. G. Mirochnik, and V. E. Karasev</i>	380
--	-----

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

The Effect of Uniaxial Tension on the Stability of Collagen Fibers under the Conditions of Nonuniform Laser Heating <i>O. L. Zakharkina, N. Yu. Ignat'eva, R. R. Iksanov, V. A. Kamenskii, E. N. Sobol', and V. V. Lunin</i>	383
---	-----

SHORT COMMUNICATIONS

The Influence of High-Frequency Electromagnetic Fields
on the Critical Micelle Concentration
in Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate

I. E. Stas' and O. P. Mikhailova

397

CHRONICLE

Oles' Mikhailovich Poltorak (1925–2008)

400

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11+536.1

О ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТАХ В УРАВНЕНИЯХ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ АНИЗОТРОПНЫХ СРЕД

© 2009 г. Э. В. Вейцман

Научно-производственная фирма “Технолазер”, Москва

E-mail: ev_veitsman@mail.ru

Поступила в редакцию 06.08.2007 г.

Изучены феноменологические коэффициенты, входящие в состав феноменологических уравнений (законов), полученных для анизотропных сред, в частности, для межфазовых областей раздела. Установлено, что в общем случае эти коэффициенты являются тензорами ранга 0–4. Предпринята попытка найти общую методику для определения тензорных компонент, не равных 0, когда в феноменологических уравнениях, включающих в себя обобщенные термодинамические силы различных тензорных рангов, фигурируют перекрестные феноменологические коэффициенты.

В работах [1, 2] изучена термодинамика необратимых процессов анизотропной среды, в частности, межфазовой области раздела (МОР), которую мы рассматривали в качестве трехмерного образования. Полученные феноменологические уравнения включали в себя следующие термодинамические процессы: химические реакции, находящиеся вблизи равновесия, тепло- и массоперенос, вязкое течение. Уравнения имеют следующую форму:

$$I^{(r)} = \sum_{r'} a^{(rr')} A_{r'} + a_{\alpha}^{(rq)} X_{\alpha}^{(q)} + \sum_{i=1}^{l-1} a_{\alpha}^{(ri)} X_{\alpha}^{(i)} + a_{\alpha\beta}^{(rp)} X_{\alpha\beta}^{(p)},$$

$$X_{\alpha\beta} = X_{\beta\alpha}; \quad (1a)$$

$$I_{\alpha}^{(q)} = \sum_r a_{\alpha}^{(qr)} A_r + a_{\alpha\beta}^{(q)} X_{\beta}^{(q)} + \sum_{i=1}^{l-1} a_{\alpha\beta}^{(qi)} X_{\beta}^{(i)} + a_{\alpha\beta\gamma}^{(qp)} X_{\beta\gamma}^{(p)},$$

$$X_{\beta\gamma} = X_{\gamma\beta}; \quad (1б)$$

$$I_{\alpha}^{(i)} = \sum_r a_{\alpha}^{(ir)} A_r + a_{\alpha\beta}^{(iq)} X_{\beta}^{(q)} + \sum_{i'=1}^{l-1} a_{\alpha\beta}^{(i'i)} X_{\beta}^{(i')} + a_{\alpha\beta\gamma}^{(ip)} X_{\beta\gamma}^{(p)},$$

$$i, i' = 1, 2, 3, \dots, l; \quad (1в)$$

$$I_{\alpha\beta}^{(p)} = \sum_r a_{\alpha\beta}^{(pr)} A_r + a_{\alpha\beta\gamma}^{(pq)} X_{\gamma}^{(q)} + \sum_{i=1}^{l-1} a_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)} X_{\gamma}^{(i)} + a_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(p)} X_{\gamma\delta}^{(p)},$$

$$X_{\gamma\delta} = X_{\delta\gamma}, \quad (1г)$$

где I – обобщенные потоки (r – химические реакции, q – теплоперенос, i – массоперенос, p – вязкое течение), A_r – обобщенные силы химических процессов по де Донде, X – обобщенные силы типа q , i, p (см. выше), a – феноменологические коэффициенты. Индексы $\alpha, \beta, \gamma, \delta = 1-3$. Далее будем рас-

сматривать область, в которой свойства по направлению 1 отличаются от свойств в двух других направлениях. Для случая МОР ось 1 будет к ней перпендикулярна.

Здесь требуется отметить следующее. Толщина МОР вне критической области находится в основном в интервале $10^{-7} \dots 10^{-6}$ см [3], поэтому уравнения (1) получены для модели, в которой вместо реальных микрочастиц фигурируют модельные частицы, так называемые “квазитоны” (термин автора статьи), введенные в рассмотрение Максвеллом [4]. Размеры квазитонов много меньше размеров реальных микрочастиц, их взаимодействие происходит по определенному закону (подробности, например, в [5, 6]). Это позволяет ввести в рассмотрение гладкие функции интенсивных параметров в направлении, перпендикулярном к МОР, а, стало быть, применять к этим функциям дифференциальные операции.

Если бы изучаемая система была изотропной, то принцип Кюри должен был бы для нее соблюдаться. Тогда феноменологические потоки не могут коррелировать между собою, когда их тензорные ранги отличаются друг от друга на нечетные числа. В этом случае соответствующие феноменологические коэффициенты, например, $a_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)}$, должны равняться нулю. Но в случае рассматриваемых систем принцип Кюри должен нарушаться, тогда некоторые компоненты феноменологических коэффициентов, связывающие обобщенные силы с обобщенными потоками, ранги которых (сил и потоков) отличаются друг от друга на нечетные числа, уже могут оказаться не равными нулю. Это уже было в известной степени установлено для жидких кристаллов. В [7] для них приводится связь между вязким течением, описы-

ваемым тензорами второго ранга, и так называемым директором $\mathbf{n}$, являющимся вектором и определяющим направление некой общей оси, в направлении которой молекулы нематика имеют тенденцию устанавливаться. Никаких других связей между вязким течением и обобщенными потоками иных видов переноса и превращений для жидких кристаллов не установлено. Более того, так называемая гарвардская группа ученых считает [7], что директор вообще не является независимым переменным. Вышеуказанная же связь установлена не в силу некой общей методики для анизотропных сред, а в первую очередь в силу неких частных соображений, основанных на специфике жидких кристаллов.

В [1, 2] сделаны предположения относительно компонент феноменологических коэффициентов, которые в случае анизотропных сред должны были оказаться не равными нулю. Предположения эти основывались, в частности, на использовании вероятностных корреляционных функций распределения нескольких переменных. Методика использования подобных функций чрезвычайно сложна в силу их асимметричности, а потому велика вероятность допущения ошибок при решении поставленной задачи. Поэтому эти предположения нуждаются в подтверждении или, если потребуется, в существенном уточнении, причем на основе более простой методики, основанной в первую очередь на тензорной алгебре. Таким образом, основная цель данной работы – исследование с помощью этой дисциплины феноменологических коэффициентов в случае анизотропных сред, когда свойства по одному направлению существенно отличаются от свойств в двух других направлениях, причем для достаточно общего случая, не касающегося какого-то одного процесса типа процесса, изучаемого в [7].

Корреляция обобщенных потоков в изучаемой системе

Как мы знаем, феноменологические коэффициенты a могут быть определены посредством корреляционной функции $\langle \dots \rangle$, например, коэффициенты $a_{\alpha\beta\gamma}^{(ip)} \sim \langle I_{\alpha}^{(i)}, I_{\beta\gamma}^{(p)} \rangle$. В изотропной системе все феноменологические коэффициенты должны быть скалярами, тогда мы не можем суммировать все члены в правой части (1), так как в соответствии с принципом Кюри суммируются только члены, в которых тензорные ранги обобщенных сил равны или, по крайней мере, отличаются друг от друга на четное число, поскольку при ортогональных преобразованиях, например, при инверсии, все члены должны преобразовываться идентично. Но мы можем и не ссылаться в данном случае на принцип Кюри, принимая во внимание закон сложения тензоров, согласно которому тен-

зоры могут быть сложены при условии, что они имеют одинаковый ранг. Так мы не можем суммировать $X_{\alpha}^{(i)}$ и $X_{\alpha\beta}^{(p)}$, но мы можем суммировать скаляр $A^{(r)}$ и тензор $X_{\alpha\beta}^{(p)}$, если мы умножим скаляр $A^{(r)}$ на объект Кронекера $\delta_{\alpha\beta}$ (единичный тензор, не имеющий размерности). В результате подобного умножения мы получим тензор второго ранга, т.е. $A_{\alpha\beta}^{(r)} = A^{(r)}\delta_{\alpha\beta}$, и теперь сложение становится формально возможным. Кстати, в этой связи совершенно непонятно, на каком основании ученые гарвардской группы при получении зависимостей, определяющих напряжения в нематике, суммируют компоненты тензора второго ранга с компонентами вектора [7].

Если изучаемая система анизотропна, то в общем случае феноменологические коэффициенты в (1) являются тензорами ранга 0–4; тогда мы можем формально складывать все члены в правой части (1). Мы также должны заметить и следующее. Если мы имеем некий объем, в котором свойства по некому направлению X отличаются от свойств в направлениях Y, Z , то плоское пространство YZ изотропно, а потому принцип Кюри должен удовлетворяться и в нем, и во всех плоских пространствах, параллельных YZ . Тогда феноменологические коэффициенты будут скалярами, если они входят в феноменологические уравнения, описывающие процессы, которые протекают в плоском пространстве YZ и параллельных ему. Это, в частности, означает, что, например, $a_{\alpha\beta\gamma}^{(ip)} = a^{(ip)} = 0$.

Наконец следует иметь в виду и следующее. Авторы [8] изучали преобразования феноменологических коэффициентов при ортогональных преобразованиях, например, при инверсии, практически без связи с другими тензорными объектами, например, при свертывании с ними. Так, изучая трансформацию коэффициента $L_{\alpha\beta\gamma}$, они не брали во внимание тот факт, что этот тензорный объект свернут с тензорным объектом $X_{\beta\gamma}$, а в результате мы имеем тензор ранга 1 (т.е. вектор). Поэтому, например, в (1) все члены будут трансформироваться идентично в обеих частях выражения.

Феноменологические коэффициенты в (1)

(а) Коэффициенты $a^{(r,r')}$

Химические реакции не имеют ориентации в пространстве, поэтому коэффициенты $a^{(r,r')}$ могут быть только скалярами. Они являются коэффициентами Онзагера и не равны нулю, что очевидно.

(б) Коэффициенты $a_{\alpha}^{(rq)} = a_{\alpha}^{(qr)}$;

$$a_{\alpha}^{(ri)} = a_{\alpha}^{(ir)}, \alpha = 1, 2, 3$$

Данные коэффициенты являются коэффициентами Онзагера. Это векторные величины. Их проекции (компоненты) a_2, a_3 находятся в плоскости, перпендикулярной координатной оси X . Это плоское двумерное пространство изотропно, в силу чего соблюдается принцип Кюри для всех процессов, в нем протекающих. Тогда

$$a_2 = a_3 = 0, \quad (2)$$

но для случая a_1 мы будем иметь

$$a_1 \geq 0, \quad (3)$$

так как плоские двумерные пространства, к которым относится коэффициент (3), перпендикулярны к координатным осям OY и OZ , где принцип Кюри нарушается (верхние индексы здесь опущены).

(в) Коэффициенты $a_{\alpha\beta}^{(rp)} = -a_{\alpha\beta}^{(pr)}$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$

Данные коэффициенты являются коэффициентами Онзагера–Казимира (см. [9]).

Мы имеем, например, для $a_{\alpha\beta}^{(rp)}$:

$$\alpha_{\alpha\beta}^{(rp)} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 = \varepsilon_3 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

т.е. мы считаем, что тензорные компоненты $a_{\alpha\beta}^{(rp)} = 0$, если $\alpha \neq \beta$.

Если изучаемый объект изотропен, то для вязкого потока жидкости или газа, когда скорость ($\mathbf{w}$) изменяется не очень сильно, имеем:

$$P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} = -\eta \left(\frac{\partial w_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial w_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{w} \right), \quad (5)$$

$$P = -\zeta \operatorname{div} \mathbf{w}, \quad (6)$$

где $P_{\alpha\beta}$ – тензор напряжений (Н/м^2), η – вязкость сдвига (Н/м^2), ζ – объемная вязкость, $w_{\alpha}, w_{\beta}, \mathbf{w}$ – скорости жидкости или газа, P – так называемое избыточное давление, т.е. давление, когда

$$\alpha = \beta, \quad \frac{\partial w_1}{\partial x_1} = \frac{\partial w_2}{\partial x_2} = \frac{\partial w_3}{\partial x_3} \text{ и}$$

$$P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} = 0 \text{ (см. (5)).}$$

Разумеется, (5) и (6) не будут справедливы в МОР, так как нормальная компонента тензора напряжений не будет равной его тангенциальной составляющей, т.е. МОР является анизотропным

образованием. Таким образом, мы можем использовать (5) и (6) только как некое приближение.

Очевидно, что в этом случае $a_{11} \neq a_{22} = a_{33}$.

(г) Коэффициенты $a_{\alpha\beta}^{(q)}, a_{\alpha\beta}^{(i,i)} = a_{\alpha\beta}^{(i,i')}$,

$$a_{\alpha\beta}^{(qi)} = a_{\alpha\beta}^{(iq)}, \alpha, \beta = 1, 2, 3$$

Данные коэффициенты являются коэффициентами Онзагера

$$a_{\alpha\beta}^{(q)} = \begin{pmatrix} v_1 & 0 & 0 \\ 0 & v_2 & 0 \\ 0 & 0 & v_2 = v_3 \end{pmatrix};$$

$$a_{\alpha\beta}^{(i,i')} = \begin{pmatrix} \chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_2 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_2 = \chi_3 \end{pmatrix}; \quad (7)$$

$$a_{\alpha\beta}^{(qi)} = a_{\alpha\beta}^{(iq)} \begin{pmatrix} \psi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \psi_2 & 0 \\ 0 & 0 & \psi_2 = \psi_3 \end{pmatrix},$$

так как массопотоки $I_{\alpha}^{(i)}$ и теплоток $I_{\alpha}^{(q)}$ являются векторами, то они коррелируют между собой и в изотропных, и в анизотропных средах.

(д) Коэффициенты $a_{\alpha\beta\gamma}^{qp} = -a_{\alpha\beta\gamma}^{pq}$,

$$a_{\alpha\beta\gamma}^{(ip)} = -a_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)}; \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$$

Данные коэффициенты являются коэффициентами Онзагера–Казимира.

В соответствии с тензорным исчислением [10] мы можем представить коэффициенты вида $a_{\alpha\beta\gamma}$ следующим образом:

$$a_{\alpha\beta\gamma} = e_1 \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} +$$

$$+ e_2 \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} + e_3 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где e_1, e_2, e_3 – единичные векторы в направлениях X, Y, Z ($x_{\alpha}, x_{\beta}; \alpha, \beta = 1, 2, 3$); величины $b_{\beta\gamma}, c_{\beta\gamma}, d_{\beta\gamma}$ ($\beta, \gamma = 1, 2, 3$) – тензоры ранга 2. Мы можем теперь выбрать координатные оси таким образом, что

тензор $b_{\beta\gamma}$ будет иметь следующий вид: $b_{\beta\gamma} =$

$$= \begin{pmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{22} & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} \end{pmatrix},$$
 т.е. вращая координатную систему вокруг оси X , мы приведем тензор к главным осям. Тогда мы можем записать для $a_{\alpha\beta\gamma}^{(qp)}$ и $a_{\alpha\beta\gamma}^{(ip)}$:

$$a_{1\beta\gamma}^{(qp)} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 = \lambda_2 \end{pmatrix},$$

$$a_{1\beta\gamma}^{(ip)} = \begin{pmatrix} \lambda_1^{(i)} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^{(i)} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^{(i)} = \lambda_2^{(i)} \end{pmatrix}, \quad (9)$$

$\lambda_2 = \lambda_3$, так как плоские пространства, перпендикулярные к координатной оси OX , являются изотропными пространствами двух измерений.

Тогда тензор (8) может быть представлен следующим образом:

$$e_1 \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} + e_2 \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} +$$

$$+ e_3 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix} = e_1 \begin{pmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{22} & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} \end{pmatrix} +$$

$$+ e_2 \begin{pmatrix} c_{11} & 0 & 0 \\ 0 & c_{22} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix} + e_3 \begin{pmatrix} d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & d_{33} \end{pmatrix} +$$

$$+ e_1 \begin{pmatrix} 0 & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & 0 & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & 0 \end{pmatrix} + e_2 \begin{pmatrix} 0 & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & 0 & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & 0 \end{pmatrix} +$$

$$+ e_3 \begin{pmatrix} 0 & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & 0 & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & 0 \end{pmatrix}, \quad (10)$$

т.е. тензор второго ранга (8) мы представили в виде суммы двух симметричных тензоров. В (10)

$c_{22} = c_{33} = c_{23} = c_{32} = d_{22} = d_{33} = d_{23} = d_{32} = 0$, так как эти коэффициенты связывают между собою обобщенные потоки с обобщенными силами в изотропном двумерном пространстве, где принцип Кюри соблюдается.

Принимая во внимание (10) и (6), мы можем представить тензорные величины $X_{\beta\gamma}$, $\beta = \gamma$ и $a_{\beta\gamma}$ в качестве скаляров, так как P , (избыточное давление) одинаково по всем направлениям в изучаемом объекте, т.е. мы можем записать:

$$P = a_{\beta\gamma} X_{\beta\gamma}; \quad \beta = \gamma; \quad \beta, \gamma = 1, 2, 3, \quad (11)$$

и $a_{11} \neq a_{22} = a_{33}$.

Тогда $a_{\alpha\beta\gamma} X_{\beta\gamma} = a_{\alpha} P$; $a_{\alpha} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 = a_2 \end{pmatrix}$ и $a_1 \geq 0$, $a_2 =$
 $= a_3 = 0$, т.е. мы свели данный случай к случаю б (см. выше). Как результат имеем $c_{11} = d_{11} = 0$,

$$a_{1\beta\gamma}^{(qp)} = \begin{pmatrix} \lambda_1^{(q)} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^{(q)} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^{(q)} = \lambda_2^{(q)} \end{pmatrix};$$

$$a_{1\beta\gamma}^{(ip)} = \begin{pmatrix} \lambda_1^{(i)} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^{(i)} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^{(i)} = \lambda_2^{(i)} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

в (12) $\lambda_2 = \lambda_3 \geq 0$.

Теперь снова о втором и третьем членах в правой части (8).

Как мы уже видели, $b_{\beta\gamma} = 0$, если $\alpha \neq \beta$, и $c_{23} = c_{32} = d_{23} = d_{32} = 0$. Коэффициенты $c_{13} = c_{31} = d_{12} = d_{21} = 0$, так как эти тензорные компоненты перпендикулярны оси Y ($c_{13} = c_{31}$) и оси Z ($d_{12} = d_{21}$). Для остальных тензорных компонент мы имеем: $c_{12} = c_{21} \geq 0$; $d_{13} = d_{31} \geq 0$, так как они лежат в плоскости XY и XZ (соответственно $c_{12} = c_{21}$; $d_{13} = d_{31}$). В конечном итоге:

$$a_{2\beta\gamma}^{(qp)} = \begin{pmatrix} 0 & \lambda_4 & 0 \\ \lambda_4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad a_{3\beta\gamma}^{(qp)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \lambda_4 \\ 0 & 0 & 0 \\ \lambda_4 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$a_{2\beta\gamma}^{(ip)} = \begin{pmatrix} 0 & \lambda_4^{(i)} & 0 \\ \lambda_4^{(i)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad a_{3\beta\gamma}^{(ip)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \lambda_4^{(i)} \\ 0 & 0 & 0 \\ \lambda_4^{(i)} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (13)$$

(е) Коэффициенты $a_{\alpha\beta\gamma\delta}$

Данные коэффициенты, являющиеся коэффициентами Онзагера, хорошо изучены для изотропных систем в [8]. В частности, авторы [8] нашли следующие компоненты, не равные нулю:

$$a_{1111} = a_{2222} = a_{3333} = (2/3)L, \quad (14a)$$

$$a_{1122} = a_{2233} = a_{3311} = a_{2211} = \\ = a_{3322} = a_{1133} = -(1/3)L, \quad (14б)$$

$$a_{1212} = a_{2323} = a_{3131} = \\ = a_{2112} = a_{3223} = a_{1331} = (1/2)L, \quad (14в)$$

$$a_{1221} = a_{2332} = a_{3113} = a_{2121} = \\ = a_{3223} = a_{1331} = (1/2)L, \quad (14г)$$

где величина L является скалярной константой.

Тензор $a_{\alpha\beta\gamma\delta}$ имеет 81 компоненту, из которых 21 могут быть не равными нулю. Как мы можем видеть из (5) и (6), имеют место только два коэффициента вязкости в системе, изучаемой авторами [8], т.е. изотропной. Это, например, означает, что $L = 4\eta$, а коэффициенты в (14в) и (14г) равны 2η . Что касается тензорных компонент в (14а) и (14б), то они являются комбинациями η и ζ .

Если наша изучаемая система анизотропна, то коэффициенты (14) также могут быть не равными нулю, но теперь вместо (14) может иметь место такой вариант:

$$a_{\alpha\beta 11} = \begin{pmatrix} \zeta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \zeta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \zeta_3 = \zeta_2 \end{pmatrix};$$

$$a_{\alpha\beta 22} = a_{\alpha\beta 33} = \begin{pmatrix} \zeta_2 & 0 & 0 \\ 0 & \zeta_4 & 0 \\ 0 & 0 & \zeta_5 = \zeta_4 \end{pmatrix};$$

$$a_{\alpha\beta 12} = a_{\alpha\beta 21} = \begin{pmatrix} 0 & \zeta_6 & 0 \\ \zeta_6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad (15)$$

$$a_{\alpha\beta 13} = a_{\alpha\beta 31} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \zeta_6 \\ 0 & 0 & 0 \\ \zeta_6 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$a_{\alpha\beta 23} = a_{\alpha\beta 32} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \zeta_7 \\ 0 & \zeta_7 & 0 \end{pmatrix}.$$

Как теперь мы можем видеть, вместо четырех независимых компонент мы имеем пять.

Комбинируя эти компоненты между собою, мы получаем по аналогии с (5) и (6):

$$P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} = -\eta_{\alpha\kappa} \frac{\partial w_{\kappa}}{\partial x_{\beta}} - \eta_{\beta\kappa} \frac{\partial w_{\kappa}}{\partial x_{\alpha}}, \quad \alpha \neq \beta, \quad (16)$$

$$P = -\zeta_{\alpha\beta} \frac{\partial w_{\alpha}}{\partial x_{\beta}}, \quad \alpha = \beta, \quad (17)$$

в (16) $\eta_{\alpha\kappa}, \eta_{\beta\kappa} = 0$, если $\alpha, \beta \neq \kappa$; в (17), $\zeta_{\alpha\beta} = 0$, если $\alpha \neq \beta$.

Очевидно, $\eta_{12} = \eta_{21} = \eta_{13} = \eta_{31} \neq \eta_{23} = \eta_{32}$; $\zeta_{11} \neq \zeta_{22} = \zeta_{33}$. Коэффициенты η и $\zeta_{\alpha\alpha}$ являются комбинациями вышеполученных пяти коэффициентов ζ (см. (15)), т.е. в формулах (16) и (17) имеются только четыре независимых коэффициента, в то время как в формулах (5) и (6) имеют место только два независимых скалярных коэффициента. Мы должны также заметить, что, если в системе имеет место поле центробежных сил, то $a^{(mn)}(\omega) = a^{(nm)}(-\omega)$, где ω – угловая частота.

Группа ученых ЭЛП (термин автора [7]) нашла в общем случае для жидкого монокристалла восемь независимых коэффициентов вязкости, в случае же его малых искажений их оказывается только пять. Гарвардская группа оперирует только четырьмя независимыми коэффициентами, из которых три имеют размерность вязкости, а четвертый безразмерен. Если мы будем считать, что в (12) и (13) коэффициенты λ относятся к директору $\mathbf{n}$, а не к градиенту плотности вещества или же температуры, то в сумме с коэффициентами (15) мы будем иметь восемь независимых величин. Если же считать директор $\mathbf{n}$ зависимым от скорости потока $\mathbf{v}(\mathbf{r})$, то согласно (16) и (17) мы будем иметь только четыре независимых коэффициента.

Обсуждение результатов

Как мы могли видеть, предлагаемая методика имеет заметные отличия от методики, представленной в [8]. Авторы [8] используют следующую последовательность процедур при изучении феноменологических коэффициентов: выбор конкретного коэффициента из феноменологических уравнений вне зависимости от его связи с сопряженной с ним обобщенной силой $\rightarrow$ ортогональное преобразование этого коэффициента (инверсия или произвольное вращение) $\rightarrow$ вывод относительно идентичности начальной и трансформированной величин $\rightarrow$ определение величины коэффициента $\rightarrow$ сведение его к скалярной форме. Тут следует заметить, что данная методика верна исключительно для изотропных систем и совершенно непригодна для анизотропных. В случае же жидких кристаллов все сводится к связи

между вектором директора и тензором напряжений в вязком потоке, причем связь эта или отрицается или же ищется с учетом конкретных особенностей жидких кристаллов. Химические превращения, тепло- и массоперенос тут не рассматриваются.

В настоящей работе избран иной план для изучения феноменологических коэффициентов, входящих в феноменологические уравнения неравновесной термодинамики.

Вариант первый: изучаемая система изотропна. Тогда все феноменологические коэффициенты в уравнениях (1) становятся скалярами, и мы не можем складывать члены в правой части этих формул, если тензорные ранги обобщенных сил не равны между собой или же не могут стать равными с помощью объекта Кронекера $\delta_{\alpha\beta}$. В соответствии с тензорной алгеброй мы можем суммировать тензоры, имеющие исключительно одинаковый тензорный ранг или же сводимые к одинаковому рангу. В этом случае мы совсем не нуждаемся в принципе Кюри, вполне достаточно тензорного исчисления.

Второй вариант: изучаемая система анизотропна. Тогда все феноменологические коэффициенты являются тензорами ранга 0–4, и их тензорное умножение на соответствующие обобщенные силы также дает в результате тензорные величины. Они могут быть сложены, так как у них одинаковые тензорные ранги, т.е. анизотропия как бы снимает математический запрет на сложение всех членов в правой части (1). Имеется формальная возможность предположить, что, например, $\langle I_\alpha, I_\beta \rangle$ может быть больше нуля, т.е. $a_{\alpha\beta\gamma} \geq 0$. Но тут возникают некоторые трудности, так как мы не имеем каких-либо экспериментальных данных относительно феноменологических коэффициентов в анизотропных системах и, в частности, в межфазовых областях раздела.

В [1–2], изучая коэффициенты $a_{\alpha\beta\gamma}^{(qp)} = -a_{\alpha\beta\gamma}^{(pq)}$, $a_{\alpha\beta\gamma}^{(ip)} = -a_{\alpha\beta\gamma}^{(pi)}$; $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$, мы предположили, что компоненты $a_{122} = a_{133} = a_{212} = a_{221} = a_{331}$, т.е. являются симметричными относительно перестановки индексов 1 и 2 (3). В результате вместо трех независимых коэффициентов (см. выше) мы имеем только два коэффициента. Случаи $a_{122} = a_{212}(a_{221})$ и $a_{133} = a_{313}(a_{331})$ сомнительны, так как, например, коэффициент a_{122} сопрягался с обобщенной силой X_{22} , а коэффициенты $a_{212}(a_{221})$ сопряжены с обобщенными силами $X_{12}(X_{21})$. Однако компонента X_{22} существенно отличается от компонент X_{12} и X_{21} .

Аналогичные случаи имеют место для коэффициентов $a_{\alpha\beta\delta}$.

Действительно, в [1, 2] при изучении этих коэффициентов предположено, что $a_{2211} = a_{3311} = a_{1212} = a_{1221} = a_{2112} = a_{2121} = a_{1313} = a_{1331} = a_{3113} =$

$= a_{3131} = a_{1122} = a_{1133}$, опять-таки коэффициенты, сопряженные с обобщенными силами $X_{\gamma\delta}$, $\gamma = \delta$, приравнены коэффициентам, сопряженным с обобщенными силами $X_{\gamma\delta}$, $\gamma \neq \delta$. Предполагалось также, что $a_{2323} = a_{2332} \dots = a_{3333}$. В результате мы получили только три независимых коэффициента, но значительно вероятнее, что их должно быть пять для разбираемого случая. Очевидно, проблема нуждается в дальнейшем изучении.

Обратим внимание и на следующее. В случае, когда какой-либо феноменологический коэффициент $a \geq 0$, окончательное решение о его равенстве или неравенстве нулю может быть принято только с учетом преобразований Лоренца. Действительно, уравнения типа (1) или же полученные из них тем или иным путем будут корректными только при условии, если их левые и правые части будут идентично преобразовываться при $v \rightarrow c$ (c – скорость света в вакууме) [11]. В противном случае мы приходим к противоречиям, и, стало быть, коэффициент a должен равняться нулю.

Таким образом, изучались феноменологические коэффициенты, фигурирующие в феноменологических уравнениях термодинамики необратимых процессов, протекающих в анизотропных системах, например, в межфазовых областях раздела. Показано, что в таких системах коэффициенты являются тензорами ранга 0–4. Поэтому обобщенные силы могут быть зависимыми от обобщенных потоков, ранг которых не совпадает с рангом обобщенных сил или же не может быть сведен к их рангу посредством объекта Кронекера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вейцман Э.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 6. С. 1706.
2. Veitsman E.V. // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 223. № 1. P. 54.
3. Вейцман Э.В. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. № 15. С. 944.
4. Maxwell G.C. // Capillary Action. Encycl. Brit. 1875. Ed. 12. V. 5. P. 56.
5. Вейцман Э.В. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 4. С. 817.
6. Veitsman E.V. The Question Theory of the Interface. The Encyclopedia of Surface and Colloid Sci. New York; Basel: Marcel Dekker Inc., 2002. P. 4411.
7. Жен П.Де. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. Гл. 5.
8. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. Гл. 6.
9. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. С. 544.
10. Схоутен Я.А. Тензорный анализ для физиков. М.: Наука, 1965. Гл. 2.
11. Вейцман Э.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2007. Т. 105. № 5. С. 1203.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 538.956.406:547.42

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ. АСИММЕТРИЧНАЯ ДИСПЕРСИЯ В БУТАНДИОЛАХ

© 2009 г. В. И. Журавлев, Н. В. Лифанова, Т.М. Усачева

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

E-mail: zhura-061@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.08.2007 г.

Измерены статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s , диэлектрическая проницаемость ϵ' и диэлектрические потери ϵ'' 1,3-, 1,4- и 2,3-бутандиолов в диапазоне частот 1 МГц–36 ГГц и интервале температур 293–423 К. Полученные равновесные свойства бутандиолов проанализированы в рамках теории Онзагера–Кирквуда–Фрелиха. Рассчитаны значения фактора корреляции g в интервале температур. Полученные экспериментальные результаты диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' описаны уравнением Дэвидсона–Коула. Рассчитаны времена релаксации τ_{D-C} и параметр их распределения β .

Настоящий цикл работ – часть исследований многоатомных спиртов и их растворов, а также молекулярных механизмов процессов их перестройки в ходе теплового движения.

Диолы относятся к числу жидкостей, молекулы которых могут принимать участие в образовании сетчатых структур [1]. Благодаря наличию в молекуле двух гидроксильных групп бутандиолы оказываются способны к образованию межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, что приводит к большому разнообразию существующих в жидкости структур. Одним из методов, который позволяет изучать молекулярную структуру таких жидкостей и процессы ее перестройки, является метод диэлектрической радиоспектроскопии (ДРС) [2–6]. В данной работе изложены результаты обработки экспериментальных данных для 1,3-, 1,4- и 2,3-бутандиолов, представленных в [2–4]. Методики измерений диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' приведены в [5], статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и плотности ρ – в [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны: 2,3-, 1,4-, 1,3-бутандиолы. Объекты исследования подвергались осушке и фракционной перегонке в вакууме. Физико-химические свойства 2,3-, 1,4- и 1,3-бутандиолов после перегонки представлены в табл. 1.

Диэлектрическая радиоспектроскопия, как мы уже отмечали выше, являясь одним из методов исследования строения жидкостей, позволяет описывать молекулярную структуру в рамках модели Онзагера–Кирквуда–Фрелиха [8]:

$$g_{\text{exp}} = \frac{9V_m kT (\epsilon_s - \epsilon_{\infty \text{def}})(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty \text{def}})}{4\pi N_A \mu_v^2 \epsilon_s (\epsilon_{\infty \text{def}} + 2)^2}, \quad (1)$$

где ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость, μ_v – дипольный момент молекулы в вакууме, V_m – молярный объем, k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, T – температура, ϵ_{∞} – диэлектрическая проницаемость, обусловленная деформационной поляризацией.

В работе [9] показано, что основная неточность при расчете фактора корреляции g опреде-

Таблица 1. Физико-химические свойства исследованных веществ

Вещество	$T_{\text{кип}}, \text{K}$		n_D		$\rho, \text{г/см}^3$	
	Опыт	[7]	Опыт	[7]	Опыт	[7]
2,3-Бутандиол	91–91.5 {23}	182.5 {760} 86 {16}	1.4310 (25)	1.4310 (25)	0.988 (25)	1.0033 (25)
1,4-Бутандиол	120 {10}	120 {10}	1.4470 (20)	1.4467 (20)	1.016 (20/4)	1.020 (20/4)
1,3-Бутандиол	120–120.5 {25} 105–106 {10}	207.5 {760} 109 {14}	1.4399 (20)	1.4401 (20)	1.0043 (20)	1.0041 (20)

Примечание. В круглых скобках приведена температура в градусах Цельсия, в фигурных – давление в мм рт. ст.

ляется выбором метода расчета ϵ_∞ и выбором используемого значения μ_v . Для расчета деформационной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ обычно используют или уравнение

$$\epsilon_\infty = 1.1n_D, \quad (2)$$

где n_D – показатель преломления, или уравнение:

$$\epsilon_\infty = (V_m + 2P_\infty)/(V_m - P_\infty), \quad (3)$$

где P_∞ – значение молярной деформационной поляризации, вычисляемое по аддитивной схеме на основании данных о поляризации связей. В настоящей работе для определения ϵ_∞ мы использовали уравнение (3) и значения поляризации связей, предложенные В.В. Левиным [10]:

$$P_\infty = 4.76n_{C-O(OH)} + 1.22n_{C-C} + 1.70n_{C-H},$$

где n_i – число связей соответствующего типа. Рассчитанные значения $P_\infty = 26.78 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Дипольный момент для 1,4-бутандиола, равный $\mu = 2.46 \text{ D}$ нами взят из [11]. В случае 1,3-бутандиола среднее значение дипольного момента сравнивалось с дипольным моментом 1,3-пропандиола, так как формально 1,3-бутандиол может быть получен замещением атомов водорода в молекуле 1,3-пропандиола на группу CH_3 [12]. В этой же работе Буком показано, что на величину дипольного момента β -диола (1,3-, 2,4-) большое влияние оказывает внутри-молекулярная водородная связь. Среднее значение дипольного момента β -диола $\mu_v = 2.7 \text{ D}$ (2.4–2.9 D). Мы для наших вычислений взяли величины дипольного момента $\mu = 2.4$ и 2.46 D [12].

Экспериментальное значение дипольного момента μ для 2,3-бутандиола нам в литературе обнаружить не удалось. По аналогии с пентандиолами мы использовали значение $\mu = 2.13 \text{ D}$ [13]. Но при этом представляет интерес рассмотреть работу [14], в которой авторы выполнили конформационный анализ в рамках теории функционала плотности для изомеров бутандиолов при 298.15 K. Принимая во внимание статистические веса наиболее стабильных изомеров, рассчитаны средневзвешенные энтальпии каждого изомера в газовой фазе. Комбинируя эти результаты с экспериментальными значениями энтальпий испарения при 298.15 K, выполнена оценка энтальпии каждого из изомеров бутандиолов в жидком состоянии. Нами, в свою очередь, проведены оценки дипольных моментов 2,3-бутандиола с учетом различных конформаций молекул. В результате этого анализа получено значение дипольного момента $\mu = 2.54 \text{ D}$ для 2,3-бутандиола, что коррелирует с величиной $\mu = 2.53 \text{ D}$ *gauche*-конформера *tGg'* изомера (R,S)-2,3-бутандиола [14].

Дисперсия диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega) = \epsilon' + i\epsilon''$ сильноассоциированных жидкостей, таких, как диолы и триолы, и слабоассоции-

рованных жидкостей, таких, как ацетонитрил, описывается разными формами уравнения Гаврильяка–Негами [15]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta, \quad (4)$$

где параметры α и β характеризуют функцию распределения времен релаксации, ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ – высокочастотный предел области дисперсии. При $\alpha = 0$, $\beta = 1$ уравнение (1) переходит в уравнение Дебая, при $\beta = 1$, $0 \leq \alpha < 1$ – в уравнение Коула–Коула (К–К), при $\alpha = 0$ и $0 < \beta \leq 1$ – в уравнение Дэвидсона–Коула (Д–К).

Первые работы по исследованию диэлектрических свойств 1,4-бутандиола относятся к 1962 году [16]. Диапазон частот составлял: 100 кГц–14 ГГц, интервал температур 288–323 K. Авторы [16] описали дисперсию $\epsilon^*(\omega)$ с помощью уравнения Коула–Коула с параметром $\alpha = 0.09$ при 298 K. В [17] Лукс и Стокхаузен исследовали водные растворы диолов: этандиола, 1,2- и 1,3-пропандиолов; 1,2-, 1,3-, 1,4- и 2,3-бутандиолов до 70 ГГц при 293 K. Для всех изученных диолов дисперсия $\epsilon^*(\omega)$ описывалась уравнением Дэвидсона–Коула. Полученные параметры для 1,4-бутандиола составляли: $\beta = 0.69$; $\tau_{D-K} = 1282 \text{ пс}$. В [18] Бекер и Стокхаузен исследовали бинарные растворы тех же диолов в 1-бутаноле и трет-бутаноле в том же диапазоне частот при $T = 293 \text{ K}$. Полученные диэлектрические спектры авторы описали при помощи нескольких областей Дебая. В работе [19, 20] Гестблом с соавторами изучали ряд диолов: 1,2-этандиол, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол и 1,5-пентандиол в диапазоне от 10 МГц до 10 ГГц при 293 K. Для всех изученных диолов дисперсия $\epsilon^*(\omega)$ также описывалась уравнением Дэвидсона–Коула. Полученные параметры составляли: $\epsilon_s = 30.9$; $\beta = 0.86$; $\beta\tau = 820 \text{ пс}$.

Первые работы по исследованию диэлектрических свойств 2,3-бутандиола, по-видимому, относятся к 1978 г. [21]. В [6, 8, 9] исследовали равновесные свойства чистых диолов и равновесные свойства водных растворов диолов: этандиола, 1,2- и 1,3-пропандиолов, 1,2-, 1,3-, 1,4- и 2,3-бутандиолов на частоте 1 МГц в интервале температур от 283 K до 383 K. В [22] приведены параметры уравнения Дэвидсона–Коула, полученные для четырех изомеров: 2,3-, 1,2-, 1,3- и 1,4- бутандиолов при 293 K в частотном диапазоне от 10 МГц до 4 ГГц. Полученные в [22] параметры уравнения Дэвидсона–Коула составляли: $\epsilon_s = 23.1$, $\beta = 0.58$, $\beta\tau = 853 \text{ пс}$.

Первые работы по исследованию диэлектрических свойств 1,3-бутандиола относятся к 1958 году [23]. Диапазон частот составлял: 0.1–2500 МГц, интервал температур 253–298 K. Авторами были выделены две области дисперсии. Высокочастотную область дисперсии описали с помощью урав-

Таблица 2. Значения плотности ρ (г/см³), статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , деформационной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ и фактора корреляции Кирквуда g_{exp} при различных значениях дипольного момента μ_v 1,3-бутандиола

T, K	ρ	V_m	ϵ_∞	ϵ_s	$g(\mu_v = 2.4 \text{ D})$	$\mu_{\text{ж}}^2$	$\mu_{\text{ж}}$	$g(\mu_v = 2.46 \text{ D})$
293	1.006	89.58	2.28	29.45	2.31	13.309	3.648	2.19
303	0.999	90.21	2.27	27.92	2.28	13.187	3.631	2.18
313	0.991	90.94	2.25	26.27	2.25	12.972	3.602	2.14
323	0.983	91.68	2.24	24.86	2.22	12.823	3.581	2.13
333	0.975	92.43	2.22	23.68	2.21	12.750	3.571	2.11
343	0.967	93.20	2.21	22.59	2.20	12.685	3.562	2.09
353	0.960	93.88	2.20	21.41	2.16	12.497	3.535	2.06
363	0.952	94.66	2.18	20.41	2.15	12.401	3.522	2.05
373	0.944	95.47	2.17	19.41	2.12	12.264	3.502	2.02
383	0.936	96.28	2.16	18.36	2.08	12.048	3.471	1.99
393	0.928	97.11	2.14	17.50	2.07	11.924	3.453	1.97
403	0.920	97.96	2.13	16.64	2.04	11.760	3.429	1.95
413	0.912	98.82	2.12	15.82	2.00	11.589	3.404	1.91
423	0.905	99.58	2.10	15.00	1.97	11.354	3.370	1.88

Таблица 3. Значения плотности ρ (г/см³), статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , деформационной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ и фактора корреляции Кирквуда g_{exp} при различных значениях дипольного момента μ_v 1,4-бутандиола

T, K	ρ	V_m	ϵ_∞	ϵ_s	$g(\mu_v = 2.46 \text{ D})$	$\mu_{\text{ж}}^2$	$\mu_{\text{ж}}$	$g(\mu_v = 2.4 \text{ D})$	$\mu_{\text{ж}}^2$	$\mu_{\text{ж}}$
293	1.020	88.35	2.30	31.70	2.31	14.00	3.74	2.40	14.00	3.74
303	1.014	88.86	2.29	30.20	2.30	13.92	3.73	2.42	13.83	3.72
313	1.007	89.49	2.28	28.72	2.28	13.82	3.72	2.40	13.64	3.69
323	1.000	90.12	2.27	27.23	2.26	13.68	3.70	2.37	13.45	3.67
333	0.993	90.76	2.26	25.27	2.18	13.20	3.63	2.28	13.21	3.63
343	0.986	91.40	2.24	23.91	2.15	12.99	3.61	2.26	12.99	3.60
353	0.979	92.05	2.23	22.77	2.13	12.87	3.59	2.23	12.85	3.58
363	0.972	92.72	2.22	21.64	2.10	12.70	3.56	2.20	12.67	3.56
373	0.965	93.39	2.21	20.50	2.06	12.49	3.53	2.16	12.44	3.53
383	0.958	94.07	2.19	19.36	2.02	12.22	3.50	2.12	12.23	3.50
393	0.951	94.76	2.18	18.41	1.99	12.04	3.47	2.09	12.03	3.47
403	0.944	95.47	2.17	17.59	1.97	11.92	3.45	2.06	11.90	3.45
413	0.936	96.28	2.16	16.68	1.94	11.71	3.42	2.02	11.67	3.42
423	0.929	97.01	2.14	15.73	1.89	11.41	3.38	1.98	11.41	3.38

нения Коула–Коула с параметром $\alpha = 0.21$ при 298 К. В 1964 году те же авторы [24] провели измерения до 14 ГГц. Параметр $\alpha = 0.05$ при 298 К. В 1962 Мак-Даффи и Литовиц [25] провели измерения в интервале частот 0.1–1200 МГц и диапазоне температур: 283.3–297 К. Дисперсия была описана с помощью уравнения Дэвидсона–Коула с параметром $\beta = 0.85$ –0.7. В работе [26] изучались водные растворы 1,3-бутандиола в интервале частот от 10 МГц до 20 ГГц при 298 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные и рассчитанные результаты представлены в табл. 2–7.

Как видно из данных табл. 2–4, полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными, полученными в работах [8, 27–30]. Это, в первую очередь, относится к экспериментальным результатам измерения плотности ρ и статической диэлектрической проницаемости ϵ_s . В работе [9] мы уже отмечали, что для корректной интерпретации значений фактора корреляции g_{exp} необходимо учитывать, что молекулы диолов могут иметь существенно различные конформации, дипольные моменты которых значительно отличаются. Можно с большой долей вероятности полагать, что энергетически выгодные конформации, для которых получены значения дипольного момента в газовой фазе, оказываются совершен-

Таблица 4. Значения плотности ρ (г/см³), статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , деформационной диэлектрической проницаемости ϵ_s и фактора корреляции Кирквуда g_{exp} при различных значениях дипольного момента μ , 2,3-бутандиола

T, K	ρ [27, 28]	V_m	ϵ_∞	ϵ_s	$g(\mu_v = 2.13 D)$	$\mu_{\text{ж}}^2$	$\mu_{\text{ж}}$	$g(\mu_v = 2.54 D)$	$\mu_{\text{ж}}^2$	$\mu_{\text{ж}}$
283	1.0054	89.636	2.275	22.60	2.145	9.734	3.120	1.509	9.734	3.120
293	0.9970	90.391	2.260	21.48	2.138	9.699	3.144	1.503	9.699	3.114
298	0.9928	90.774	2.253	20.91	2.130	9.662	3.108	1.498	9.662	3.108
303	0.9885	91.168	2.245	20.44	2.131	9.667	3.109	1.498	9.667	3.109
313	0.9810	91.865	2.232	19.45	2.117	9.604	3.099	1.498	9.604	3.099
323	0.9716	92.754	2.215	18.45	2.101	9.534	3.088	1.478	9.534	3.088
333	0.9632	93.563	2.200	17.73	2.109	9.569	3.093	1.483	9.569	3.093
343	0.9548	94.386	2.186	16.95	2.103	9.540	3.089	1.479	9.540	3.089
353	0.9463	95.234	2.171	16.00	2.066	9.374	3.062	1.453	9.374	3.062
363	0.9379	96.087	2.157	15.45	2.079	9.431	3.071	1.462	9.431	3.071
373	0.9294	96.966	2.142	14.73	2.061	9.351	3.058	1.449	9.351	3.058
383	0.9210	97.850	2.128	14.14	2.057	9.331	3.055	1.446	9.331	3.055
393	0.9125	98.762	2.114	13.36	2.015	9.144	3.024	1.417	9.144	3.024
403	0.9041	99.679	2.100	12.86	2.014	9.138	3.023	1.416	9.138	3.023
413	0.8956	100.625	2.086	12.23	1.985	9.004	3.001	1.396	9.004	3.001
423	0.8872	101.578	2.072	11.64	1.955	8.870	2.978	1.375	8.870	2.978

Таблица 5. Экспериментальные значения диэлектрической проницаемости ϵ' , диэлектрических потерь ϵ'' на различных частотах и параметры уравнения Дэвидсона–Коула (τ , β) в интервале температур для 1,3-бутандиола

$t, ^\circ C$	$\tau \times 10^{-10}$	β	ϵ_s	$\lambda = 15 \text{ см}$		$\lambda = 10.3 \text{ см}$		$\lambda = 3.2 \text{ см}$		$\lambda = 0.8 \text{ см}$		ϵ_∞
				ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	
20			29.45									
25	25.00	0.59	28.81	4.56	2.67	4.07	2.23	3.56	1.00	3.15	0.51	2.27
30			27.92									
40	8.92	0.62	26.27	5.50	4.42	4.74	3.30	3.78	1.61	3.23	0.75	2.25
50	4.82	0.64	24.86	6.35	6.04	5.42	4.20	4.01	2.06	3.30	0.94	2.24
60	2.90	0.66	23.68	8.25	7.28	6.45	5.35	4.37	2.68	3.38	1.15	2.22
70	1.74	0.67	22.59	10.85	7.92	7.74	6.62	4.77	3.42	3.47	1.40	2.21
80	1.16	0.68	21.41	14.00	7.65	9.45	7.58	5.29	4.19	3.58	1.70	2.20
90	0.76	0.685	20.41	15.15	7.00	11.70	7.61	5.96	4.98	3.70	2.02	2.18
100	0.57	0.69	19.41	15.86	6.24	13.62	6.75	6.81	5.57	3.84	2.40	2.17
110	0.42	0.695	18.36	16.15	5.00	14.68	5.90	7.80	6.06	4.00	2.78	2.16
120	0.31	0.70	17.50	16.25	3.60	15.20	5.14	8.98	6.24	4.19	3.11	2.14
130	0.26	0.71	16.64	15.85	2.82	15.23	4.25	9.94	5.71	4.39	3.39	2.13
140	0.21	0.72	15.82	15.25	2.20	15.04	3.40	10.66	5.25	4.62	3.65	2.12
150	0.16	0.725	15.00	14.65	1.75	14.60	2.43	11.32	4.96	4.92	3.95	2.10

Таблица 6. Экспериментальные значения диэлектрической проницаемости ϵ' , диэлектрических потерь ϵ'' на различных частотах и параметры уравнения Дэвидсона–Коула (τ , β) в интервале температур 20–150°C для 2,3-бутандиола

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau \times 10^{-10}$	β	ϵ_s	$\lambda = 15 \text{ см}$		$\lambda = 10.3 \text{ см}$		$\lambda = 3.2 \text{ см}$		$\lambda = 0.8 \text{ см}$		ϵ_∞
				ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	
20			21.42									
25	10.90	0.52	20.91	5.63	4.05	5.15	2.43	3.90	1.45	3.27	0.77	2.26
30			20.30									
40	4.06	0.57	19.45	7.10	5.85	6.15	3.55	4.31	2.20	3.39	1.08	2.23
50	2.37	0.60	18.45	9.30	5.83	7.17	4.39	4.67	2.90	3.48	1.30	2.22
60	1.52	0.63	17.73	12.00	5.32	8.75	5.04	5.16	3.54	3.57	1.54	2.21
70	0.76	0.66	16.95	13.30	4.48	10.50	5.12	5.76	4.20	3.68	1.81	2.19
80	0.45	0.69	16.00	13.96	3.73	11.76	4.97	6.50	4.65	3.79	2.10	2.17
90	0.30	0.72	15.45	13.90	3.05	12.65	4.27	7.36	5.02	3.92	2.40	2.16
100	0.23	0.75	14.73	13.60	2.45	13.05	3.45	8.25	5.08	4.08	2.75	2.15
110	0.17	0.78	14.14	13.08	1.98	12.90	2.76	8.84	4.89	4.26	3.08	2.13
120	0.14	0.81	13.36	12.58	1.60	12.67	2.07	9.73	4.47	4.46	3.39	2.12
130	0.11	0.84	12.86	12.10	1.30	12.40	1.58	10.00	3.96	4.68	3.57	2.10
140	0.087	0.87	12.23	11.66	1.05	11.90	1.26	10.14	3.44	4.95	3.72	2.09
150	0.082	0.89	11.64	11.30	0.85	11.30	1.06	10.21	2.87	5.30	3.83	2.07

Таблица 7. Экспериментальные значения диэлектрической проницаемости ϵ' , диэлектрических потерь ϵ'' на различных частотах и параметры уравнения Дэвидсона–Коула (τ , β) в интервале температур 20–150°C для 1,4-бутандиола

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau \times 10^{-10}$	β	ϵ_s	$\lambda = 15 \text{ см}$		$\lambda = 10.3 \text{ см}$		$\lambda = 3.2 \text{ см}$		$\lambda = 0.8 \text{ см}$		ϵ_∞
				ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	
20			31.70									
25	23.5	0.57	31.23	5.08	3.50	4.63	2.45	3.70	1.34	3.25	0.60	2.29
30			30.03									
40	8.76	0.61	28.40	6.08	4.90	5.30	3.60	3.97	1.92	3.30	0.83	2.28
50	4.58	0.64	26.90	7.40	6.60	5.95	4.57	4.14	2.50	3.34	1.01	2.27
60	2.80	0.67	25.40	9.40	8.50	6.88	5.86	4.40	3.05	4.40	1.22	2.26
70	1.66	0.69	23.91	11.60	8.95	8.25	6.86	4.78	3.62	3.47	1.46	2.24
80	1.14	0.71	22.77	13.90	8.98	9.60	7.48	5.08	4.48	3.56	1.72	2.23
90	0.77	0.74	21.64	15.50	8.00	12.25	7.63	5.82	5.06	3.66	2.02	2.22
100	0.48	0.76	20.50	17.00	6.47	14.30	6.80	6.44	5.96	3.78	2.30	2.21
110	0.39	0.78	19.36	17.38	5.43	15.43	5.85	7.30	6.42	3.91	2.60	2.19
120	0.32	0.80	18.41	17.40	4.45	16.18	4.94	8.52	6.80	4.07	2.96	2.18
130	0.21	0.81	17.59	16.90	3.60	16.15	4.10	9.81	6.76	4.27	3.43	2.17
140	0.18	0.82	16.68	16.20	2.63	15.90	3.07	10.62	6.32	4.47	3.80	2.16
150	0.145	0.83	15.73	15.55	1.98	15.45	2.54	11.38	5.74	4.72	4.06	2.14

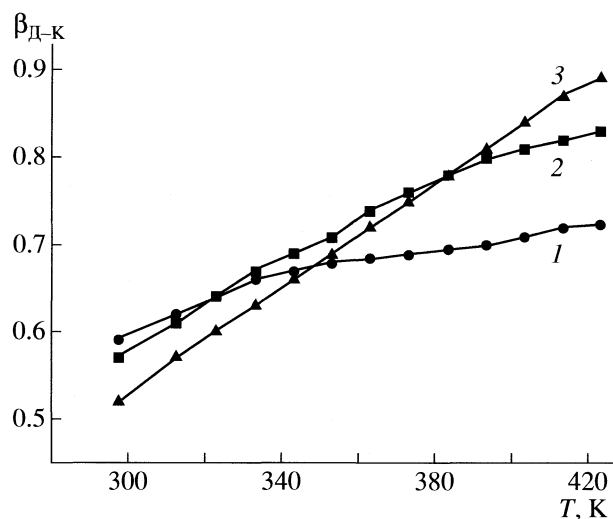


Рис. 1. Зависимости параметра распределения $\beta_{Д-К}$ бутандиолов от температуры: 1 – 1,3-бутандиол, 2 – 1,4-бутандиол, 3 – 2,3-бутандиол.

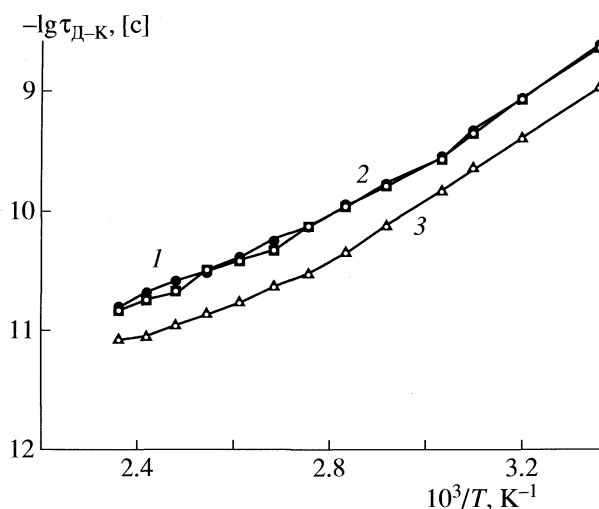


Рис. 2. Зависимости времени диэлектрической релаксации $\tau_{Д-К}$ бутандиолов от $1/T$. Обозначения см. рис. 1.

но другими в чистой жидкости. В работе [1] подчеркивалось, что в жидкости все конформации находятся в динамическом равновесии, но с повышением температуры это равновесие нарушается. Процентное содержание каких-то конформеров становится больше, каких-то меньше. Таким образом, фактор корреляции может в принципе отражать более сложные процессы, чем это принято обычно отмечать. Из табл. 1–4 видно, что использование различных μ_v приводит к заметным изменениям g_{exp} , поэтому в данном случае можно анализировать поведение μ_g , так как

$$g_{\text{exp}} = \mu_g^2 / \mu_v^2 \quad (5)$$

произведение: $g_{\text{exp}} \mu_v^2 = \mu_g^2$ не зависит от выбора вакуумного дипольного момента, и предоставляется возможность анализировать дипольный момент молекулы в жидкости μ_g .

Традиционно по значению величины g_{exp} , если $g_{\text{exp}} > 1$, делают вывод о преимущественно параллельной ориентации дипольных моментов, что обычно соответствует образованию цепочечных ассоциатов. Если $g_{\text{exp}} \approx 1$, то это может означать неупорядоченную ориентацию дипольных моментов или образование циклических ассоциатов.

Как видно из табл. 2–4, фактор корреляции g_{exp} бутандиолов имеет плавную монотонную зависимость от температуры, оставаясь во всем интервале значительно $g_{\text{exp}} > 1$. Уменьшение g_{exp} с увеличением температуры выражено слабее для диолов, чем для одноатомных спиртов [9]. Это может свидетельствовать о существовании пространственных сеточных структур, которые разрушаются в меньшей степени, чем линейные ассоциаты. Уменьшение g_{exp} с температурой минимально в случае 2,3-бутандиола. Это, по всей видимости, связано со

значительной долей внутримолекулярных связей, которая мало изменяется при изменении температуры [1, 9, 14].

Полученные экспериментальные результаты диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' представлены в табл. 5–7 и на графиках. В них также представлены времена релаксации $\tau_{Д-К}$ и параметр их распределения β . В предыдущих работах [2–4] нами было показано, что все кривые описываются уравнением Дэвидсона–Коула [31]. Для определения параметров уравнения Дэвидсона–Коула выбран метод наименьших квадратов (МНК) [32]. Согласно МНК, оптимальные значения параметров получали в результате минимизации функционала вида:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{\epsilon'_{ic} - \epsilon'_{it}}{\epsilon'_{ic}} \right)^2 + \left(\frac{\epsilon''_{ic} - \epsilon''_{it}}{\epsilon''_{ic}} \right)^2 \right\}, \quad (6)$$

где ϵ'_{ic} – экспериментально измеренное значение величины диэлектрической проницаемости в i -ой точке; ϵ''_{ic} – экспериментально измеренное значение величины диэлектрических потерь в i -ой точке; ϵ'_{it} и ϵ''_{it} – теоретически рассчитанные величины в i -ой точке.

На рис. 1 представлены зависимости параметра β от температуры, на рис. 2 – зависимости $\tau_{Д-К}$ от температуры для всех исследованных бутандиолов. На рис. 3 приведены зависимости ΔH_{exp} от температуры.

Как видно из табл. 5–7 и рис. 1, параметр β зависит от температуры. Наиболее ярко выражена эта зависимость для 2,3-бутандиола: параметр β изменяется от 0.52 при 298 К до 0.89 при 423 К и имеет тенденцию к росту. По-видимому, при по-

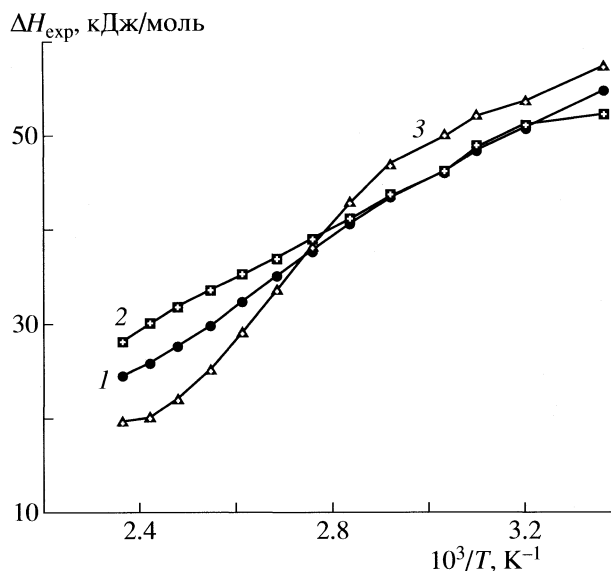


Рис. 3. Зависимости энthalпии активации $H_{\text{эксп}}$ бутандиолов от $1/T$. Обозначения см. рис. 1.

вышении температуры β будет приближаться к 1. Для 1,4-бутандиола наблюдается такая же температурная зависимость до $T = 400$ К, а потом она замедляется и, по-видимому, с повышением температуры будет наблюдаться выход температурной кривой параметра β на плато. Более плавная зависимость $\beta(T)$ наблюдается для 1,3-бутандиола. В том же температурном интервале β изменяется от 0.59 до 0.725 и имеет тенденцию также выхода на плато. Для времен релаксации $\tau_{\text{Д-К}}$ наблюдается неаррениусовская зависимость от $1/T$. Времена релаксации 1,3- и 1,4-бутандиолов близки по своим значениям, а $\tau_{\text{Д-К}}$ для 2,3-бутандиола значительно ниже.

Полученные результаты дают возможность предполагать, что в изученных диолах существуют кластеры, а диэлектрическая релаксация тесно связана с перестройкой их структуры. Можно также полагать, что эта перестройка является кооперативным процессом, который протекает не экспоненциально. Температурная зависимость параметра β распределения времени релаксации объясняется изменением размера кластеров с ростом температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлев В.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 225.
2. Журавлев В.И., Лифанова Н.В., Усачева Т.М. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 2. С. 382.
3. Журавлев В.И., Лифанова Н.В., Усачева Т.М. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 3. С. 578.
4. Журавлев В.И., Лифанова Н.В., Усачева Т.М. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 4. С. 780.

5. Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 132.
6. Grineva O.V., Zhuravlev V.I., Lifanova N.V. // J. Chem. Eng. Date. 1996. V. 41. № 2. P. 155.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
8. Grineva O.V., Zhuravlev V.I. // J. Chem. Eng. Date. 1996. V. 41. № 3. P. 604.
9. Журавлев В.И., Гринева О.В., Лифанова Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2282.
10. Левин В.В. Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176.
11. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2154.
12. Bue H. // Ann. Chem. (Paris). 1963. № 7–8. P. 409.
13. Davidson D.W. // Canadian J. Chemistry. 1961. V. 39. № 11. P. 2139.
14. Jesus A.J. Lopes, Rosado Mario T.S., Reva I. et al. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 3891.
15. Havriliak S., Negami S. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1966. V. 14. P. 89.
16. Sagal M.W. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2437.
17. Lux A., Stockhausen M. // Phys. Chem. Liq. 1993. V. 26. P. 67.
18. Becker U., Stockhausen M. // J. Mol. Liq. 1999. V. 81. P. 89.
19. Hanna F.F., Gestblom Bo, Soliman A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5071.
20. Hanna F.F., Gestblom Bo, Soliman A. // J. Mol. Liq. 2002. V. 95. P. 27.
21. Venkateswara Rao A., Bhanumathi A. // Indian J. Pure Appl. Phys. 1978. V. 16. P. 553.
22. Szabat B., Langner K.M., Klosgen B. and Weron K. // Akta Phys. Pol. 2004. V. 36. № 5. P. 1823.
23. Moriamez C. // Arch. Sci. Phys. Nat. 1958. V. 11. P. 77.
24. Moriamez C., Raczy L., Constant E., Levrin A. // J. Chem. Phys. 1964. V. 61. P. 146.
25. Mc Duffie G.E., Litovitz T.A. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1699.
26. Sudo S., Shinyashiki N., Kitsuki Y., Yagihara S. // J. Phys. Chem. 2002. V. 106. P. 458.
27. Хемраев Б. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. 1976. № 4. С. 103.
28. Дуров В.А., Зияев Г.М., Шахпаронов М.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. № 3. С. 248.
29. George J., Sastry N.V. // J. Chem. Eng. Date. 2003. V. 48. № 6. P. 1529.
30. Wang F., Pottel R., Kaatz U. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 6. P. 922.
31. Davidson D.V., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. № 12. P. 1484.
32. Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. Numerical recipes (The Art of the Scientific Computing). Cambridge University Press, 1986. 254 p.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.32

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ИОННАЯ СУБЛИМАЦИЯ ТРИБРОМИДА ГОЛЬМИЯ

© 2009 г. М. Ф. Бутман*, Л. С. Кудин*, В. Б. Моталов*, А. С. Крючков*, А. Е. Гришин*,
К. В. Кремер**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Бернский университет, Швейцария

E-mail: butman@isuct.ru

Поступила в редакцию 26.10.2007 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен молекулярный и ионный состав пара над трибромидом гольмия в условиях сублимации из эффузионной камеры Кнудсена и с открытой поверхности монокристалла. Определены парциальные давления молекул HoBr_3 и Ho_2Br_6 в насыщенном паре и соотношение их коэффициентов сублимации в условиях свободного испарения. Обнаружены различия в интенсивностях линий в масс-спектрах ионизации электронами и их температурных зависимостях в режимах Кнудсена и Ленгмюра, что свидетельствует о наличии сверхтеплого колебательно-вращательного возбуждения у молекул, сублимирующих с открытой поверхности. Рассчитаны энтальпии и энергии активации сублимации кристаллов HoBr_3 в виде мономеров и димеров. В обоих режимах сублимации зарегистрирована эмиссия отрицательных ионов HoBr_4^- и Ho_2Br_7^- . Изучены ионно-молекулярные равновесия в системе $\text{LaBr}_3\text{--HoBr}_3$. Рассчитаны энтальпии образования газообразных молекул HoBr_3 , Ho_2Br_6 и отрицательных ионов HoBr_4^- и Ho_2Br_7^- .

Настоящая работа является продолжением систематического масс-спектрометрического исследования закономерностей молекулярной и ионной сублимации трибромидов лантанидов как в равновесных условиях (эффузионный режим Кнудсена), так и в условиях свободного испарения с открытой поверхности монокристаллов (режим Ленгмюра) [1–4]. Данные соединения представляют в настоящее время значительный интерес для создания нового поколения высокоэффективных источников света – металл-галогенных ламп [5]. В связи с этим возникла потребность в уточнении имеющихся в литературе энтальпийных и энтропийных характеристик сублимации на основе новых экспериментальных данных и критического анализа опубликованных ранее данных по давлению насыщенного пара с использованием обновленного набора термодинамических функций. В отличие от термодинамики сублимации, кинетические аспекты процесса, представляющие практический интерес, до сих пор не изучались.

Проведенные нами исследования трибромидов лантана [1] и лютеция [2] продемонстрировали различия в соотношении молекул мономеров и димеров в сублимационных потоках в режимах Кнудсена и Ленгмюра. Анализ особенностей ионизации при взаимодействии молекулярных и электронных пучков выявил наличие сверхтеплого колебательно-вращательного возбуждения у молекул, сублимирующих с открытой поверх-

ности LnBr_3 (Ln – f -элемент) [1, 2]. Исследование ионной сублимации кристаллов LnBr_3 в двух режимах позволило изучить ионно-молекулярные равновесия и надежно определить термохимические характеристики отрицательных ионов типа LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- [1–3], а также предложить новую методику определения термодинамически обратной работы выхода электрона [4].

В настоящем сообщении представлены результаты, полученные для трибромидов гольмия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на серийном магнитном масс-спектрометре МИ 1201 ($\angle 90^\circ$, радиус кривизны 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных исследований. Подробное описание установки и методики эксперимента дано в [1].

При изучении молекулярной и ионной сублимации в режиме Кнудсена испарение порошкообразного препарата HoBr_3 производилось из молибденовой эффузионной ячейки с отношением площади поперечного сечения ячейки к площади эффузионного отверстия (0.3 мм^2) около 400. Препарат загружался в ячейку из вакуумированных ампул при атмосферном давлении и с целью удаления сорбированной влаги обезвоживался в вакууме $\sim 10^{-1}$ Па в течение нескольких часов непосредственно в масс-спектрометре при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$. В режиме Ленгмюра монокристалл

Таблица 1. Масс-спектры ионизации электронами и энергии появления (AE) ионов

Величина	Режим	T , К	E_e , эВ	Ho^+	$HoBr^+$	$HoBr_2^+$	$HoBr_3^+$	Ho^{2+}	$HoBr^{2+}$	$HoBr_2^{2+}$	$Ho_2Br_5^+$	Ссылка
I , %	Кнудсена	957	70	15.2	8.2	100	40.6	4.8	4.3	1.5	12.5	Данная работа [9]
		956	21	9.2	23	100	35				6.7	
	Ленгмюра	957	70	31.4	12.9	100	24.5	8.0	4.9	1.0	4.5	Данная работа [9]
				20.1	14.1	10.9	10.9	31.7	29.7	28.0	10.5	
AE , эВ				20.0	15.0	11.3	10.5				11.0	Данная работа [9]

Примечание. Масс-спектры приведены с учетом изотопных разновидностей ионов. Погрешности в энергиях появления оцениваются величиной не менее 0.5 эВ.

$HoBr_3$ закреплялся в молибденовом держателе; для сублимации экспонировалась (001) грань кристалла (3×3 мм), полученная скалыванием непосредственно перед установкой испарителя в масс-спектрометр.

Исследованные препараты $HoBr_3$ со степенью чистоты 99.99% синтезированы по известной NH_4Br -методике [6, 7], описанной ранее в [1]. Монокристалл $HoBr_3$ выращивался по вертикальной методике Бриджмана из порошка трибромида гольмия, запаянного в кварцевые ампулы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулярная сублимация

Масс-спектры. В масс-спектре ионизации электронами (827–971 К) качественный состав одно- и двухзарядных ионов, включающих один атом гольмия, а именно: Ho^+ , $HoBr^+$, $HoBr_2^+$, $HoBr_3^+$, Ho^{2+} , $HoBr^{2+}$ и $HoBr_2^{2+}$, – оказался одинаковым как в условиях эффузионных измерений, так и при сублимации с открытой поверхности монокристалла (табл. 1). Кроме перечисленных ионов, в режиме Кнудсена зарегистрированы более сложные ионы: $Ho_2Br_5^+$, $Ho_2Br_4^+$, $Ho_2Br_3^+$, $Ho_3Br_8^+$ и $Ho_4Br_{11}^+$, в то время как в режиме Ленгмюра обнаружены лишь ионы $Ho_2Br_5^+$. Надежная регистрация сигнала ионов Br^+ затруднена ввиду его наложения на интенсивный фоновый пик. В отличие от работ [8, 9], в которых не изучался эффект диссоциативной ионизации с выходом двухзарядных ионов, нами обнаружен их достаточно существенный вклад в суммарный ток ионов, образующихся при взаимодействии сублимационного молекулярного пучка с пучком электронов.

В табл. 1 представлены энергии появления (AE) ионов, полученные методом линейной экстраполяции припороговых участков КЭИ¹ с использованием Ag и H_2O в качестве стандартов

для калибровки шкалы энергии ионизирующих электронов. Значения AE удовлетворительно согласуются с данными работы [9]. Температурные зависимости скорректированных ионных токов $I = I_j(a_j\gamma_j)$ (индекс j относится к измеряемому изотопу, a – коэффициент, учитывающий природную распространенность данного изотопа, γ – коэффициент ионно-электронной конверсии: $\gamma \sim M^{-1/2}$ [10], M – молекулярная масса иона) приведены на рис. 1. Коэффициенты аппроксимационного линейного уравнения

$$\lg I = -A \times 10^3/T + B \quad (1)$$

приведены в табл. 2.

Анализ коэффициентов уравнения (1), величин AE и форм кривых эффективности ионизации, не содержащих выраженных изломов, позволяет заключить, что ионы Ho^+ , $HoBr^+$, $HoBr_2^+$, $HoBr_3^+$, Ho^{2+} , $HoBr^{2+}$, $HoBr_2^{2+}$ образуются преимущественно из мономерных молекул $HoBr_3$ с пренебрежимо малыми возможными вкладами из молекул олигомеров. Ионы $Ho_2Br_5^+$, $Ho_2Br_4^+$, $Ho_2Br_3^+$ являются продуктами ионизации димерных молекул Ho_2Br_6 , а ионы $Ho_3Br_8^+$ и $Ho_4Br_{11}^+$ – тримерных Ho_3Br_9 и тетрамерных Ho_4Br_{12} молекул соответственно. Некоторое различие, наблюдаемое в масс-спектрах данной работы и [9] в соотношении токов фрагментарных ионов, обладающих, как известно, избыточными кинетическими энергиями, по-видимому, может быть следствием различий в геометрии источников ионов, взаимной пространственной ориентации молекулярного, электронного и ионного пучков² и особенностей фокусировок ионно-оптической системы.

¹ Использование линейного закона для двухзарядных ионов, для которых вполне вероятен квадратичный пороговый закон, является достаточно грубым приближением.

² В частности, в отличие от работы [8, 9], где молекулярный и ионный пучки взаимно перпендикулярны, в нашей установке они соосны.

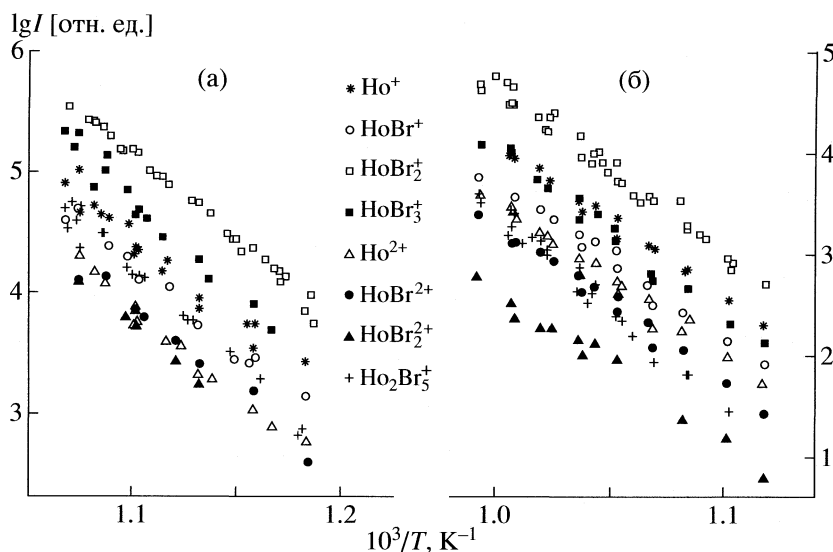


Рис. 1. Температурные зависимости ионных токов в масс-спектрах ионизации электронами, измеренные в режимах Кнудсена (а) и Ленгмюра (б).

Термодинамика сублимации. Парциальные давления молекул в паре рассчитывались по стандартной масс-спектрометрической методике при ионизации электронами по соотношению

$$p_i = \frac{kT}{\sigma_i^{\text{mol}}} I_i, \quad (2)$$

где k – константа чувствительности прибора (определена в отдельном эксперименте при испа-

рении серебра), T – температура ячейки, σ_i^{mol} – полное сечение ионизации i -й молекулы при рабочей энергии ионизирующих электронов (рассчитано на основе сечений ионизации атомов σ^{at} [11] по выражению $\sigma^{\text{mol}} = 0.75 \sum_j \sigma_j^{\text{at}}$ [12]), I_i – полный ионный ток всех типов ионов, образующихся из молекулы i .

Температурные зависимости давления (p , Па) насыщенного пара мономерных и димерных молекул аппроксимированы уравнениями:

$$\lg p(\text{HoBr}_3) = (-14.194 \pm 0.306) \times 10^3/T + (14.524 \pm 0.342), \quad T = 827 - 971 \text{ К}; \quad (3)$$

$$\lg p(\text{Ho}_2\text{Br}_6) = (-16.906 \pm 0.438) \times 10^3/T + (15.939 \pm 0.485), \quad T = 846 - 971 \text{ К}. \quad (4)$$

Со знаком $\pm$ дано стандартное отклонение.

На рис. 2 парциальные давления молекул насыщенного пара над кристаллическим трибромидом гольмия приведены вместе с данными из работ [8, 9] (масс-спектрометрический метод) и [13] (торсионно-эффузионный метод). Отметим, что в [13] измерялось общее давление пара. Как видно из рис. 2, все три набора данных хорошо согласуются в пределах погрешностей измерений, а результаты масс-спектрометрических исследований практически совпадают. Мольная доля димерных молекул в исследованном нами интервале температур изменяется от 0.4 до 4%, а мольная доля тримеров и тетрамеров (на рис. 2 не показаны) не превышает $\sim 0.001\%$ и $\sim 0.0001\%$ соответственно.

Энтальпии сублимации трибромида гольмия в виде мономерных и димерных молекул определены на основе температурных зависимостей пар-

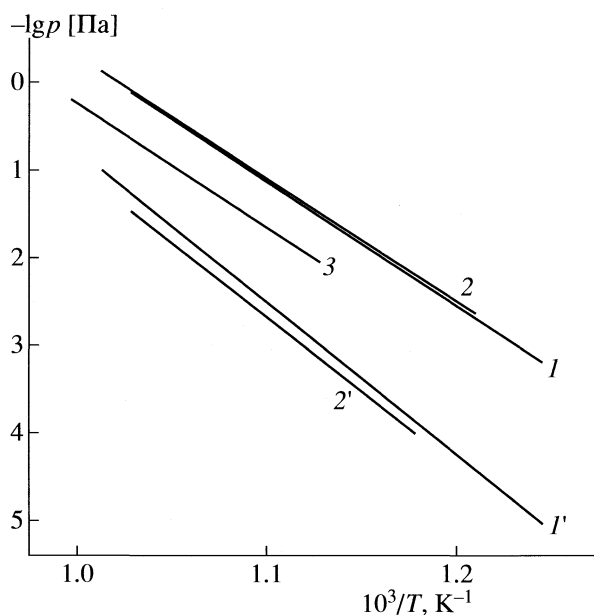


Рис. 2. Зависимости от обратной температуры давления молекул насыщенного пара над HoBr_3 : $p(\text{HoBr}_3)$: 1 – [8, 9], 2 – наши данные, 3 – [13]; $p(\text{Ho}_2\text{Br}_6)$: 1' – [8, 9], 2' – наши данные.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1)

Ион	A	B	ΔT , К	N	A	B	ΔT , К	N
Режим Кнудсена					Режим Ленгмюра			
Ho ⁺	13.92 ± 0.29	19.66 ± 0.31	846–971	26	15.10 ± 0.45	19.19 ± 0.47	895–1008	13
HoBr ⁺	13.46 ± 0.24	18.91 ± 0.26	845–971	20	15.46 ± 0.58	19.18 ± 0.61	895–1008	14
HoBr ₂ ⁺	13.75 ± 0.31	20.30 ± 0.35	827–971	64	16.14 ± 0.49	20.78 ± 0.51	895–1008	52
HoBr ₃ ⁺	14.00 ± 0.3	20.17 ± 0.33	835–971	29	17.06 ± 0.65	21.13 ± 0.68	895–1008	15
Ho ²⁺	13.97 ± 0.37	19.21 ± 0.4	845–970	25	15.24 ± 0.52	18.74 ± 0.55	895–1008	19
HoBr ₂ ²⁺	13.34 ± 0.33	18.51 ± 0.35	845–970	17	15.44 ± 0.54	18.74 ± 0.57	895–1008	15
HoBr ₂ ²⁺	11.96 ± 0.39	16.63 ± 0.42	845–956	14	15.01 ± 1.22	17.59 ± 1.28	895–1008	13
Ho ₂ Br ₅ ⁺	16.29 ± 0.58	22.05 ± 0.64	846–970	35	20.49 ± 0.59	23.98 ± 0.61	895–1008	35
Ho ₃ Br ₉ ⁺	18.19 ± 1.23	19.30 ± 1.20	1002–1046	5				

Примечание. Со знаком ± приведено стандартное отклонение; N – число измерений.

Таблица 3. Термодинамические функции $\Phi^\circ(T)$ (I, Дж/(моль К)), $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ (II, кДж/моль) газообразных молекул и ионов

T, К	I	II	I	II	I	II	I	II
	HoBr ₃		Ho ₂ Br ₆		HoBr ₄ ⁻		Ho ₂ Br ₇ ⁻	
298.15	326.81	20.44	517.95	44.51	371.20	26.46	553.13	51.06
800	399.20	61.66	676.36	135.32	465.17	80.14	732.25	155.59
900	408.31	69.94	696.36	153.54	477.02	90.91	754.96	176.56
1000	416.53	78.23	714.41	171.78	487.70	101.69	775.44	197.54

циальных давлений компонент насыщенного пара с использованием методики обработки экспериментальных данных по II и III законам термодинамики. Необходимые для вычислений термодинамические функции HoBr₃ в конденсированном состоянии взяты из справочного издания [14]. Термодинамические функции HoBr₃ в газообразном состоянии рассчитаны нами в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор”. В расчетах использованы молекулярные постоянные, рекомендованные авторами [15] на основе анализа имеющихся результатов экспериментальных и теоретических исследований. Функции для димерных молекул Ho₂Br₆ оценены сравнительным методом по соотношению

$$\Phi^\circ(T)\text{Ho}_2\text{Br}_6 = k\Phi^\circ(T)\text{HoBr}_3, \quad (5)$$

где k коэффициент, принятый постоянным³ для лантанидной серии и рассчитанный как среднее значение отношений функций димерных и моно-

мерных молекул трибромидов лантана и диспрозия, вычисленных по молекулярным параметрам [16],

$$k = (1/2)\{\Phi^\circ(T)_{\text{La}_2\text{Br}_6}/\Phi^\circ(T)_{\text{LaBr}_3} + \Phi^\circ(T)_{\text{Dy}_2\text{Br}_6}/\Phi^\circ(T)_{\text{DyBr}_3}\}. \quad (6)$$

Использованные в расчетах функции молекул HoBr₃ и Ho₂Br₆ приведены в табл. 3.

Результаты обработки всей совокупности экспериментальных данных по давлению насыщенного пара, включая литературные, по методикам II и III законов термодинамики на основе единого набора термодинамических функций представлены в табл. 4. Оригинальные данные работы [13], в которой определено общее давление пара, скорректированы нами на парциальные давления мономерных молекул с учетом состава пара на основе температурной зависимости соотношения $p(\text{HoBr}_3)/p(\text{Ho}_2\text{Br}_6)$ по результатам настоящего исследования.

Как видно из табл. 4, величины энтальпии сублимации в виде мономерных молекул, рассчитанные по II закону по результатам разных авторов, очень хорошо согласуются друг с другом. В табл. 4

³ Отличие в отношениях Φ° -потенциалов для лантана и диспрозия составляло около 1% в широком интервале температур.

Таблица 4. Энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) реакций сублимации

ΔT , К	N	T_{cr}	II закон			III закон	Ссылка
			$\Delta_{\text{s}}H^{\circ}(T_{\text{cr}})$	$\Delta_{\text{s}}S^{\circ}(T_{\text{cr}})$	$\Delta_{\text{s}}H^{\circ}(298.15)$	$\Delta_{\text{s}}H^{\circ}(298.15)$	
HoBr ₃ (кр.) = HoBr ₃ (г)							
827–971	64	893	271.2 ± 5.7	181.7 ± 1.2	285.0 ± 6.4	279.7 ± 12.0	Данная работа [13] ^a [13] ^b
887–1003	81	945	269.5 ± 2.9	169.1 ± 1.9	284.4 ± 2.9	290.3 ± 12.0	
			271.2 ± 2.9	171.2 ± 3.8	286.2 ± 2.9	290.0 ± 12.0	
803–987	55	895	273.3 ± 4.0	183.5 ± 4.6	286.9 ± 4.0	280.8 ± 12.0	[8]
1208–1522		1365	$190.2 \pm 11.0^{\text{B}}$	$110.5 \pm 11.0^{\text{B}}$			[17]
2HoBr ₃ (кр.) = Ho ₂ Br ₆ (г)							
846–970	35	908	323.6 ± 10.5	209.3 ± 10.7	341.3 ± 11.0	376 ± 40	Данная работа [8]
803–987	55	895	333.3 ± 3.2	222.9 ± 2.5	346.9 ± 3.2	373 ± 40	

Примечания. Для величин, рассчитанных по II закону со знаком “ $\pm$ ” приведено стандартное отклонение; по III закону – предельная погрешность, учитывающая статистическую погрешность и систематические погрешности в температуре, давлении и функциях приведенной энергии Гиббса; $T_{\text{ср}}$ – средняя гармоническая температура, N – число измерений.

В работе [17] давление насыщенного пара измерялось над жидким HoBr₃.

^a Расчет по оригинальным значениям общего давления насыщенного пара.

^b Расчет по парциальному давлению мономеров HoBr₃, полученному из оригинальных данных авторов [13] с учетом соотношения мономеров и димеров, определенного в данной работе.

^B Приведены энтальпия и энтропия испарения, рассчитанные авторами [17] (число измерений в работе не приведено).

приведены также энтальпия и энтропия сублимации, полученные в работе [17] при изучении термодинамики испарения HoBr₃ методом точки кипения. К сожалению, ограниченность диапазона температур для приведенных в [14] термодинамических функций не позволила провести пересчет оригинальных данных [17] к температуре 298.15 К. Сравнение величин, рассчитанных по III закону термодинамики, указывает на очень хорошее согласие результатов нашей работы и работы [8] и их существенное расхождение с результатом работы [13]. Трудно объяснить такое расхождение лишь неточностью использованных как нами, так и авторами [8] оцененных по аддитивной схеме сечений ионизации молекул HoBr₃.

Более детальный анализ результатов основан на выявлении температурного хода рассчитанных по III закону энтальпий сублимации и на сравнении энтропий сублимации, определенных экспериментально по II закону и вычисленных теоретически. Результаты такого анализа представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, данные всех трех работ имеют примерно одинаковую степень надежности, что в рамках подобного подхода опять-таки не позволяет отдать предпочтение результатам той или иной работы. Поэтому при выборе рекомендуемой величины для энтальпии сублимации HoBr₃ в виде мономерных молекул мы приняли усредненное значение $\Delta_s H^\circ(298.15) = 283 \pm 10$ кДж/моль.

Для димерных молекул величины энтальпии и энтропии сублимации, рассчитанные по II и III законам, удовлетворительно согласуются друг с другом в пределах погрешностей. В качестве реко-

мендуемого значения энтальпии сублимации принята величина $\Delta_s H^\circ(298.15) = 375 \pm 30$ кДж/моль.

Принятым энтальпиям сублимации соответствуют энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15)$ мономерных и димерных молекул, равные -559 ± 10 и -1308 ± 30 кДж/моль соответственно. При вычислениях использованы литературные данные по энтальпиям образования молекул в кристаллическом состоянии $\Delta_f H^\circ(\text{HoBr}_3, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) = -842.1 \pm 3.0$ кДж/моль из [18]. Для молекул HoBr₃ полученное нами значение существенно отличается от величины -494 кДж/моль, оцененной авторами [19] в приближении модели валентного состояния “атома в молекуле”.

Особенности ионизации молекул HoBr₃ электронами. Представляет интерес провести сопоставление индивидуальных масс-спектров молекул HoBr₃ при их ионизации электронами в двух режимах сублимации. Вероятность обнаружения различий обусловлена тем обстоятельством, что молекулы, сублимирующие с открытой поверхности ионного кристалла могут обладать “сверхтепловым” колебательно-вращательным возбуждением. Как описано ранее [20, 21], в основе этого эффекта лежит преобразование энергии Штарка адмолекул в электрическом поле избыточного поверхностного заряда дефектно-примесной природы [см., например, 22–24] в энергию колебательного и/или вращательного возбуждения сублимирующей молекулы по мере того как она покидает сферу влияния поля поверхностного заряда.

В роли анализируемой величины рассмотрим относительные парциальные сечения ионизации

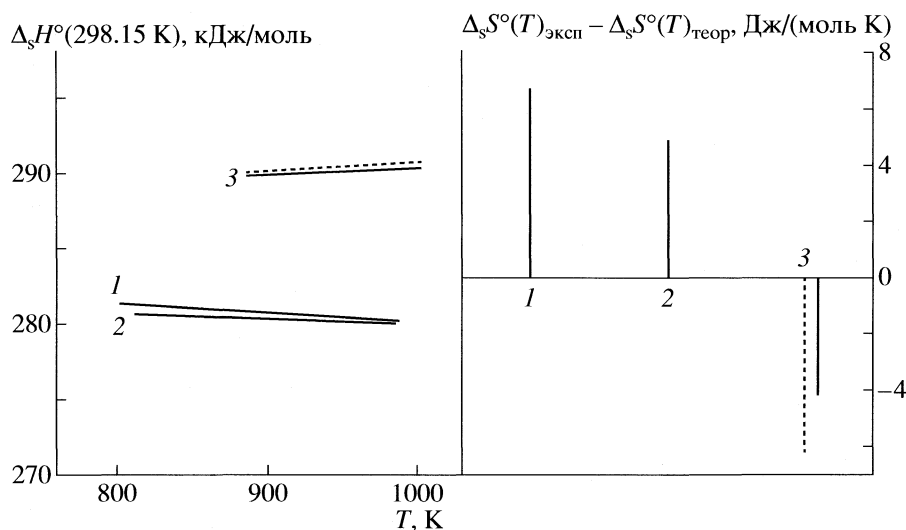


Рис. 3. Анализ температурного хода в величинах $\Delta_s H^\circ(\text{HoBr}_3, 298.15)$ и разности $\Delta_s S^\circ(\text{HoBr}_3, T)_{\text{эксп.}} - \Delta_s S^\circ(\text{HoBr}_3, T)_{\text{теор.}}$: 1 – [8, 9], 2 – наши данные, 3 – [13]. Результаты расчетов с использованием оригинальных данных по общему давлению пара в работе [13] и пересчитанных с учетом вклада димерных молекул приведены в виде сплошной и пунктирной линии соответственно.

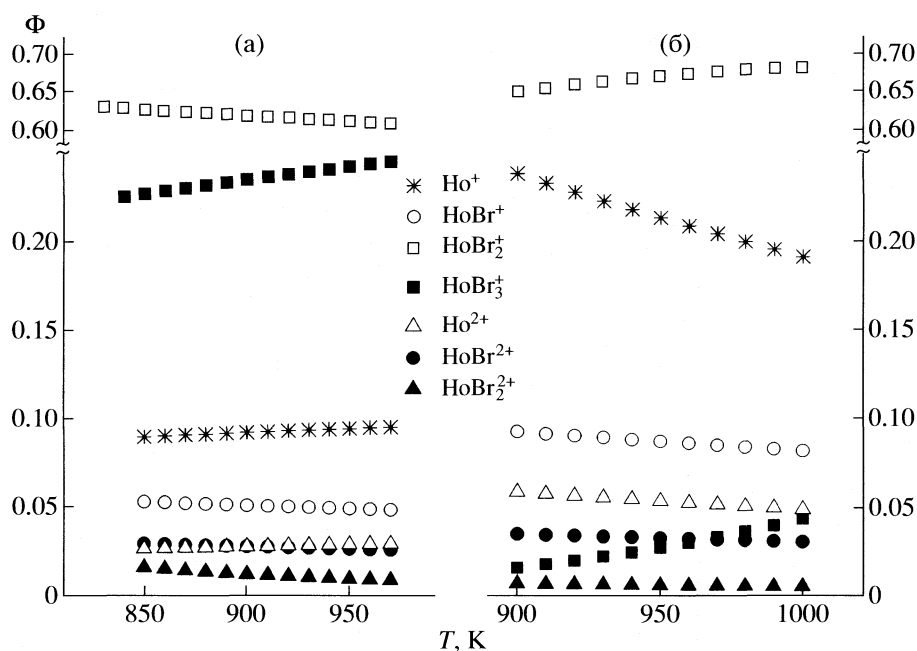


Рис. 4. Температурные зависимости относительных парциальных сечений ионизации Φ молекул HoBr_3 при ионизации электронами, измеренные в режимах Кнудсена (а) и Ленгмюра (б).

Φ , которые мы определяем как отношение тока ионов данного вида к суммарному току всех ионов, образованных из рассматриваемых молекул при взаимодействии электронного пучка с молекулярным пучком. Температурные зависимости Φ для однозарядных ионов, рассчитанные для режимов Кнудсена и Ленгмюра, показаны на рис. 4. Из рис. 4 видно, что, действительно, данные

величины для некоторых ионов не только существенно отличаются по величине, но и демонстрируют различия в температурном ходе. Наиболее заметное различие наблюдается для молекулярных ионов HoBr_3^+ , величина Φ которых сильно уменьшается в режиме Ленгмюра. При этом резко возрастает доля фрагментарных ионов, особенно Ho^+ .

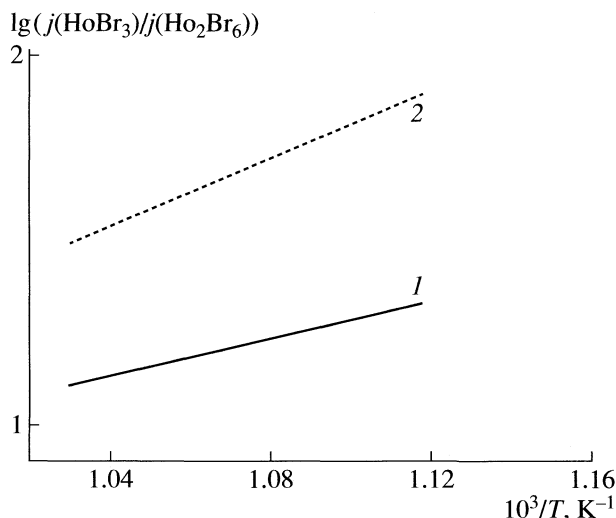


Рис. 5. Зависимости отношения сублимационных молекулярных потоков $j(\text{HoBr}_3)/j(\text{Ho}_2\text{Br}_6)$ с поверхности кристалла HoBr_3 в режимах Кнудсена (1) и Ленгмюра (2) от обратной температуры.

По мнению авторов [25] ионы Ln^+ и LnBr^+ с наибольшей степенью вероятности образуются через электронно-возбужденные состояния ионов LnBr_3^+ . При наличии избыточного колебательного возбуждения у сублимирующих молекул изменяются вероятности Франк-Кондоновских переходов, приводящих к образованию молекулярных ионов HoBr_3^+ как в основном, так и в электронно-возбужденных состояниях. Следствием этого является наблюдаемое изменение величин Φ .

В целом, полученный результат является дополнительным свидетельством в пользу наличия сверхтеплового возбуждения у молекул, десорбирующихся с открытой поверхности монокристалла. При этом интересно отметить, что в рассматриваемом случае наблюдается принципиальное различие, например, с ранее изученными трибромиды лантана [1] и лютеция [2], для которых обнаружено снижение отношения $\Phi(\text{LnBr}_2^+)/\Phi(\text{LnBr}_3^+)$ при переходе от режима Кнудсена к режиму Ленгмюра, тогда как для трибромида гольмия наблюдается противоположная тенденция. Понимание закономерностей подобных изменений может быть основано лишь на анализе аналогичных данных и для других членов лантанидной серии, которые будут получены нами в ближайшем будущем.

Анализ относительных концентраций молекул димеров и мономеров. Масс-спектр, зарегистрированный в режиме сублимации Ленгмюра, свидетельствует о том, что димерные молекулы Ho_2Br_6 также присутствуют в сублимационном потоке с открытой поверхности монокристалла HoBr_3 . Энергии активации сублимации кристалла

трибромида гольмия в виде мономеров и димеров определялись по коэффициентам регрессии зависимостей

$$\lg \left(\sum_j I_j / (a_j \gamma_j) \right) - 1/T,$$

где j : Ho^+ , HoBr^+ , HoBr_2^+ , HoBr_3^+ , Ho^{2+} , HoBr^{2+} и HoBr_2^{2+} и $\lg I_{\text{Ho}_2\text{Br}_6} T - 1/T$ и составили: $E_s(\text{HoBr}_3, 954 \text{ K}) = 312 \pm 3 \text{ кДж/моль}$ и $E_s(\text{Ho}_2\text{Br}_6, 956 \text{ K}) = 386 \pm 15 \text{ кДж/моль}$ соответственно, что выше соответствующих энтальпий сублимации. Это различие можно объяснить во-первых, некоторым вероятным изменением структуры кинков (изломов ступеней испарения) на поверхности трибромида гольмия в разных режимах сублимации и, во-вторых, наличием температурной зависимости коэффициента сублимации α_s .

В рамках использованного метода не представляется возможным определить абсолютные значения α_s для мономеров и димеров. Тем не менее, легко проанализировать относительное изменение коэффициентов сублимации из сравнения отношения потоков молекул. Температурная зависимость отношения потоков $j(\text{HoBr}_3)/j(\text{Ho}_2\text{Br}_6)$ с поверхности кристалла HoBr_3 в режимах Кнудсена и Ленгмюра представлена на рис. 5. Из рис. 5 видно, что доля сублимирующих молекул димеров уменьшается в несколько раз при переходе от динамически равновесных условий сублимации к сублимации с открытой поверхности. Именно этим же фактором оценивается отношение коэффициентов сублимации для мономеров $\alpha_s(\text{HoBr}_3)$ и димеров $\alpha_s(\text{Ho}_2\text{Br}_6)$. С увеличением температуры наблюдается постепенное приближение отношения $j(\text{HoBr}_3)/j(\text{Ho}_2\text{Br}_6)$ в режиме Ленгмюра к равновесному значению. Объяснение более низкого содержания димеров в режиме Ленгмюра, являющегося, по-видимому, характерным и для других трибромидов лантанидов, было дано нами ранее [2] на основе представлений о заторможенной поверхностной диффузии адмолекул в электрическом поле поверхностного заряда кристалла.

Ионная сублимация

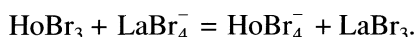
Масс-спектры. В данной работе в интервале температур 874–1042 К впервые изучена сублимация ионов с поверхности HoBr_3 . В обоих режимах обнаружена термическая эмиссия отрицательных ионов вида HoBr_4^- и Ho_2Br_7^- ⁴. Отметим, что в отличие от ранее исследованных трибромидов лантана [1] и лютеция [2] в температурном

⁴ В масс-спектре положительных ионов всегда наблюдается интенсивная эмиссия положительных ионов щелочных металлов, присутствующих в препарате как примесь.

интервале, соответствующем молекулярному режиму эффузии ($p < 10$ Па), сублимация бром-анионов не зарегистрирована. С другой стороны, важным обстоятельством является одинаковое (в пределах погрешностей измерений ионных токов) соотношение сигналов отрицательных ионов $I(\text{HoBr}_4^-)/I(\text{Ho}_2\text{Br}_7^-)$ в режимах равновесной и свободной сублимации (рис. 6). Аналогичный результат нами получен и в предыдущих исследованиях [1, 2]. Кроме того, так же как и в работах [1] и [2] применение метода задерживающего потенциала [26] для изучения возможных переходных (релаксационных) изменений ионного тока в режиме Ленгмюра не привело к обнаружению подобных процессов: при обращении и последующем восстановлении полярности вытягивающего электрического поля наблюдалось практически безынерционное восстановление токов ионов HoBr_4^- и Ho_2Br_7^- . Такой результат свидетельствует о “бездиффузионном” механизме сублимации ионных кластеров.

Механизм, в соответствии с которым ионы LnBr_4^- и Ln_2Br_7^- , представляющие собой гомологи ряда $\text{Ln}_n\text{Br}_{3n+1}^-$, образуются путем присоединения, соответственно, адмолекул мономеров и димеров к аниону Br^- следует исключить из рассмотрения, поскольку при таком механизме доля ионов Ln_2Br_7^- должна была бы уменьшаться по отношению к доле ионов LnBr_4^- в сублимационном потоке при переходе от режима Кнудсена к режиму Ленгмюра. По всей вероятности, десорбция обоих типов ионов с поверхности кристалла происходит непосредственно сразу после отрыва от кинков.

Термохимия отрицательных ионов. Для определения термодинамической стабильности ионов HoBr_4^- и Ho_2Br_7^- в режиме Кнудсена нами было дополнительно изучено в системе $\text{HoBr}_3\text{--LaBr}_3$ ионно-молекулярное равновесие вида



В этой обменной реакции ион LaBr_4^- выступает в роли “стандарта” [27], энтальпия образования которого надежно определена нами ранее в [1, 3]. Константы равновесия K_p , методика расчета которых для реакций подобного типа представлена, например, в [28], и результаты расчета энтальпии реакции по III закону приведены в табл. 5. На ее основе получена величина $\Delta_f H^\circ(\text{HoBr}_4^-, \text{г}, 298.15 \text{ К}) = -1091 \pm 23 \text{ кДж/моль}$.

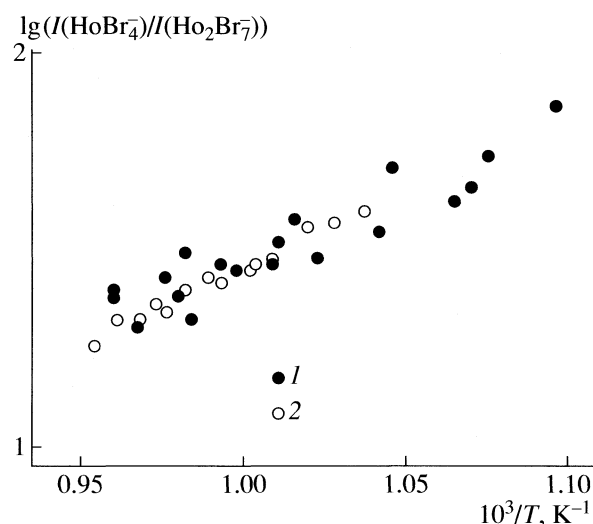
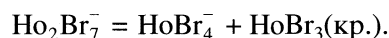


Рис. 6. Зависимости отношения сублимационных ионных токов $I(\text{HoBr}_4^-)/I(\text{Ho}_2\text{Br}_7^-)$ от обратной температуры в режимах Кнудсена (1) и Ленгмюра (2).

Для определения энтальпии образования ионов Ho_2Br_7^- изучена гетерофазная реакция



Исходные данные и результаты расчета энтальпии данной реакции также представлены в табл. 5. Полученное на ее основе значение энтальпии образования ионов Ho_2Br_7^- составило $\Delta_f H^\circ(\text{Ho}_2\text{Br}_7^-, \text{г}, 298.15 \text{ К}) = -1829 \pm 40 \text{ кДж/моль}$.

В расчетах использованы термодинамические функции ионов LaBr_4^- , рассчитанные в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” по молекулярным постоянным, полученным неэмпирическим расчетом строения, силовых полей и колебательных спектров ионов LaBr_4^- [3], ионов HoBr_4^- , оцененных в предположении линейной зависимости молекулярных параметров в лантанидной серии LnX_4^- с использованием данных [29] (табл. 3), и Ho_2Br_7^- , оцененных на основе метода аддитивности с введением эмпирической поправки [30] (табл. 3). Кроме того, были использованы следующие литературные данные по энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К})$, кДж/моль: -584 ± 10 (LaBr_3) [1, 18], -1105 ± 14 (LaBr_4^-) [1, 3], -904.4 ± 1.5 ($\text{LaBr}_3, \text{кр.}$) [18].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32496).

Таблица 5. Экспериментальные данные и результаты расчета энтальпий ионно-молекулярных реакций по III закону термодинамики

T, K	$\ln K_p$	$\Delta_r \Phi^\circ$, Дж/(моль К)	$-\Delta_r H^\circ(298.15)$, кДж/моль	T, K	$\ln K_p$	$-\Delta_r \Phi^\circ$, Дж/(моль К)	$-\Delta_r H^\circ(298.15)$, кДж/моль
$\text{HoBr}_3 + \text{LaBr}_4^- = \text{HoBr}_4^- + \text{LaBr}_3$ $\ln K_p = (469 \pm 608)/T + (1.10 \pm 6.13)$				956	3.939	65.868	94.2
				960	3.555	65.846	91.6
967	1.48	2.945	9.1	974	3.897	65.767	95.7
985	1.66	2.941	10.7	977	3.341	65.754	91.4
992	1.83	2.939	12.2	978	3.412	65.749	92.0
994	1.46	2.938	9.1	984	3.630	65.715	94.4
1005	1.79	2.936	12.1	990	3.506	65.685	93.8
1007	1.23	2.935	7.4	991	3.353	65.676	92.7
1007	1.58	2.935	10.3	1000	3.709	65.627	96.5
(10.1 $\pm$ 1.7)				1002	3.334	65.617	93.6
$\text{Ho}_2\text{Br}_7^- = \text{HoBr}_4^- + \text{HoBr}_3 (\text{кр.})$ $\ln K_p = (5126 \pm 498)/T - (1.784 \pm 4.98)$				1007	3.361	65.591	94.2
908	3.541	-66.127	86.8	1012	2.831	65.564	90.2
912	4.290	-66.104	92.8	1016	3.066	65.542	92.5
918	3.667	-66.075	88.6	1018	3.450	65.532	95.9
930	3.387	-66.009	87.5	1020	3.189	65.522	93.9
930	4.006	-66.006	92.4	1025	3.284	65.496	95.1
935	3.823	-65.983	91.4	1027	3.402	65.483	96.3
939	3.726	-65.957	91.1	1034	3.018	65.446	93.6
951	3.291	-65.895	88.7	1037	2.863	65.430	92.5
954	3.463	-65.875	90.3	1041	3.231	65.407	96.1
954	3.142	-65.875	87.8	1042	3.171	65.404	95.6
				(92.6 $\pm$ 2.7)			

Примечание. Со знаком $\pm$ приведена статистическая погрешность.

Предельная погрешность с учетом взаимной компенсации погрешностей Φ -функций участников реакции $\text{HoBr}_3 + \text{LaBr}_4^- = \text{HoBr}_4^- + \text{LaBr}_3$ оценена в ± 5.0 кДж/моль. Предельная погрешность с учетом погрешностей Φ -функций для реакции $\text{Ho}_2\text{Br}_7^- = \text{HoBr}_4^- + \text{HoBr}_3 (\text{кр.})$ составляет ± 35.0 кДж/моль. В скобках приведены средние значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутман М.Ф., Моталов В.Б., Кудин Л.С. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 227.
2. Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Моталов В.Б. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 4. С. 631.
3. Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Моталов В.Б. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 5. С. 885.
4. Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Гришин А.Е. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 3. С. 545.
5. Markus T., Niemann U., Hilpert K. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 372.
6. Meyer G., Wickleder M.S. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / Ed. by K.A. Gschneidner, L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 2000. V. 28. Ch. 177. P. 53.
7. Meyer G. // Inorg. Synth. 1989. V. 25. P. 146.
8. Gietmann C., Gigli G., Niemann U., Hilpert K. // Electrochemical Society Proceedings 1997, V. 97-39 (High Temperature Materials Chemistry), Electrochemical Society, Inc., 657.
9. Gietmann Cl., Hilpert K., Nickel H. Thermodynamische Eigenschaften von Halogeniden der Lanthaniden, Forschungszentrum Julich, 1997. 171 p.
10. Gilles P.W., Conard B.R., Sheldon R.I., Bennet J.E. // Thermodynamics of nuclear materials. Vienna: IAEA, 1975. V. 2. P. 499.
11. Mann J.B. // Recent Developments in Mass Spectrometry / Ed. by K. Ogata, T. Haykawa. Tokyo: University of Tokyo Press, 1970. P. 814.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978-1984.
13. Piacente V., Brunetti B., Scardala P., Villani A.R. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 388.
14. Pankratz L.B. Thermodynamic properties of halides Bureau of Mines 674: Bull. / US. Department Int.: Washington DC, 1984.
15. Kovács A., Konings R.G.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2004. V. 33. P. 377.

16. Kovács A. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 319. P. 238.
17. Махмадмуродов А., Темурова М., Шарипов А. // Изв. АН Таджикской ССР, Отд. физ.-мат., хим. и геолог. наук. 1989. Т. 111. № 1. С. 39.
18. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. // Thermochim. Acta. 2001. V. 375. P. 17.
19. Сапегин А.М., Балыев А.В., Гаркин О.П. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 2. С. 318.
20. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Munir Z.A. // Int. J. Mass Spectrom. 2000. V. 194. P. 55.
21. Butman M.F., Kudin L.S., Smirnov A.A., Munir Z.A. // Ibid. 2000. V. 202. P. 121.
22. Butman M.F., Smirnov A.A., Kudin L.S., Dabringhaus H. // Surf. Sci. 2001. V. 489. P. 83.
23. Dabringhaus H., Butman M.F. // J. Phys: Cond. Matter. 2003. V. 15. P. 5801.
24. Бутман М.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 3. С. 141.
25. Ruscic B., Goodman G.L., Berkowitz J. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 5443.
26. Butman M.F., Dabringhaus H. // Surf. Sci. 2003. V. 540. P. 313.
27. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
28. Кудин Л.С., Воробьев Д.Е., Моталов В.Б. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 12. С. 1510.
29. Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Милеев М.А. // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 3. С. 218.
30. Воробьев Д.Е., Кудин Л.С., Моталов В.Б. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 1972.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ НЕОДИМ–БАРИЙ–МЕДЬ–КИСЛОРОД ПРИ 0.21 И 1 БАР O₂

© 2009 г. В. А. Лысенко

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

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

Поступила в редакцию 30.10.2007 г.

На базе полученных ранее аналитических выражений для энергий Гиббса фаз системы Nd–Ba–Cu–O рассчитаны фазовые диаграммы сечения Ba_{0.5}Cu_{0.5}O–Nd_{0.5}Cu_{0.5}O при парциальных давлениях кислорода 0.21 и 1 бар. Для $p(\text{O}_2) = 0.21$ бар определены координаты невариантных точек системы, проекция поверхности ликвидуса, а также диаграмма состояний соединения Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{6+z} в субсолидусной области.

В [1, 2] нами получены аналитические выражения для описания термодинамических функций сверхпроводящей фазы Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{6+z} (обозначаемой далее символами Nd123 и 123) и других четверных фаз системы Nd–Ba–Cu–O. Полученные выражения позволяют путем минимизации энергии Гиббса рассчитывать фазовый состав системы при различных величинах внешних переменных. Особый интерес представляет расчет фазовых равновесий при разном парциальном давлении кислорода, что объясняется большим влиянием $p(\text{O}_2)$ на синтез сверхпроводящей фазы 123 и ее термодинамическую устойчивость. Цель настоящей работы – определение фазовых отношений в системе Nd–Ba–Cu–O при 0.21 и 1 бар O₂.

При заданном $p(\text{O}_2)$ и наборе фаз, температуру и состав фаз в равновесии находили, решая методом Ньютона систему уравнений, следующую из условия равновесия фаз:

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

$$G_i^\beta(\mathbf{x}^\beta) - \sum_{k=1}^4 v_{ik}^\beta \mu_k^{\text{eq}} = 0 \quad (i = 1, \dots, c), \quad (2)$$

$$Y_j^\beta(\mathbf{y}^\beta) = 0, \quad (3)$$

$$G^\circ(\text{O}_2, \text{g}) + RT \ln p(\text{O}_2) - 2\mu_{\text{O}}^{\text{eq}} = 0, \quad (4)$$

$$\sum_j m_j v_k^j = n_k^\circ \quad (k = 1, \dots, 4), \quad (5)$$

где индексами α и β обозначены участвующие в равновесии точечные фазы и растворы соответственно; индекс k обозначает компоненты систе-

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

Для определения стабильности рассчитанного равновесия проверяли расположение поверхности $\sum_{k=1}^4 x_k \mu_k^{\text{eq}}$, ($x_k \geq 0$, $\sum_{k=1}^4 x_k = 1$), образованной рассчитанными μ_k^{eq} , относительно энергий Гиббса всех фаз системы, нормированных на один моль компонентов. Если ни одна из фаз системы не имела энергию Гиббса, ниже этой поверхности, то рассчитанное равновесие считали стабильным, в противном случае – метастабильным.

Рассчитанная в температурном интервале 1100–1600 К фазовая диаграмма сечения (1/2) BaCuO₂–(1/2)NdCuO₂ при $p(\text{O}_2) = 0.21$ бар показана на рис. 1. Согласно расчету, субсолидус данного сечения характеризуется наличием широкой области существования твердого раствора Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{6+z} (123), которая граничит с гетерогенными областями

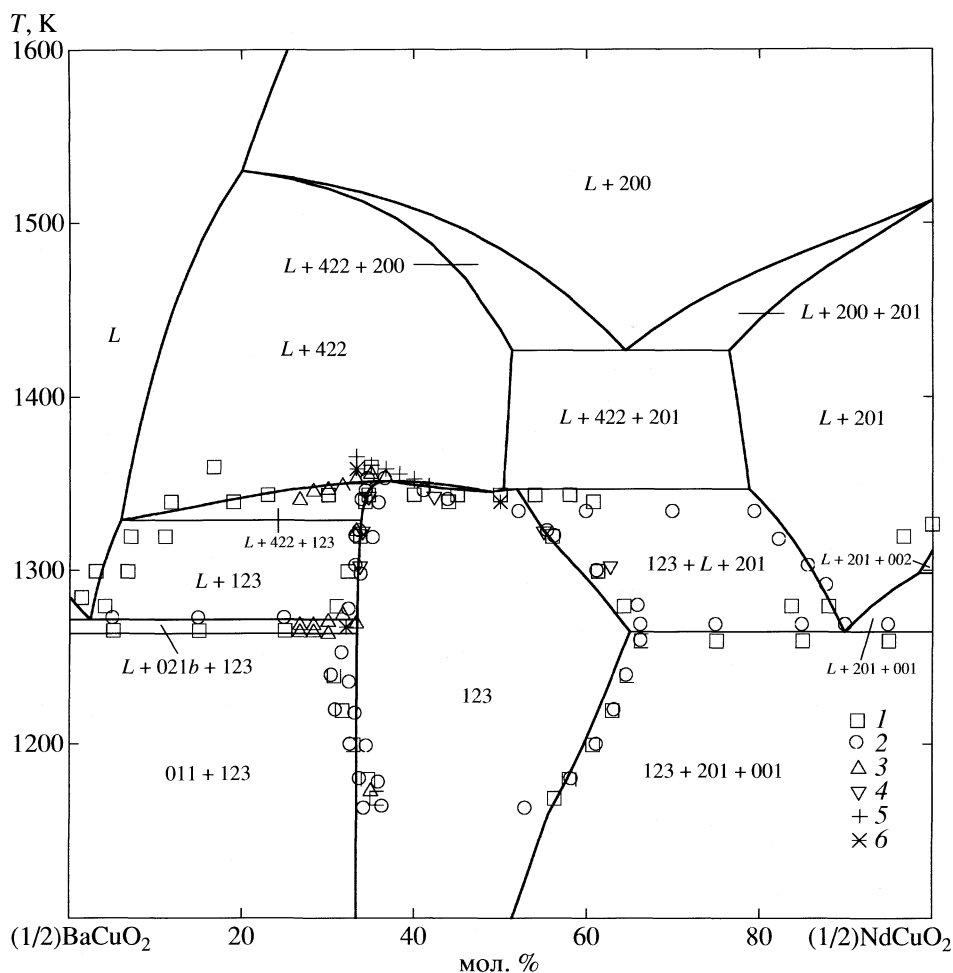


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $(1/2)\text{BaCuO}_2$ – $(1/2)\text{NdCuO}_2$ при парциальном давлении кислорода 0.21 бар. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные работ [3–9] (1, 2, 2, 3–6). Символами 001, 002, 011, 021b, 123, 200, 201, 422 обозначены фазы CuO , Cu_2O , BaCuO_2 , $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.1}$, $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$, Nd_2O_3 , $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$, $\text{Nd}_{4-y}\text{Ba}_{2+y}\text{Cu}_{2-y/2}\text{O}_{10-y}$ соответственно.

ми 011 + 123 и 123 + 201 + 001 (символами 001, 011, 201 обозначены фазы CuO , BaCuO_2 , $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$ соответственно). Левая граница области существования $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ слабо меняется при увеличении температуры ($x = 3 \times 10^{-4}$ при 1100 К и $x = 0.001$ при 1250 К), тогда как правая граница области устойчивости этой фазы изменяется от $x = 0.541$ при 1100 К до $x = 0.912$ при 1250 К.

Температуры солидуса рассматриваемого сечения сильно зависят от состава x фазы 123. При $x = 0.002$ – 0.115 происходит резкий рост температуры плавления этой фазы (от 1272 К (нижняя температура области первичной кристаллизации 123) до 1352 К, соответствующей равновесию $123 = L + 422$). При $x = 0.115$ – 0.558 температура плавления $\text{Nd}123$ меняется незначительно: в интервале от 1352 К ($x = 0.115$) до 1347 К ($x = 0.508$). Фаза состава $x = 0.558$ плавится при 1347.3 К по

схеме $123 = L + 201 + 422$. В интервале $x = 0.558$ – 0.949 температура плавления фазы 123 падает от 1347 К до 1265 К, которая является температурой невариантного равновесия $L + 201 = 123 + 001$. Другими невариантными равновесиями данного сечения являются $L + 021b = 123 + 011$ (1264 К) и $L + 200 = 422 + 201$ (1427 К).

Рассчитанная фазовая диаграмма сечения $(1/2)\text{BaCuO}_2$ – $(1/2)\text{NdCuO}_2$ при $p(\text{O}_2) = 1$ бар представлена на рис. 2. По сравнению с рис. 1 границы области существования $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ смещены в сторону больших величин x . Другим отличием является непрерывное возрастание температур солидуса в интервале $x = 0.01$ – 0.67 , тогда как при 0.21 бар O_2 кривая солидуса в интервале $x = 0.01$ – 0.56 имеет максимум и минимум. Следует

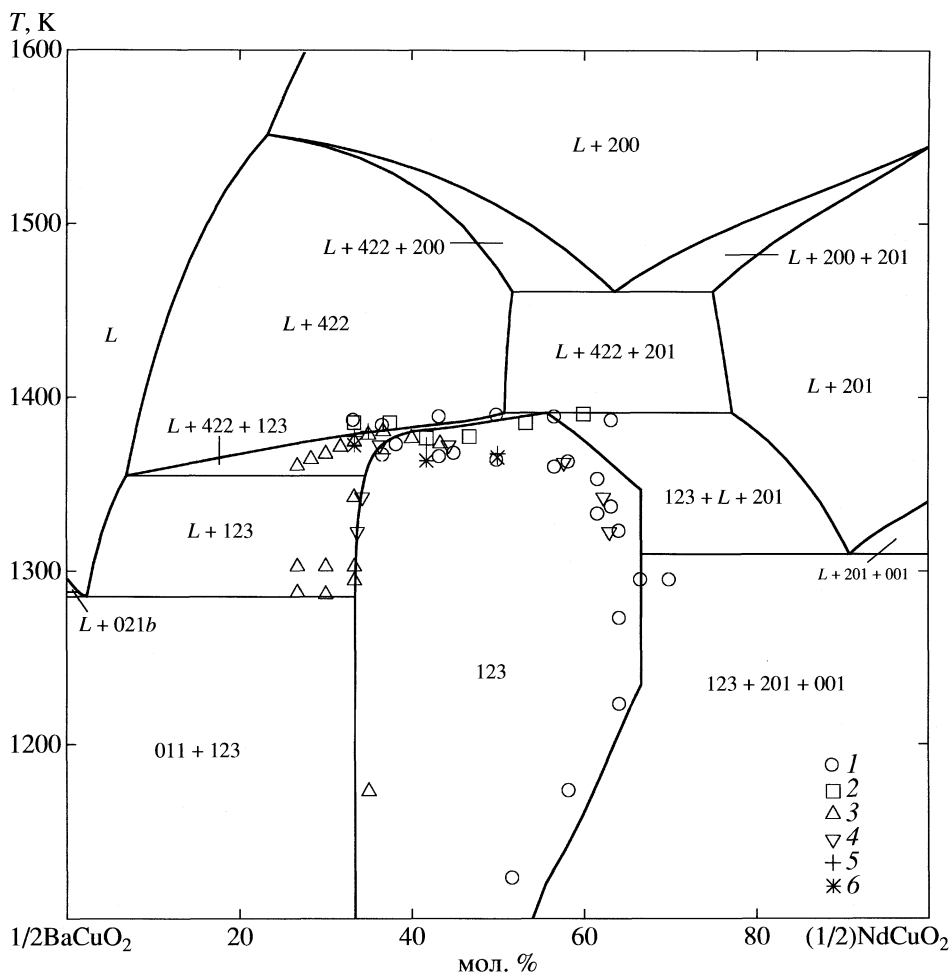


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $(1/2)\text{BaCuO}_2$ – $(1/2)\text{NdCuO}_2$ при парциальном давлении кислорода 1 бар. Линии – расчет, точки – экспериментальные данные работ [10, 11, 6, 12–14] (1–6).

также отметить, что температуры неинвариантных равновесий для данного сечения при 1 бар O_2 на 35–45 К выше температур аналогичных равновесий при 0.21 бар O_2 .

Рассчитанная в интервале 400–1100 К при 0.21 бар O_2 диаграмма состояний соединения $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ показана на рис. 3. При 1100 К эта фаза термодинамически стабильна в интервале $x = 0.0003$ – 0.54 ; при $x > 0.54$ фаза 123 распадается по схеме $123 = 123^- + 201 + 001$, где символом 123^- обозначена фаза 123 с меньшим значением x . С понижением температуры происходит быстрое сужение области устойчивости ($0 < x \leq x_{\text{max}}$) $\text{Nd}123$ (ниже 780 К значение x_{max} становится меньше 0.01) и одновременно расширяется гетерогенная область $123^- + 201 + 001$.

Вследствие заторможенности диффузионных процессов при низких температурах в системе Nd – Ba – Cu – O помимо стабильных также могут реализоваться и метастабильные равновесия. Например, вместо распада по схеме $123 = 123^- + 201 +$

$+ 001$ фаза $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ может расслоиться на две фазы с меньшим и большим содержанием x ($123 = 123^- + 123^+$), которые при $T \leq 700$ К имеют разный тип упорядочения (рассчитанная область расслоения показана на рис. 3 пунктиром). При малом исходном x количество фазы 123^+ , образующейся при расслоении, будет мало, при этом зародыши этой фазы могут служить центрами пиннинга и быть ответственными за возникновение пик-эффекта [17]. Экспериментальные исследования [15, 18, 19] подтверждают присутствие в образце фазы 123 кластеров фазы 123^+ (авторы [15] объясняют их появление спинодальным распадом $\text{Nd}123$) и связь наличия этих кластеров с пик-эффектом. Особенностью пик-эффекта является его исчезновение после дополнительного отжига фазы 123 при высокой температуре [20]. Согласно рис. 3, это можно объяснить распадом метастабильных кластеров фазы 123^+ на $123^- + 201 + 001$.

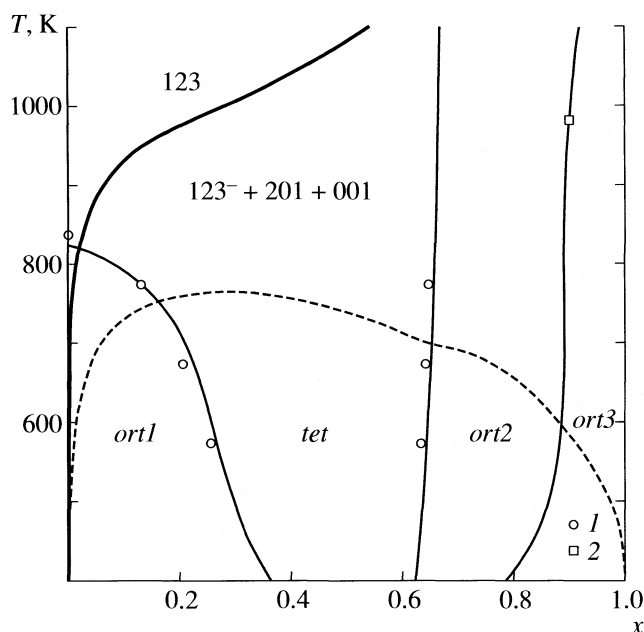


Рис. 3. Рассчитанная диаграмма состояний соединения $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ при парциальном давлении кислорода 0.21 бар. Точки – экспериментальные данные работ [15, 16] (1, 2). Толстыми и тонкими линиями обозначены границы стабильных и метастабильных фазовых полей соответственно. Пунктиром показана область метастабильного расслоения. Символами *tet*, *ort1*, *ort2*, *ort3* обозначены структуры фазы 123.

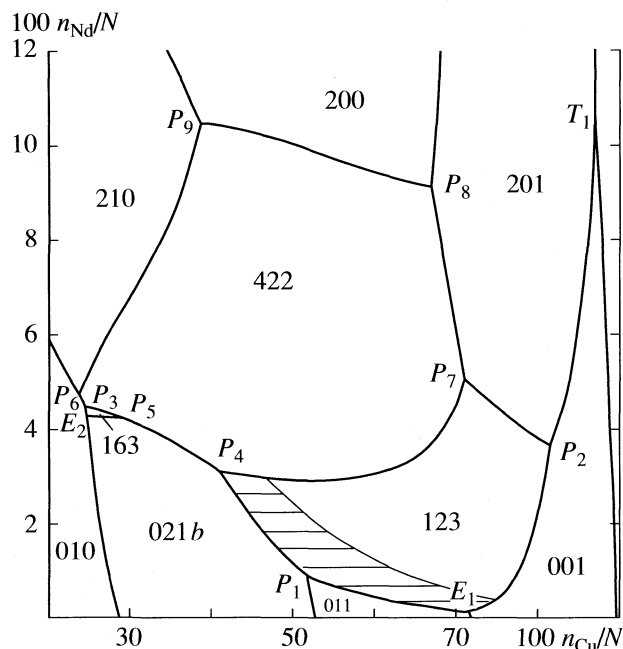


Рис. 4. Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Nd–Ba–Cu–O при парциальном давлении кислорода 0.21 бар. Символы E_i , P_i , T_i обозначают невариантные точки. Символами 001, 010, 011, 021b, 123, 163, 200, 201, 210, 422 обозначены фазы CuO , BaO_{1+x} , BaCuO_2 , $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.1}$, $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$, $\text{NdBa}_6\text{Cu}_3\text{O}_{10.5}$, Nd_2O_3 , $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}$, Nd_2BaO_4 , $\text{Nd}_{4-y}\text{Ba}_{2+y}\text{Cu}_{2-y/2}\text{O}_{10-y}$ соответственно; $N = n_{\text{Ba}} + n_{\text{Cu}} + n_{\text{Nd}}$.

При большей неравновесности системы вместо расслоения могут реализоваться фазовые переходы второго рода между различными структурами фазы 123: $\text{ort1} = \text{tet}$, $\text{tet} = \text{ort2}$, $\text{ort2} = \text{ort3}$ (структура *ort1* характеризуется упорядочением атомов кислорода и вакансий в плоскости CuO_2 , *ort2* имеет упорядоченное распределение атомов бария и неодима в бариевых подрешетках, а *ort3* характеризуется как упорядочением атомов бария и неодима, так и упорядочением кислорода и вакансий). При этом в интервале 500–1100 К величины x , соответствующие фазовым переходам $\text{tet} = \text{ort2}$, $\text{ort2} = \text{ort3}$, меняются незначительно.

Рассчитанные координаты невариантных равновесий в системе Nd–Ba–Cu–O при $p(\text{O}_2) = 0.21$ бар представлены в таблице. Из этих равновесий шесть относятся к субсолидусу, а 12 – к ликвидусу. Из равновесий с участием жидкости два относятся к эвтектическому типу, девять – к перитектическому и одно – к переходному. Самая низкотемпературная эвтектика существует при 1174 К ($L = 001 + 011 + 123$), а самая тугоплавкая перитектика – при 1530 К ($L + 200 = 210 + 422$).

Рассчитанная проекция поверхности ликвидуса системы Nd–Ba–Cu–O при 0.21 бар O_2 представлена на рис. 4, на котором также показаны

области первичной кристаллизации фаз системы. Особый интерес представляет область первичной кристаллизации фазы 123, поскольку только в ней можно вырастить беспримесные кристаллы Nd123. Эта область граничит с областями кристаллизации фаз 001, 011, 021b, 201, 422. По размерам она невелика и ограничивается составами с содержанием меди от 40.8 до 81.6 ат. % (относительно металлических компонентов) и неодима от 0.2 до 5.1 ат. %. Из этих составов наиболее интересны составы, позволяющие получить кристаллы $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ с малыми величинами x . Область первичной кристаллизации Nd123, позволяющая получить кристаллы с $x \leq 0.01$, показана на рис. 4 штриховкой. Эта область невелика по площади и характеризуется небольшой глубиной. Максимальная глубина, равная 73 К (1182–1255 К), достигается для состава, содержащего 69.6 ат. % меди и 0.6 ат. % неодима.

Как следует из рис. 1, 2, 4, парциальные давления кислорода 0.21 и 1 бар не слишком благоприятны для выращивания из расплава кристаллов фазы 123 с малыми x , что является необходимым условием получения хорошей сверхпроводимости

Рассчитанные невариантные равновесия в системе Nd–Ba–Cu–O при парциальном давлении кислорода 0.21 бар и состав жидкости ($N = n_{\text{Ba}} + n_{\text{Cu}} + n_{\text{Nd}}$)

Равновесие	Тип	T, K	$100 n_{\text{Cu}}/N$	$100 n_{\text{Nd}}/N$
$123 + 200 = 201 + 422$	S_1	517		
$010 + 123 = 021a + 422$	S_2	725		
$010 + 422 = 021a + 210$	S_3	841		
$163 = 021b + 210 + 422$	S_4	1173		
$L = 001 + 011 + 123$	E_1	1174	71.1	0.2
$010 + 163 = 021b + 210$	S_5	1205		
$010 + 422 = 163 + 210$	S_6	1250		
$L + 021b = 011 + 123$	P_1	1264	51.7	0.9
$L + 201 = 001 + 123$	P_2	1265	81.6	3.7
$L = 010 + 021b + 163$	E_2	1292	24.7	4.3
$L + 422 = 010 + 163$	P_3	1293	24.5	4.5
$L + 422 = 021b + 123$	P_4	1294	40.8	3.1
$L + 021b + 422 = 163$	P_5	1299	29.1	4.2
$001 = 002 (+ L + 201)$	T_1	1299	87.1	10.4
$L + 210 = 010 + 422$	P_6	1305	23.8	4.8
$L + 201 + 422 = 123$	P_7	1347	71.0	5.1
$L + 200 = 201 + 422$	P_8	1427	67.1	9.1
$L + 200 = 210 + 422$	P_9	1530	38.8	10.5

Примечание. Приведены только равновесия, существующие при $T \geq 500$ К. 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 S_i обозначены равновесия в субсолидусной области. Символы 001, 002, 010, 200, 011, 021a, 021b, 201, 210, 123, 163, 422 обозначают фазы CuO, Cu₂O, BaO_{1+z}, Nd₂O₃, BaCuO₂, Ba₂CuO_{3.3}, Ba₂CuO_{3.1}, Nd₂CuO_{4-z}, Nd₂BaO₄, Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{6+z}, NdBa₆Cu₃O_{10.5}, Nd_{4-y}Ba_{2+y}Cu_{2-y/2}O_{10-y} соответственно.

в этой фазе. Понижение парциального давления кислорода уменьшает степень замещения x в фазе Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{6+z} и соответственно улучшает ее сверхпроводящие свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-

ний (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. Лысенко В.А. // Там же. 2008. Т. 82. № 8. С. 1413.
3. Osamura K., Zhang W. // Z. Metallkd. 1993. В. 84. № 8. С. 522.
4. 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.
5. Goodilin E.A., Trofimenko E.A., Pomerantseva E.A. et al. // Physica C. 2000. V. 341–348. P. 619.
6. Wu H., Kramer M.J., Dennis K.W., McCallum R.W. // Ibid. 1997. V. 290. № 3–4. P. 252.
7. Kambara M., Umeda T., Tagami M. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 8. P. 2116.
8. Yossef P., Shter G.E., Reisner G.M. et al. // Physica C. 1997. V. 275. № 3–4. P. 299.
9. Bieger W., Krabbes G., Schätzle P. et al. // Ibid. 1996. V. 257. № 1–2. P. 46.
10. Goodilin E.A., Oleynikov N.N., Antipov E.V. et al. // Ibid. 1996. V. 272. № 1–2. P. 65.
11. Lindemer T.B., Specht E.D., Martin P.M., Flitcroft M.L. // Ibid. 1995. V. 255. № 1–2. P. 65.
12. Yoshizumi M., Kambara M., Shiohara Y., Umeda T. // Ibid. 2000. V. 334. № 1–2. P. 77.
13. McCallum R.W., Kramer M.J., Dennis K.W. et al. // J. Electronic Mater. 1995. V. 24. № 12. P. 1931.
14. Yoo S.I., McCallum R.W. // Physica C. 1993. V. 210. № 1–2. P. 147.
15. Yoshizumi M., Nakamura Y., Izumi T. et al. // Ibid. 2001. V. 357–360. P. 354.
16. Goodilin E., Limonov M., Panfilov A. et al. // Ibid. 1998. V. 300. № 3–4. P. 250.
17. Mochida T., Chikumoto N., Murakami M. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 2. P. 1350.
18. Egi T., Wen J.G., Kuroda K. et al. // Physica C. 1996. V. 270. № 3–4. P. 223.
19. Ting W., Egi T., Kuroda K. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. № 6. P. 770.
20. Chikumoto N., Yoshioka J., Otsuka M. et al. // Physica C. 1997. V. 281. № 2–3. P. 253.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ЖИДКОСТЬ–ПАР И АНАЛИЗ ФОРМ ПРАВИЛ АЗЕОТРОПИИ

© 2009 г. Л. А. Серафимов, Т. В. Челюскина, Г. И. Тациевская

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

E-mail: cheluskina@mitht.ru

Поступила в редакцию 21.11.2007 г.

Исследованы особенности гетерогенного фазового равновесия трехкомпонентных смесей. В частности, получены новые уравнения соотношения азеотропов и точек, соответствующих чистым компонентам. Показано, что использование уравнения В.Т. Жарова при переходе от концентрационных симплексов к концентрационным комплексам приводит к существенным ошибкам в определении нелокальных закономерностей фазовых диаграмм.

Известно, что вопросы структуры диаграмм фазового равновесия, которые имеют симплексную или комплексную природу, играют определяющую роль при создании технологических схем разделения неидеальных, в том числе азеотропных смесей [1]. Связано это с тем, что наличие азеотропов порождает разделяющие многообразия различной конфигурации, которые делают невозможным получение фракций заданного состава.

На основе правил азеотропии созданы многие промышленные технологические схемы: разделения продуктов, полученных оксосинтезом, выделения фракции низших карбоновых кислот из продуктов окисления прямогонного и газового бензина, а также регенерации метанола и винилацетата и многие другие. Подробный перечень и ссылки на опубликованные работы приведены в обзоре [2].

Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию исследования влияния физико-химической природы фаз гетерогенного равновесия жидкость – пар на протекание фазовых процессов и, в частности, процессов открытого равновесного испарения смесей, содержащих азеотропы различной компонентности. Такие процессы описываются системой однородных дифференциальных уравнений, для которых особыми точками являются чистые компоненты и точки, соответствующие азеотропам различной компонентности.

Исторически задачи этого типа начали решаться в конце 19 века. Начиная с 1881 г. по 1885 г. А. Пуанкаре опубликовал четыре издания мемуаров, в которых изложены фундаментальные результаты в области качественной теории дифференциальных уравнений [3]. Им введено поня-

тие особой точки на двумерной сфере, т.е. точки, в которой

$$\begin{aligned} dx_{(1)}/dt &= X_{(1)} = 0, \\ dx_{(2)}/dt &= X_{(2)} = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где $x_{(1)}$, $x_{(2)}$ – текущие координаты точек, $X_{(1)}$, $X_{(2)}$ – некоторые функции от $x_{(1)}$ и $x_{(2)}$.

Введя понятие узла, седла и фокуса, А. Пуанкаре затем определил индексы i этих особых точек, а именно: для узла $i = +1$, для фокуса $i = +1$, для седла $i = -1$.

Затем он получил общую формулу алгебраической суммы особых точек на сфере размерности 2:

$$N + F = C + 2, \quad (2)$$

где N – число узлов, F – число фокусов, C – число седел.

Таким образом, полное число узлов и фокусов равно полному числу седел плюс 2.

В дальнейшем А. Пуанкаре изучил предельные циклы, индекс которых равен +1.

В 1958 г. Ю.В. Гуриков [4], опираясь на работы А.Пуанкаре [3] и А.Х. Шрайнемакера [5], доказал, что в случае двумерных векторных полей под жидкость–пар для сферы второй размерности особые точки могут быть только узлами и седлами. Уравнение (2) здесь имеет вид [1]:

$$N + N' = C + C' + 2, \quad (3)$$

где N и C – число узлов и седел на двух полусферах, N' и C' – число узлов и седел на экваторе сферы.

Многочисленным отображением треугольника Ю.В. Гуриков построил октаэдр, гомеоморфный сфере, и, подсчитав повторяемость особых точек, соответствующих треугольнику в октаэдре, получил уравнение алгебраической суммы особых то-

Таблица 1. Системы с химическим взаимодействием компонентов, соответствующие двумерному концентрационному многообразию

n	r	n	r
3	0	7	4
4	1	8	5
5	2	9	6
6	3	10	7

чек, обладающих индексами +1 и -1. Это уравнение имеет вид:

$$8(N_3 - C_3) + 4(N_2 - C_2) + 2(N_1 - C_1) = 2, \quad (4)$$

где N_3 и C_3 – число тройных азеотропов типа узел и седло, N_2 и C_2 – число бинарных азеотропов типа узел и седло, N_1 и C_1 – число вершин концентрационного треугольника типа узел и седло.

Учитывая, что число вершин концентрационного треугольника равно 3, т.е.

$$N_1 + C_1 = 3,$$

исключив седла, Ю.В. Гуриков окончательно получил:

$$2(N_3 - C_3) + (N_2 - C_2) + N_1 = 2. \quad (5)$$

В дальнейшем В.Т. Жаров развил уравнение (4), а Л.А. Серафимов – уравнение (5) для многокомпонентных смесей [6–9].

В данной статье рассмотрены различные многообразия с краем, имеющие размерность, равную двум. Число таких многообразий равно бесконечности.

Если в системе отсутствуют химические реакции, то такое многообразие может иметь форму треугольника, четырехугольника, пятиугольника и т.д. вплоть до ситуации, когда граница имеет форму окружности или любой замкнутой кривой. Свяжем полученные результаты с особенностями систем, имеющих реальный смысл. На рис. 1 приведены возможные типы диаграмм трехкомпонентных систем, полученные с помощью уравнения (5) в работах [9, 10].

Если каждое седло C_1 и узел N_1 считать вершиной многоугольника или разрезать неполные сепаратрисы, соединяющие узел N_3 и седло C_2 , то максимальное число конфигураций двумерных многообразий равно семи. Возможные конфигурации областей открытого равновесного испарения следующие $M^{(0)}$: 3, 4, 5, 6, 7. Число вершин обозначено $M^{(0)}$. Таким образом, в системах химически инертных компонентов могут встречаться двумерные многообразия, имеющие вид треугольника, четырехугольника, пятиугольника, шестиугольника и семиугольника [10]. Следовательно, имеют место ограничения снизу и сверху в диа-

граммах траекторий открытого равновесного испарения трехкомпонентных смесей. На рис. 2 изображены соответствующие различным диаграммам многоугольники.

Если же рассматриваются системы, в которых протекают химические реакции, то картина меняется. В случае, когда скорость реакции намного превышает скорость установления фазового равновесия, размерность концентрационного пространства m в общем случае при постоянном давлении определяется правилом фаз Гиббса и равна

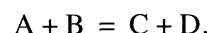
$$m = n - r - 1, \quad (6)$$

где n – число компонентов, r – число химических реакций.

Нас интересует случай, когда $m = 2$. Следовательно, в рассматриваемом случае

$$n - r - 1 = 2. \quad (6a)$$

Системы, соответствующие этому условию, приведены в табл. 1. При этом размерность многообразия не зависит от того, сколько компонентов вовлечено в химическую реакцию. Так, например, для четырехкомпонентной смеси возможны случаи:



Во всех этих случаях размерность многообразия химического взаимодействия равна двум [11]. Аналогичные диаграммы имеют также взаимные системы [12]. Таким образом, в химически инертных системах верхним пределом является семивершинник. В системах с химическим взаимодействием двумерные многообразия нами ограничены системами с числом компонентов равным 10. Тогда число реакций равно также 7. Таким образом, в первом случае это число узлов и седел многоугольника, а во втором – число реакций, протекающих в системе.

В [13, 14] рассмотрены двумерные многообразия химического равновесия для ряда промышленных смесей, в которых протекает несколько химических реакций. В работе [15] для различных конфигураций концентрационных многообразий химически инертных компонентов было получено уравнение:

$$8(N^{(2)} - C^{(2)}) + 4(N^{(1)} - C^{(1)}) + 2(N^{(0)} - C^{(0)}) = 8 - 2M^{(0)}, \quad (7)$$

где $M^{(0)}$ – число вершин комплекса; верхние индексы – размерность многообразия, на котором расположена особая точка. В этом случае правая часть уравнения, которая обычно равна характеристике Эйлера, выражена как функция конфигурации рассматриваемого многообразия. В уравнении (7) верхние индексы соответствуют раз-

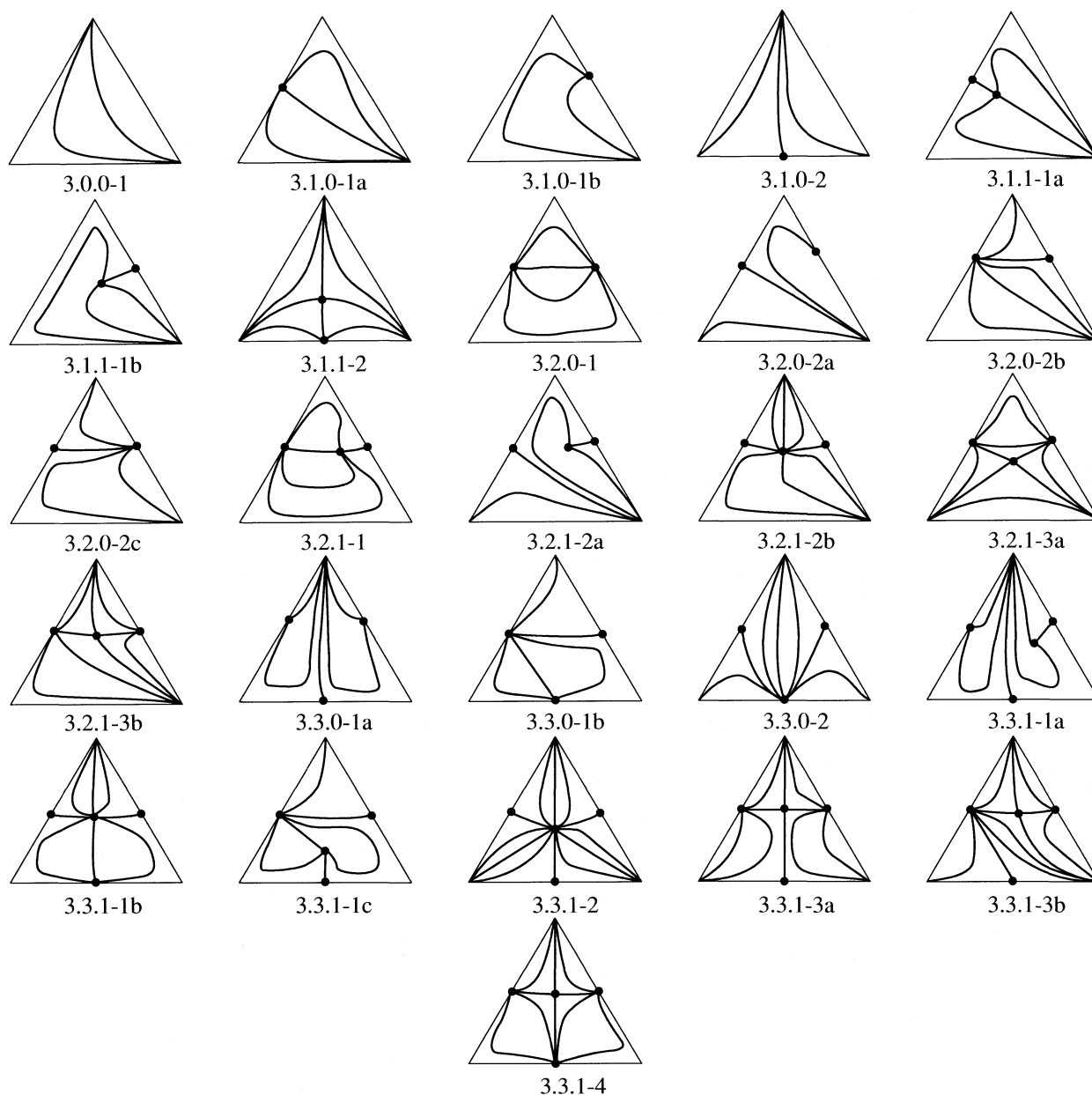


Рис. 1. Неориентированные фазовые портреты химически инертных трехкомпонентных смесей.

мерности элемента многообразия, на котором расположена особая точка.

Следуя приему Ю.В. Гурикова [4], исключим седла в уравнении (7), используя уравнение

$$N^{(0)} + C^{(0)} = M^{(0)}. \quad (8)$$

В результате получим:

$$2(N^{(2)} - C^{(2)}) + (N^{(1)} - C^{(1)}) + N^{(0)} = 2. \quad (9)$$

Таким образом, исключив $C^{(0)}$, мы приходим к уравнению Ю.В. Гурикова, которое инвариантно относительно конфигурации многообразия, т.е. не зависит от величины $C^{(0)}$. В этом смысле (5) яв-

ляется более общим по сравнению с выражением (4). Связано это с тем, что, как показано в [16], оба уравнения могут быть получены независимым путем, однако (4) – геометрическим методом, а (5) – топологическим. Эти уравнения, как установлено в [17], допускают преобразование друг в друга.

Геометрическая структура (4) привела авторов [18] к неожиданным и неправильным результатам при рассмотрении сложных особых точек второй кратности, которые соответствуют тангенциальным азеотропам [19]. Прежде всего, в [18] для сложных особых точек, которым соот-

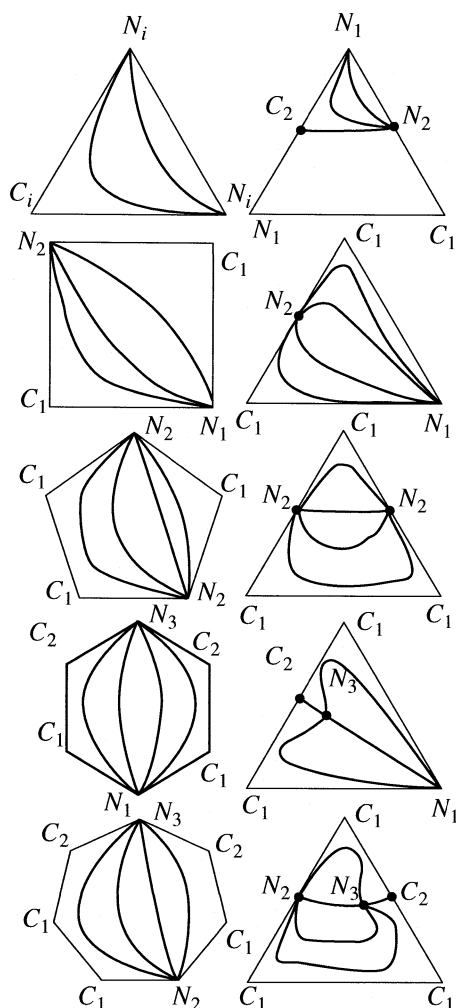


Рис. 2. Комплексы и соответствующие им примеры неориентированных фазовых портретов, где $i = 1, 2$ (N – узел, C – седло).

ветствуют два нулевых корня при числе компонентов, равном трем, принято, что нулевой корень всего один, что является ошибкой. Более того, в работе [19] показано, что сложные особые точки при рассмотрении векторных полей нод могут существовать только при единственном наборе параметров. При малейшем изменении этих параметров сложная особая точка исчезает, т.е. наступает бифуркация. Приняв, что эти сложные особые точки устойчивы при изменении параметров, авторы [18] получили для трехкомпонентных смесей соотношение:

$$N_1 + C_1 + (CN)_1 + C_1^* = 3 \quad (10)$$

вместо соотношения $N_1 + C_1 = 3$.

Таким образом, для перехода от уравнения

$$8(N_3 - C_3) + 4(N_2 - C_2) + 2(N_1 - C_1 - (CN)_1 - C_1^*) = 2 \quad (11)$$

к уравнению типа (5) существуют следующие варианты преобразований, число которых равно 14.

Четыре преобразования типа:

1. $C_1 = 3 - N_1 - (CN)_1 - C_1^*$,
2. $N_1 = 3 - C_1 - (CN)_1 - C_1^*$,
3. $(CN)_1 = 3 - N_1 - C_1 - C_1^*$,
4. $C_1^* = 3 - N_1 - (CN)_1 - C_1$.

Шесть преобразований типа:

5. $C_1 + N_1 = 3 - (CN)_1 - C_1^*$,
6. $(CN)_1 + C_1^* = 3 - C_1 - N_1$,
7. $C_1 + (CN)_1 = 3 - N_1 - C_1^*$,
8. $N_1 + C_1^* = 3 - C_1 - (CN)_1$,
9. $C_1 + C_1^* = 3 - (CN)_1 - N_1$,
10. $(CN)_1 + N_1 - 3 - C_1 - C_1^*$.

Четыре преобразования типа:

11. $N_1 + (CN)_1 + C_1^* = 3 - C_1$,
12. $C_1 + (CN)_1 + C_1^* = 3 - N_1$,
13. $N_1 + C_1 + C_1^* = 3 - (CN)_1$,
14. $N_1 + (CN)_1 + C_1 = 3 - C_1^*$.

При проведении преобразований необходимо учитывать, что индексы рассматриваемых особых точек, согласно работе [18], равны

$$i(N_1) = 1, \quad i(C_1) = -1,$$

$$i(CN)_1 = -1, \quad i(C_1^*) = -3.$$

Таким образом, если C_1^* при преобразовании не исключается, то, учитывая индекс этой точки, так как вершин три, имеем, например, при исключении C_1 :

$$2(N_3 - C_3) + (N_2 - C_2) + N_1 - C_1^* = 2 \quad (12)$$

получаем для диаграммы, изображенной на рис. 3,

$$N_3 = C_3 = C_2 = 0, \quad N_2 = 1, \quad N_1 = 2, \quad C_1^* = -3 \quad (13)$$

то есть, алгебраическая сумма этих точек равна нулю, что противоречит уравнению (5).

Приведенного примера вполне достаточно, чтобы сделать вывод, что индекс особой точки C_1^* в [18] принят неправильно, а, следовательно, сложной особой точки с таким индексом в исследуемых системах быть не может. Она появилась

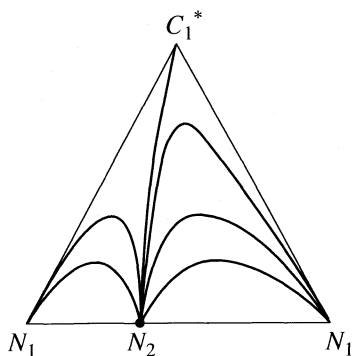


Рис. 3. Неориентированный фазовый портрет с точкой C_1^* (C_1^* – двухсегментное седло в вершине треугольника).

из-за некорректного использования уравнения (4) применительно к диаграммам, содержащим тангенциальный азеотроп второй кратности. Необходимо пояснить, что исключение точек C_1 не должно приводить к изменению индекса особой точки C_1^* . Из рис. 3 видно, что эта сложная особая точка является двухсегментным седлом, индекс которого равен -1 . Такая точка возникает в виде тангенциального азеотропа второй кратности при реализации цепи, приведенной на рис. 4.

Необходимо также отметить, что индекс сложной особой точки второй кратности $(CN)_1$ определен авторами [18] также неправильно, так как на самом деле этот индекс равен 0 , а не -1 . Сложная особая точка такого типа наблюдается при реализации цепи, приведенной на рис. 5.

Кроме того, наличие в исходном уравнении работы [18] особой точки $(CN)_3$ при изменении параметров приведет к возникновению двух трехкомпонентных азеотропов, один из которых будет узлом N_3 , а другой седлом C_3 . Введение этой точки соответствует тонкой структуре. Аналогично введение точки $(CN)_2$ при дальнейшем из-

менении параметров приведет к возникновению в одной из бинарных составляющих двух азеотропов, один из которых будет азеотропом с минимумом температуры кипения, а другой – с максимумом. Наличие особых точек $(CN)_3$ и $(CN)_2$ в исходном уравнении говорит о том, что рассматриваемая система принимается авторами [18] как тонкая динамическая система, в то время как уравнение Жарова применимо только для грубых систем [1].

Для точки $(CN)_1$ имеются два нулевых корня, так как она соответствует тангенциальному азеотропу второй кратности. Подчеркнем, что при реализации сложных особых точек теряется связь между знаком определителя коэффициентов системы первого приближения открытого равновесного испарения и индексом особой точки, так как этот определитель соответствует вырожденной матрице и, следовательно, равен нулю. Напомним, что для простых особых точек [20] этот определитель не равен нулю, а его знак определяется так:

$$\text{sign } i = \text{sign } \lambda_1 \lambda_2 = \text{sign} \begin{vmatrix} (K_1^0 - 1) + x_1^0 \frac{\partial K_1}{\partial x_1} & x_1^0 \frac{\partial K_1}{\partial x_2} \\ x_2^0 \frac{\partial K_2}{\partial x_1} & (K_2^0 - 1) + x_2^0 \frac{\partial K_2}{\partial x_2} \end{vmatrix},$$

где K_i – коэффициент распределения компонента i , K_i^0 – коэффициент распределения компонента i в особой точке, x_i^0 – концентрация компонента i в особой точке.

Вернемся к уравнению (7), используя соотношение

$$N^{(0)} = M^{(0)} - C^{(0)}.$$

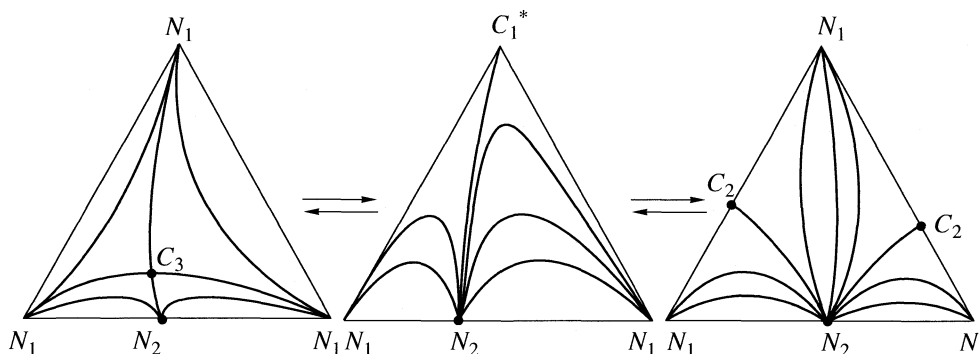


Рис. 4. Цепь неориентированных фазовых портретов, включающая двукратный тангенциальный азеотроп, являющийся точкой C_1^* .

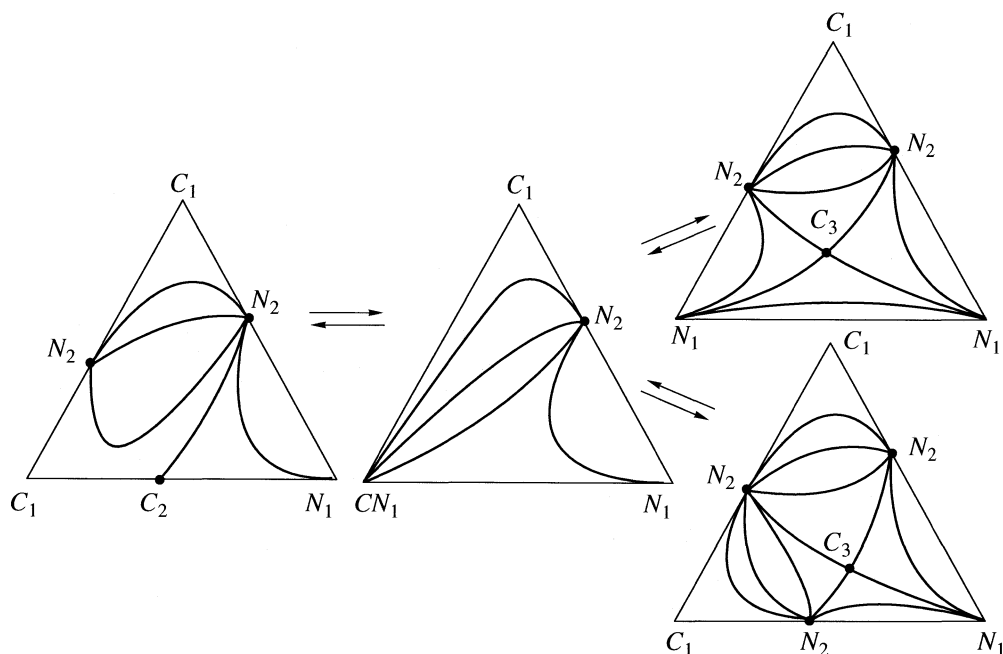


Рис. 5. Цепь неориентированных фазовых портретов, которой соответствует двукратный тангенциальный азеотроп, являющийся точкой $(CN)_1$, (CN) – седло-узел.

Исключив $N^{(0)}$ из этого уравнения, получим:

$$2(N^{(2)} - C^{(2)}) + (N^{(1)} - C^{(1)}) - C^{(0)} = 2 - M^{(0)}. \quad (14)$$

Результаты расчета правой части по уравнению $\theta = 2 - M^{(0)}$ приведены в табл. 2.

Когда $M^{(0)} = 2$, концентрационный симплекс вырождается в отрезок. В этом случае $N^{(2)} = C^{(2)} = C^{(1)} = C^{(0)} = 0$ и уравнение (14) приобретает вид:

$$N_1^+ - N_1^- + N_0^+ - N_0^- = 0.$$

То есть, в этом случае концентрационный симплекс имеет размерность, равную единице, и соответствует бинарным смесям [21].

Таким образом, общая закономерность, характерная, например, для фазовых портретов открытого равновесного испарения, изображенных на рис. 1, характеризуется двумя случаями, которым соответствуют уравнения (5) и (14) при $M^{(0)} = 3$. Уравнение (14) в этом случае имеет вид:

$$2(N_3 - C_3) + (N_2 - C_2) - C_1 = -1. \quad (15)$$

Таблица 2. Величины правой части уравнения (14) в зависимости от $M^{(0)}$

$M^{(0)}$	θ	$M^{(0)}$	θ
2	0	5	-3
3	-1	6	-4
4	-2	7	-5

Если сложить уравнения (5) и (15), то получим уравнение

$$4(N_3 - C_3) + 2(N_2 - C_2) + (N_1 - C_1) = 1. \quad (16)$$

Умножив это уравнение на 2, приходим к уравнению (4).

Анализ показывает, что для любого фазового портрета, приведенного на рисунке 1, если не учитываются особые точки C_1 , соблюдается уравнение (5), а если не учитываются узлы N_1 – уравнение (15). В связи с этим наиболее показателен простейший фазовый портрет, соответствующий азеотропной смеси. Здесь имеются два узла и одно седло, что и соответствует уравнениям (5) и (15). Все фазовые портреты систем с химической реакцией для случая $n = 4$ приведены в работах [13, 14, 21–23]. Для этого случая применимо уравнение (9) и уравнение:

$$2(N^{(2)} - C^{(2)}) + (N^{(1)} - C^{(1)}) - C^{(0)} = -2. \quad (17)$$

Здесь также оба уравнения отражают общую закономерность для любого фазового портрета, соответствующего этому случаю. Сложение уравнений (9) и (17) приводит к уравнению:

$$4(N^{(2)} - C^{(2)}) + 2(N^{(1)} - C^{(1)}) + (N^{(0)} - C^{(0)}) = 0. \quad (18)$$

Число фазовых портретов для случаев $4 < M^{(0)} < 7$ пока не подсчитано, однако и здесь наблюдаются те же закономерности.

В общем случае сложение уравнений (9) и (14) дает уравнение:

$$4(N^{(2)} - C^{(2)}) + 2(N^{(1)} - C^{(1)}) + (N^{(0)} - C^{(0)}) = 4 - M^{(0)}, \quad (19)$$

которое после умножения на 2 правой и левой частей переходит в уравнение (7).

Что касается систем с химическим взаимодействием, имеющих размерность многообразия химического равновесия, равную двум, то число $M^{(0)}$ здесь остается пока неизвестным. Это связано с тем, что рассматриваемое многообразие при наличии ряда реакций является пересечением многообразий, соответствующих этим реакциям. Если рассматривается одна реакция в n -компонентной смеси, то размерность многообразия химического равновесия определяется уравнением (6), при условии, что $m = n - 2$. Если размерность пересечения равна 2, то число компонентов и соответствующее число реакций при постоянном давлении приведено в табл. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-08-00155).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
2. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351.
3. Пуанкаре А. О кривых, определяемых дифференциальными уравнениями. Пер. с франц. / Под ред. Л.А. Андропова. М.-Л., 1947. 392 с.
4. Гуриков Ю.В. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 9. С. 1980.
5. Schreinmakers A.H. // J. Phys. Chem. 1901. № 36. Р. 443.
6. Жаров В.Т. // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1969. Вып. 2. С. 155.
7. Жаров В.Т. Термодинамико-топологическое исследование открытых фазовых процессов и нелокальных закономерностей диаграмм фазового равновесия в гетерогенных системах различного типа: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1969. 22 с.
8. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 1. С. 252.
9. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных систем: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1967. 44 с.
10. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. // Acta Chimica Academica Scientiarum Hungarica. 1973. V. 75. № 2. Р. 193.
11. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. М.: Химия, 1993. 416 с.
12. Серафимов Л.А., Федоров П.П., Сафонов В.В. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 1. С. 111.
13. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А., Шалунова С.В., Шувалов А.С. // Теорет. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 2. С. 172.
14. Шалунова С.Ю., Писаренко Ю.А., Шувалов А.С., Серафимов Л.А. // Там же. 2004. Т. 38. № 1. С. 33.
15. Серафимов Л.А., Благов С.А., Солохин А.В. // Там же. 2000. Т. 34. № 2. С. 178.
16. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 12. С. 3022.
17. Серафимов Л.А., Бабич С.В. // Теорет. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 2. С. 140.
18. Doherty M.F., Perkins J.D. // Chem. Eng. Sci. 1979. V. 34. Р. 1401.
19. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. // Теорет. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 6. С. 634.
20. Красносельский М.А., Забрейко П.П. Геометрические методы нелинейного анализа. М.: Наука, 1975. 512 с.
21. Серафимов Л.А., Балашов М.И. Реакционно-ректификационные процессы. Доп. глава к монографии Астарита Д.Н. Массопередача с химической реакцией. Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Серафимова. Л.: Химия, 1971. 224 с.
22. Федоров П.П., Бучинская И.И., Серафимов Л.А. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 36. № 8. С. 1371.
23. Тишаева С.Д., Шувалов А.С., Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. // Теорет. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 1. С. 7.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.291:[544.31+536.36]

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКТАХЛОРТРИСИЛАНА Si_3Cl_8

© 2009 г. Ю. С. Ежов*, Е. П. Симоненко**,***, В. Г. Севастьянов**,***

*Российская академия наук, Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ,
Термоцентр им. В.П. Глушко, Москва

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

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

E-mail: EZHOVYUS@mail.ru

Поступила в редакцию 26.11.2007 г.

Оценены стандартные энтальпии образования жидкого и газообразного октахлортрисилана $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г}) = -1397(9)$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{ж}) = -1447(9)$ кДж/моль соответственно. Теоретически исследован процесс разложения Si_3Cl_8 в интервале температур 400–1000 К.

Октахлортрисилан Si_3Cl_8 – перспективный прекурсор для получения высокотемпературных композитов на основе кремния и карбида кремния [1]. Однако термодинамическое моделирование процессов с участием этого соединения и его гомологов затрудняется отсутствием данных о его термодинамических свойствах. Недавно нами выполнено комплексное исследование строения молекулы октахлортрисилана, которое позволило получить полную информацию для расчета термодинамических функций этого соединения в газообразном состоянии – геометрические параметры, полный колебательный спектр и величины барьеров вращения групп SiCl_3 относительно связи Si–Si [2].

В литературе имеется следующая информация о термохимических данных для газообразного и жидкого октахлортрисилана. В работах [3–5] исследована зависимость давления пара от температуры до точки кипения ($T_k = 487 \pm 2$ К). Кроме того, авторы [5] методом бомбовой калориметрии (сгорание в кислороде) определили значение $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г}) = -1310(5)$ кДж/моль, на микрокалориметре МИД-200 они измерили также энтальпию испарения $\Delta_v H^\circ(298.15) = 50.65 \pm 0.26$ кДж/моль. В работе [6] на основе анализа процессов переноса в галогенных лампах оценено значение $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г}) = -1650$ кДж/моль, погрешность которого не приводится.

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ

Поскольку в литературе приводятся противоречивые данные относительно $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г})$,

нами выполнен расчет этой величины на основе изодесмической реакции:



Использование изодесмической реакции позволяет не только избежать систематических погрешностей при расчете $\Delta_f H^\circ(298.15)$, но и установить более точно отношение между энтальпиями образования.

Расчеты выполнены с помощью комплекса Gaussian 98 [7] в приближении RHF/6-311G(d). (Анализ результатов расчетов с базами 6-31G(d), 6-311G(d) и методами RHF и B3LYP показал, что это приближение наиболее оптимально по отношению к затратам времени и достигаемой точности для всех рассматриваемых объектов.) Опираясь на полученное значение $\Delta_f H^\circ(298.15) = 5$ кДж/моль и литературные данные для тетрахлорсилана ($\Delta_f H^\circ(298.15, \text{SiCl}_4, \text{г}) = 662.2(0.8)$ кДж/моль [8]) и гексахлордисилана ($\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_2\text{Cl}_6, \text{г}) = -1003(4)$ кДж/моль [5]) по уравнению

$$\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г}) = 2\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_2\text{Cl}_6, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(298.15, \text{SiCl}_4, \text{г}) + \Delta_f H^\circ(298.15) \quad (2)$$

была рассчитана величина $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г}) = -1349(10)$ кДж/моль. (Указанная погрешность является по существу экспертной оценкой, поскольку оценить погрешность определения $\Delta_f H^\circ(298.15)$ в настоящее время не представляется возможным.)

Сравнение имеющихся в литературе и рассчитанного значений $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г})$ показывает, что величина -1650 кДж/моль [6] сильно занижена. Она соответствует высокому значению энергии диссоциации связи кремний–кремний, принятой авторами равным 295 кДж/моль [6]. Наш расчет методом RHF/6-311D(d) приводит к

величине 224 кДж/моль. С другой стороны, рассчитанное по уравнению (2) значение $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г})$ заметно выше рекомендованного в [5].

Однако последнее значение может быть ошибочным, так как авторами [5] не указаны использованные значения, характеристики препарата и другие экспериментальные или методические подробности. Величинами, по-видимому, достаточно надежно определенными в [5], являются стандартные энтальпии сгорания для октахлортрисилана и гексахлордисилана, поэтому нами выполнен расчет $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г})$ на основании приведенной в работе [5] энтальпии сгорания $\Delta_{\text{сгор}} H^\circ(298.15) = -1313(3)$ кДж/моль, которая, скорее всего, соответствует реакции:



в предположении, что в [5] использовался жидкий октахлортрисилан. Поскольку авторы не указали, в какой именно модификации получался диоксид кремния в условиях проведенного ими эксперимента, в расчете нами использовалось значение $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{SiO}_2, \text{тв.}) = 908(3)$ кДж/моль – среднее для различных кристаллических модификаций диоксида кремния. Указанная погрешность характеризует разброс значений. Использование этого значения совместно с полученным в [5] значением $\Delta_f H^\circ(298.15)$ для газообразного гексахлордисилана приводит к энтальпии образования газообразного октахлортрисилана $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г}) = -1365(10)$ кДж/моль, которое согласуется с полученной на основе расчета энтальпии изодесмической реакции (1).

Аналогичный пересчет значения энтальпии образования для гексахлордисилана через измеренную энтальпию сгорания приводит к значению $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_2\text{Cl}_6, \text{г}) = -1032(7)$ кДж/моль. Использование его для расчета по уравнению (2) приводит к энтальпии образования газообразного октахлортрисилана $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г}) = -1397(9)$ кДж/моль.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОГО ОКТАХЛОРТРИСИЛАНА

На рис. 1 приведены зависимости давления пара октахлортрисилана, полученные в работах¹ [3, 4]. Видно, что вблизи точки кипения они близки. Но поскольку только в работе [3] учтена нелинейность этой зависимости, то именно эти данные и были обработаны². Для расчета термодинамических констант использовалось известное

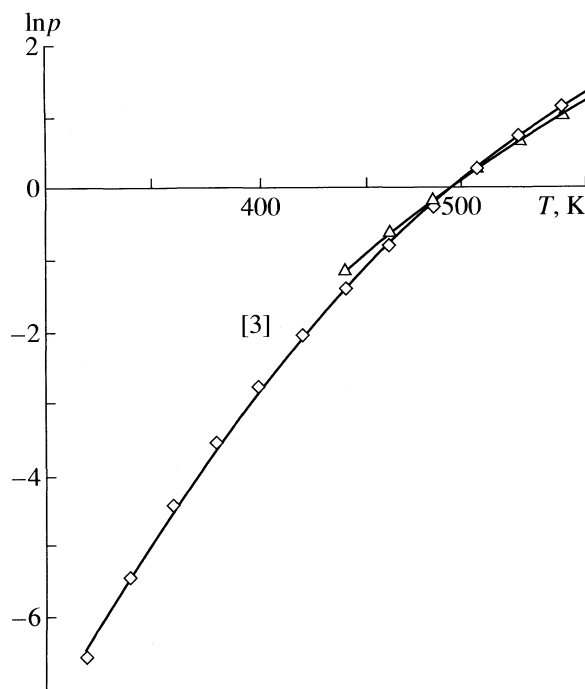


Рис. 1. Зависимость давления пара Si_3Cl_8 от температуры $\ln p = f(T)$ (p в атм).

уравнение для ΔG , получающееся в предположении $\Delta C_p = \text{const}$ [9]:

$$\Delta_v G = RT \ln p = \Delta_v H^\circ(298.15) - T \Delta_v S(298.15) + \Delta C_p(298.15 - T + T \ln(T/298.15)). \quad (4)$$

В результате обработки данных [3] по уравнению (4) получены следующие значения: $\Delta_v H^\circ(298.15) = 50.5(1.1)$ кДж/моль, $\Delta_v S(298.15) = 103.6(4.5)$ Дж/(моль К) и $\Delta C_p(298.15) = 9.8(3.1)$ Дж/(моль К). Полученное значение $\Delta_v H^\circ(298.15)$ в пределах погрешностей согласуется с величинами, полученными авторами работы [5] калориметрическим методом и в результате обработки зависимости давления пара от температуры. Значение энтальпии испарения позволяет рассчитать из энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г}) = -1369.4(6)$ кДж/моль энтальпию образования жидкого октахлортрисилана $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{ж}) = -1420(8)$ кДж/моль (в скоб-

Таблица 1. Термодинамические постоянные газообразного и жидкого октахлортрисилана

Вещество	$\Delta_f H^\circ(298.15)$, кДж/моль	$S^\circ(298.15)$, Дж/(моль К)	$H^\circ(298) - H^\circ(0)$, кДж/моль
$\text{Si}_3\text{Cl}_8(\text{г})$	-1397(9)	605.038	27.865
$\text{Si}_3\text{Cl}_8(\text{ж})$	-1447(12)	501.72	32.348

¹ Экспериментальные данные [5] не приведены, так как для них не указан интервал температур измерения, давления также не приведены.

² Давления пара в работе [4] измерены в небольшом интервале температур, поэтому дополнительно не анализировались, а использовались только для сравнения.

Таблица 2. Коэффициенты полинома $C_p(T) = c_1 + c_2x^{-2} + c_3x + c_4x + c_5x^3$, где $x = T \times 10^{-4}$, T в К, C_p в Дж/(К моль)

Вещество	$C_p(298.15)$	c_1	$-c_2$	c_3	$-c_4$	c_5	$T_{\min} - T_{\max}$
$\text{Si}_3\text{Cl}_8(\text{г})$	213.561	227.093	0.02378	560.661	4339.03	11567.1	298–1500
		253.431	0.04678	–0.9210	1.9892	14339	1500–4000
$\text{Si}_3\text{Cl}_8(\text{ж})$	203.46	217.488	0.02381	546.98	4060.91	9608.18	298–488

ках приведена максимальная погрешность). Если принять, что $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г}) = -1397(9)$ (см. выше), то для энтальпии образования жидкого октахлортрисилана получим $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{ж}) = -1447(12)$ кДж/моль.

Термодинамические функции жидкого октахлортрисилана рассчитывались на основе термодинамических функций $\text{Si}_3\text{Cl}_8(\text{г})$, которые были вычислены по определенным нами молекулярным постоянным [2]. Значения термодинамических величин и коэффициенты полинома для аппроксимации зависимости $C_p(T)$, использованные в термодинамическом моделировании, для обеих фаз приведены в табл. 1 и 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, для двух фаз имеются два набора энтальпий образования. Расчет равновесных составов при термическом разложении октахлортрисилана для изобарного процесса при $p = 0.1$ МПа производился с использованием комплекса программ и рабочей базы банка данных ИВТАНТЕРМО [8]. При расчете равновесных составов учитывались следующие компоненты: $\text{Si}_3\text{Cl}_8(\text{ж})$, $\text{Si}(\text{тв.})$ (конденсированная фаза) и газо-

вая фаза, включающая SiCl_2 , SiCl_3 , SiCl_4 , Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , Si_n ($n = 1-6$), Cl , Cl_2 .

Расчет равновесного состава с использованием $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{ж}) = -1420(8)$ кДж/моль показывает, что жидкий октахлортрисилан распадается на $\text{SiCl}_4(\text{г})$ и кремний (конденсированная фаза) уже при 450 К. Это не согласуется с экспериментальными данными по испарению жидкого Si_3Cl_8 . Авторы [4] измеряли давление при температуре выше точки кипения (550 К) и не отмечали разложения.

На рис. 2 приведена зависимость состава от температуры, рассчитанная с постоянными $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{ж}) = -1447(12)$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_3\text{Cl}_8, \text{г}) = -1397(9)$. Нетрудно видеть, что температура кипения соответствует наблюдаемой в эксперименте, а разложение в газовой фазе начинается при температуре выше 550 К. Кроме того, анализ данных рис. 2 показывает, что заметное разложение октахлортрисилана начинается при нормальном давлении и температуре выше 900–1000 К. Поскольку это соответствует опыту работы с октахлортрисиланом, указанный набор выбран в качестве рекомендуемого и приведен в табл. 1.

Важно отметить, что ключевой величиной для выбора термодинамических постоянных является значение энтальпии образования гексахлордисилана. В настоящее время приводятся несколько значений $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{Si}_2\text{Cl}_6, \text{г})$, которые существенно отличаются. Так как эта величина важна для расчета свойств полихлорсиланов, необходим дополнительный анализ для ее уточнения.

Отметим, что приведенные оценки энтальпий образования следует считать максимальными, поскольку температура начала разложения октахлортрисилана надежно не установлена.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых МК-6336.2006.3.

Авторы выражают глубокую благодарность В.С. Иоришу (Термоцентр им. В.П. Глушко, РАН) за конструктивное обсуждение работы.

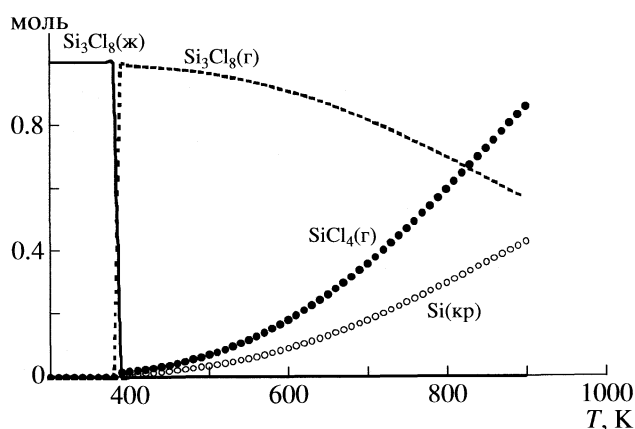


Рис. 2. Равновесный состав при нагревании Si_3Cl_8 ($p = 0.1$ МПа).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севастьянов В.Г., Ежов Ю.С., Павелко Р.Г., Кузнецов Н.Т. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 4. С. 433.
2. Ежов Ю.С., Комаров С.А., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г. // Журн. структурн. химии. 2008. Т. 43. № 4. С. 633.
3. Stull D.R. // Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. P. 517.
4. Нисельсон Л.А., Соколова Т.Д., Голубков Ю.Г. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во Стандартов, 1972. С. 128–132.
5. Кочубей В.В., Качурина Н.С., Ван-Чин-Сян Ю.Я. // Вестн. Львовского политех. ин-та. Сер. Химия. 1989. № 231. С. 20.
6. Dittmar G., Nieman U. // Philips J. Res. 1982. V. 37. P. 1.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 98, Revision A.11. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2001.
8. Gurvich L.V., Iorish V.S. et al. IVTANTERMO. A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide. Boca Raton: CRC Press. Inc., 1993.
9. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. С. 480.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.612

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАХОРА

© 2009 г. В. П. Железный, Ю. В. Семенюк, С. Н. Анчербак, Н. В. Емельяненко

Одесская государственная академия холода

E-mail: vzhelezny@mail.ru

Поступила в редакцию 17.12.2007 г.

Представлены результаты изучения температурной зависимости парахора. Введены понятия парахора в критической точке и приведенного парахора. В рамках подхода, основанного на принципах скейлинга и положении об универсальном характере изменения кроссоверных функций при критических показателях степени, получена универсальная температурная зависимость приведенного парахора. Установлена зависимость парахора в критической точке от критического мольного объема. Выделены структурные составляющие парахора для галогенопроизводных углеводородов.

Несмотря на большое количество опубликованных экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению поверхностного натяжения жидкостей, это свойство является одним из наименее изученных. Остаются не в полной мере исследованными вопросы о температурной зависимости поверхностного натяжения во всем интервале существования жидкой фазы, о концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов, об изменении состава поверхностного слоя растворов в зависимости от параметров состояния.

В настоящее время наиболее часто поверхностное натяжение жидкостей рассчитывается с использованием парахорных корреляций, представляющих собой зависимости между поверхностным натяжением σ и разностью плотностей обеих фаз на линии насыщения $\Delta\rho = \rho' - \rho''$. Впервые такую форму зависимости предложили Бачинский [1] и несколько позднее Маклеод [2]:

$$\sigma = B(\rho' - \rho'')^4, \quad (1)$$

где B – некоторая постоянная величина, зависящая от индивидуальных свойств вещества. В 1924 г. Сагден [3] заметил, что значение корня четвертой степени из постоянной B в уравнении Бачинского–Маклеода (1), умноженное на молекулярную массу M , для многих веществ не зависит от температуры. Эту величину он предложил называть парахором $[P]$:

$$[P] = MB^{1/4} = M\sigma^{1/4}/(\rho' - \rho''). \quad (2)$$

В первом приближении парахор – аддитивное свойство молекул, т.е. его значение можно получить как сумму долей, приходящихся на структурные составляющие (атомы и функциональные группы) молекулы вещества. В этом отношении парахор подобен молярной поляризации. Благодаря аддитивности парахора информация о по-

верхностном натяжении жидкостей может использоваться для установления строения молекул [4]. Следует отметить, что исследования, направленные на установление количественной взаимосвязи структуры вещества с его теплофизическими свойствами, чрезвычайно распространены и лежат в основе многочисленных методов прогнозирования теплофизических свойств веществ [5]. Кроме того, для расчета поверхностного натяжения растворов в практике нефтяной и газовой индустрии широко применяются аддитивные корреляции вида [5, 6]:

$$\sigma_{\text{mix}} = \left[\sum_i [P]_i \left(\frac{x_i}{V_l} - \frac{y_i}{V_v} \right) \right]^4, \quad (3)$$

где x_i и y_i – мольные концентрации i -го компонента в жидкой и паровой фазах соответственно; V_l и V_v – мольные объемы жидкости и пара соответственно.

Исследованию значений парахоров веществ посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Некоторыми авторами предпринимались попытки представить теоретическое обоснование понятию парахора с использованием методов статистической физики [7]. Кроме того, известны корреляции между парахором и критическими параметрами [7], парахором и параметрами потенциала Леннард-Джонса [8], а также критическими амплитудами различных термодинамических функций [6]. Таким образом, роль парахора в разработке расчетных методов исследования теплофизических свойств веществ велика. Вместе с тем, вопрос о температурной зависимости парахора и величине показателя степени в формулах (1) и (2) остается до сих пор недостаточно изученным. Известны предпринимавшиеся ранее попытки установления универсальной температурной зависимости парахора [9, 10]. Однако

в указанных работах отсутствуют конкретные рекомендации по выбору температуры, при которой должны рассчитываться значения структурных составляющих парахора.

Бачинский и Маклеод рассматривали связь между поверхностным натяжением и плотностью вдали от критической точки. В этом случае показатель степени p в корреляции

$$\sigma = ([P]\Delta\rho/M)^p \quad (4)$$

для различных веществ обычно принимал значение, примерно равное четырем. Проведенный в некоторых работах анализ [7, 11–13] показывает, что значительно лучшее согласование с экспериментальными данными в широком интервале параметров наблюдается при эффективном значении показателя степени $p \approx 3.66$. Вместе с тем ряд авторов [6, 9, 11] отмечает, что вблизи критической точки, видимо, лучше использовать значение $p = 3.88$. С учетом изложенного можно прийти к заключению, что эффективное значение показателя p зависит от степени приближения к критической точке.

Цель настоящей работы – изучение температурной зависимости парахора и определение эффективных значений показателя степени p в широком интервале температур, включая окрестность критической точки.

В рамках современной теории критических явлений разность плотностей фаз на линии насыщения $\Delta\rho = \rho' - \rho''$ и поверхностное натяжение σ в малой окрестности критической точки могут быть описаны простыми степенными зависимостями вида:

$$\Delta\rho = \rho' - \rho'' = \rho_0 t^\beta, \quad (5)$$

$$\sigma = \sigma_0 t^\mu, \quad (6)$$

где $t = 1 - T/T_c$ – приведенная температура; T_c – критическая температура; β и μ – критические индексы, не зависящие ни от химической природы вещества, ни от состава (в случае раствора); ρ_0 и σ_0 – критические амплитуды, отражающие индивидуальные свойства рассматриваемой термодинамической системы.

Из уравнения (4) с учетом зависимостей (5) и (6) следует, что в критической точке показатель p связан с критическими индексами β и μ ($p = \mu/\beta$) [6, 9], а значение парахора в критической точке $[P]_c$ может быть рассчитано через соответствующие критические амплитуды:

$$[P]_c = M\sigma_0^{\beta/\mu}/\rho_0. \quad (7)$$

Вопрос об универсальности критических индексов для различных веществ широко обсуждается в многочисленных работах [9, 14–21]. Анализируя опубликованную информацию по этому вопросу,

можно прийти к заключению, что использование индивидуальных для каждого вещества значений β и μ не входит в противоречие с теорией критических явлений по нескольким причинам. Во-первых, область, в которой обычно получают экспериментальные данные, весьма далека от асимптотической, достигающейся, по мнению Сенджерса [20], при $t < 5 \times 10^{-4}$. В этом интервале температур большинство методов измерения поверхностного натяжения уже имеет ограничения по возможности применения [21]. Во-вторых, даже лучшие эксперименты по рассеянию света не дают асимптотических значений критических индексов [22]. Поэтому при обработке экспериментальных данных можно получить только “эффективные” значения критических индексов в некоторой ограниченной области приведенных температур. Более того, по мере приближения к критической точке критические флуктуации будут подавляться тем или иным внешним воздействием, и термодинамическая система вновь будет стремиться к среднеполевоому поведению с соответствующим набором критических индексов [15]. Таким образом, вопрос об экспериментальном подтверждении универсальности критических индексов нельзя считать закрытым.

В-третьих, как отмечается в [23], “развитие теории фазовых переходов второго рода привело в последнее время к выводу о том, что универсальность поведения вещества вблизи точки перехода не является абсолютной. Этот результат согласуется с теорией термодинамического подобия, согласно которой подобны не все вещества, а только их группы”. Следовательно, существуют группы термодинамически подобных веществ, каждая из которых имеет свой набор “универсальных” критических индексов. Данная идея получила свое дальнейшее развитие в работах [21, 25].

Однако указанные выше замечания относительно “универсальности” значений критических индексов не принципиальны для изучения температурной зависимости эффективных показателей степени в зависимостях (5), (6) и развития методов расчета теплофизических свойств веществ в рамках закона соответственных состояний.

В настоящей работе при исследовании температурной зависимости парахора предлагается использовать подход, основанный на принципах скейлинга и положении об универсальном характере изменения кроссоверных функций при критических показателях степени [12, 13, 21, 25]. В рамках данного метода для термодинамических функций, имеющих сингулярность в окрестности критической точки, принимается степенная форма корреляций:

$$Y = Y_0 \tau^{\lambda_Y(\tau)}, \quad (8)$$

Таблица 1. Коэффициенты уравнений (9), (10) и значения парахора в критической точке для различных веществ

Вещество	T_c , К	σ_0 , мН/м	μ	ρ_0 , г/см ³	β	$[P]_c$
R-11 – CCl ₃ F	471.11	68.760	1.299	2.1512	0.3455	196.74
R-12 – CCl ₂ F ₂	385.12	60.611	1.291	2.1670	0.3464	167.84
R-13 – CClF ₃	302.00	53.580	1.291	2.2107	0.3432	136.16
R-14 – CF ₄	227.51	48.940	1.332	2.3549	0.3455	102.52
R-22 – CHClF ₂	369.30	67.320	1.272	2.0488	0.3436	131.58
R-23 – CHF ₃	351.26	61.240	1.268	1.7462	0.3377	100.13
R-32 – CH ₂ F ₂	487.21	75.021	1.266	2.2161	0.3385	94.51
R-113 – C ₂ Cl ₃ F ₃	418.83	61.600	1.288	2.2356	0.3347	246.70
R-114 – C ₂ Cl ₂ F ₄	353.10	55.115	1.262	2.2585	0.3340	220.92
R-115 – C ₂ ClF ₅	293.02	50.130	1.267	2.3777	0.3273	188.02
R-116 – C ₂ F ₆	339.17	45.500	1.258	2.2459	0.3352	160.52
R-125 – C ₂ HF ₅	374.21	54.881	1.259	2.0605	0.3367	155.97
R-134a – C ₂ H ₂ F ₄	410.26	62.587	1.277	1.7457	0.3415	149.69
R-142b – C ₂ ClH ₃ F ₂	345.86	62.140	1.280	1.6707	0.3427	173.91
R-143a – C ₂ H ₃ F ₃	386.41	52.854	1.208	1.4941	0.3232	145.41
R-152a – C ₂ H ₄ F ₂	345.10	66.226	1.281	2.4179	0.3427	135.73
R-218 – C ₃ F ₈	299.29	48.260	1.274	2.0919	0.3345	215.18
RC-318 – C ₄ F ₈	388.38	54.718	1.282	2.4328	0.3330	232.52
Ar	150.69	39.505	1.268	1.9720	0.3577	57.14
CO ₂	304.13	87.280	1.290	1.8410	0.3476	79.74
O ₂	154.58	42.163	1.268	1.6202	0.3562	56.50
N ₂	126.19	30.840	1.270	1.1640	0.3551	62.78
Метан – CH ₄	190.56	41.430	1.266	0.5999	0.3552	76.06
Этан – C ₂ H ₆	305.33	53.944	1.261	0.7782	0.3487	116.37
Пропан – C ₃ H ₈	369.83	57.350	1.271	0.8416	0.3450	157.31
Бутан – C ₄ H ₁₀	425.13	58.305	1.286	0.8794	0.3413	194.42
Изобутан – C ₄ H ₁₀	407.82	55.561	1.280	0.8715	0.3449	196.98

где Y – термодинамическая функция; Y_0 и λ – индивидуальные коэффициенты; τ – степень приближения к критической точке (приведенная температура, равная, в зависимости от рассматриваемого свойства, $\tau = t$ или $\tau = \ln(T_c/T)$); $\psi(\tau)$ – кроссоверная функция, принимающая в критической точке значение, равное единице, благодаря чему выражение (8) приобретает вид простой степенной зависимости, постулируемой теорией критических явлений, а коэффициенты λ и Y_0 имеют смысл критических индекса и амплитуды.

Таким образом, зависимости для разности ортобарических плотностей и поверхностного натяжения отличаются от уравнений (5) и (6) наличием кроссоверных функций, что позволяет адекватно описать эти свойства во всем температурном интервале существования жидкой фазы:

$$\Delta\rho = \rho_0 t^{\beta F(t)}, \quad (9)$$

$$\sigma = \sigma_0 t^{\mu f(t)}, \quad (10)$$

где $F(t)$, $f(t)$ – универсальные для неассоциированных веществ кроссоверные функции, значения которых в интервале от тройной до критической точки могут быть рассчитаны по уравнениям [13, 21]:

$$F(t) = 1 - 1.2278t^2/\ln t + 1.3282t^3/\ln t, \quad (11)$$

$$f(t) = 1 - 0.03534 \frac{t^{1.5}}{\ln t} - 0.31656 \frac{t^2}{\ln t} + 0.34246 \frac{t^3}{\ln t}. \quad (12)$$

Значения μ , σ_0 , β , и ρ_0 , полученные при аппроксимации уравнениями (9) и (10) приведенных в [26, 27] справочных данных для ряда веществ, представлены в табл. 1, где содержатся также значения $[P]_c$, рассчитанные по выражению (7) с

подстановкой этих критических индексов и амплитуд.

С целью получения обобщенной температурной зависимости парахора целесообразно рассмотреть его приведенную величину

$$[\pi] = [P]/[P]_c. \quad (13)$$

В расчетах приведенного парахора использовались значения $[P]_c$ из табл. 1 и значения $[P]$, определявшиеся по выражению

$$[P] = M\sigma^{1/p_{\text{эфф}}}/\Delta\rho \quad (14)$$

с использованием справочных данных о поверхностном натяжении и разности ортобарических плотностей, приведенных в [26, 27].

Вычисления производились при различных значениях эффективного показателя степени $p_{\text{эфф}}$, а именно: $p_{\text{эфф}} = 4$ – (как у Маклеода и Сагдена); $p_{\text{эфф}} = \mu/\beta = 3.88$ (соответствует современным теоретическим оценкам критических показателей $\mu = 1.260$ и $\beta = 0.325$ [6]); $p_{\text{эфф}} = \mu/\beta$ с подстановкой индивидуальных для каждого вещества значений μ и β , приведенных в табл. 1. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1а и 1б, в случаях, когда показатель степени $p_{\text{эфф}} = 4$ и 3.88 , температурная зависимость приведенного парахора для многих веществ носит индивидуальный характер, а величина $[\pi]$ в широком интервале температур может изменяться более чем на 10%. Напротив, применение индивидуальных для каждого вещества показателей $p_{\text{эфф}} = \mu/\beta$ (см. рис. 1в) позволяет получить универсальную температурную зависимость приведенного парахора при изменении его значения во всем температурном интервале всего на 3.5%.

Подстановка в соотношение (14) уравнений (7), (9), (10) и $p_{\text{эфф}} = \mu/\beta$ дает аналитическое выражение для этой универсальной зависимости приведенного парахора:

$$\begin{aligned} [P] &= \frac{M\sigma^{\beta/\mu}}{\Delta\rho} \rightarrow [P] = \\ &= \frac{M(\sigma_0 t^{\mu f(t)})^{\beta/\mu}}{\rho_0 t^{\beta F(t)}} = \frac{M\sigma_0^{\beta/\mu}}{\rho_0} t^{\beta[f(t)-F(t)]}, \quad (15) \\ [\pi] &= [P]/[P]_c = t^{\beta[f(t)-F(t)]}. \end{aligned}$$

Следует отметить, что значения приведенного парахора, рассчитанные по уравнению (15) с универсальным теоретическим критическим индексом $\beta = 0.325$ (сплошная линия на рис. 1в), практически совпадают с полученными для веществ различной химической структуры и молекулярного состава.

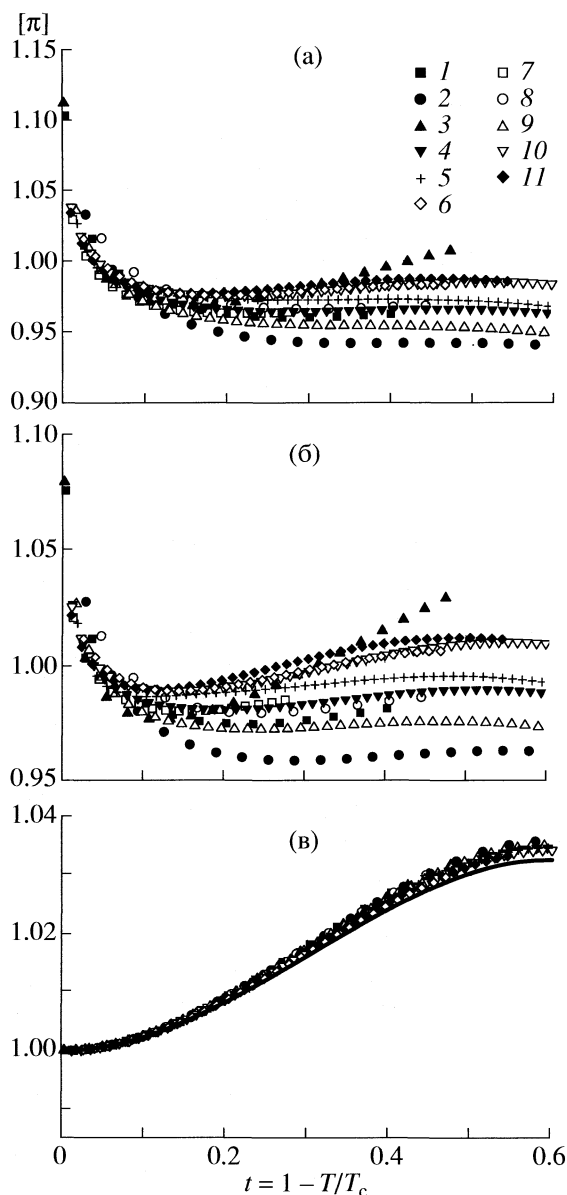


Рис. 1. Температурные зависимости приведенного парахора при различных показателях степени $p_{\text{эфф}}$ (а – 4, б – 3.88, в – μ/β для Ag (1), O₂ (2), метана (3), пропана (4), изобутана (5), R – 125 (6), CO₂ (7), N₂ (8), этана (9), бутана (10), R – 134a (11); линия – расчет по уравнению (15) при $\beta = 0.325$).

Некоторые авторы, например, в работе [28], предлагают рассматривать парахор как мольный объем с поправкой на эффект сжатия, обусловленный межмолекулярными силами. Поэтому представляет интерес изучение зависимости значений парахора в критической точке от критического мольного объема V_c . Таковую зависимость демонстрирует рис. 2.

Приведенные на рис. 2 данные указывают на линейную зависимость, существующую между значениями парахора в критической точке и кри-

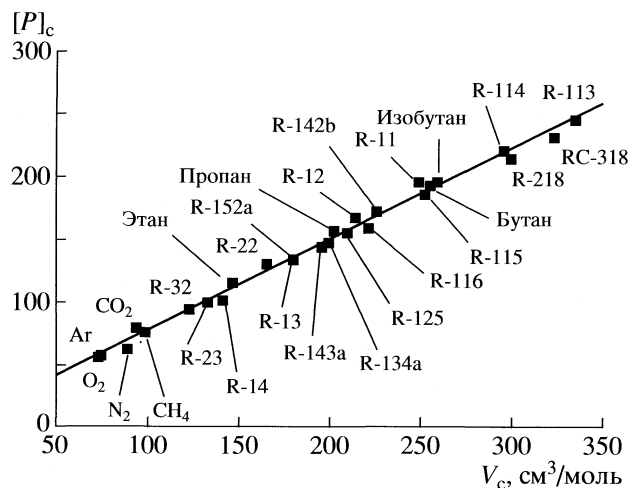


Рис. 2. Зависимость парахора в критической точке от критического молярного объема.

тического молярного объема. Эта зависимость была аппроксимирована уравнением

$$[P]_c = 0.750V_c \quad (16)$$

с доверительным интервалом отклонений, не превышающим (по критическому молярному объему) ± 2.61 см³/моль. Корреляция (16) позволяет прогнозировать значение парахора в критической точке, а следовательно, и поверхностное натяжение жидкостей по зависимости (15) с привлечением данных о плотности на линии насыщения.

Расчет значений парахора в критической точке $[P]_c$ может производиться и в рамках структурно-аддитивной модели:

$$[P]_c = \sum_i [P]_{ci} n_i, \quad (17)$$

где n_i – количество структурных составляющих i -го типа в молекуле вещества, $[P]_{ci}$ – значение структурной составляющей i -го типа.

В табл. 2 представлены значения структурных составляющих парахора $[P]_c$ для предельных углеводородов и галогенопроизводных углеводоро-

дов, широко применяющихся в различных отраслях химической промышленности и, в частности, при синтезе озононеразрушающих хладагентов.

Таким образом, приведенный парахор, рассчитанный с использованием индивидуальных значений критических индексов для плотности и поверхностного натяжения, универсально изменяется на 3.5% в интервале температур $0 < t < 0.6$. При вычислении приведенного парахора в качестве параметра отнесения следует использовать значение парахора в критической точке. Полученная температурная зависимость приведенного парахора в совокупности с корреляцией между парахором в критической точке и критическим молярным объемом позволяет эффективно решать задачи прогнозирования поверхностного натяжения неассоциированных жидкостей. Практическая ценность работы заключается в расширении возможностей и повышении качества расчетов поверхностного натяжения чистых веществ и растворов в рамках методов, основанных на количественной связи между структурой вещества и его свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бачинский А.И. // Изв. Физ. ин-та. Моск. научн. ин-та. 1922. № 11. С. 60.
2. Macleod D.B. // Trans. Faraday Soc. 1923. № 19. P. 38.
3. Sugden S.J. // Chem. Soc. 1924. № 125. P. 32.
4. Quayle O.R. // Chem. Rev. 1953. № 53. P. 439.
5. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. // Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 592 с.
6. Broseta D., Melean Y., Miquieu C. // Fluid Phase Equil. 2005. № 233. P. 86.
7. Boudh-Hir M. E.; Mansoori G. A. // J. Phys. Chem. 1990. № 94. P. 8362.
8. Гирифельдер Д., Кермис Ч., Берд Р. // Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
9. Gasem K.A.M., Dulcamara P.B., Dickson K.B., Robinson R.L. // Fluid Phase Equil. 1989. № 53. P. 39.
10. Escobedo J., Mansoori G.A. // AIChE J. 1996. № 42. P. 1425.
11. Rowlinson J.S., Widom B. // Molecular Theory of Capillarity. Clarendon Press, 1984. 252 p.
12. Железный В.П. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения галогенопроизводных углеводородов. Дис. ... канд. техн. наук. Грозный, 1979. 122 с.
13. Zhelezny V.P. // Proc. NATO Advanced Research Workshop on Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids. Jaszowiec-Ustron (Poland), 2003. P. 163.
14. Shimansky Yu.I., Shimanskaya E.T. // Int. J. Thermodynamics. 1996. № 17. P. 651.
15. Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. М.: Физматлит, 2003. 248 с.
16. Dushek W., Kleinrahm R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 1990. № 22. P. 841.

Таблица 2. Структурные составляющие парахора в критической точке для n -алканов и галогенопроизводных углеводородов при количестве атомов углерода $n = 1$ и $n \geq 2$

Группа	$n = 1$	$n \geq 2$	n -Алканы
–CCl	57.35	55.87	–
–CF	25.92	26.40	–
–CH	21.28	21.53	19.47
–(CH) ₂ –	–	–	39.55

17. Kleinrahn R., Wagner W. // Ibid. 1986. № 18. P. 739.
18. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
19. Rabinovich V.A., Sheludyak Yu.E. // Thermodynamics of Critical Phenomena: New Analysis of the Evaluation of Properties. N.Y.: Begell House Inc. Publishers, 1999. 162 p.
20. Anisimov M.A., Sengers J.V. // Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures. Pt I. Experimental Thermodynamics / Ed. by J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White Jr. Elsevier, 2000. № 5.
21. Железный В.П. // ГСССД. Сер. “Физические константы и свойства веществ”, Теплофизические свойства веществ и материалов. 1991. № 31. С. 179.
22. Гинзбург В.Л., Голдберг У.И., Головкин В.А. и др. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов. М.: Наука, 1990. 414 с.
23. Новиков И.И. // ГСССД. Сер. “Физические константы и свойства веществ”, Теплофизические свойства веществ и материалов. 1989. № 26. С. 4.
24. Шелудяк Ю.Е., Рабинович В.А. // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 6. С. 915.
25. Железный В.П., Каменецкий В.Р., Романов В.К. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 103.
26. McLinden M.O., Klein S.A., Lemmon E.W., Peskin A.P.G. 2003. NIST Standard Reference Database 23. NIST Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerants Mixtures Database (REFPROP), Version 7.1 Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology, 2003.
27. Байдаков В.Г., Хвостов К.В., Муратов Г.Н., Скрипов В.Н. // Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение аргона, криптона, метана, кислорода и азота. Препринт (ТФ-002/8101)/УНЦ АН СССР. Свердловск, 1981. 51 с.
28. Адамсон А. // Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. под ред. З.М. Зорина и В.М. Миллера. М.: Мир, 1979. 568 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.33+54-145.2+544.354.5

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАПРОКСЕНА НАТРИЯ

© 2009 г. Н. Г. Манин*, **, А. Фини***, Г. Л. Перлович*

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский химико-технологический университет

***Институт химических наук Университета Болоньи, Италия

E-mail: mng@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 31.10.2007 г.

При 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313.15 и 318.5 К на изопериболическом калориметре измерены энтальпии растворения и энтальпии разведения водных растворов напроксена натрия. Установлено, что максимальное содержание электролита определяется его растворимостью в зависимости от температуры (0.038–0.083 моль/кг растворителя). В рамках модели Питцера получены вириальные коэффициенты, которые позволили рассчитать широкий набор избыточных термодинамических свойств как раствора, так и его компонентов. Рассмотрено изменение этих характеристик в зависимости от концентрации и температуры.

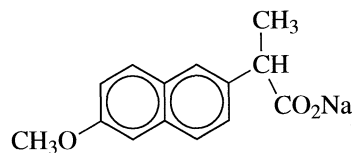
Напроксен является лекарственным соединением, принадлежащим к группе нестероидных противовоспалительных средств, широко применяющихся в медицинской практике. Он проявляет ингибирующую активность по отношению к синтезу простагландинов в тканях и, тем самым, препятствует протеканию воспалительных процессов [1]. Как правило, соединения подобного класса плохо растворимы в воде, что существенно понижает эффективность их применения, поскольку увеличивается необходимая минимальная доза, и как следствие возникают побочные эффекты. Один из путей преодоления данной проблемы – использование солей обсуждаемых соединений. В качестве примера можно привести растворимость (S) напроксена (NAP) в 0.01 М растворе HCl и его натриевой соли (Na_NAP) в 0.5 М растворе NaCl: $S(\text{NAP}) = 0.00007$ моль/л и $S(\text{Na_NAP}) = 0.35$ моль/л [2]. Кроме этого, такие ионы, как Na^+ , K^+ и Ca^{2+} , играют важную роль в процессах биологического обмена и транспорта лекарственных соединений, что также делает использование солей более предпочтительным по сравнению с кислотами.

Процессы распределения лекарственных соединений сильно зависят от состояния молекул в растворе [3] и температуры [4]. В связи с этим несомненный интерес вызывает понимание и описание этого состояния в широком интервале изменения свойств (концентрации и температуры) с целью подбора оптимальных условий использования лекарственных соединений. Такую информацию дают термодинамические характеристики соответствующих растворов. Так, полуэмпирический подход, предложенный Питцером [5–7], поз-

воляет рассчитать полный набор избыточных термодинамических характеристик растворов (как относительно растворяемого соединения, так и растворителя) на основе только концентрационных и температурных зависимостей тепловых эффектов их растворения/разбавления.

К сожалению, в литературе этим вопросам не уделяется должного внимания. Следует отметить лишь одну из немногих публикаций [8], в которой получены данные по энтальпиям растворения ди-, моногидрата и безводного напроксена натрия (Na_NAP) в воде с использованием метода изотермического насыщения.

Настоящая работа продолжает изучение термодинамических свойств водных растворов солей лекарственных соединений [9]. В качестве объекта исследования выбрана натриевая соль напроксена:



Цель работы – получить экспериментальные данные об энтальпиях растворения Na_NAP в воде в широком концентрационном интервале, ограниченном растворимостью соли, в физиологически значимом интервале температур, рассчитать вириальные коэффициенты в рамках модели Питцера и определить с их помощью термодинамические характеристики как водного раствора Na_NAP, так и его компонентов с последующим анализом их изменений от концентрации и температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Напроксен натрия (натриевая соль (+)-2-(6-метокси-2-нафтил)пропионовой кислоты) >99% (химически чистый) получен из FARCHEMIA (Bergamo, Italy). Исходное соединение перекристаллизовывали из водного раствора и затем высушивали при 373 К в течение 8 ч до неизменной массы. На ДСК-кривых при нагревании не наблюдали никаких тепловых эффектов вплоть до температуры разложения соли, что соответствовало отсутствию кристаллогидратов. До проведения калориметрических экспериментов вещество хранили в эксикаторе при комнатной температуре над P₂O₅.

В работе использовали свежеприготовленную бидистиллированную воду (удельная электрическая проводимость $\chi = 1.4 \times 10^{-6}$ См/см). В нейтральной среде водного раствора в интервале исследованных концентраций степень гидролиза Na_NAP не превышала 0.62%, поэтому гидролизом пренебрегали.

Измерения энтальпий растворения электролитов и разведения их водных растворов в воде проводили на изопериболическом микрокалориметре ампульного типа с титановым реакционным сосудом объемом 50 см³, с выводом измеряемого сигнала на компьютер с последующей компьютерной обработкой получаемых зависимостей. Автоматическая схема регулирования обеспечивала точность поддержания температуры лучше 6×10^{-4} К. Температурная и тепловая чувствительности измерительной ячейки калориметра составили соответственно 10^{-4} К и 10^{-3} Дж. Приборная погрешность составила 0.6–1%. Ввиду малых эффектов растворения вводили поправку к тепловому эффекту растворения на разбивание пустой ампулы и испарение растворителя в свободный объем ампулы (q) (определяли экспериментально):

T , К	293.15	303.15	318.15
q , Дж	0.034	–0.018	–0.059

Другие поправки оказались незначимыми.

Подробное описание калориметра, калориметрической установки и методики эксперимента приведено в работе [10]. Проверку надежности работы калориметра и точности получаемых данных оценивали по энтальпии растворения в воде KCl (среднее из результатов 20 измерений $17.240 \pm \pm 0.036$ кДж/моль соответствовало рекомендованному значению 17.241 ± 0.018 кДж/моль [11]).

На дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 204 F1 Phoenix фирмы "NETZSCH" (Германия) с высокочувствительным μ -сенсором измеряли теплоемкость кристаллической формы Na_NAP в интервале температур 283.15–323.15 К. Сканирование проводили со ско-

ростью 10 К/мин от 273.15 до 373.15 К в атмосфере аргона. Охлаждение осуществляли газообразным азотом. В качестве контейнера для вещества применяли стандартные алюминиевые тигли с крышкой. Масса вещества составляла 5.5 мг. Стандартным веществом служил сапфир диаметром 0.25 мм (12.47 мг). Калибровку DSC по температуре проводили по шести веществам высокой чистоты (циклогексан (99.96%), ртуть (99.99+%), бифенил (99.5%), индий (99.999%), олово (99.999%) и висмут (99.9995%)).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные данные по энтальпиям растворения (разведения) напроксена натрия в воде при различных температурах приведены в табл. 1, 2. Энтальпию растворения Na_NAP в воде ($\Delta_r H^m$) в ряде случаев рассчитывали с учетом энтальпий разведения концентрированных водных растворов соли от m_i до m_f ($\Delta_{dil} H^{m_i \rightarrow m_f}$) по формуле

$$\Delta_r H^{m_i} = \Delta_r H^{m_f} - \Delta_{dil} H^{m_i \rightarrow m_f}. \quad (1)$$

Молярную энтальпию разведения раствора электролита ($\Delta_{dil} H^{m_i \rightarrow m_f}$) можно представить следующим образом:

$$\Delta_{dil} H^{m_i \rightarrow m_f} = L_\phi(m_f) - L_\phi(m_i) = L_\phi, \quad (2)$$

где m_i и m_f – соответственно начальная и конечная моляльные концентрации электролита в растворе, L_ϕ – относительная парциальная молярная энтальпия раствора электролита при моляльности m .

Энтальпии растворения Na_NAP аппроксимировали зависимостью вида [12]:

$$\Delta_r H^m - a_H m^{1/2} = \Delta_r H^\circ + bm + cm^{3/2} + dm^2 \dots, \quad (3)$$

$$a_H = (2/3)(v/2)^{1/2} |z_M z_X|^{3/2} A_H, \quad (4)$$

$$A_H = -(3/2)vRT^2 A_\gamma \times \times (1/T + \partial \ln \epsilon / \partial T - (1/3) \partial \ln d / \partial T), \quad (5)$$

$$A_\gamma = \left(\frac{2\pi N_A e^6 d}{(\epsilon kT)^3 \times 1000} \right)^{1/2} = 3A_\phi. \quad (6)$$

Здесь a_H (а также A_H) – теоретический ограничительный наклон (предельный наклон зависимости Дебая–Хюккеля) для энтальпийной характеристики; v – число составляющих электролит ионов; ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя; z_M и z_X – заряды соответственно катиона и аниона; d – плотность растворителя; N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана; R – универсальная газовая постоянная; A_γ и A_ϕ – предельный наклон зависимости Дебая–Хюккеля соответ-

Таблица 1. Энтальпии растворения (кДж/моль) Na_NAP в воде при различных температурах

$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$	$m \times 10^2$	$\Delta_p H^m$
$T = 293.15 \text{ K}, A_H = 1315 \text{ Дж кг}^{1/2} \text{ моль}^{-3/2}$							
0.015	-0.754*	0.072	-0.667*	0.445	0.873	2.772	1.610*
0.024	-2.049*	0.180	0.572	0.783	0.995	3.540	1.794*
0.030	-1.452*	0.296	0.477	0.946	1.375	3.599	1.471
0.033	-1.755*	0.370	0.607	1.759	1.639	3.780	1.602*
$T = 298.15 \text{ K}, A_H = 1448 \text{ Дж кг}^{1/2} \text{ моль}^{-3/2}$							
0.018	0.940*	0.085	1.051*	0.347	2.008	2.185	3.293
0.029	0.477*	0.106	0.929*	0.624	2.362	2.772	2.918*
0.045	1.029*	0.126	2.211	0.693	2.571	3.540	3.206*
0.046	1.070*	0.166	2.154	1.311	3.005	4.380	3.101*
0.068	1.796*	0.227	2.057	1.619	2.796		
$T = 303.15 \text{ K}, A_H = 1590 \text{ Дж кг}^{1/2} \text{ моль}^{-3/2}$							
0.029	-1.416*	0.062	-0.936	0.388	1.016	2.772	2.282*
0.034	-1.148*	0.130	-0.740	0.879	1.546	3.034	2.295
0.045	-1.405*	0.142	0.673	1.319	2.189	3.540	2.515*
0.054	-0.365*	0.285	0.951	1.470	2.133	4.713	2.718
						5.130	2.881*
$T = 308.15 \text{ K}, A_H = 1740 \text{ Дж кг}^{1/2} \text{ моль}^{-3/2}$							
0.034	1.926*	0.155	3.615	0.942	4.854	2.772	4.651*
0.046	2.081*	0.180	3.753	1.133	4.522	3.540	4.858*
0.062	2.251	0.382	3.999	2.068	4.792	4.386	5.084
0.136	2.531	0.456	3.937	2.583	4.810	5.978	5.238
$T = 313.15 \text{ K}, A_H = 1900 \text{ Дж кг}^{1/2} \text{ моль}^{-3/2}$							
0.048	2.932*	0.174	4.807	0.579	5.196	4.382	6.463*
0.058	3.540	0.182	4.451	1.072	6.001	4.484	6.240
0.085	3.768	0.292	4.635*	1.505	5.730	6.127	7.089*
0.095	3.753	0.384	5.196	2.772	5.542*	7.155	6.930*
0.151	4.586	0.419	4.880	3.540	5.933*		
$T = 318.15 \text{ K}, A_H = 2069 \text{ Дж кг}^{1/2} \text{ моль}^{-3/2}$							
0.048	4.966	0.162	5.929	0.446	7.045	3.382	7.519
0.078	5.797*	0.219	6.668	0.628	6.977	4.383	8.016*
0.099	6.494	0.276	6.695*	0.678	7.295	6.127	8.582*
0.127	6.385	0.362	7.227	2.091	7.173	8.314	9.165*

* Изменения энтальпии при растворении Na_NAP в воде, рассчитанные из теплот разведения (табл. 2).

ственно для коэффициента активности и осмотического коэффициента. Предельный наклон A_H при различных температурах для электролита типа 1–1 взят из работы [13] и приведен в табл. 1. Коэффициенты аппроксимирующей зависимости (3) приведены в табл. 3. В дальнейшем, используя эти коэффициенты, определяли $L_\phi = -\Delta_{\text{dil}} H^{m_i \rightarrow 0}$ для раствора Na_NAP в воде при различных температурах и использовали их для расчета термодинамических характеристик.

Обработка результатов

Выражение для относительной парциальной молярной энтальпии (L_ϕ) в модели Питцера [7] выглядит следующим образом:

$$L_\phi = |z_M z_X| (2A_H/3b) \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X RT^2 (mB'_{MX} + x^2 C'_{MX}), \quad (7)$$

Таблица 2. Энтальпии разведения (кДж/моль) водного раствора Na_NAP в воде при различных температурах

$m_i \times 10^2$	$m_f \times 10^2$	$-\Delta_{\text{dil}} H^{m_i \rightarrow m_f}$	$m_i \times 10^2$	$m_f \times 10^2$	$-\Delta_{\text{dil}} H^{m_i \rightarrow m_f}$
$T = 293.15 \text{ K}$			$T = 298.15 \text{ K}$		
2.772	0.0321	3.365	2.772	0.0294	2.441
3.540	0.0146	2.548	2.772	0.0678	1.122
3.540	0.0301	3.246	3.540	0.0178	2.302
3.540	0.0334	3.549	3.540	0.0418	2.177
3.540	0.0728	2.461	3.540	0.0459	2.136
3.780	0.0241	3.651	3.540	0.0852	2.155
3.780	0.0718	2.269	4.380	0.0453	2.072
3.780	0.1343	1.030	4.380	0.0679	1.305
$T = 313.15 \text{ K}$			4.380	0.1056	2.172
2.772	0.0483	2.610	4.380	0.1490	0.890
2.772	0.1030	1.789	$T = 303.15 \text{ K}$		
3.540	0.0464	2.510	2.772	0.0339	3.430
3.540	0.0947	2.180	2.772	0.0715	3.218
4.380	0.0849	2.695	3.540	0.0289	3.931
4.380	0.1771	2.012	3.540	0.0449	3.920
6.127	0.1584	2.503	3.540	0.0707	3.451
7.155	0.1433	2.344	5.130	0.0387	4.003
7.155	0.2917	2.295	5.130	0.0544	3.246
$T = 308.15 \text{ K}$			$T = 318.15 \text{ K}$		
2.772	0.0344	2.725	4.380	0.0785	2.219
2.772	0.1162	2.120	4.380	0.1619	2.087
3.540	0.0459	2.777	6.127	0.1340	2.670
3.540	0.0995	2.327	6.127	0.2764	1.887
			8.314	0.1894	1.992

где

$$B'_{\text{MX}} = (\partial \beta_{\text{MX}}^{(0)} / \partial T)_{I,P} + (2/\alpha_1^2 I) (\partial \beta_{\text{MX}}^{(1)} / \partial T)_{I,P} \times \\ \times \{1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 I^{1/2})\} + \\ + (2/\alpha_2^2 I) \partial \beta_{\text{MX}}^{(2)} / \partial T_{I,P} \{1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 I^{1/2})\}, \quad (8)$$

$$C'_{\text{MX}} = 0.5(v_M v_X)^{1/2} (\partial C_{\text{MX}}^{\Phi} / \partial T)_{I,P}, \quad (9)$$

где $I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2$ – ионная сила раствора; z_M и z_X – величины заряда катиона и аниона; v_M и v_X – число катионов и анионов в молекуле растворяемого электролита.

Первое слагаемое в уравнении (7) учитывает дальнедействующие электростатические взаимодействия. Второе слагаемое с помощью вириальных коэффициентов $\beta_{\text{MX}}^{(0)}$, $\beta_{\text{MX}}^{(1)}$, $\beta_{\text{MX}}^{(2)}$ и C_{MX}^{Φ} , индивидуальных для каждого электролита и зависящих от температуры и давления, учитывает парные ($\beta_{\text{MX}}^{(0)}$, $\beta_{\text{MX}}^{(1)}$, $\beta_{\text{MX}}^{(2)}$) и тройные (C_{MX}^{Φ}) близ-

кодействующие взаимодействия. За блискодействующее взаимодействие между парами одноименно и разноименно заряженных ионов отвечает коэффициент $\beta_{\text{MX}}^{(0)}$, за взаимодействие только разноименно заряженных ионов – коэффициент $\beta_{\text{MX}}^{(1)}$, а за ассоциативные взаимодействия – коэффициент $\beta_{\text{MX}}^{(2)}$. Для водных растворов электролитов типа 1–1 рекомендуется принимать параметры b и α_1 в уравнении Питцера, равными соответственно 1.2 и $2.0 \text{ кг}^{0.5}/\text{моль}^{0.5}$ [14], а температурно-зависимая величина α_2 определяется из соотношения: $\alpha_2 = 0.043(T - 273.15)$ [14].

Температурная зависимость параметров может быть описана выражениями [14]:

$$\beta_{\text{MX}}^{(0)} = q_1 + q_2 \{(T_R - T)/TT_R\} + \\ + q_3 \ln(T/T_R) + q_4(T - T_R) + q_5(T^2 - T_R^2), \quad (10)$$

$$\beta_{\text{MX}}^{(1)} = q_6 + q_7(T - T_R) + q_8(T^2 - T_R^2), \quad (11)$$

Таблица 3. Коэффициенты аппроксимирующей зависимости (3) для водных растворов Na_NAP

T, K	$\Delta_p H^\circ$	a_H	$b \times 10^{-2}$	$-c \times 10^{-3}$	$d \times 10^{-4}$	r	s_f
293.15	-1.520 ± 0.230	1.793	10.391 ± 2.046	10.049 ± 2.594	2.625 ± 0.828	0.950	0.46
298.15	0.920 ± 0.169	1.936	5.400 ± 1.460	4.762 ± 1.686	1.141 ± 0.493	0.923	0.38
303.15	-1.236 ± 0.203	2.086	8.670 ± 1.446	7.305 ± 1.524	1.680 ± 0.408	0.968	0.44
308.15	2.148 ± 0.221	2.245	6.523 ± 1.262	5.370 ± 1.222	1.181 ± 0.301	0.945	0.42
313.15	3.548 ± 0.228	2.408	5.000 ± 1.167	3.826 ± 1.023	0.793 ± 2.289	0.931	0.47
318.15	6.274 ± 0.159	2.586	0.268 ± 0.053	—	—	0.874	0.52

Примечание. $m_{\max}$ – максимальная концентрация раствора, моль/кг воды. Размерности: $\Delta_p H^\circ$ – кДж/моль, a_H – кДж кг^{1/2}/моль^{3/2}, b – кДж кг/моль², c – кДж кг^{3/2}/моль^{5/2}, d – кДж кг²/моль³; r – коэффициент корреляции, s_f – стандартное отклонение, кДж/моль. Здесь и далее погрешность в описании $\Delta_p H^m$ определялась из выражения: $s_f(\Delta_p H^m) = \{\Sigma(\Delta_p H_i^m - \Delta_p H_{\text{calc}, i}^m)^2 / (N - N_p)\}^{0.5}$, где $\Delta_p H_i^m$ и $\Delta_p H_{\text{calc}, i}^m$ – энтальпия растворения, измеренная экспериментально и рассчитанная соответственно; N и N_p – число точек (значений) и число параметров в аппроксимирующем уравнении соответственно.

$$\beta_{\text{MX}}^{(2)} = q_9 + q_{10}(T - T_R) + q_{11}(T^2 - T_R^2), \quad (12)$$

$$C_{\text{MX}}^\Phi = q_{12} + q_{13}\{(T_R - T)/TT_R\} + q_{14}\ln(T/T_R) + q_{15}(T - T_R), \quad (13)$$

где $T_R = 298.15$ К. В уравнениях (10)–(13) q_i – температурно-независимые параметры. Они определяются из решения уравнения (7) относительно q_i с использованием экспериментальных данных термохимического эксперимента по стандартной программе “statistica”. В уравнение (7) входят производные по температуре параметров $\beta_{\text{MX}}^{(0)}$, $\beta_{\text{MX}}^{(1)}$, $\beta_{\text{MX}}^{(2)}$ и C_{MX}^Φ :

$$(\partial\beta_{\text{MX}}^{(0)}/\partial T)_{I,P} = -q_2/T^2 + q_3/T + q_4 + 2q_5T, \quad (14)$$

$$(\partial\beta_{\text{MX}}^{(1)}/\partial T)_{I,P} = q_7 + 2q_8T, \quad (15)$$

$$(\partial\beta_{\text{MX}}^{(2)}/\partial T)_{I,P} = q_9 + 2q_{10}T, \quad (16)$$

$$(\partial C_{\text{MX}}^\Phi/\partial T)_{I,P} = -q_{13}/T^2 + q_{14}/T + q_{15}. \quad (17)$$

Пакет программ “statistica” позволяет найти необходимые температурно-независимые параметры с учетом их значимости только для модели, не учитывающей ассоциацию ионов в растворе. Результаты последующих расчетов вириальных коэффициентов для энтальпийной характеристики по уравнениям (14)–(17) приведены в табл. 4. Следует отметить, что расчет с учетом ассоциации дает коэффициент $(\partial\beta_{\text{MX}}^{(2)}/\partial T)_{I,P} \neq 0$, однако точность полученных экспериментальных данных не позволяет определить значимость этого коэффициента. Кроме того, точность описания по модели с учетом и без учета ассоциации практически одинакова (табл. 4). Все это дает основание принять описание экспериментальных данных в рамках

модели без учета ассоциации для дальнейших расчетов.

Термодинамические свойства. Уравнения, связывающие различные избыточные термодинамические свойства как раствора, так и компонентов раствора с относительной парциальной мольной энтальпией раствора [13–15], экспериментально определяемой в работе, приведены ниже:

$$H^E \equiv L_\Phi = -\Delta_{\text{разв}} H^{m \rightarrow 0}, \quad (18)$$

$$\bar{L}_1 = -0.5m^{3/2}M_1(\partial L_\Phi/\partial m^{1/2}), \quad (19)$$

$$\bar{L}_2 = L_\Phi + 0.5m^{1/2}(\partial L_\Phi/\partial m^{1/2}), \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Phi(T_2) - \Phi(T_1) &= \\ &= (m^{1/2}/2\nu R) \int_{T_1}^{T_2} (\partial L_\Phi/\partial m^{1/2}) d(1/T), \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \ln[\gamma_\pm(T_2)/\gamma_\pm(T_1)] &= \\ &= (1/\nu R) \int_{T_1}^{T_2} [L_\Phi + (m^{1/2}/2)(\partial L_\Phi/\partial m^{1/2})] d(1/T), \end{aligned} \quad (22)$$

$$C_P^E = \bar{C}_P - C_P^\circ = (\partial L_\Phi/\partial T)_P, \quad (23)$$

$$(\partial\Delta_p H^m/\partial T)_{P,m} = \Delta_p C_P = \bar{C}_{P,2} - C_{P,\text{кр}}, \quad (24)$$

$$\partial\bar{L}_1/\partial T = \bar{C}_{P,1} - \bar{C}_{P,1}^\circ, \quad (25)$$

$$\partial\bar{L}_2/\partial T = \bar{C}_{P,2} - \bar{C}_{P,2}^\circ = \bar{C}_{P,2} - \Phi_{C_P}^\circ. \quad (26)$$

Здесь Φ и $\gamma_\pm$ – соответственно осмотический коэффициент и коэффициент активности водного раствора Na_NAP; $\bar{L}_1$ и $\bar{L}_2$ – парциальные молярные энтальпии растворителя и растворенного ве-

Таблица 4. Величины параметров $(\partial\beta_{\text{MX}}^{(0)}/\partial T)_{I,P}$, $(\partial\beta_{\text{MX}}^{(1)}/\partial T)_{I,P}$ (кДж/(моль К)) и $(\partial C_{\text{MX}}^{\Phi}/\partial T)_{I,P}$ (кДж/(моль² К)) для водного раствора напроксена натрия при различных температурах (I – с учетом ассоциации, II – без учета ассоциации)

T, К	Модель	$(\partial\beta_{\text{MX}}^{(0)}/\partial T)_{I,P}$	$-(\partial\beta_{\text{MX}}^{(1)}/\partial T)_{I,P}$	$(\partial\beta_{\text{MX}}^{(2)}/\partial T)_{I,P}$	$-(\partial C_{\text{MX}}^{\Phi}/\partial T)_{I,P}$	$s_f(L_{\Phi})$
293.15	I	-1.534	8.141	9.092	18.240	0.59
	II	3.359 ± 0.326	3.952 ± 0.470	–	18.08 ± 3.00	0.51
298.15	I	-1.301	9.255	9.990	14.652	0.79
	II	2.825 ± 0.326	3.341 ± 0.470	–	14.92 ± 3.00	0.73
303.15	I	-1.027	10.369	10.889	11.182	0.61
	II	2.295 ± 0.326	2.730 ± 0.470	–	11.87 ± 3.00	0.66
308.15	I	-0.714	11.483	11.788	7.824	0.45
	II	1.770 ± 0.326	2.118 ± 0.470	–	8.911 ± 3.00	0.48
310.15	I	-0.579	11.929	12.147	6.512	–
	II	1.562 ± 0.326	1.874 ± 0.470	–	7.755 ± 3.00	–
313.15	I	-0.365	12.597	12.686	4.574	0.50
	II	1.250 ± 0.326	1.507 ± 0.470	–	6.050 ± 3.00	0.50
315.15	I	-0.216	13.043	13.046	3.303	–
	II	1.044 ± 0.326	1.263 ± 0.470	–	4.931 ± 3.00	–
318.15	I	0.018	13.711	13.585	1.426	0.56
	II	0.737 ± 0.326	0.896 ± 0.470	–	3.279 ± 3.00	0.60

Примечание. Погрешность (s_f , кДж/моль) в описании L_{Φ} определялась из выражения: $s_f(L_{\Phi}) = \{\Sigma(L_{\Phi,i} - L_{\Phi,\text{calc},i})^2/(N - N_p)\}^{0.5}$, где $L_{\Phi,i}$ и $L_{\Phi,\text{calc},i}$ – относительная парциальная молярная энтальпия экспериментальная и расчетная соответственно; N и N_p – число точек (значений) и число параметров соответственно. Для модели I параметр α_2 , кг/моль^{1/2} = $0.043(T - 273.15)$ [14].

щества в растворе; v – число ионов, на которое диссоциирует электролит ($v = 2$ для Na_NAP); M_1 – молярная масса воды (кг/моль); C_P^E – избыточная теплоемкость раствора при постоянном давлении; $(\bar{C}_P - C_P^{\circ})$ – разность молярных теплоемкостей раствора при данной концентрации m и бесконечном разведении; $\Delta_P C_P$ – изменение теплоемкости при растворении Na_NAP с образованием кристаллической формы Na_NAP ($C_{P,\text{кр}} = (1.0485 \pm \pm 0.0016) + (0.00272 \pm 0.00012)t(^{\circ}\text{C}) + (5.7 \times 10^{-5} \pm \pm 2.0 \times 10^{-6})t(^{\circ}\text{C})^2$, $r^2 = 0.999$, $s_f = 0.002$ Дж/(г К)); $\bar{C}_{P,1}$ и $\bar{C}_{P,2}$ – парциальные молярные теплоемкости соответственно воды и Na_NAP в растворе концентрации m ; $\bar{C}_{P,1}^{\circ}$ и $\bar{C}_{P,2}^{\circ}$ – парциальные молярные теплоемкости в бесконечно разбавленном растворе соответственно воды, равна теплоемкости воды, и Na_NAP; $\Phi_{C_P}^{\circ}$ – “кажущаяся” молярная теплоемкость электролита при $m = 0$.

Интегралы в формулах (21), (22) рассчитывали численно, используя пакет стандартных программ “origin”. Расчетные данные по некоторым избыточным термодинамическим характеристикам системы вода–Na_NAP представлены в табл.

5. Коэффициенты активности и осмотические коэффициенты водного раствора Na_NAP при 318.15 К рассчитывали по уравнению Дебая–Хюккеля [16] для определения их значений при других температурах (табл. 5) на основе экспериментальных данных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С увеличением концентрации электролита до 0.01 моль/кг растворителя наблюдается резкий рост эндотермичности растворения Na_NAP (табл. 1). При $m > 0.01$ изменение энтальпии при растворении слабо зависит от концентрации раствора. В общем случае с ростом температуры эндотермичность растворения электролита увеличивается. Однако при увеличении температуры от 298.15 до 303.15 К эндотермичность растворения уменьшается. Изменение энтальпии гидратации с температурой и концентрацией для Na_NAP и для органических электролитов (например, для Bu_4NBr) [17, 18] аналогично: с ростом температуры и концентрации гидратация ослабляется. Это дает основание предположить, что гидратация стехиометрической смеси ионов Na_NAP определяется полостным механизмом, поскольку с ростом температуры разрушается первичная структура воды, она становится более плотноупакованной

Таблица 5. Избыточные молярные термодинамические свойства водных растворов Na₂NAP при 293.15–318.15 К

m , моль/кг	L_{Φ} , Дж/моль	$\bar{L}_2$, Дж/моль	$-C_P^E$, Дж/(моль К)	γ	Φ	m , моль/кг	L_{Φ} , Дж/моль	$\bar{L}_2$, Дж/моль	$-C_P^E$, Дж/(моль К)	γ	Φ
$T = 293.15 \text{ К}$						$T = 310.15 \text{ К}$					
0.0005	383	709	4.6	0.997	1.000	0.005	1476	2397	59.9	0.976	0.993
0.001	683	1237	8.3	0.999	1.002	0.010	2133	3045	82.0	0.967	0.990
0.005	2154	3372	19.2	1.010	1.006	0.020	2601	2935	87.5	0.952	0.983
0.010	2940	3841	11.7	1.007	1.001	0.030	2653	2658	81.1	0.940	0.978
0.020	3149	2715	-25.6	0.985	0.983	0.040	2699	3207	86.4	0.933	0.977
0.030	2849	2050	-61.9	0.968	0.975	0.050	2968	5141	122.8	0.932	0.981
0.035	2760	2510	-73.8	0.967	0.978	0.060	3611	8831	164.3	0.937	0.989
$T = 298.15 \text{ К}$						$T = 313.15 \text{ К}$					
0.0005	355	655	6.1	0.995	0.999	0.0005	230	416	10.6	0.990	0.997
0.001	631	1143	11.2	0.995	1.000	0.001	401	717	19.9	0.986	0.996
0.005	2015	3190	31.2	0.998	1.002	0.005	1289	2091	67.1	0.972	0.991
0.010	2803	3777	32.3	0.994	0.998	0.010	1875	2706	94.4	0.962	0.988
0.020	3142	3016	7.7	0.975	0.984	0.020	2322	2684	107.5	0.947	0.982
0.030	2978	2492	-19.8	0.960	0.977	0.030	2392	2425	106.4	0.935	0.978
0.040	2974	3828	-39.1	0.961	0.984	0.040	2422	2747	117.8	0.928	0.977
$T = 303.15 \text{ К}$						0.050	2603	4111	145.3	0.923	0.977
0.0005	323	594	7.6	0.993	0.998	0.060	3060	6820	207.3	0.923	0.981
0.001	573	1037	14.1	0.990	0.998	$T = 315.15 \text{ К}$					
0.005	1852	2971	43.2	0.988	0.998	0.0005	209	374	11.2	0.989	0.996
0.010	2635	3676	53.0	0.982	0.994	0.001	360	641	21.0	0.985	0.995
0.020	3111	3327	40.9	0.965	0.984	0.005	1150	1868	71.9	0.970	0.990
0.030	3107	3022	22.2	0.952	0.978	0.010	1679	2437	102.6	0.959	0.987
0.040	3186	4137	13.2	0.948	0.981	0.020	2095	2450	120.8	0.944	0.982
0.050	3666	7447	70.2	0.958	0.994	0.030	2166	2188	123.2	0.933	0.978
$T = 308.15 \text{ К}$						0.040	2177	2347	138.0	0.925	0.976
0.0005	279	510	9.1	0.991	0.997	0.050	2293	3320	160.3	0.919	0.976
0.001	492	887	17.0	0.988	0.997	0.060	2618	5365	235.9	0.916	0.977
0.005	1589	2563	55.1	0.979	0.994	$T = 318.15 \text{ К}$					
0.010	2285	3236	73.7	0.971	0.991	0.0005	173	306	12.1	0.989	0.996
0.020	2754	3049	74.2	0.955	0.983	0.001	294	517	22.8	0.984	0.995
0.030	2786	2748	64.3	0.943	0.978	0.005	922	1495	79.1	0.967	0.989
0.040	2835	3440	65.5	0.937	0.978	0.010	1349	1970	115.0	0.955	0.986
0.050	3156	5748	107.8	0.938	0.984	0.020	1697	2001	140.7	0.940	0.981
0.060	3919	10083	135.7	0.948	0.997	0.030	1750	1709	148.4	0.930	0.978
$T = 310.15 \text{ К}$						0.040	1720	1606	170.0	0.922	0.976
0.0005	260	474	9.7	0.990	0.997	0.050	1724	1975	182.9	0.915	0.974
0.001	457	822	18.1	0.987	0.996	0.060	1842	3006	278.9	0.909	0.973

Примечание. Величины γ и Φ при 318.15 К рассчитаны по уравнению Дебая–Хюккеля [16]: $\ln \gamma = -Am^{0.5}/(1 + Bbm^{0.5})$, принято $b = 4.5 \text{ \AA}$ и $1 - \Phi = (Am^{0.5}/3)\Phi(Bbm^{0.5})$, где $\Phi(X) = (3/X^3)[1 + X - 2\ln(1 + X) - 1/(1 + X)]$; $A = 0.5317 \text{ моль}^{-0.5} \text{ л}^{0.5}$ [16], $10^{-8} B = 0.3334 \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-0.5} \text{ л}^{0.5}$ [16].

и, как следствие, увеличиваются эндо-затраты на размещение частиц растворенного вещества в растворе. При $m > 0.005$ слабое влияние концентрации раствора на изменение энтальпии растворения Na_2NAP вызвано компенсацией эффектов, связанных с взаимодействием молекул Na_2NAP с молекулами воды (экзо-эффект) и структурными эффектами в растворителе, вызванных растворимым веществом (эндо-эффект). В области концентраций $0 < m < 0.005$ заметное уменьшение эндотермичности растворения, возможно, вызвано преобладанием первого эффекта над вторым в гидратации электролита.

Изменение коэффициента активности и осмотического коэффициента от концентрации (табл. 5) раствора вода– Na_2NAP показывает, как изменяется состояние электролита (коэффициент активности) и растворителя (осмотический коэффициент). Следует отметить, что эти зависимости нелинейны и экстремальны. С повышением температуры ($T > 293.15$ К) и концентрации значение $\gamma_{\pm}$ уменьшается, что указывает либо на ассоциацию ионов растворенного электролита, либо на высвобождение молекул воды за счет разрушения как первичной структуры воды под влиянием растворенного электролита, так и гидратных оболочек ионов. Изменение $\gamma_{\pm}$ от концентрации в интервале температур от 293.15 до 303.15 К экстремально. Экстремум смещается в область более высокой концентрации с понижением температуры. При $m > 0.035$ и $T > 313.15$ К наблюдается минимум $\gamma_{\pm}$, который с ростом температуры смещается в область более высокой концентрации раствора. Увеличение $\gamma_{\pm}$ при концентрации выше минимального значения, возможно, вызвано образованием ассоциатов, содержащих молекулы воды. Понижение температуры способствует этому процессу. Следует отметить, что при $m = 0.03$ осмотический коэффициент раствора вода– Na_2NAP не зависит от температуры в интервале 303.15–318.15 К.

Избыточная теплоемкость раствора (C_p^E) отрицательна (табл. 5), за исключением растворов с $m > 0.01$ при $T = 293.15$ К и с $m > 0.02$ при $T = 298.15$ К. Это свидетельствует о подавляющем числе случаев, в которых $\bar{C}_p < C_p^o$ (теплоемкость раствора концентрации m меньше теплоемкости бесконечно разбавленного раствора). И только в некоторых случаях $\bar{C}_p > C_p^o$, что указывает на дополнительную связанность в растворах с $m > 0.01$ при $T = 293.15$ К и с $m > 0.02$ при $T = 298.15$ К по сравнению с бесконечно разбавленными растворами. При $T = 312.15$ К и $0.015 < m < 0.045$ наблюдается инверсия зависимости C_p^E от температуры: с ростом концентрации значение C_p^E увеличивается при $T < 312.15$ К и уменьшается при $T > 312.15$ К.

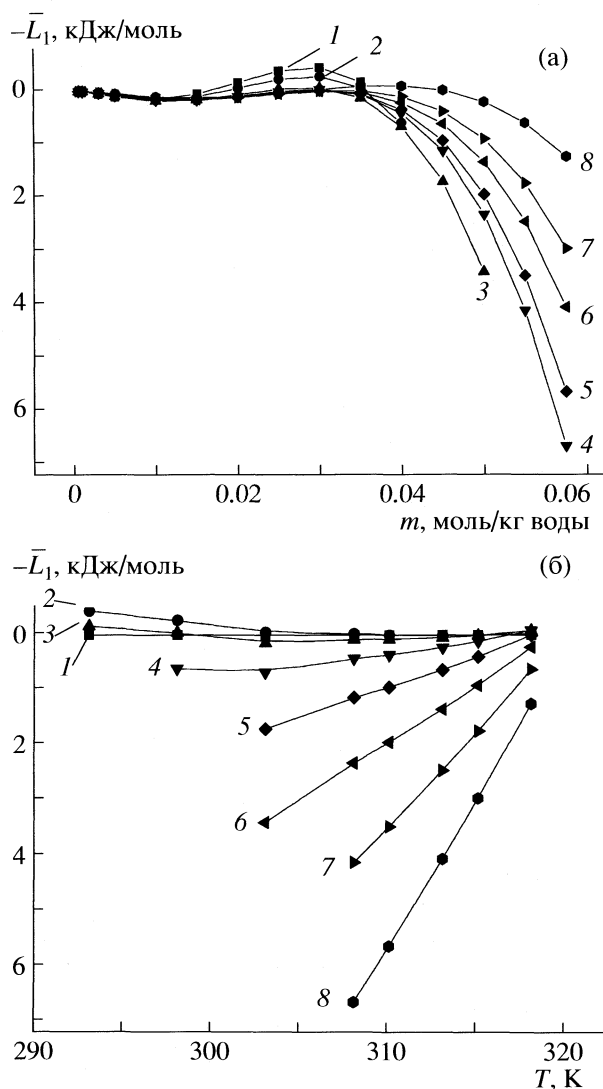


Рис. 1. Зависимости $\bar{L}_1$ водного раствора напроксена натрия от концентрации (а) и температуры (б); а: 1 – 293.15, 2 – 298.15, 3 – 303.15, 4 – 308.15, 5 – 313.15, 6 – 318.15 К; б: 1 – 0.0005, 2 – 0.03, 3 – 0.035, 4 – 0.04, 5 – 0.045, 6 – 0.05, 7 – 0.055, 8 – 0.06 m .

Об изменении свойств компонентов раствора свидетельствуют соответствующие относительные парциальные молярные энтальпии. Рассмотрим, как изменяется энергетика взаимодействия воды с раствором вода– Na_2NAP от температуры и концентрации раствора (рис. 1). Следует отметить, что при $m > 0.04$ растворитель, введенный в раствор, испытывает сильные взаимодействия с раствором: $\bar{L}_1$ изменяется от ~ -1000 до -6000 Дж/моль. Причем как с понижением температуры, так и с увеличением концентрации раствора темп изменения $\bar{L}_1$ возрастает. При $m < 0.04$ вода растворяется в растворе вода– Na_2NAP без заметного изменения

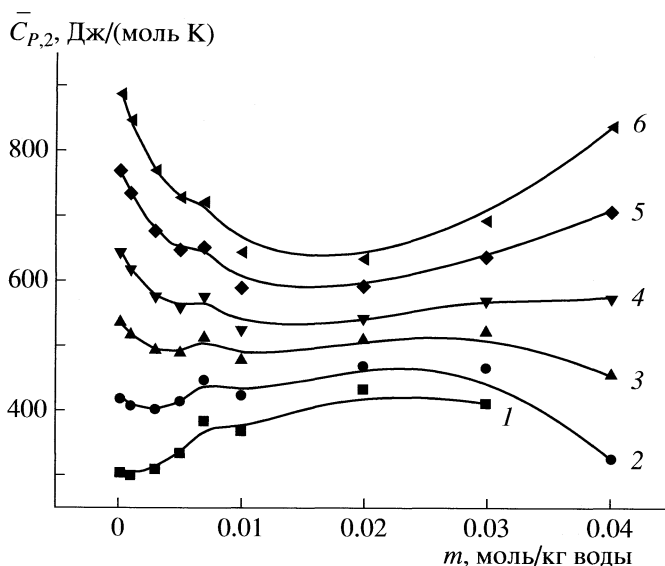


Рис. 2. Зависимость $\bar{C}_{P,2}$ от концентрации при различных температурах: 1 – 293.15, 2 – 298.15, 3 – 303.15, 4 – 308.15, 5 – 313.15, 6 – 318.15 К.

$\bar{L}_1$, что указывает на одинаковое воздействие раствора на растворяемую воду в этом интервале концентраций. Однако с понижением температуры (при переходе от 298.15 к 293.15 К) находящийся в водном растворе Na_NAP уже способствует ослаблению взаимодействий растворимых молекул воды с раствором (возрастает положительная величина $\bar{L}_1$).

Какие изменения испытывает растворенное вещество в растворе? Зависимости $\bar{L}_2 = f(T)$ являются зеркальным отражением зависимостей $\bar{L}_1 = f(T)$, поэтому рисунок для этой характеристики не приводится. Величины $\bar{L}_2$ представлены в табл. 5. Во всем интервале изученных концентраций и температур величина $\bar{L}_2$ положительна, что свидетельствует о преобладании эффекта от разрушения связей в растворенном веществе при его растворении в растворе над гидратационными эффектами. Повышение температуры от 303.15 до 318.15 К ведет к уменьшению положительной величины $\bar{L}_2$ независимо от концентрации раствора. В интервале температур 293.15–303.15 К обнаружена область концентраций ($m \sim 0.01$ – 0.04) с минимумом $\bar{L}_2$ при $m = 0.03$. Понижение температуры в этой области концентраций ведет к уменьшению положительной величины $\bar{L}_2$. Это можно связать либо с проявлением гидрофобного эффекта при низких температурах для водного раствора Na_NAP, либо с компенсацией вклада от разру-

шения связей в Na_NAP при его растворении вкладом от ассоциативных процессов в растворе.

Дифференциальные характеристики компонентов раствора ($\bar{L}_1$ и $\bar{L}_2$), связаны с парциальными молярными теплоемкостями компонентов раствора и являются температурными коэффициентами энтальпий растворения Na_NAP в воде. Температурные коэффициенты $\partial \bar{L}_1 / \partial T$ (рис. 1) и $\partial \bar{L}_2 / \partial T$ (табл. 5) имеют различные знаки в зависимости от температуры и концентрации раствора:

$m < 0.01$, во всем изученном интервале температур $\partial \bar{L}_2 / \partial T < 0$;

$0.01 < m < 0.04$, $\partial \bar{L}_2 / \partial T < 0$ при $T > 303.15$ К и $\partial \bar{L}_2 / \partial T > 0$ при $T < 303.15$ К;

$m < 0.04$, $\partial \bar{L}_1 / \partial T \sim 0$ слабо изменяется и с концентрацией и с температурой;

$m > 0.04$ и $T > 303.15$ К, $\partial \bar{L}_1 / \partial T > 0$, а $\partial \bar{L}_2 / \partial T < 0$.

Если $\partial \bar{L}_1 / \partial T > 0$, то $\bar{C}_{P,1} > \bar{C}_{P,1}^\circ$, а если $\partial \bar{L}_1 / \partial T < 0$, то $\bar{C}_{P,1} < \bar{C}_{P,1}^\circ$. Если $\partial \bar{L}_2 / \partial T < 0$, то $\bar{C}_{P,2} - \bar{C}_{P,2}^\circ < 0$ или $\bar{C}_{P,2} < \bar{C}_{P,2}^\circ$, а если $\partial \bar{L}_2 / \partial T > 0$, то $\bar{C}_{P,2} - \bar{C}_{P,2}^\circ > 0$ или $\bar{C}_{P,2} > \bar{C}_{P,2}^\circ$. Из этого следует, что при $m < 0.04$ структурированность воды в растворе по сравнению с чистой водой изменяется очень слабо, а при $m > 0.04$ – она уже возрастает по отношению к чистой воде с ростом концентрации раствора. При $0.01 < m < 0.04$ и $T = 303.15$ – 308.15 К значение $\partial \bar{L}_2 / \partial T \sim 0$, т.е. в области экстремума $\bar{C}_{P,2} \cong \bar{C}_{P,2}^\circ$ – парциальная молярная теплоемкость Na_NAP в растворе концентрации m равна парциальной молярной теплоемкости электролита при бесконечном разведении. При $m < 0.01$ и во всем температурном интервале, а также при $0.01 < m < 0.04$ и $T > 303.15$ – 308.15 К парциальная молярная теплоемкость электролита в растворе меньше этой величины при бесконечном разведении. При $0.01 < m < 0.04$ и $T < 303.15$ – 308.15 К парциальная молярная теплоемкость электролита в растворе уже больше этой величины при бесконечном разведении. Все это указывает на то, что энергетика перехода Na_NAP в водный раствор зависит как от концентрации, так и от температуры раствора.

На основе соотношения (24) удалось рассчитать величину $\bar{C}_{P,2}$. Ее изменение от концентрации и температуры представлено на рис. 2. Видно, что $\bar{C}_{P,2} > 0$ во всем интервале концентраций и возрастает с ростом температуры. Однако изотермы ведут себя различно с ростом концентрации. Так, при низкой температуре (например,

293.15 К) с ростом концентрации значение $\bar{C}_{P,2}$ сначала возрастает, а затем, проходя через максимум, уменьшается. При высокой температуре (например, 318.15 К) с ростом концентрации значение $\bar{C}_{P,2}$ уменьшается и, проходя через минимум, возрастает. В области концентраций $m = 0.01$ – 0.03 величина $\bar{C}_{P,2}$ не зависит от концентрации раствора. Таким образом, связанность Na_NAP в водном растворе с ростом температуры возрастает, но рост концентрации электролита (до $m = 0.01$) в растворе способствует тем большей связанности, чем ниже температура. Обратная зависимость наблюдается при $m > 0.03$.

В заключение можно отметить ряд важных выводов. Получен набор термодинамических характеристик образования водного раствора Na_NAP в интервале растворимости электролита в физиологически значимом интервале температур. Показано, что температура и концентрация аналогично влияют на гидратацию Na_NAP и органических электролитов. Обнаружен минимум на зависимости коэффициента активности от концентрации, и определен состав раствора, при котором осмотический коэффициент не зависит от температуры. В общем случае наблюдается усиление взаимодействий в водном растворе Na_NAP как с концентрацией, так и с температурой. Однако при $T < 298.15$ К и $m > 0.01$ взаимодействие растворяемой воды с раствором ослабевает, а взаимодействие растворяемого электролита – усиливается. Показано, что связанность Na_NAP в водном растворе с увеличением температуры возрастает. Характер изменения связанности электролита в растворе с концентрацией зависит от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scholer D.W., Boettcher K.E.C., Schweizer A. // Amer. J. Med. 1986. V. 80. P. 34.
2. Fini A., Fazio G., Feroci G. // Int. J. Pharm. 1995. V. 126. P. 95.
3. Barbato F., Caliendo G., La Rotonda M.I. et al. // Quant. Struct.-Act. Relat. 1986. V. 5. P. 88.
4. Avdeef A. Absorption and drug development: Solubility, Permeability, and Charge State. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2003. P. 287.
5. Pitzer K.S. // J. Chem. Phys. 1973. V. 77. № 2. P. 268.
6. Пумпер К.С. // Термодинамическое моделирование в геологии: Минералы, флюиды и расплавы / Пер. с англ. М.: Мир, 1992. С. 110.
7. Silvester L.F., Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1822.
8. Kim Y.-S., Mendez del Rio J.R., Rousseau R.W. // J. Pharm. Sci. 2005. V. 94. P. 1941.
9. Манин Н.Г., Перлович Г.Л., Манин А.Н., Фини А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1212.
10. Кинчин А.Н., Колкер А.М., Крестов Г.А. // Там же. 1986. Т. 60. № 3. С. 782.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1. 623 с.
12. Кобенин В.А., Казанский А.Н. // Термодинамические свойства растворов. Иваново: ИХТИ, 1984. С. 3.
13. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.
14. Busey R.H., Holmes H.F., Mesmer R.E. // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. P. 343.
15. Mayrath J.E., Wood R.H. // Ibid. 1983. V. 15. P. 625.
16. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 273–275.
17. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 352 с.
18. Манин Н.Г., Кустов А.В., Королев В.П. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 49. № 1. С. 120.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.54.165:542.934

ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ Ba_2CaWO_6

© 2009 г. И. Е. Анимитца*, Н. А. Кочетова*, Т. А. Денисова**, Н. А. Журавлев**,
И. В. Бакланова**

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург

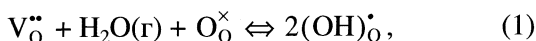
**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

E-mail: irina.animitsa@usu.ru

Поступила в редакцию 08.11.2007 г.

Исследованы гидратированные вольфраматы щелочно-земельных металлов $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2+x}\text{W}_{2-x}\text{O}_{12-2x}$ с перовскитоподобной структурой методами термогравиметрии, ЯМР H^1 , ИКС и КР; измерение электропроводности и чисел переноса проведено при вариации T , p_{O_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Установлено, что твердые растворы способны обратимо интеркалировать воду и проявлять высокотемпературный протонный транспорт. Сделан вывод, что локализация протонов на кислороде приводит к появлению энергетически неэквивалентных ОН-групп, небольшая часть протонов присутствует в виде H_2O и H_3O^+ .

Высокотемпературный протонный транспорт за последние 20 лет наиболее интенсивно изучался на цератах бария и стронция со структурой перовскита, допированных оксидами редкоземельных элементов [1]. Установлено, что основным фактором, обеспечивающим появление протонов в структуре соединений, является наличие вакансий кислорода. Такие фазы при обработке во влажной атмосфере и соответствующей температуре способны диссоциативно растворять пары воды согласно квазихимическому уравнению:



где $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ – вакансии кислорода, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ – атом кислорода в регулярной позиции, $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$ – гидроксильная группа в подрешетке кислорода.

В родственных перовскиту структурах криолита $\text{A}_2(\text{AB})\text{O}_6$ и эльпасолита $\text{A}_2(\text{BB}')\text{O}_6$ (так называемые двойные перовскиты) благодаря высокой толерантности структуры становится возможным разнообразные комбинации зарядов элементов в А- и В-подрешетках. Это открывает принципиально иной путь организации кислородного дефицита – структурной разупорядоченности подрешетки кислорода. Примером являются составы $\text{Sr}_6\text{M}_2\text{O}_{11} \equiv \text{Sr}_4^{(12)}(\text{Sr}_2\text{M}_2)^{(6)}\text{O}_{11}[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]_1$ (где М – Nb, Ta) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \equiv \text{Ba}_4^{(12)}(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)^{(6)}\text{O}_{11}[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]_1$. Такие фазы при стехиометрическом составе содержат вакансии кислорода $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]$, которые являются неотъемлемой частью структуры и не требуют за-

рядовой компенсации. Впервые возможность внедрения воды в такие структуры и реализация протонного переноса показана в работах [2–5]. При полном заполнении вакансий кислорода молекулами воды из газовой фазы достигается теоретически возможный предел гидратации, равный 50 мол. % H_2O .

В литературе известны и другие структурные аналоги с многоподрешеточной катионной системой (кубооктаэдрической и двумя октаэдрическими). Примером подобных оксидных фаз могут служить криолиты $\text{Me}_3^{+2}(\text{Mo,W})\text{O}_6 \equiv \text{Me}^{(12)}[\text{Me}_{1/2}\text{M}_{1/2}]^{(6)}\text{O}_3$ с комплектной подрешеткой кислорода. Однако, аналогично известным ниобатным и танталатным системам, существует принципиальная возможность получения фаз с незанятыми кислородными позициями при варьировании соотношения MeO/WO_3 . Такие фазы потенциально могли бы проявлять протонный транспорт.

В настоящей работе изучена возможность получения твердых растворов на основе соединений Ba_3WO_6 и Ba_2CaWO_6 , в соответствии с формулами $\text{Ba}_{3+x}\text{W}_{1-x}\text{O}_{6-2x}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2+x}\text{W}_{2-x}\text{O}_{12-2x}$, а также проведено исследование протонного переноса и форм нахождения протонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые фазы получены методом твердофазного синтеза из исходных BaCO_3 , CaCO_3 , WO_3 при ступенчатом повышении температуры через каждые 100°C в интервале $800\text{--}1300^\circ\text{C}$ и изотер-

мических выдержках 10–20 ч. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80$ град.

Исследование КР-спектров образцов выполнено на спектрометре Renishaw-1000 (Ar^+ -лазер, $\lambda = 514.5$ нм). ИК-спектры пропускания получены на спектрометре Specord M-80 в интервале $300\text{--}4000$ см^{-1} от мелко растертых поликристаллических образцов, суспендированных в вазелиновом масле.

Спектры протонного магнитного резонанса (ЯМР ^1H) регистрировали на спектрометре ЯМР широких линий, созданном на основе спектрометра ЯМР высокого разрешения BS-487B “Tesla” с использованием рабочей частоты 85 МГц. Эксперименты проводили при различных температурах. Разложение экспериментальных спектров на составляющие проводили с помощью программы PROTON, созданной на базе атласов рассчитанных спектров ЯМР ^1H .

Электрические измерения осуществляли на таблетированных образцах двухконтактным методом с Pt-электродами. Сопротивление образцов измеряли методом электрохимического импеданса. Парциальное давление кислорода p_{O_2} задавали с помощью электрохимического насоса на основе электролита $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. Парциальное давление паров воды задавали с помощью осушки воздуха над P_2O_5 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм) или барботированием воздуха через насыщенный раствор KBr ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ атм). Протонные числа переноса определяли методом ЭДС.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгеновские исследования

Рентгеновские исследования выполнялись на образцах, полученных в сухой атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм). Фазы составов Ba_2CaWO_6 , $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_{11.6}$ получены однофазными. Установлено, что все они принадлежат к структуре двойного перовскита. Составы Ba_2CaWO_6 и $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ имели кубическую симметрию (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), а $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.2}\text{W}_{1.8}\text{O}_{11.6}$ – незначительные тетрагональные искажения. Удвоенный перовскитный параметр $8.38(7)$ Å и высокая симметрия позволяет предполагать преимущественно упорядоченное расположение разноразмерных катионов в В-подрешетке, кроме того, отсутствие дополнительных сверхструктурных линий свидетельствует о преобладающем статистическом расположении вакансий кислорода.

С целью выявления возможных структурных изменений, обусловленных процессами взаимо-

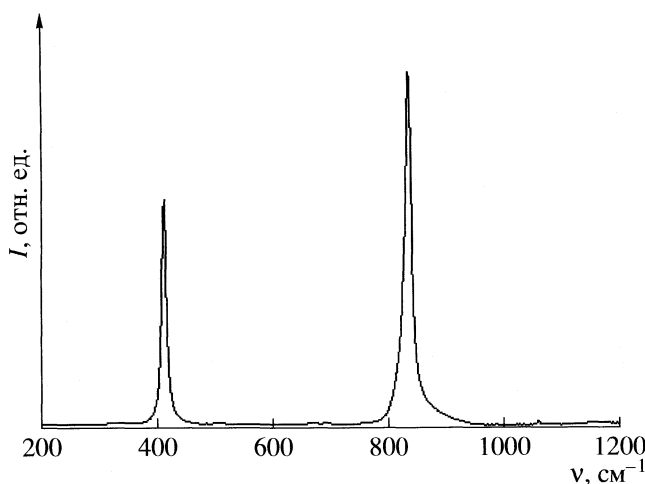


Рис. 1. Спектр КР для $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$.

действия с водой, рентгеновские исследования выполнялись также на образцах, предварительно обработанных во влажной атмосфере. Гидратированные фазы характеризовались такой же симметрией ячейки, что и “сухие” образцы, т.е. в процессе внедрения воды структурных изменений не происходило.

Твердые растворы на основе Ba_3WO_6 состава $\text{Ba}_{3+x}\text{W}_{1-x}\text{O}_{6-2x}$ однофазными не получены. Данный факт можно объяснить тем, что образование твердых растворов с вакансиями в кислородной подрешетке предполагает появление в структуре кроме октаэдров также полиэдров с координационным числом меньше 6. Для больших ионов бария низкие координационные числа не характерны.

КР-спектроскопия

Для образца с наибольшей концентрацией вакансий кислорода $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ метод КР-спектроскопии использовался для уточнения особенностей структуры. В спектрах упорядоченных кубических вольфраматов с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ интенсивные линии расположены в основном в трех, достаточно удаленных друг от друга областях. Наиболее полный анализ и отнесение полос спектра сделан в [6, 7]. Для образца состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ высокочастотная полоса спектра 831 см^{-1} , проявляющаяся в виде сильного пика (рис. 1), отнесена к полностью симметричным валентным колебаниям октаэдра $[\text{WO}_6]v_1(A_{1g})$. Так как для данной структуры характерно наличие двух сортов октаэдров, (в нашем случае $[\text{WO}_6]$ и $[\text{CaO}_6]$), располагающихся упорядоченно, то данный тип колебаний будет характеризоваться движением атомов кислорода вдоль осей $\text{B}^{6+}\text{--O--B}^{2+}$, поэтому его частота определяется природой ионов B^{6+} и B^{2+} . Однако для соединений с большой разностью степеней окисления октаэдриче-

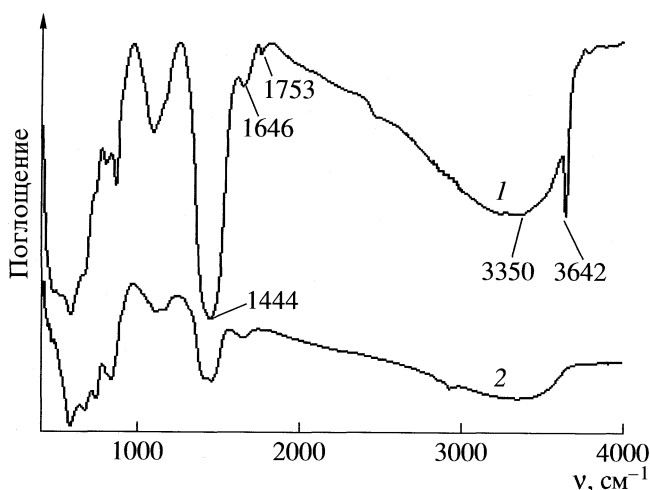


Рис. 2. ИК-спектр для гидратированного $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ (1) и Ba_2CaWO_6 (2).

ских катионов энергии связей различаются существенно $E_{\text{W-O}} \gg E_{\text{Ca-O}}$, влияние W^{6+} более сильное, следовательно, данное колебание можно описать как колебание октаэдра $[\text{WO}_6]$. Наличие одной линии в области частот валентных колебаний (A_{1g}) и отсутствие расщеплений на компоненты свидетельствует о наличии одного типа октаэдров.

Таким образом, можно сделать вывод о высокой степени упорядочения катионов по октаэдрическим позициям. Небольшая асимметрия линии со стороны высоких частот свидетельствует о незначительном отклонении от упорядочения. Данные результаты согласуются с рентгеновскими исследованиями, подтверждающими высокую симметрию фазы.

Вторая полоса 411 см^{-1} связана с деформационными колебаниями октаэдра $[\text{WO}_6]v_5 (F_{2g})$. Низкочастотные колебания относятся к колебанию решетки и представлены одной полосой 102 см^{-1} $T_1(F_{2g})$, соответствующей трансляционным колебаниям атомов, занимающих кубооктаэдрические позиции. В соответствии с общими кристаллохимическими закономерностями распределение щелочноземельных элементов по А- и В-подрешеткам должно происходить следующим образом: большие ионы бария должны располагаться в кубооктаэдрах, а ионы кальция – занимать октаэдрические позиции. Синглетность полученных линий позволяет сделать вывод об отсутствии позиционной инверсии Ba^{2+} и Ca^{2+} .

ИК-спектроскопия

Данный метод использовался для идентификации кислородно-водородных группировок. Основные полосы поглощения полиэдров, содержащие тяжелые атомы вольфрама, обусловленные изменением длин W-O -связей и углов O-W-O ,

лежат в области ниже 1000 см^{-1} . Данное обстоятельство является благоприятным для интерпретации спектра, поскольку полосы, лежащие выше 1000 см^{-1} , можно однозначно отнести к колебаниям OH_n -группировок.

Инфракрасный спектр гидратированного $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ подтверждает присутствие OH_n -группировок (рис. 2). Поглощение в области $2800\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ следует отнести к валентным колебаниям кислородно-водородных группировок. В ИК-спектрах регистрировалась широкая размытая полоса в области $\sim 3500\text{ см}^{-1}$, и высокочастотная узкая полоса 3642 см^{-1} , которая по данным многих исследований может быть отнесена к колебаниям изолированных OH -групп [8, 9]. Однако в области валентных колебаний невозможно однозначно разделить полосы, относящиеся к колебаниям различных кислородно-водородных группировок. В связи с этим, особый интерес представляют исследования деформационных колебаний.

Область деформационных колебаний воды наиболее чувствительна к изменению состояния воды и позволяет проводить идентификацию по типу кислородно-водородных группировок. Известно, что частота деформационных колебаний изолированной молекулы воды 1595 см^{-1} . При ассоциации, в том числе и за счет водородных связей, полоса, соответствующая этому колебанию, смещается в коротковолновую область и проявляется при $1600\text{--}1680\text{ см}^{-1}$. Ион гидроксония H_3O^+ поглощает выше (в области $1680\text{--}1800\text{ см}^{-1}$), а гидроксил OH^- – ниже 1500 см^{-1} . Количество компонент в спектре в области деформационных колебаний связей O-H , как правило, соответствует количеству различных типов кислородно-водородных группировок в гидрате [8].

Как видно из рис. 2, в области деформационных колебаний спектр представлен несколькими полосами поглощения. Наблюдается значительная по интенсивности полоса 1444 см^{-1} , которая может быть отнесена к колебанию группы M-OH . Причем данная полоса представляет собой суперпозицию нескольких вкладов, что проявлялось при частичной дегидратации образца. Таким образом, можно сказать, что большая часть атомов водорода находится в форме энергетически неэквивалентных гидроксильных групп.

Небольшая полоса 1646 см^{-1} указывает на то, что атомы водорода находятся в составе молекул H_2O . Наличие незначительной полосы поглощения 1753 см^{-1} однозначно указывает на существование иона гидроксония. Данный факт (наличие кислотных протонов) ранее был установлен для вольфрамовых кислот и для вольфраматов калия в результате неполного замещения при ионном обмене [10, 11].

Такое многообразие различных группировок, обнаруженных в соединении, является неожиданным фактом, поскольку для высокотемпературных протонных проводников обычно обсуждается присутствие только ОН-групп [12]. Поэтому, кроме непосредственной задачи идентифицировать кислородно-водородные группировки, важно из спектра полос выделить те группировки, которые относятся к адсорбционной воде и не отвечают за формирование протонной проводимости – объемного свойства материала. Для сопоставления исследован спектр фазы Ba_2CaWO_6 с комплектной кислородной подрешеткой. Отсутствие в структуре вакансий кислорода не обеспечивало внедрение воды и, соответственно, чувствительность проводимости к смене влажности атмосферы. По данным ТГ для этой фазы наблюдалась обратимая потеря массы при 150°C , что обусловлено только выделением адсорбированной воды, общее содержание которой не превышало 0.05 моля на формульную единицу.

На рис. 2 представлен ИК-спектр для Ba_2CaWO_6 , обработанного в парах воды. Как видно, наличие характерных частот подтверждает присутствие кислородно-водородных группировок, что следует связать с адсорбционным процессом. Причем в области деформационных колебаний проявляются основные полосы гидроксильных групп ($1455, 1405\text{ см}^{-1}$) и небольшая полоса воды (1641 см^{-1}). В отличие от гидратированного $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$, в спектре Ba_2CaWO_6 полоса деформационных колебаний иона H_3O^+ не проявляется, а в области валентных колебаний отсутствует высокочастотная полоса. Таким образом, можно предполагать, что наличие иона H_3O^+ следует связать с объемным свойством фазы, а не гидроксильным покровом сложного оксида.

Исследование спектра при частичном обезвоживании образца $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ позволяет заключить, что в первую очередь исчезают полосы иона H_3O^+ , как термически менее устойчивые группировки. Наиболее термоустойчивыми являются одиночные гидроксильные.

Таким образом, можно заключить, что в гидратированном $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ большая часть атомов водорода находится в форме гидроксильных групп, которые обеспечивают высокотемпературный протонный транспорт. Однако присутствие небольших количеств протонов в структуре в виде иона H_3O^+ может свидетельствовать о повышении кислотной функции протона из-за высокого заряда элемента В-подрешетки (в данном случае W^{6+}), что отличает вольфраматы от известных высокотемпературных протонных проводников, например, на основе цератов щелочно-земельных металлов [12].

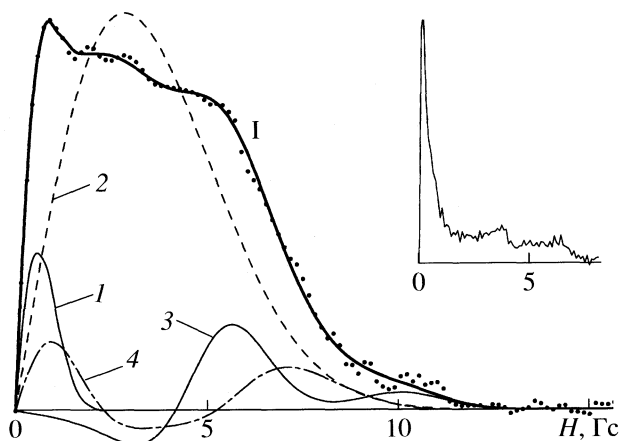


Рис. 3. Экспериментальные точки и расчетная зависимость (I) первой производной сигнала ЯМР ^1H гидратированного образца $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ при -140°C и ее составляющие от: 1 – изолированных ОН-групп; 2 – парных ОН-групп; 3 – молекул воды; 4 – трехспиновых групп типа H_3O^+ . Вставка – экспериментальная линия при $+30^\circ\text{C}$.

Протонный магнитный резонанс

Методом ЯМР ^1H подтверждено наличие протонов в структуре гидратированного $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ (рис. 3). Спектры ЯМР ^1H имеют сложный вид, обусловленный суперпозицией нескольких компонент вследствие наличия различных кислородно-водородных группировок. В общем случае выделены три компонента с величинами ширины линии $\Delta H_1 \approx 1.4\text{--}1.6\text{ Гс}$, $\Delta H_2 \approx 6.0\text{--}7.5\text{ Гс}$, $\Delta H_3 \approx 11\text{--}12\text{ Гс}$. Первые два сигнала следует отнести к ОН-группам, отличающимся межпротонным расстоянием $R_{\text{H-H}}$ как результат различного кристаллографического положения. Узкий сигнал с шириной ΔH_1 составляет $\sim 3\%$ от общего количества протонов в образце и относится к протонам изолированных ОН-групп с $R_{\text{H-H}} = 3.0\text{--}3.1\text{ Å}$. Доля протонов с шириной линии ΔH_2 составляет $\sim 70\text{--}75\%$, они характеризуются величинами $R_{\text{H-H}} \approx 2.0\text{--}2.2\text{ Å}$, что позволяет отнести их к протонам близкорасположенных (парных) ОН-групп структурных фрагментов $-\text{M}(\text{OH})_2$. Остальные $20\text{--}25\%$ протонов примерно поровну распределены между молекулами воды ($R_{\text{H-H}} = 1.56\text{--}1.58\text{ Å}$) и трехспиновыми протонными группировками типа H_3O^+ . Последние с ростом температуры от -140°C до $+30^\circ\text{C}$ переходят в подвижное состояние, что на спектрах ЯМР ^1H проявляется в виде узкого синглета с модуляционным уширением линии. Важно отметить, что на спектрах при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ наблюдается широкая линия с $\Delta H_3 \approx 11\text{--}12\text{ Гс}$ от неподвижных молекул воды.

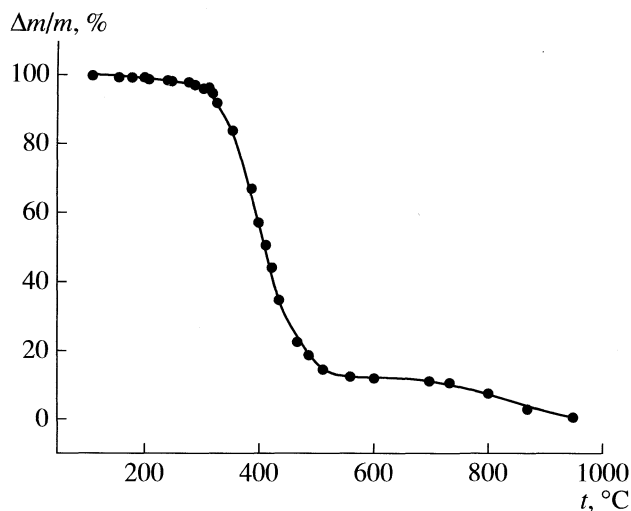


Рис. 4. Относительное изменение массы для $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ в процессе охлаждения.

Термогравиметрия

Термогравиметрические исследования показали, что образцы, содержащие вакансии кислорода, в процессе нагрева–охлаждения во влажной атмосфере претерпевали обратимые изменения массы. Причем, для образцов с большим уровнем кислородного дефицита наблюдались более значимые изменения массы. На рис. 4 представлена типичная зависимость относительного изменения массы для состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$. При охлаждении образца в сухой атмосфере изменений массы не происходило, что подтверждает возможность внедрения воды в матрицу оксида при взаимодействии с парами воды. Однако, если предполагать, что процесс внедрения воды сопровождается заполнением вакансий кислорода в соответствии с уравнением (1), то предел гидратации, равный концентрации вакансий кислорода, не достигался. Например, для фазы $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ максимально возможное количество внедренной воды соответствует 1 молю H_2O , общая же потеря массы в экспериментах по термогравиметрии соответствует 60–70% от теоретически возможного. Как будет обсуждено ниже, основной причиной отклонения от теоретически предполагаемых значений следует признать наличие электронной проводимости p -типа.

Проводимость и числа переноса

Все электрические измерения проводились как в сухой атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм), т.е. в условиях, исключающих появление протонных носителей тока, так и во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.021$ атм). Электропроводность изуча-

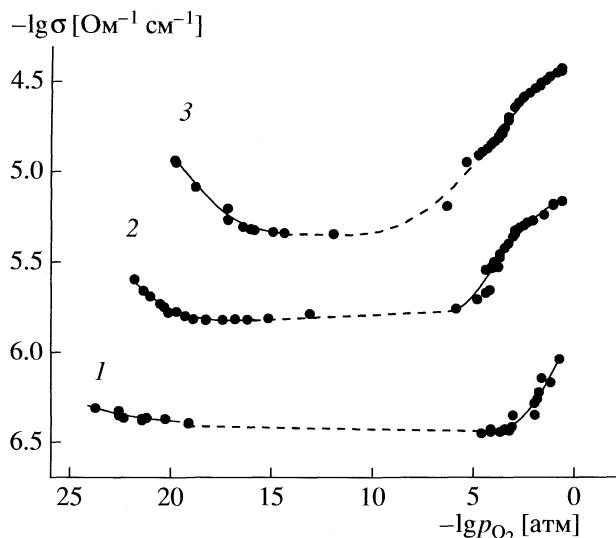
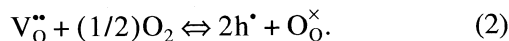


Рис. 5. Зависимости проводимости $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ от парциального давления кислорода (сухая атмосфера, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм) при $t = 550$ (1), 660 (2) и 780°C (3).

лась в широком интервале температур и p_{O_2} . На рис. 5 представлены типичные зависимости проводимости. В средних p_{O_2} наблюдается область независимости проводимости, как результат доминирования ионной проводимости. С учетом структурных особенностей фаз можно утверждать, что ионный транспорт обусловлен ионами кислорода. С увеличением температуры область электролитической проводимости сужалась. На краях интервала p_{O_2} появляются вклады электронной проводимости. В низких p_{O_2} при высоких температурах наблюдается область проводимости n -типа (проводимость уменьшается с увеличением p_{O_2}). В области высоких p_{O_2} – p -тип проводимости (увеличение проводимости с увеличением p_{O_2}). Для перовскитоподобных фаз появление дырочной проводимости обычно трактуется как результат заполнения вакансий кислорода с образованием дырок (h^*) в соответствии с уравнением



В предположении, что общая электропроводность при $T = \text{const}$ аппроксимируется уравнением вида:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_{\text{эл}} = \sigma_{\text{ион}} + K p_{\text{O}_2}^{\pm 1/4}, \quad (3)$$

где величина ионной проводимости ($\sigma_{\text{ион}}$) не зависит от p_{O_2} , электронная проводимость p -типа представляется функцией $K p_{\text{O}_2}^{+1/4}$, а электронная

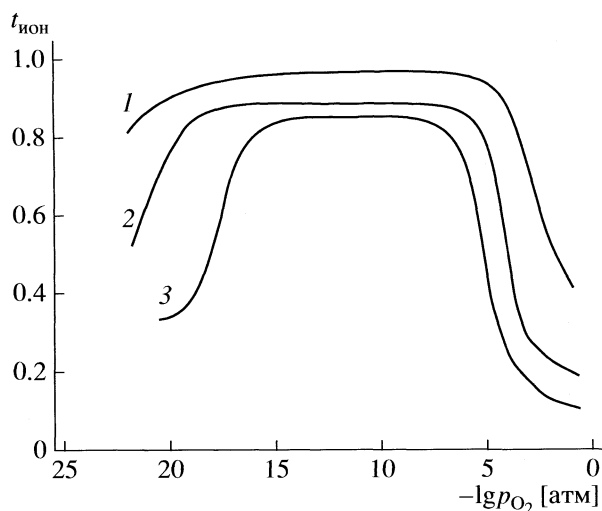


Рис. 6. Зависимости ионных чисел переноса в $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ от парциального давления кислорода (сухая атмосфера, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм). Обозначения см. рис. 5.

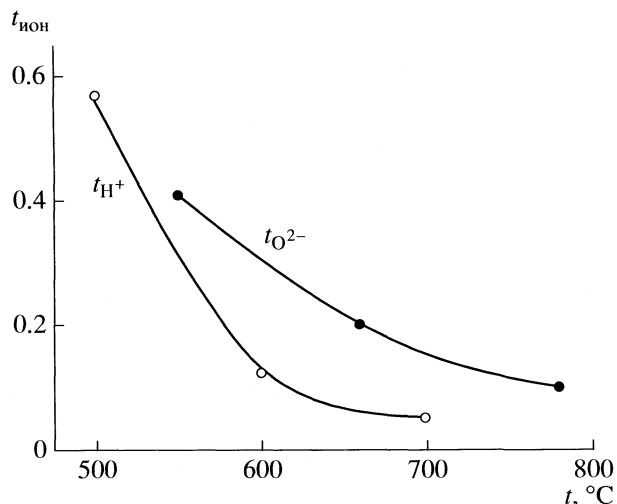


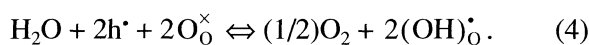
Рис. 7. Температурные зависимости ионных чисел переноса для $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ ($p_{\text{O}_2} = 0.021$ атм).

проводимость n -типа – как $Kp_{\text{O}_2}^{-1/4}$, проведена дифференциация проводимости на составляющие. Соответственно, кислородно-ионные числа переноса рассчитаны в соответствии с формулой: $t_{\text{ион}} = \sigma_{\text{ион}}/\sigma_{\text{общ}}$. Зависимость расчетных ионных чисел переноса кислорода от p_{O_2} представлена на рис. 6. Общий вид зависимости подтверждает, что доминирующий ионный транспорт отмечается в средних p_{O_2} ($t_{\text{ион}} \approx 1$), появление электронных вкладов – на краях интервала ($t_{\text{ион}} < 1$).

На основании полученных данных построили температурную зависимость ионных чисел переноса для атмосферы воздуха ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм) (рис. 7). Доля кислородно-ионного переноса с увеличением температуры уменьшается, причем в исследуемом температурном интервале вплоть до относительно низких температур (500°C) доля электронного переноса (p -типа) остается значительной (рис. 7).

Комплекс аналогичных измерений проведен во влажной атмосфере. На рис. 8 показана эволюция зависимости $\sigma_{\text{общ}} = f(p_{\text{O}_2})$ при смене влажности. В области доминирования ионной проводимости наблюдается увеличение общей проводимости во влажной атмосфере, что обусловлено появлением протонных носителей тока в соответствии с уравнением (1). В области высоких значений p_{O_2} во влажной атмосфере наблюдается незначительное уменьшение общей проводимости. Данный факт объясняется исчезновением дырочных носителей, как результат внедрения воды с

одновременным выходом кислорода в газовую фазу:



Появление протонного переноса также подтверждено измерением протонных чисел переноса методом ЭДС, результаты представлены на рис. 7. С уменьшением температуры доля протонного переноса увеличивалась, что соответствует смещению равновесия (4) вправо. Для исследованного температурного интервала максимальная доля протонного переноса достигала 60% при

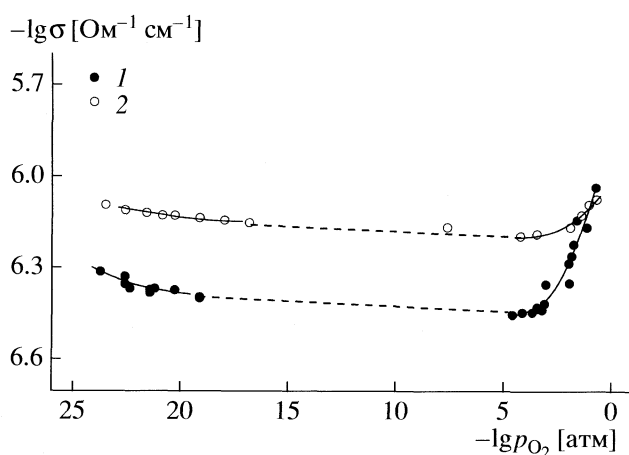


Рис. 8. Зависимости проводимости $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ от парциального давления кислорода в атмосферах различной влажности; сухая атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм (1), влажная атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.021$ атм (2) при 550°C .

500°C. Вероятно, униполярный протонный перенос реализуется в более низких температурах.

Присутствие некоторой доли дырочной проводимости (сухая атмосфера) и ее подавление в процессе взаимодействия образца с влажной атмосферой (уравнение (4)) не позволяет наблюдать значимых изменений как общей проводимости, так и массы при увеличении влажности атмосферы в термогравиметрических экспериментах на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32799, 07-08-00693).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пальгужев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. 82 с.
2. Animitsa I., Neiman A., Sharafutdinov A., Nochrin S. // Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 265.
3. Анимитца И.Е., Нейман А.Я., Шарафутдинов А.Р., Казакова М.Г. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 3. С. 305.
4. Animitsa I., Norby T., Marion S. et al. // Solid State Ionics. 2001. V. 145/1–4. P. 357.
5. Colomban Ph., Romain F., Neiman A., Animitsa I. // Ibid. 2001. V. 145/1–4. P. 339.
6. Фомичев В.В. // Изв. АН. Сер. химическая. 1994. № 12. С. 2062.
7. Вязов В.Б. Колебательная спектроскопия твердых растворов сложных оксидов ниобия, тантала и вольфрама: Дис. ... канд. хим. наук. М. 1985. 175 с.
8. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 205 с.
9. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 256 с.
10. Юхневич Г.В. // Журн. неорган. химии. 1961. Т. V. С. 231.
11. Юхневич Г.В. // Там же. 1961. Т. VI. С. 233.
12. Glerup M., Poulsen F.W., Berg R.W. // Solid State Ionics. 2002. V. 148. P. 83.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.6.018.42–16

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ
 $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

© 2009 г. Н. А. Кочетова, И. Е. Анимица, А. Я. Нейман

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург

E-mail: Nadezhda.Kochetova@usu.ru

Поступила в редакцию 08.11.2007 г.

Проведен синтез твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Показано, что составы однофазны в области $0.23 \leq x \leq 0.47$ и характеризуются кубической структурой двойного перовскита с некомплектной кислородной подрешеткой. Исследованы характер их взаимодействия с парами воды и электрические свойства. Установлено, что в сухой атмосфере данные сложные оксиды являются смешанными кислородно-дырочными проводниками, во влажной атмосфере – интеркалируют воду и проявляют протонную проводимость. Проанализировано влияние изовалентного замещения Ba/Ca, динамики кислородной подрешетки и концентрации внедренной воды на величину и вклад протонной и дырочной проводимости.

Среди сложнооксидных соединений известны фазы состава $\text{A}_4(\text{B}'_2\text{B}''_2)\text{O}_{11}[\text{V}_\text{O}^\text{s}]_1$, (где А, В' – ионы щелочноземельных металлов, одинаковые или различные, В'' – Nb^{5+} , Ta^{5+}), которые относятся к классу двойных перовскитов и характеризуются некомплектной кислородной подрешеткой – 1/12 часть позиций кислорода в их структуре вакантна. Фазы $\text{A}_4(\text{B}'_2\text{B}''_2)\text{O}_{11}$ представляют интерес и как кислородно-ионные, и как протонные проводники [1–3].

В тройной системе $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ к указанному типу соединений относится сложный оксид $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. В работе [4] доказано, что в атмосфере с высоким содержанием паров воды $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ является кислородно-протонным проводником, а при температурах ниже 500°C проявляет преимущественно протонную проводимость.

Структура двойного перовскита отличается высокой толерантностью, поэтому существует возможность получения разнообразных составов при вариации соотношения катионов в кубооктаэдрической и в октаэдрической подрешетках А/В', В''. Так, можно ожидать наличие области гомогенности кубической фазы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в квазибинарном разрезе $\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ – “ $\text{Ca}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ”, состав которой можно выразить формулой $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Из литературы известно, что граничный состав “ $\text{Ca}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ” как индивидуальное соединение не существует. Сложный оксид $\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ наиболее устойчив в тетрагональной модификации ($a = 8.795 \text{ \AA}$, $c = 17.005 \text{ \AA}$) [5], и в силу структурных особенностей не внедряет воду и не проявляет протонной проводимости [6]. Таким образом, наличие области гомогенности следует предполагать в более ограниченном интервале x , непосредственно вблизи кубической фазы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$.

Составы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ интересны тем, что характеризуются одинаковой концентрацией вакансий кислорода при различных количественных соотношениях Ca и Ba в структуре. Системное изучение электрических свойств данных фаз позволит проанализировать влияние природы щелочноземельного компонента (изовалентного замещения) на величины и вклады парциальных проводимостей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ синтезированы по твердофазной технологии с использованием исходных веществ BaCO_3 , CaCO_3 и Nb_2O_5 квалификации “ос.ч.”, при ступенчатом отжиге 800 , 1000 , 1300°C с изотермическими выдержками 12 – 15 ч и перетираем после каждой стадии термообработки.

Образцы были охарактеризованы рентгенографически. Съемку проводили при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ на дифрактометре ДРОН УМ1 в CuK_α -излучении в интервале углов $2\theta = 10$ – 80° . Синтез образцов осуществляли в интервале $0.1 \leq x \leq 0.6$; однофазными были получены составы в области $0.23 \leq x \leq 0.47$.

Термогравиметрические (ТГ) исследования выполнены по методике непрерывного взвешивания на аналитических весах при температурах 200 – 1000°C в атмосферах кислорода и аргона различной влажности.

Электропроводность измеряли двухконтактным методом на таблетированных образцах с воженными Pt-электродами при варьировании температуры, парциального давления кислорода (p_{O_2}) и влажности атмосферы. Измерения проводили

Таблица 1. Состав твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, значения структурных параметров

x	a , Å	Формула
0.47	8.386(1)	$\text{Ba}_{3.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ $[(\text{Ba}_{3.2}\text{Ca}_{0.8})^{\text{куб}}(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)^{\text{окт}}\text{O}_{11}]$
0.40	8.418(3)	$\text{Ba}_{3.6}\text{Ca}_{2.4}\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ $[(\text{Ba}_{3.6}\text{Ca}_{0.4})^{\text{куб}}(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)^{\text{окт}}\text{O}_{11}]$
0.33	8.444(9)	$\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ $[(\text{Ba}_4)^{\text{куб}}(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)^{\text{окт}}\text{O}_{11}]$
0.27	8.454(6)	$\text{Ba}_{4.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ $[(\text{Ba}_4)^{\text{куб}}(\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Nb}_2)^{\text{окт}}\text{O}_{11}]$
0.23	8.459(7)	$\text{Ba}_{4.6}\text{Ca}_{1.4}\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ $[(\text{Ba}_4)^{\text{куб}}(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{1.4}\text{Nb}_2)^{\text{окт}}\text{O}_{11}]$

Примечание. В квадратных скобках приведена формула с учетом преимущественного расположения атомов по структурным позициям.

методом электрохимического импеданса на приборе Solartron-1260 в интервале частот 1–10⁶ Гц. Параметры объемного сопротивления определяли с использованием программы EQUIVCRT.

Парциальное давление паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) задавали либо последовательным пропусканием газа через концентрированную H_2SO_4 и порошок P_2O_5 – сухая атмосфера ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \times 10^{-5}$ атм), либо через насыщенный раствор KBr – влажная атмосфера ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$ атм). Парциальное давление кислорода в газовой фазе ($p_{\text{O}_2} = 1\text{--}10^{-5}$ атм) задавали смесью газов O_2/Ar , состав которой варьировался при помощи газового смесителя.

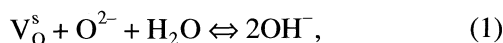
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура. В работах [4, 7] показано, что внедрение воды в фазы типа $\text{A}_4(\text{B}_2'\text{B}_2'')\text{O}_{11}$ может сопровождаться изменением их структуры. В связи с этим, рентгеновские исследования твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ выполнены как на безводных, так и на предварительно гидратированных образцах. Установлено, что составы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ однофазны в области $0.23 \leq x \leq 0.47$, в безводном состоянии обладают кубической структурой двойного перовскита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Параметр элементарной ячейки возрастает с увеличением содержания Ва – катиона большего размера (табл. 1).

Гидратированные образцы, за исключением состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ($x = 0.33$), характеризуются той же кубической симметрией; объем элементарной ячейки незначительно увеличивается (на 0.1–0.3% от исходного). Фаза $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ при внедрении воды претерпевает структурно-химическую трансформацию с образованием гидроксо-фазы переменного состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-n}(\text{OH})_{2n}$ более низкой моноклинной симметрии (пр.гр. $C2/m$ $a = 8.536(8)$ Å, $b = 8.557(9)$ Å, $c = 6.055(7)$ Å, $\alpha = \gamma =$

$= 90$ град, $\beta = 44.215$ град), что также показано в работе [4].

Характер внедрения воды. Учитывая возможность диссоциативного растворения воды в структуре сложных оксидов [8], согласно уравнению:



можно предполагать, что составы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{V}_\text{O}^\bullet]_1$ характеризуются одинаковым уровнем водопоглощения, вплоть до максимального теоретически возможного, рассчитанного из полного заполнения вакансий кислорода (1 моль на формульную единицу состава).

Термогравиметрические исследования показали, что в интервале 200–1000°C в атмосфере влажного аргона и кислорода ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$ атм) твердые растворы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ способны обратимо внедрять воду. Общее количество H_2O , рассчитанное на единицу состава вещества, для всех образцов примерно одинаково (0.85–0.95 моль) и, с учетом ошибки метода, близко к теоретическому значению. Природа используемой атмосферы на характер полученных данных не влияет.

ТГ-зависимости имеют сходный характер: внедрение и удаление воды проходит монотонно в температурном интервале 300–700°C (рис. 1а). Однако для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ процесс удаления воды из структуры более сложен: наблюдается резкое уменьшение массы образца (удаляется ~0.65 моль) при температуре 450°C и монотонное изменение массы при дальнейшем нагреве (рис. 1б). Особый вид ТГ-зависимости для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ обусловлен структурно-химическим превращением при внедрении воды [4].

Электрические свойства. На рис. 2 в качестве типичного примера приведены зависимости общей электропроводности ($\sigma_{\text{общ}}$) образца $\text{Ba}_{4.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ от парциального давления кислорода в газовой фазе, полученные в атмосферах различной влажности. В сухой атмосфере при температурах ниже 600°C общая электропроводность исследуемых

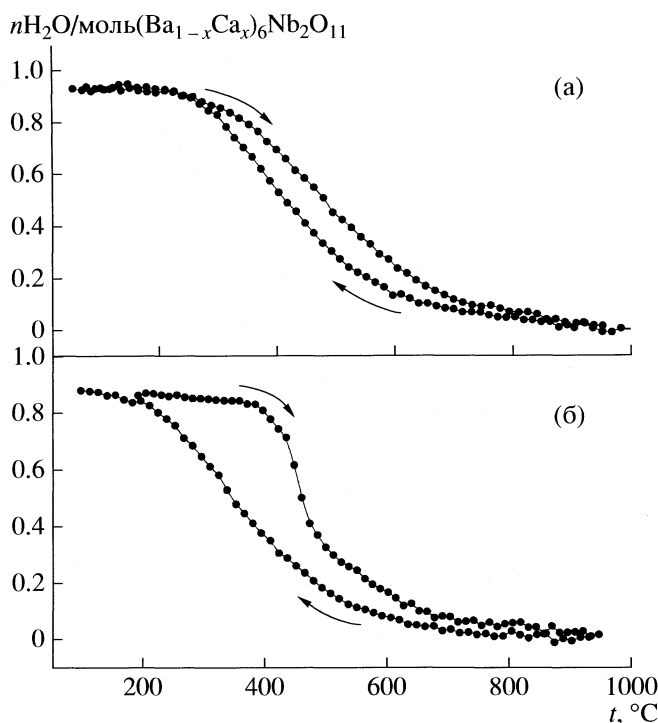


Рис. 1. Данные ТГ-измерений, полученные в режиме нагрева–охлаждения во влажной атмосфере для составов $\text{Ba}_{4.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (а) и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ (б).

образцов не зависит от p_{O_2} , что свидетельствует о ее преимущественно ионном характере. Можно полагать, что в данных условиях, когда исключена возможность появления протонных дефектов, ионная электропроводность обусловлена переносом ионов кислорода ($\sigma_{\text{ион}} = \sigma_{\text{O}^{2-}}$).

Температурные зависимости кислородно-ионной проводимости обработаны согласно уравнению:

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} = (A/T) \exp\{-E_a/kT\}. \quad (2)$$

Величины энергий активации (E_a) и предэкспоненциальных множителей (A), а также значения $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ при температуре 400°C для $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ приведены в табл. 2. С уменьшением параметра x (с ростом содержания Ва) кислородно-ионная проводимость образцов возрастает, а энергия активации процесса переноса имеет тенденцию к уменьшению (табл. 2).

Концентрация кислородных вакансий в ряду твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{V}_\text{O}^\bullet]_1$ остается постоянной, следовательно, увеличение электропроводности обусловлено изменением подвижности носителей тока. Очевидно, что замещение Са большими по размеру ионами Ва приводит к росту межатомных расстояний, что способствует умень-

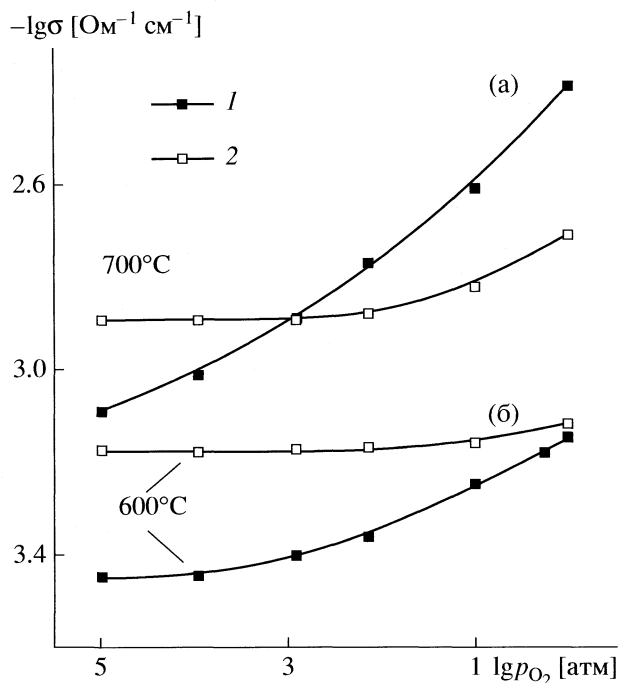


Рис. 2. Зависимости общей проводимости от парциального давления кислорода в газовой фазе для состава $\text{Ba}_{4.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ в атмосферах различной влажности: 1 – сухой и 2 – влажной атмосфере O_2 .

шению энергетических затрат на миграцию ионов кислорода, увеличивая их подвижность [9–11].

В области высоких температур ($t > 600^\circ\text{C}$) общая электропроводность увеличивается с ростом парциального давления кислорода (рис. 2), что характеризует появление вклада электронной (p -типа) проводимости. При обработке экспериментальных данных $\sigma_{\text{общ}} = f(p_{\text{O}_2})$ в соответствии с уравнением

$$\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + K(p_{\text{O}_2})^{1/4}. \quad (3)$$

Таблица 2. Значения кислородно-ионной проводимости ($\sigma_{\text{O}^{2-}}$) при 400°C , величины энергий активации (E_a) и предэкспоненциального фактора (A) для составов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

x	$\sigma_{\text{O}^{2-}} \times 10^5$, $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$E_a \pm 0.01$, эВ	$A \times 10^{-3}$, $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}$
0.47	1.05	0.83	9.6
0.40	1.43	0.81	11.0
0.33	2.04	0.80	11.7
0.27	3.16	0.78	13.2
0.23	3.47	0.78	12.6

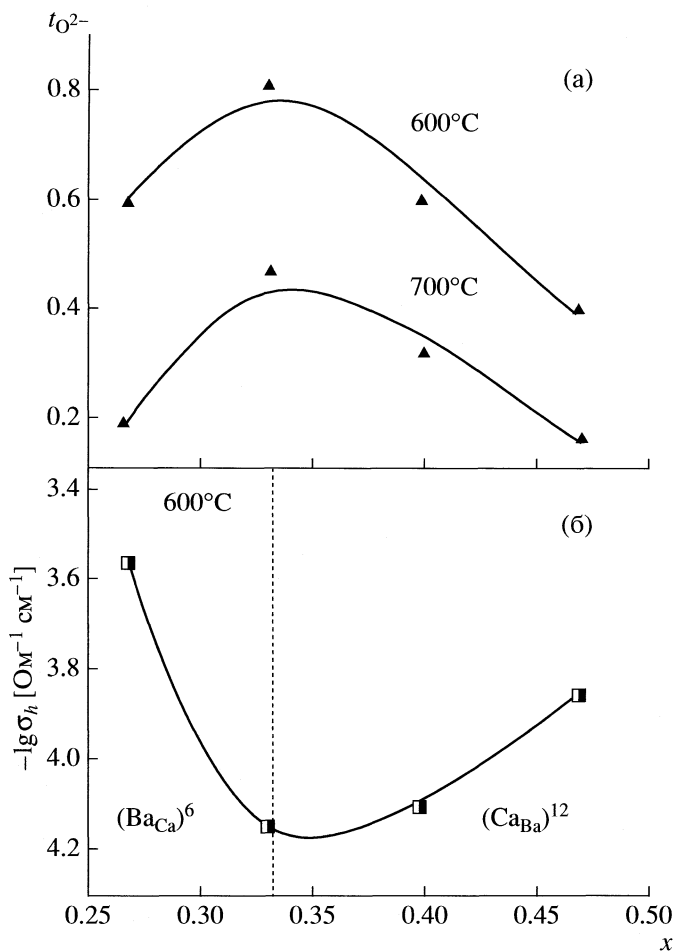


Рис. 3. Зависимости расчетных значений ионных чисел переноса (а) и дырочной проводимости (б) от состава твердого раствора (x в $Ba_{1-x}Ca_x)_6Nb_2O_{11}$).

рассчитаны значения ионной и электронной ($\sigma_h = K(p_{O_2})^{1/4}$, K – константа) составляющих проводимости.

Расчет ионных чисел переноса выполнен по формуле:

$$t_{\text{ион}} = \sigma_{\text{ион}} / \sigma_{\text{общ}} \quad (4)$$

Зависимость $t_{\text{ион}}$ от состава твердого раствора представлена на рис. 3а. Наибольшим вкладом ионной проводимости обладает состав $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ ($Ba/Ca = 2$). Изменение количественного соотношения Ba/Ca приводит к возрастанию доли и величины дырочной проводимости (рис. 3б).

Эффект влияния влажности на ионную проводимость для всех исследуемых составов начинает проявляться при температурах ниже 800°C . Из температурных зависимостей (рис. 4) видно, что во влажной атмосфере $\sigma_{\text{общ}}$ значительно возрастает (на ~ 2 порядка величины при $t < 400^\circ\text{C}$), что обусловлено внедрением воды и появлением протонной составляющей проводимости. Энергия актива-

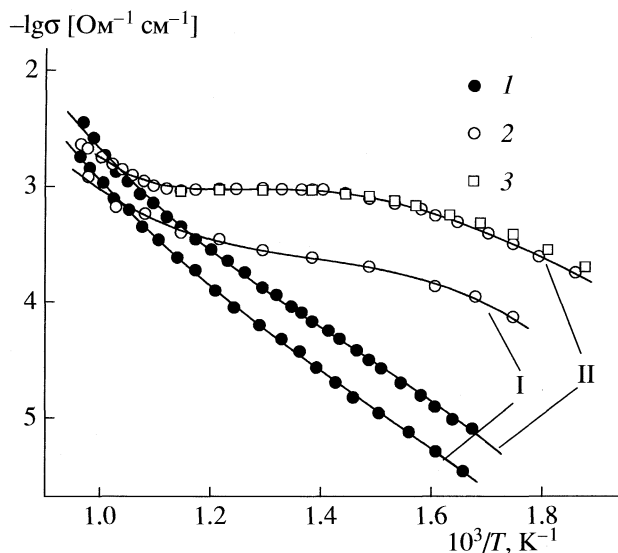


Рис. 4. Температурные зависимости общей электропроводности образцов $Ba_{3.2}Ca_{2.4}Nb_2O_{11}$ (I, $x = 0.47$) и $Ba_{4.4}Ca_{1.6}Nb_2O_{11}$ (II, $x = 0.27$), полученные в атмосферах различной влажности: 1 и 2 – сухой и влажной атмосфере O_2 , 3 – влажной атмосфере Ar .

ции процесса переноса понижается до ~ 0.5 эВ, что соответствует энергетике миграции протонов.

В области высоких температур и высоких парциальных давлений кислорода, где существенен вклад дырочной проводимости, во влажной атмосфере происходит снижение величины общей электропроводности при увеличении ионной составляющей (рис. 2), что может быть обусловлено процессом уменьшения концентрации дырочных дефектов при взаимодействии с парами воды [4].

Величина протонной проводимости оценена по разности значений ионной проводимости во влажной ($(\sigma_{\text{ион}})^{\text{вл}} = \sigma_{O^{2-}} + \sigma_{H^+}$) и в сухой атмосферах ($(\sigma_{\text{ион}})^{\text{сух}} = \sigma_{O^{2-}}$) в приближении, что кислородно-ионная проводимость с изменением влажности при $T = \text{const}$ не изменяется. (Значения $\sigma_{\text{ион}}$ рассчитывались из зависимостей $\sigma_{\text{общ}} = f(p_{O_2})$, как указано выше). Установлено, что с ростом содержания Ba протонная проводимость в ряду твердых растворов возрастает (рис. 5).

Согласно ТГ-исследованиям количество внедряющейся воды для всех составов примерно одинаково, что предопределяет одинаковую концентрацию образующихся протонных дефектов. Следовательно, изменение σ_{H^+} связано с изменением подвижности протонов. Поскольку в ряду $(Ba_{1-x}Ca_x)_6Nb_2O_{11}$ протонная проводимость изменяется симбатно с кислородно-ионной (рис. 5), можно предполагать, что на подвижность протонных носителей оказы-

вае влияние динамика кислородной подрешетки. Т.е. для составов с большей подвижностью ионов кислорода реализуются более высокие подвижности протонов.

Особенности фазы $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$. В ряду твердых растворов $(Ba_{1-x}Ca_x)_6Nb_2O_{11}$ состав $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ имеет особые свойства. При интрекаляции воды $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ претерпевает изменение структуры [4]. Кроме того, важно, что данная фаза имеет минимальный вклад электронной (p -типа) составляющей проводимости. Данные отличия могут объясняться характером распределения катионов по А- и В-подрешеткам. В соответствии с основными кристаллохимическими закономерностями состав $Ba_4^{куб}(Ca_2Nb_2)^{окт}O_{11}$ ($x = 0.33$) обладает таким количественным соотношением щелочноземельных компонентов ($Ba/Ca = 2$), что все ионы Ва располагаются в кубооктаэдрах (это энергетически предпочтительнее), а небольшие ионы Са – занимают октаэдрические позиции, упорядоченно чередуясь с Nb. Такое количественное соотношение обеспечивает “идеальную” структуру двойного перовскита (тип эльпасолита) с 1:1 упорядочением в В-подрешетке.

При увеличении содержания Са ($Ba/Ca < 2$, $0.33 \leq x \leq 0.47$), происходит частичное заселение А-позиций ионами кальция, а с ростом содержания Ва ($Ba/Ca > 2$, $0.23 \leq x < 0.33$) – внедрение избыточного бария в В-подрешетку (см. табл. 1). По отношению к $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ изменение соотношения Ва/Са можно рассматривать как изовалентное допирование, приводящее к появлению дефектов замещения $(Ca_{Ba})^{12}$ или $(Ba_{Ca})^6$. Ввиду того, что электроотрицательности атомов Са и Ва различны, такого рода замещение сопровождается изменением величины энергии и степени ионности связи $(B-O)^{12}$ и $(B-O)^6$ в исследуемых фазах. Следовательно, в структуре вещества происходит перераспределение электронной плотности и изменение эффективных зарядов на атомах. Вероятно, именно это приводит к изменению концентрации, либо подвижности электронных дефектов и обуславливает немонотонное изменение в ряду твердых растворов величины и доли электронной составляющей проводимости.

Отметим, что явление влияния изовалентного катионного замещения на зарядовое состояние атомов известно и в ряде случаев трактуется в литературе как проявление эффекта “химического давления” [12, 13].

Другая особенность фазы $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ – изменение структуры при внедрении воды [4]. Ранее явление такого рода было обнаружено для танталатов стронция $Sr_{6-2x}Ta_{2+2x}O_{11+3x}$, исключительно для составов с высокой концентрацией кислородных вакансий, способных растворять в структуре большие количества воды [2, 7]. Одна-

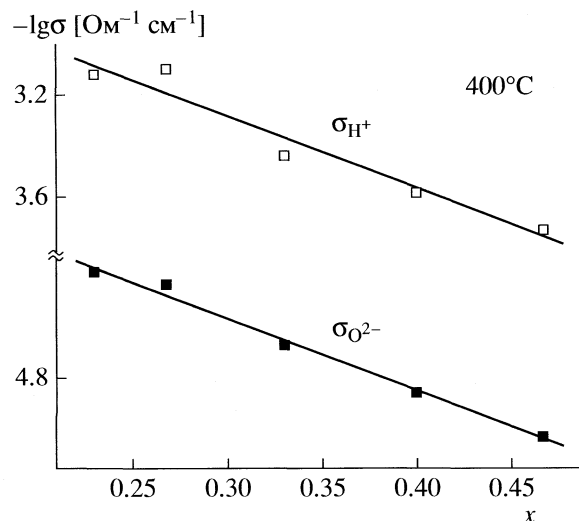


Рис. 5. Зависимости кислородно-ионной и протонной проводимости от состава твердого раствора $(Ba_{1-x}Ca_x)_6Nb_2O_{11}$.

ко для фаз $(Ba_{1-y}Ca_y)_6Nb_2O_{11}[V_0^s]_1$ концентрация внедряющейся воды значительна и примерно одинакова, следовательно, наличие или отсутствие структурного перехода определяется не только количественными изменениями состава.

Очевидно, определенную роль играет изменение энергетики решетки, обусловленное характером распределения катионов. В работе изучены широкие области гомогенности относительно фазы $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, т.е. для рассматриваемых составов с $Ba/Ca_2 \neq 2$ соотношение катионов уже существенно отличается от “идеального”. В силу значимой разницы в размерах Ва и Са локальные нарушения упорядоченного (соответствующего эльпасолиту) расположения катионов приводят также к появлению локальных искажений структуры и нарушают идеальный дальний порядок. Дополнительные искажения (деформации), возникающие при внедрении воды в данные фазы, энергетически менее существенны и не приводят к изменению симметрии решетки. В случае же идеально-упорядоченного расположения катионов ($Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$), внедрение значительных концентраций воды создает энергетические напряжения, приводящие к фазовому переходу.

Таким образом, изменение количественного соотношения щелочноземельных компонентов Ва/Са отражается на характере электрических свойств перовскитоподобных твердых растворов $(Ba_{1-x}Ca_x)_6Nb_2O_{11}$ ($0.23 \leq x \leq 0.47$). В ряду составов с увеличением содержания бария (соответственно с увеличением структурного параметра) значение кислородно-ионной проводимости (при $p_{H_2O} = 3 \times 10^{-5}$ атм) монотонно возрастает, что обусловлено снижением энергии миграции атомов кислоро-

да и повышением их подвижности. В этом же ряду наблюдается увеличение значения протонной проводимости (при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-2}$ атм). При равных концентрациях протонов основным фактором, влияющим на подвижность протонных носителей и определяющим уровень протонной проводимости, является динамика кислородной подрешетки. Изо-валентное замещение Ba / Ca с учетом характера распределения атомов по кристаллографическим позициям оказывает значимое влияние на величину недоминирующей дырочной проводимости, которая в ряду $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ изменяется не-монотонно.

Авторы работы выражают благодарность профессору университета г. Осло Т. Норби за полезную дискуссию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32799-а, № 07-08-00693-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neiman A.Ya., Podkorytov A.L., Zhukovskii V.M. // Phys. Stat. Sol. 1987. V. 101. P. 371.
2. Animitsa I., Norby T., Marion S. et al. // Solid State Ionics. 2001. V. 145. P. 351.
3. Glöckner R., Neiman A., Larring Y., Norby T. // Solid State Ionics. 1999. V. 125. P. 369.
4. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N. et al. // Ibid. 2003. V. 162–163. P. 63.
5. Леценко П.П., Лыкова Л.Н., Ковба Л.М. и др. // Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 4. С. 644.
6. Colomban Ph., Romain F., Neiman A., Animitsa I. // Solid State Ionics. 2001. V. 145. P. 339.
7. Animitsa I., Neiman A., Titova S. et al. // Ibid. 2003. V. 156. P. 95.
8. Animitsa I., Neiman A., Sharafutdinov A., Nochrin S. // Ibid. 2002. V.136–137. P. 265.
9. Yajima T., Kazeoka H., Yogo T., Iwahara H. // Ibid. 1991. V. 47. P. 271.
10. Kendall K.R., Navas C., Thomas J.K., Loye H.-C. // Ibid. 1995. V. 82. P. 215.
11. Nowick A.S., Du Y. // Ibid. 1995. V. 77. P. 137.
12. Valiente R., Rdriguez F. // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 9525.
13. Yasukawa Y., Lindén J., Chan T.S. et al. // J. Solid State Chemistry. 2004. V. 177. P. 2655.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.35

ОБЪЕМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

© 2009 г. Д. В. Ивлев, А. А. Дышин, О. В. Елисеева, М. Г. Киселев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: mgk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 09.11.2007 г.

Методом молекулярной динамики рассчитаны кинематические и термодинамические характеристики системы метанол–гептан при концентрациях гептана до 0.095 мол. доли при 300 К. Показано, что при увеличении концентрации гептана наблюдается стабилизация структуры метанола. Экспериментально измерена плотность систем алифатический спирт–алкан–электролит (неэлектролит) при 298.15 К. Из полученных данных рассчитаны кажущиеся и парциальные молярные объемы с погрешностью 0.01 см³/моль. Показано, что зависимости объемных свойств от состава имеют экстремальный характер, в соответствии с теоретическими расчетами.

Несмотря на интенсивное исследование сольвофобной сольватации за последние 30 лет, ее механизм изучен крайне недостаточно. Молекулярная теория сольвофобных эффектов сформулирована в контексте количественного описания на молекулярном уровне взаимодействий, ответственных за структуру, стабильность и функциональность биомолекул [1]. Гидрофобные эффекты традиционно связывают с явлением расслоения. По этой причине большинство работ используют термодинамический подход к исследованию этой проблемы [2]. Однако понимание причин гидрофобных эффектов предполагает исследование вкладов в термодинамические величины от межмолекулярных взаимодействий различного типа.

Д. Пащек [3] исследовал зависимость вклада в избыточную теплоемкость смеси раствора ксенона в воде от расстояний между молекулами растворенного вещества. Известно, что максимум теплоемкости служит индикатором усиления гидрофобной ассоциации. Было обнаружено, что вклад в теплоемкость максимален при расстоянии между молекулами растворенного вещества, равном барьеру десольватации. Аналогичные результаты были получены в работе [4]. Отмеченный эффект является характеристическим для гидрофобной гидратации. Более того, как следует из результатов молекулярно-динамического (МД) моделирования, максимальное структурирование растворителя на границе десольватации наблюдается и для неводных растворов [5]. Таким образом, обнаруженный эффект является ключевым для количественного объяснения ряда термодинамических аномалий в водных и неводных растворах сольвофобных веществ.

Что касается исследования конкретных систем, то особый интерес представляют смеси алкан-1-ол + *n*-алкан. С одной стороны, благодаря хорошей изученности их термодинамических свойств [2], эти системы чрезвычайно удобны для проверки различных моделей вязкого течения, что позволяет иметь совокупный набор параметров для расчета. С другой стороны, некоторые системы алкан-1-ол + *n*-алкан проявляют особенности, которые не могут быть объяснены в рамках традиционных представлений. Как правило, в системах типа ассоциированный компонент – инертный растворитель (алкан-1-ол + *n*-алкан) наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности величин логарифмов ($\Delta \ln \eta$) вязкости, что обычно связывают с разрушением ассоциатов алканола при добавлении *n*-алкана.

Для установления причин такого поведения вязкости и других термодинамических величин, мы изучали систему метанол–гептан методом молекулярной динамики (МД) при постоянном объеме и температуре ($T = 300$ К).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения плотности проводили на вибрационном денсиметре, разработанном В.В. Королевым [6]. Его конструкция позволяет проводить измерения с малыми объемами растворов и обеспечивает точность полученных данных $\sim 2 \times 10^{-6}$ г/см³. Растворители очищали по методике [7], остаточную воду определяли методом амперометрического титрования с точностью $\pm 0.02\%$. Алканы использовали марки “для хроматографии” без дополнительной очистки. Хлорид натрия и хлорид лития марки “ос.ч.” обрабатывали по ранее разработан-

Таблица 1. Параметры межмолекулярного взаимодействия

Группа	q , е	ϵ , кДж/моль	σ , нм
С	0.297	0.7574	0.3861
О	-0.728	0.7682	0.3803
Н	0.431	0.0	0.0
CH ₂	0.0	0.4676	0.3998
CH ₃	0.0	0.7415	0.3875

Таблица 2. Вязкость ($\nu \times 10^7$, м²/с) смеси метанол–гептан в зависимости от концентрации смеси (x – мол. доли гептана)

x_r	Эксперимент [19]	МД
0.014	6.973	4.797
0.045	6.985	6.994
0.095	7.023	10.285

ной методике [8]. Использовали нафталин фирмы “Riedel-de Haën” без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили на весах марки ВЛР-200 с точностью ± 0.00005 г. Измерения проводили при температуре 298.15 К. Точность термостатирования составляла ± 0.005 К.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Систему метанол–гептан исследовали с использованием термостата Берендсена [9] по стандартной МД-процедуре, подробно описанной в [9–12]. Объем элементарной кубической ячейки рассчитывали в соответствии с экспериментальными данными о плотности исследуемых систем [13, 14]. Моделирование проводили с шагом 2 фс. Статистическую погрешность определяли на основе среднеквадратичного отклонения для каждой концентрации в течение всего расчета. Продолжительность каждого моделирования составляла 300 пс.

В работе использовали модель Н1 [15] для метанола и модель Йоргенсена [16] для гептана. Как было показано в [15, 17], эти модели хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными по структурным и термодинамическим функциям изучаемых жидкостей. Модель Н1 основана на значениях внутримолекулярных параметров метанола в газовой фазе: длина связи ОН – 0.0945 нм, связи СО – 0.1424 нм и $\angle\text{СОН} = 108.53^\circ$. В модели Йоргенсена каждый центр взаимодействия находится на атоме углерода, расстояния между соседними алкильными группами составляют $r = 0.1535$ нм, а углы между лю-

быми тремя соседними центрами взаимодействия – $\angle(\text{CH}_i\text{--CH}_k\text{--CH}_j) = 109.47^\circ$ ($i, j = 2\text{--}3, k = 2$). Потенциал межмолекулярного взаимодействия обеих моделей имеет следующий вид:

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6] + q_i q_j / r_{ij}. \quad (1)$$

Параметры межмолекулярного взаимодействия (1) представлены в табл. 1. Значения перекрестных параметров σ_{ij} и ϵ_{ij} рассчитываются по комбинационному правилу [15].

Значения коэффициентов вязкости рассчитываются по формуле [18]

$$\nu = (1-x)^2 \mu_{mm}^\infty \tau_m + x(1-x) \mu_{mh}^\infty (\tau_m + \tau_h) + x^2 \mu_{hh}^\infty \tau_h, \quad (2)$$

где x – мольная доля гептана, μ_{ij}^∞ – модуль сдвига при бесконечной частоте нагрузки, τ – время структурной релаксации. Как видно из формулы (2), коэффициент вязкости можно разделить на составляющие от различных взаимодействий: метанол–метанол (ν_{mm}), метанол–гептан (ν_{mh}) и гептан–гептан (ν_{hh}).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приведено сравнение коэффициента вязкости, рассчитанного по формуле (2) с экспериментом [19]. Видно достаточно хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных, за исключением области концентраций, близких к расслоению смеси, где по этой причине флуктуации энергии системы значительно увеличиваются, и как следствие точность расчета уменьшается.

Полная энергия взаимодействия системы была рассчитана из МД-моделирования и представлена на рис. 1, из которого следует ее рост при увеличении концентрации. Такое поведение полной энергии находится в полном согласии с экспериментальными результатами по энтальпии смешения [20]. Таким образом, можно сделать вывод, что причиной нелинейного поведения вязкости являются сольвофобные эффекты. Этот тезис подтверждается изменением вкладов отдельных взаимодействий в вязкость (рис. 1). Возможность такого разбиения следует из уравнения (2), которое параметризовано по типам взаимодействий. Очевидно, что основной вклад в значение вязкости вносит взаимодействие между молекулами метанола благодаря не только высокой концентрации, но и усилению их ассоциации. В наших предыдущих работах [21] для изучения ассоциации метанола был успешно применен метод потенциалов средних сил (ПСС). ПСС между молекулами метанола в зависимости от концентрации,

рассчитанный в данной работе, следуя известной методике, изложенной в [22], изображен на рис. 2.

При увеличении концентрации гептана наблюдается увеличение первого минимума (конфигурация M1) при одновременном уменьшении второго (конфигурация M2). Таким образом, с ростом концентрации гептана происходит увеличение вероятности их нахождения на расстоянии, соответствующем первому минимуму ПСС. Конфигурация M1 соответствует водородносвязанным парам молекул метанола, находящимся на расстоянии между центрами масс $r = 0.3432$ нм, и M2, находящимся на расстоянии $r = 0.4946$ нм (ван-дер-ваальсовы пары). Одновременное увеличение первого минимума и уменьшение второго означает увеличение энергии Гельмгольца перехода молекулы метанола из состояния M1 в M2.

Таким образом, вероятность конфигурации M1 увеличивается с ростом концентрации и, следовательно, происходит некоторая стабилизация структуры метанола при увеличении концентрации гептана, что, в свою очередь, ведет к увеличению вязкости системы. Учитывая преобладающий вклад компоненты вязкости, зависящей только от взаимодействия между молекулами метанола, можно предположить, что увеличение вероятности существования конфигурации M1 и соответственно уменьшения вероятности трансформации M1 в M2 определяет функциональное поведение вязкости при малой концентрации гептана. Для подтверждения того, что этот процесс полностью определяет аномальное поведение вязкости, нами была предложена следующая модель. В соответствии с известными полуэмпирическими теориями вязкости [23] мы предположили, что логарифм избыточной вязкости пропорционален разности энергий Гельмгольца между связанным состоянием метанола (M1) и ван-дер-ваальсовым (M2). Результат расчета представлен в табл. 3, из которой очевидно очень близкое соответствие расчетных и экспериментальных данных. Данный результат вряд ли можно ожидать для смесей других спиртов с гептаном, поскольку соотношение размеров молекул гептана и метанола имеет, по-видимому, принципиальное значение.

Интересно выяснить, как сформулированные выводы соотносятся с экспериментальной зависимостью плотности от концентрации. Для этого мы экспериментально исследовали плотности растворов в системах алифатический спирт–алкан при различных мольных долях алкана. При этом вводили добавки электролита (хлорид натрия и хлорид лития), позволяющего варьировать вклад специфических взаимодействий во внутреннюю энергию системы.

Из экспериментальных данных, аппроксимированных полиномом третьей степени, рассчитаны кажущиеся и парциальные мольные объемы.

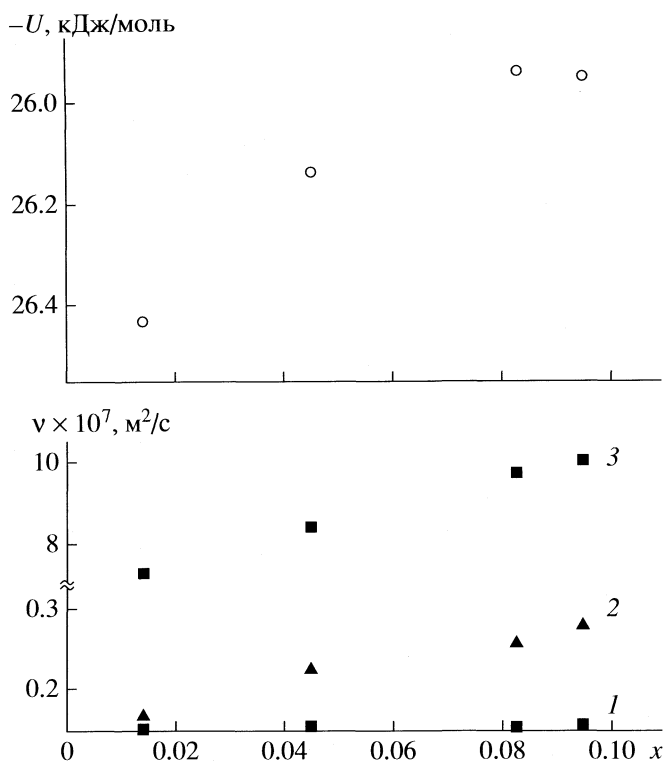


Рис. 1. Полная энергия взаимодействия системы гептан–метанол по результатам МД-моделирования и кинематическая вязкость смеси гептан–метанол, разделенная на компоненты: 1 – v_{hh} , 2 – v_{mh} , 3 – v_{mm} ; x – мол. доли гептана.

Погрешность расчетных величин составляла <0.01 см³/моль. Расчет кажущихся и парциальных мольных объемов проводили по уравнениям:

$$V_\phi = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m\rho\rho_0} + \frac{M_2}{\rho},$$

$$V_2 = \frac{M_2}{\rho} - \frac{(1000 + mM_2)}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial m},$$

$$V_1 = \frac{M_1}{\rho} + \frac{mM_1(1000 + mM_2)}{1000\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial m},$$

где ρ – плотность раствора, ρ_0 – плотность чистого растворителя, M_1 и M_2 – молекулярные массы растворителя и растворенного вещества, m – моляльная

Таблица 3. Сравнение логарифма вязкости, полученной из эксперимента [24] и разности энергий Гельмгольца ($-\Delta A/RT$)

x	$\ln v_{\text{эксп}}$	$-\Delta A/RT$
0.014	1.94205	1.94205
0.045	1.94376	1.94374
0.095	1.94919	1.95277

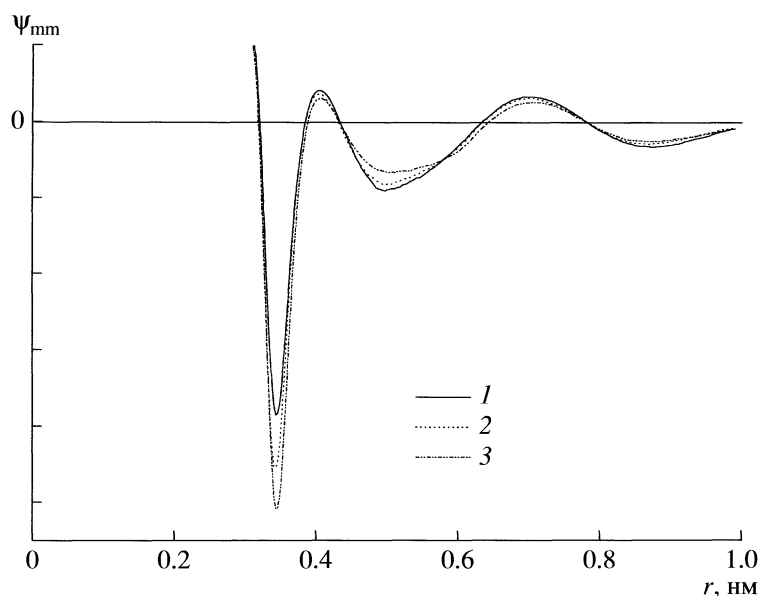


Рис. 2. ПСС между молекулами метанола в смеси гептан–метанол при различных концентрациях гептана: 1 – 0.014, 2 – 0.045, 3 – 0.095 мол. доли.

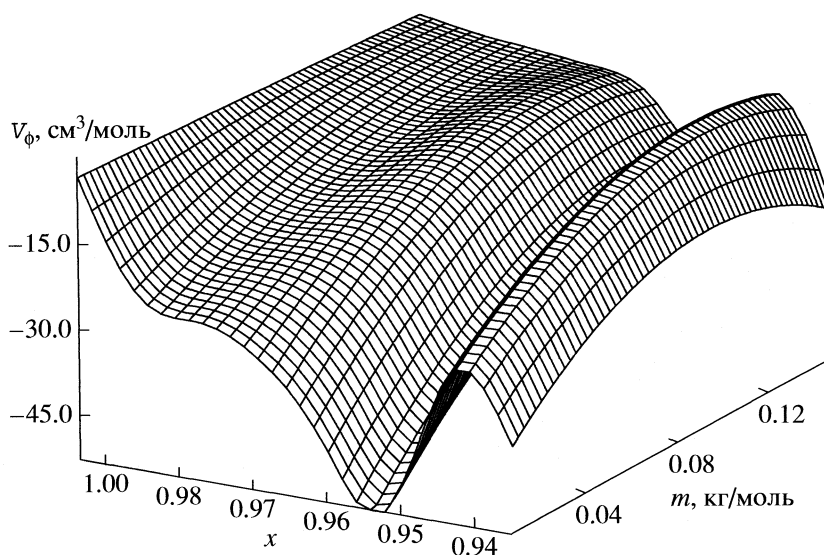


Рис. 3. Поверхность зависимости кажущегося молярного объема хлорида лития от концентрации компонентов (x – мольная доля метанола, m – моляльность хлорида натрия).

концентрация раствора, моль/кг, V_ϕ – кажущийся молярный объем растворенного вещества, V_1 – парциальный молярный объем растворителя, V_2 – парциальный молярный объем растворенного вещества.

По рассчитанным величинам для системы метанол–гептан–хлорид натрия построены поверхности зависимости кажущегося и парциального молярного объема хлорида натрия от концентрации компонентов. Поверхности имеют вид, представленный на рис. 3. Видно, что складка на поверхности соответствует 0.05 мол. доли гептана.

Как показали наши расчеты, именно при этой концентрации алкана происходит рост сольвофобного взаимодействия между молекулами спирта. Следствием сольвофобной сольватации является увеличение структурированности метанола в первой сольватной сфере гептана. Это приводит к более плотной упаковке смешанного растворителя и соответственно к минимуму парциальных и кажущихся объемов.

Для выяснения влияния соотношения размеров молекул спирта и алкана на структуру сольватных

Таблица 4. Зависимость парциальных мольных объемов растворителя от состава смешанного растворителя при нулевой концентрации растворенного вещества ($V_1 = A + Bx$, x – мол. доли спирта)

Система	A	$-B$	x
Метанол–гептан–NaCl	151.40	110.64	0.93–1
Этанол–гептан–нафталин	149.61	90.91	0.94–1
Этанол–октан–LiCl	167.20	108.58	0.85–1
Этанол–октан–нафталин	168.34	109.66	0.96–1
Этанол–ДМФ–LiNO ₃	77.26	18.75	0–1
Пропанол–ДМФ–LiNO ₃	77.36	2.23	0–1

оболочек было проведено изучение объемных характеристик в системе этанол–октан–хлорид лития в сравнении с системой метанол–гептан–электролит. Характер поведения поверхностей кажущихся и парциальных мольных объемов хлорида лития качественно напоминает поведение объемных характеристик в системе метанол–гептан–хлорид натрия (рис. 3). Складка на поверхности наблюдается также при 0.05 мол. доли октана.

Для выяснения взаимовлияния составляющих смешанного растворителя были исследованы системы этанол–гептан–нафталин, этанол–октан–нафталин, этанол–диметилформамид–нитрат лития, пропанол–диметилформамид–нитрат лития, этанол–октан–хлорид лития и метанол–гептан–хлорид натрия. В табл. 4 представлен вид зависимостей парциальных мольных объемов растворителя от состава смешанного растворителя при нулевой концентрации растворенного вещества. Оказывается, что замена гептана на октан не оказывает влияния на парциальный мольный объем растворителя, по крайней мере, в области небольших добавок алкана. Хотя в системах метанол–гептан и этанол–гептан (октан) наклон зависимости парциальных мольных величин. При замене в смешанном растворителе спирта изменяется наклон зависимости. С увеличением углеводородного радикала алканол изменения в парциальном объеме растворителя уменьшаются. Так в системе пропанол–диметилформамид–нитрат лития значение V_1 изменяется от 75.163 см³/моль в чистом пропанолу до 77.419 см³/моль в диметилформамиде, в то время как в системе с этанолом – от 58.669 до 77.419 см³/моль. Таким образом, в системе с пропанолом угол наклона практически равен нулю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hummer G., Garde S., Garcia A.E. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1996. V. 93. P. 8951.
2. Measurement, Evaluation and Prediction of Phase Equilibria. Studies in Modern Thermodynamics, 6 / Ed. by H.V. Kehiaian, H. Renon. Amsterdam: Elsevier, 1986. 435 p.
3. Paschek D. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 22. P. 10605.
4. Ikeguchi M., Nakamura S., Shimizu K. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 4. P. 677.
5. Ивлев Д.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 74.
6. Королев В.В. // Там же. 1989. Т. 64. С. 1701.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 402 с.
8. Елисеева О.В., Голубев В.В., Дышин А.А. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 1.
9. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 244 p.
10. Hansen J.P., McDonald I.R. Theory of Simple Liquids. N.Y.: Acad. Press, 1986. 431 p.
11. Haberlandt R., Frietzsch S., Peinel G., Heizinger K. Molecular Dynamik. Grundlagen und Anwendungen. Braunschweig: Vieweg, 1995. 252 p.
12. Ciccoli G., Hoover W.G. Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems, International School of Physics "Enrico Fermi". Varenna, 1985. 219 p.
13. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Справочник. Л.: Химия, 1988. 688 с.
14. Ansari A.A., Islam M.R. // Can. J. Chem. 1988. V. 66. P. 1223.
15. Haughney M., Ferrario M., McDonald I.R. // J. Phys. Chem. 1987. V.91. N.16. P. 4394.
16. Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson C.J. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6638.
17. Carpenter I.L., Hefre W.J. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 2. P. 531.
18. Брук-Левинсон Э.Т., Вихренко В.С., Немцов В.Б., Ротм Л.А. // Изв. вузов. Физика. 1970. № 2. С. 70.
19. Лукьянчикова И.А. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1995.
20. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Справочник. Л.: Химия, 1970. 256 с.
21. Носков С.Ю., Киселев М.Г., Колкер А.М. // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 2. С. 304.
22. New M.N., Berne B.J. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 7172.
23. Эрдеу-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. С. 580.
24. Staveland L., Taylor P. // J. Chem. Soc. 1956. V. 65. № 1 P. 200.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.15;541.12;538.6

ВЫЯВЛЕНИЕ НАНОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ *n*-ПРОПАНОЛА

© 2009 г. В. М. Бяков, Л. В. Ланшина, О. П. Степанова, С. В. Степанов

ГНЦ РФ “Институт теоретической и экспериментальной физики”, Москва

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

E-mail: Vsevolod.Byakov@itep.ru

Поступила в редакцию 19.11.2007 г.

Для выяснения структуры смесей вода–*n*-пропиловый спирт привлечены результаты их исследований методами позитронной спектроскопии, молекулярного рассеяния света, данные по радиационно-химическим выходам и оптическим спектрам поглощения сольватированных электронов, образующихся при воздействии на исследуемые смеси ионизирующих излучений, а также данные по концентрационным зависимостям вязкости, адиабатической сжимаемости, скорости звука, парциального молярного объема. Сделан вывод, что внедрение в полости водной сетки молекул спирта в интервале его мольных долей $0 < x_2 < 0.05$ приводит к упрочнению структуры воды; дальнейшее увеличение концентрации спирта вызывает распад структуры водного компонента и гомогенизацию раствора. Установлено, что в области $0.01 < x_2 < 0.3$ смесь напоминает эмульсию из взвешенных в воде “наноккапелек” спирта, в диапазоне $0.3 < x_2 < 0.9$ система вновь обретает гомогенные свойства, наконец, при добавлении к чистому пропанолу воды в интервале $1 > x_2 > 0.9$ ее молекулы собираются в “наноккапельки”.

Хотя физико-химические свойства смесей вода–*n*-пропанол исследовались многими авторами, единого мнения о том, какова структура этой системы нет. Например, в работе [1] особенности концентрационных зависимостей времени жизни позитрона и изотерм адиабатической сжимаемости интерпретированы как указания на наличие в растворе клатратоподобных структур стехиометрии $\text{PrOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в области мольных долей *n*-пропанола ($x_2 \sim 0.05$). Клатратоподобные структуры разрушаются при возрастании мольных долей спирта до 0.1. Структура растворов с большим содержанием спирта в [1] не обсуждалась.

Результаты исследования [2] диэлектрических свойств растворов вода–*n*-пропанол, проведенного в широком диапазоне концентраций и интервале температур 20–50°C, также объяснены образованием клатратов вида $\text{C}_6\text{H}_7\text{OH} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ в области мольных долей пропанола $x_2 \sim 0.05$ и появлением смешанных спиртово-водных сетчатых структур в области больших концентраций спирта. Сетчатые структуры постепенно переходят в цепочки, характерные для чистого спирта.

Автор [3] из анализа концентрационной зависимости избыточного молярного объема системы вода–*n*-пропанол приходит к выводу о том, что в этой системе имеются четыре области концентрации, различные по структуре. В первой области, богатой водой ($0 < x_2 \leq 0.04$), молекулы *n*-пропанола существуют в виде полностью гидратированных мономеров. В образовании гидратной

оболочки участвуют как гидрофобная группа молекулы спирта (алкильный радикал), так и ее гидрофильная часть (ОН-группа). Во второй области ($x_2 \sim 0.1$) образуются метастабильные псевдомицеллярные агрегаты. Третья область соответствует переходу от псевдомицеллярной агрегации к псевдоламинарной (псевдослоистой). Наконец, предполагается, что четвертая область, богатая молекулами *n*-пропанола, представляет собой довольно структурированную жидкость, которая возникает за счет установления порядка ближайших пар молекул ROH.

Естественно, для строгого обоснования той или иной модели структуры системы вода–*n*-пропанол трех параметров (время жизни позитронов, коэффициент адиабатической сжимаемости, избыточный молярный объем) явно недостаточно.

Настоящая работа посвящена изучению структуры смесей вода–*n*-пропиловый спирт. С целью получения возможно более разносторонней информации об этой системе, помимо ее исследования методами позитронной спектроскопии и молекулярного рассеяния света, уже доказавшими свою эффективность, мы привлекли данные по концентрационным зависимостям радиационно-химических выходов и оптических спектров поглощения сольватированных электронов (e_s^-), образующихся при воздействии на исследуемые смеси ионизирующих излучений, а также данные

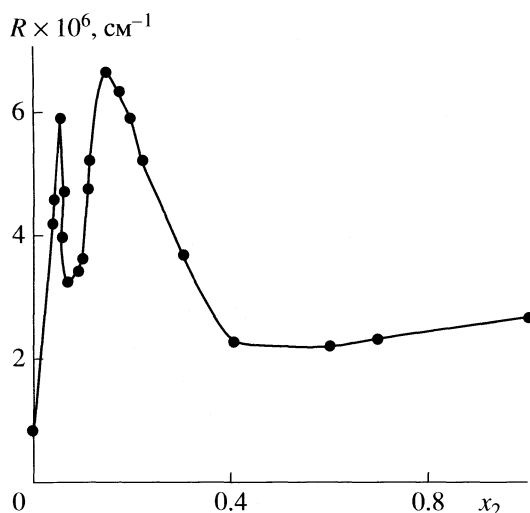


Рис. 1. Интенсивность рассеяния света в системе вода-*n*-пропанол [7].

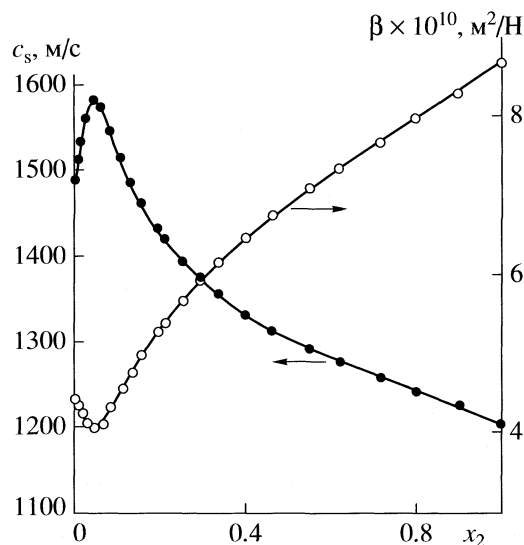
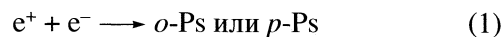


Рис. 2. Зависимости коэффициента адиабатической сжимаемости (β) и скорости звука (c_s) от мольной доли *n*-пропанола (x_2) в воде при 298 К [1].

по концентрационным зависимостям других физико-химических параметров: плотности, вязкости, сжимаемости, скорости звука, парциального мольного объема.

Здесь нет необходимости обсуждать все эти достаточно широко известные методы измерения перечисленных параметров. Напомним только терминологию и сущность позитронной спектроскопии. Она основана на имплантации в исследуемую среду быстрых позитронов [4, 5]. Возникшие в результате β^+ -распада радиоактивных ядер, например, нуклидов ^{22}Na , быстрые (~ 1 МэВ) позитроны (e^+) при попадании в молекулярную конденсированную среду (водно-спиртовую смесь) за доли пикосекунды расходуют свою кинетическую энергию на ионизацию молекул. Часть термализовавшихся позитронов соединяются с возникшими при ионизации внутритрековыми электронами, образуя две разновидности атома Ps: короткоживущий (среднее время жизни $\tau_1 \sim 0.1$ нс) пара-позитроний (*p*-Ps) с антипараллельными спинами e^+ и e^- и долгоживущий ($\tau_3 \sim 2\text{--}3$ нс) орто-позитроний (*o*-Ps), в котором спины частиц параллельны. Поскольку, к тому же, вероятность I_3 образования (выход) *o*-Ps, как правило, в 3 раза превышает вероятность I_1 образования (выход) *p*-Ps ($I_3 \approx 3I_1$), по величине I_3 обычно судят о суммарной вероятности образования позитрония: $P_{\text{Ps}} = (I_1 + I_3) \approx (4/3)I_3$. Вероятность $(1 - P_{\text{Ps}})$ для позитрона остаться в свободном состоянии до аннигиляции с одним из электронов окружающих молекул принято обозначать символом I_2 ; соответствующее время жизни свободных позитронов есть $\tau_2 \sim 0.3$ нс.

Реакция образования Ps



протекает на конечном участке трека быстрого позитрона после завершения термализации как e^+ , так и e^- , но до того, как они сольватируются, если это происходит вообще. Основной партнер позитрона в образовании Ps – квазисвободный электрон [5, 6].

В полярных жидких средах вероятность образования Ps в 1.5–2 раза меньше, чем в неполярных. Причиной более низкого выхода, по-видимому, является скоротечная сольватация внутритрековых электронов: $e^- \longrightarrow e_s^-$. Другая возможная причина – поляризация среды в окрестности позитрон-электронной пары, приводящая к ослаблению притяжения между позитроном и электроном, а следовательно, и к уменьшению вероятности образования Ps.

Проделанное нами комбинированное исследование смесей вода-*n*-пропанол показало, что при мольной доле *n*-пропанола $x_2 \approx 0.05$ имеют место экстремумы или изломы на кривых концентрационных зависимостей многих физико-химических параметров смесей: “добавочный” максимум коэффициента R рассеяния света (рис. 1), минимумы коэффициента адиабатической сжимаемости (рис. 2) и парциального объема *n*-пропанола (рис. 3), максимум скорости звука (рис. 2), излом на концентрационной зависимости E_{max} – энергии, соответствующей максимальному поглощению света сольватированным электроном (рис. 4), максимумы “первичного” выхода сольватированного электрона (рис. 5) и вероятности образования орто-позитрония (рис. 6), минимум среднего

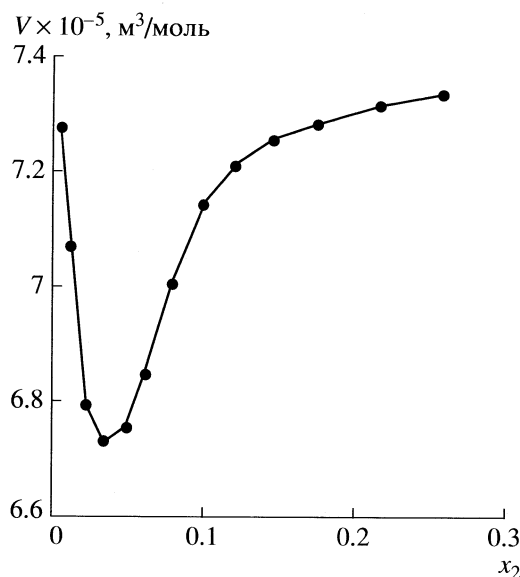


Рис. 3. Концентрационная зависимость парциального молярного объема *n*-пропанола в водном растворе при 298 К [1].

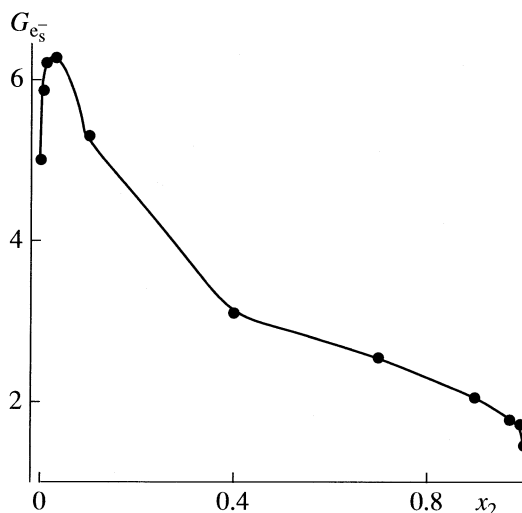


Рис. 5. Зависимость первичного выхода сольватированного электрона в смеси вода–*n*-пропанол при 298 К [9].

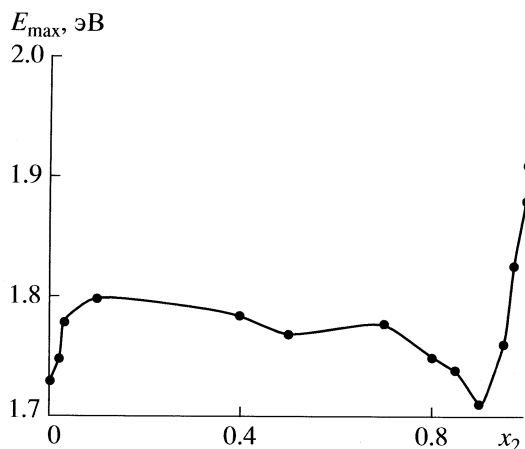


Рис. 4. Зависимость энергии $E_{\max}$, соответствующей максимальному поглощению света сольватированным электроном в смеси вода–*n*-пропанол от мольной доли пропанола [8].

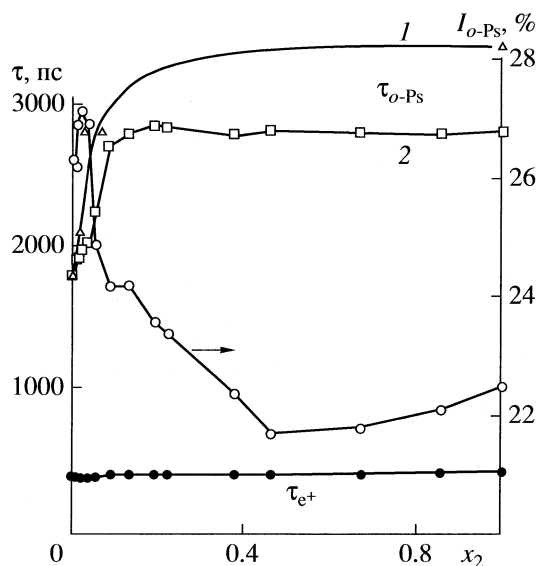


Рис. 6. Зависимости вероятности образования *o*-Ps и времен жизни позитронов и *орто*-позитрония в смеси вода–*n*-пропанол от мольной доли пропанола при 298 К [1]; 1 и 2 – времена жизни *o*-Ps соответственно в аэрированной [10] и деаэрированной [1] воде.

времени жизни позитронов и излом концентрационной зависимости времени жизни *орто*-позитрония (рис. 6); при $x_2 \approx 0.2$ наблюдаются второй максимум светорассеяния (рис. 1), максимум вязкости водно-спиртовой смеси (рис. 7) и выход на плато среднего времени жизни *o*-Ps (рис. 6).

Перечисленные результаты позволяют сделать следующие выводы о структуре смеси вода–*n*-пропанол. В интервале $0 < x_2 < 0.05$ внедрение молекул спирта в полости водной решетки приводит к упрочнению структуры водородных связей. Об

этом свидетельствует не только снижение коэффициента адиабатической сжимаемости (рис. 2), увеличение скорости звука (рис. 2) и уменьшение парциального объема *n*-пропанола (рис. 3)¹, но и рост выхода сольватированного электрона (рис. 6). Аналогичный рост наблюдается также для ради-

¹ Минимум производной избыточного молярного объема в окрестности $x_2 \sim 0.04$ указывает на то, что в этой области концентраций гетеромолекулярное ван-дер-ваальсово взаимодействие преобладает над гомомолекулярными.

ационно-химического выхода ϵ_{aq}^- при переходе от легкой воды к тяжелой, в которой межмолекулярные силы более прочные. Наличие узкого максимума светорассеяния (рис. 1), вероятно, связано с локальными деформациями водной структуры вокруг внедрившихся молекул спирта, более крупных, нежели молекулы воды.

При добавлении к воде *n*-пропанола коэффициент β адиабатической сжимаемости смеси сначала убывает и достигает минимального значения при $x_2 \approx 0.05$ при 298 К. Представляется, что объяснить такое поведение β можно с использованием приведенной гипотезы, согласно которой молекулы *n*-пропанола “втискиваются” в ячейки, образованные сеткой водородных связей, узлы которой занимают молекулы воды².

Такое представление подкрепляется минимумом среднего времени τ_1 жизни позитронов (рис. 6) и существованием глубокого минимума для парциального объема *n*-пропанола, наблюдающихся при той же его мольной доле ($x_2 \approx 0.05$ (рис. 3)). Происходящее в результате этого кажущееся упрочнение структуры воды проявляется в увеличении скорости звука (естественно, она максимальна при $x_2 \approx 0.04$).

Характерно, что положение экстремумов на концентрационных кривых многих физико-химических свойств раствора вода–*n*-пропанол соответствует почти одинаковой мольной доле спирта: $x_2 \approx 0.04$ (таблица)³.

Укрепление структуры воды проявляется в смещении энергии E_{max} сольватированного электрона, соответствующей максимальной интенсивности его оптического спектра поглощения, в сторону больших энергий. В чистой воде $E_{\text{max}} \approx 1.72$ эВ, в *n*-пропаноле $E_{\text{max}} \approx 1.95$ эВ. Добавление к воде спирта вплоть до $x_2 \approx 0.05$ сопровождается небольшим, но заметным экспериментально повышением E_{max} до ~ 1.78 эВ. Примечательно, что подобный сдвиг E_{max} гидратированного электрона (до 1.75 эВ) происходит и при замене окру-

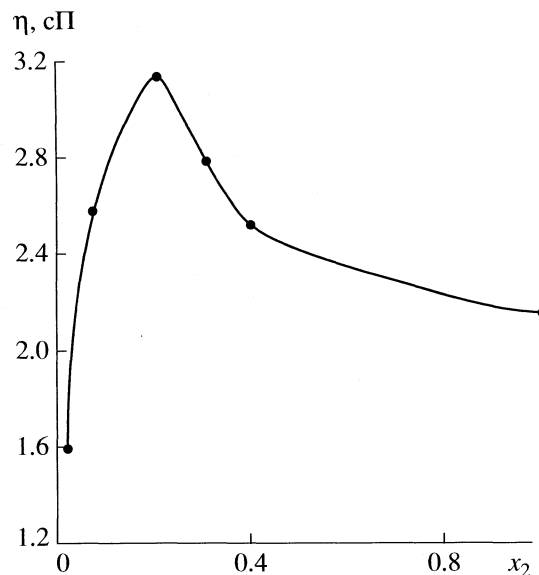


Рис. 7. Зависимость динамической вязкости (η) смеси вода–*n*-пропанол от мольной доли пропанола при 298 К [11].

жающей его простой воды на тяжелую воду с более сильными водородными связями⁴.

Последующее увеличение концентрации спирта до $x_2 \approx 0.1$ приводит к окончательному разрушению структуры воды. Раствор становится более однородным, что проявляется в уменьшении коэффициента рассеяния света (рис. 1), скорости звука (рис. 2), вероятности образования *o*-Ps (рис. 6), а также росте адиабатической сжимаемости (рис. 2), времени жизни позитронов (рис. 6) и парциального объема (рис. 3).

В области $0.1 < x_2 < 0.2$ раствор приобретает структуру эмульсии с “нанок капельками” спирта. Такой вывод следует, во-первых, из данных о повышении вязкости смеси в этом интервале концентраций (рис. 7), во-вторых, из характера светорассеяния (рис. 1), в третьих, из данных о возрастании времени жизни *орто*-позитрония до значения, соответствующего чистому спирту

⁴ Дальнейшее изменение содержания спирта вплоть до $x_2 \approx 0.7$ почти не влияет на E_{max} . Затем величина E_{max} снижается и достигает минимума, равного 1.71 эВ при $x_2 \approx 0.9$, после чего возрастает до 1.95 эВ в чистом спирте. Значение $E_{\text{max}} \approx 1.71$ эВ при $x_2 \approx 0.9$ совпадает с E_{max} в чистой воде. По-видимому, добавленные к *PrOH* молекулы H_2O собираются в агломераты; обладая повышенным сродством к электрону, они служат ловушками возникающих в ходе радиолиза избыточных электронов. В самом деле, минимальная энергия последних в воде меньше, чем в пропаноле ($V_0(\text{H}_2\text{O}) \approx -1.3$ эВ, $V_0(\text{PrOH}) \approx -0.5$ эВ [6]). Поэтому весьма вероятно, что смесь вода–*n*-пропанол в области $x_2 \sim 0.9$ представляет собой дисперсную систему с “нанок капельками” воды. В ходе радиолиза “нанок капельки” захватывают избыточные электроны, так что их оптический спектр поглощения становится близким к спектру в чистой воде.

² Даже молекулы этанола из-за своих размеров с трудом встраиваются в структуру воды без ее нарушения [12, 13]. Это проявляется в увеличении эндотермического эффекта растворения спирта по мере роста его концентрации, в наступлении в конечном итоге расслаивания раствора, приобретения его структурой наногетерогенного характера, который устанавливается, начиная с $x_2 \approx 0.2$. Образуется своего рода спирто-водная эмульсия, в которой имеются “нанок капли” чистого спирта (см. ниже).

³ Термодинамические свойства водных растворов *n*-пропилового спирта были детально изучены в работе [14]. Там указаны области концентраций спирта, в которых, по мнению авторов, преобладает структура чистой воды или чистого спирта.

Положение экстремальных точек на кривых концентрационных зависимостей различных физико-химических параметров системы вода–*n*-пропанол

Физико-химические параметры	x_2
Минимум температурного коэффициента адиабатической сжимаемости при 298 К	0.04 [1]
Максимум интенсивности добавочного молекулярного светорассеяния при 298 К	0.04 [7]
Минимум среднего времени жизни позитронов при 298 К	0.04 [1]
Минимум парциального молярного объема при 298 К	0.04 [1]
Минимум избыточного молярного объема при 298 К	0.04 [3]
Максимум первичного выхода сольватированного электрона при 298 К	0.04 [9]
Максимум вероятности образования <i>o</i> -Ps при 298 К	0.04 [1]
Минимум адиабатической сжимаемости при 298 К	0.04 [1]
Максимум поглощения ультразвука в интервале частот 45 кГц–474 МГц при 297 К	0.14 [15]
Максимум амплитуды в первой области дисперсии диэлектрической проницаемости при 293 К	0.2 [2]
Максимум динамической вязкости при 298 К	0.2 [11]
Максимум молекулярного светорассеяния на флуктуациях концентрации	0.2 [7]
Минимальное значение энергии $E_{\max}$ сольватированного электрона при 298 К	0.9 [8]

(рис. 6). В самом деле, если нанокapелъки такой эмульсии правомерно уподобить частицам суспензии, то существование наноэмульсии должно проявляться в повышении вязкости водно-спиртовой смеси. Эйнштейном было получено следующее выражение для вязкости η шарообразных частиц в зависимости от их объемной доли ϕ_2 ($\phi_2 \ll 1$) [16]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \frac{5}{2}\phi_2. \quad (2)$$

На рис. 7 показана зависимость η водно-пропанольной смеси от x_2 .

Если через v_1 и v_2 обозначить соответственно числа молекул воды и спирта, а через V_1 и V_2 – их объемы, то при низких значениях x_2

$$\phi_2 = \frac{v_2 V_2}{v_1 V_1 + n_2 V_2} \approx \frac{x_2}{x_2 + V_1/V_2}. \quad (3)$$

При $x_2 \approx 0.1$, полагая $V_2 \approx 3V_1$, из (2) находим $\eta/\eta_0 \approx 1.58$, что совпадает с экспериментальным значением $\eta/\eta_0 \approx 1.59$.

Вторым доводом в пользу “наноэмульсионной” структуры раствора в интервале концентраций *n*-пропанола $0.1 < x_2 < 0.3$ служит максимум рассеяния света (при $x_2 \approx 0.2$), столь же интенсивный, как и при $x_2 \approx 0.05$, но гораздо более широкий (рис. 1). В литературе признают, что его появление обязано большим флуктуациям концентрации [7], тогда как максимум в окрестности $x_2 \approx 0.04$ согласно [7] не имеет к ним отношения.

Третьим аргументом, приводимым нами в пользу сделанного утверждения о микрогетеро-

генной структуре смеси вода–*n*-пропанол в интервале $0 < x_2 < 0.3$, может служить характер зависимости времени жизни τ_{oPs} от x_2 (рис. 6). Атом Ps, будучи сольвофобной частицей, находясь в жидкости, формирует нанопузырек, размеры которого определяются величиной поверхностного натяжения σ . Чем больше размер пузырька, тем больше время жизни *o*-Ps ($\tau_{oPs} \propto \sigma^{-1/2}$) и тем ниже его нулевая энергия в образуемой пузырьком потенциальной яме. В 3 раза меньшее значение σ в *n*-пропанолe ([3]) создает движущую силу для перехода атомов позитрония из водной среды в нанокapли эмульсии и обеспечивает их удержание там, данные рис. 6 и 7 показывают симбатное нарастание вязкости и τ_{oPs} в интервале $0 < x_2 < 0.2$ с дальнейшим выходом τ_{oPs} на плато. Постоянство времени жизни *o*-Ps при $0.2 < x_2 < 1$ обусловлено поверхностно-активными свойствами молекул спирта, адсорбирующимися на поверхности позитрониевого пузырька.

Сопоставление вероятности P_{oPs} образования *o*-Ps с радиационно-химическим выходом $G_{e_s^-}$ сольватированных электронов, избежавших внутри-трековой рекомбинации, обнаруживает наличие неплохой корреляции между ними в широком интервале мольных долей ($0 < x_2 < 0.5$)⁵. Причина резкого уменьшения $G_{e_s^-}$, начиная с $x_2 \approx 0.04$, довольно очевидна. Оно происходит, во-первых, из-за нарастания вязкости среды и усиления в результате

⁵ Подобная корреляция проявляется не только в водно-спиртовых растворах, но и для разных углеводов [17].

этого внутритрековой рекомбинации. Во-вторых, можно полагать, что выход ионизации водно-пропанольной смеси $G_{\pm}(x_2)$, определяемый отношением $100 \text{ (эВ)}/W \text{ (эВ/ион)}$, в котором W – средняя энергия образования ион-электронной пары, меньше выхода ионизации воды⁶.

Для низких концентраций n -пропанола ($0 < x_2 < 0.05$) можно установить количественную связь между P_{Ps} и $G_{e_s^-}$. Выход образования позитрония должен меняться симбатно с так называемым “первичным” выходом e_s^- ⁷. В самом деле, вероятность образования Ps есть вероятность рекомбинации позитрона с одним из трековых электронов на конечном участке позитронного трека (позитронного блока), имеющего объем $V_{ep}(t)$ и содержащего $n_e(t)$ электронов [6]:

$$P_{Ps} = \int_0^{\infty} \frac{k_{ep} n_e(t) n_p(t)}{V_{ep}(t)} dt \approx \frac{k_{ep} (n_0 n_{\infty})^{1/2}}{V_{ep}^0}, \quad (4)$$

где $n_p(t)$ – вероятность выживания позитрона к моменту времени t , а k_{ep} – константа скорости электрон-позитронной рекомбинации (реакций (1)). Видно, что вероятность P_{Ps} пропорциональна корню квадратному из радиационно-химического выхода $G_{e_s^-}$ сольватированного электрона:

$$P_{Ps} = \frac{k_{ep} n_0}{V_{ep}^0} \left(\frac{G_{e_s^-}}{G_{\pm}} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Пренебрегая при $x_2 \ll 1$ слабым изменением всех входящих в (4) величин кроме $G(e_s^-)$, получаем приближенное равенство

$$\frac{P_{Ps}(x_2)}{P_{Ps}(x_2 = 0)} \approx \left(\frac{G_{e_s^-}(x_2)}{G_{e_s^-}(x_2 = 0)} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

которое, как видно из рис. 5 и 6, неплохо выполняется в интервале $0 < x_2 < 0.04$.

Таким образом, положение экстремумов на концентрационных кривых многих физико-химических свойств раствора вода– n -пропанол соответствует одинаковой мольной доле спирта ($x_2 \approx 0.04$). Для объяснения такого поведения предложена гипотеза, согласно которой при низких концентрациях n -пропанола его молекулы “втискиваются” в

ячейки, образованные сеткой водородных связей, узлы которой занимают молекулы воды. В области $0.1 < x_2 < 0.3$ система вода– n -пропанол, по-видимому, является молекулярно несмешиваемой. Происходит расслаивание раствора, его структура приобретает наногетерогенный характер, начиная с $x_2 \approx 0.2$. Образуется своего рода водно-спиртовая эмульсия, содержащая “нанокапли” чистого спирта; при $x_2 > 0.3$ вновь происходит гомогенизация раствора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32946 и № 08-03-00571-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jerie K., Baranowski A., Ernst S., Glinski J. // Acta Physica Polonica. 1986. V. A69. № 1. P. 91.
2. Чекалин Н.В. // Вестн. МГУ. Сер. Химия. 1972. Т. 13. С. 40.
3. Davis M.I. // Thermochemica Acta. 1990. V. 157. P. 295.
4. Mogensen O.E. Positron Annihilation in Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
5. Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry / Ed. by Y.C. Jean, P.E. Mallone, D.M. Schrader. Singapore: World Scientific Publications, 2003.
6. Бяков В.М., Ничипоров Ф.Г. Внутритрековые химические процессы. М.: Энергоатомиздат, 1985.
7. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. С. 182.
8. Leu A.-D., Jha K.N., Freeman G.R. // Can. J. Chem. 1982. V. 60(18). P. 2342.
9. Leu A.-D., Jha K.N., Freeman G.R. // Ibid. 1983. V. 61(6). P. 1115.
10. Shantarovich V.P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1986. V. 210(2). P. 357.
11. Афанасьев В.М., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворовителей. Водородсодержащие системы. Иваново, 1988. 215 с.
12. Kortüm G., Weller A. // Z. Naturforsch. 1950. B. 5a. S. 451.
13. Kortüm G. // Z. Phys. Chem. 1938. B. 38. S. 1.
14. Белоусов В.П., Панов М.Ю. // Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 265.
15. Madigoski W.M., Warfield R.W. // J. Phys. Chem. 1968. V. 48. P. 691.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1992.
17. Бяков В.М., Графутин В.И., Колдаева О.В. и др. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17(6). С. 506.
18. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988.
19. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. М.: Наука, 1986.

⁶ В самом деле, хотя работа ионизации W для жидкого n -PrOH неизвестна, для ее оценки можно воспользоваться довольно грубой, но общей зависимостью $W \approx 2IP$ [18] в сочетании с неравенством $IP(n\text{-PrOH}) < IP(H_2O)$.

⁷ Так называют выход электронов e_s^- , сохранившихся после завершения внутритрековых реакций [19].

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547:615.3

ТЕРМОДИНАМИКА НАБУХАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ГИДРОХЛОРИДА НОВОКАИНА В ИЗОПИЕСТИЧЕСКОМ КОНТАКТЕ С ВОДНО-СОЛЕВЫМИ РАСТВОРАМИ

© 2009 г. Т. А. Крысанова, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

E-mail: <kris_sl_tn@mail.ru>

Поступила в редакцию 19.11.2007 г.

Изопиестическим методом исследован характер взаимодействия воды с твердыми образцами гидрохлорида новокаина в широком интервале относительной активности растворителя. Рассчитана энергия Гиббса взаимодействия воды с кристаллами гидрохлорида новокаина. Предложена схема межмолекулярных взаимодействий в системе вода–гидрохлорид новокаина.

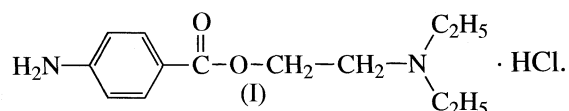
Основу широкого класса биологически активных веществ составляют вещества, относящиеся к разряду биологически функциональных, – это соединения, входящие в состав живых организмов и являющиеся “кирпичиками” для построения биополимеров, или участвующие в биохимических превращениях. В данный класс включаются и вещества, вносимые естественным или принудительным путем в живой организм из окружающей среды, такие как: пища, лекарственные препараты [1]. При выделении, разделении и введении в живые ткани лекарств имеют дело с их водными растворами. Среди них особое место отводится местноанестезирующему средству – новокаину. Как и большинство местных анестетиков, данный препарат плохо растворяется в воде, поэтому на практике используется в виде солей, одной из которых является гидрохлорид новокаина, отличающийся малой токсичностью, большой терапевтической широтой и ценными фармакологическими свойствами.

Представленные в литературе работы, посвященные теоретическим и термодинамическим исследованиям гидратационных свойств гидрохлорида новокаина, касаются в основном объемных характеристик водных растворов данного анестетика [2–4]. Для понимания сложного по своей природе механизма гидратации гидрохлорида новокаина представляет интерес изучить закономерности взаимодействия воды с твердыми образцами лекарственного препарата в широком интервале относительной активности растворителя, что и явилось целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран местный анестетик – гидрохлорид новокаина (β -диэтиламиноэтилового эфира *пара*-аминобензойной кис-

лоты, Novocainum, Procaini Hydrochloridum). В работе использовали образцы фирмы “Аллерген” (Ставрополь). Некоторые физико-химические характеристики гидрохлорида новокаина [5]: $t_{пл} = 153–156^\circ\text{C}$, молекулярная масса 272.8, растворимость образцов в воде при температуре 298 К – 98 г на 100 мл растворителя. Структурная формула анестетика приведена ниже:



Изучение взаимодействия воды с твердыми образцами гидрохлорида новокаина проводили методом изопиестирования при температуре 295 ± 1 К в интервале активности паров воды (a_w) 0.110–0.990. Аппаратура, используемая для изопиестических измерений, представляла собой вакуумный эксикатор, снабженный рядом дополнительных устройств, обеспечивающих циркуляцию паров растворителя в эксикаторе, выравнивание температур. Для получения корректных результатов температура в изопиестированных сосудах изменялась незначительно и на одинаковую величину (± 2 К).

Образцы анестетика (массой 0.1500 ± 0.0002 г), высушенные над CaCl_2 , а затем над P_2O_5 до постоянной массы, приводили в изопиестическое равновесие с насыщенными растворами солей, для которых известна активность молекул воды в паре [6]. Время установления изопиестического равновесия зависело от a_w и составляло от 2 до 80 суток. Определение количества поглощенной воды и контроль над установлением равновесия в исследуемой системе осуществляли методом гравиметрии по изменению массы препарата. В качестве критерия достижения равновесия служило установление постоянной массы образца, а в случае образования раствора гидрохлорида новокаина –

сходимость концентраций для серии из пяти параллельных измерений в идентичных условиях проведения эксперимента. Представленные в работе экспериментальные результаты обработаны методами математической статистики при доверительной вероятности 0.95 с привлечением критерия Стьюдента. Воспроизводимость результатов (S_r) составляла 6.10×10^{-2} .

В качестве контрольных методов применяли ИК-спектроскопию. ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Specord 75-IR" в интервале частот 400–4000 см^{-1} . Для расшифровки ИК-спектров использовали литературу [7, 8]. Гарантией того, что условие равновесия сохраняется в системе гидрохлорид новокаина–вода в течение подготовки и снятия спектров, являлось постоянство массы образца, содержащего определенное количество растворителя в течение 1–2 ч после достижения равновесия в системе. Ошибка метода составляла 3%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотерма поглощения растворителя, представляющая собой зависимость количества поглощенных молекул воды кристаллами гидрохлорида новокаина от активности воды, представлена на рис. 1. Следует отметить, что для исследования взаимодействия молекул растворителя с гидрохлоридом новокаина использовали обезвоженный образец препарата.

Поглощение молекул воды молекулярными кристаллами гидрохлорида новокаина можно рассматривать как первую стадию растворения. Установлено, что в широком интервале активности растворителя (a_w от 0.110 до 0.954) на изотерме наблюдается плато, соответствующее незначительному поглощению молекул воды анестетиком (0.35 моль воды/моль гидрохлорида новокаина). На ИК-спектре гидрохлорида новокаина в гидратированном состоянии это проявляется в появлении полос поглощения при 3430 см^{-1} , характеризующей колебания свободных одиночных молекул воды.

Вероятно, на начальной стадии поглощения происходит адсорбция растворителя на поверхности кристаллов анестетика, в результате чего межмолекулярные полости кристаллов не достигают своих максимальных размеров [9, 10]. Поглощенные гидрохлоридом новокаина молекулы воды становятся препятствием для дальнейшей сорбции растворителя. Известно, что чем сложнее органическое соединение, поглощающее воду, тем ярче выражено уменьшение сорбции растворителя в большом интервале активности воды [11].

Дальнейшее увеличение активности паров воды ($a_w > 0.954$) приводит к росту количества растворителя, поглощенного гидрохлоридом новока-

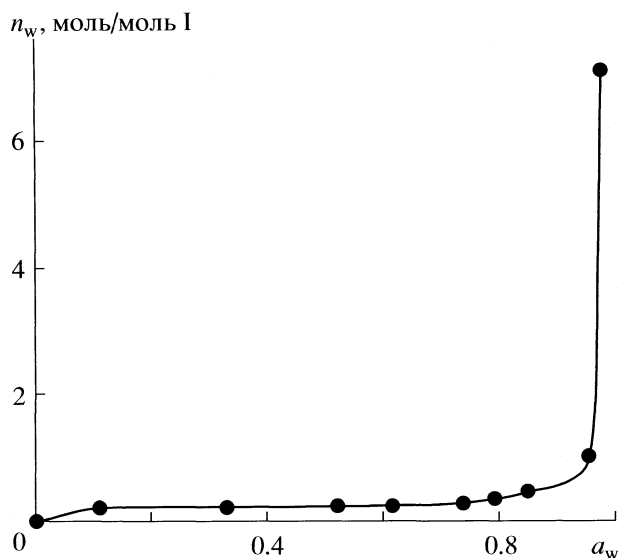


Рис. 1. Изотерма поглощения молекул воды гидрохлоридом новокаина при 298 К в интервале активности растворителя $a_w = 0.110–0.975$.

ина, что может быть связано с насыщением основных функциональных групп (сложно-эфирной группы и NH_3^+) за счет внутри- и межмолекулярных образований в структуре препарата [12]. Появление на ИК-спектре образца гидрохлорида новокаина в гидратированном состоянии интенсивных полос поглощения при 3300 см^{-1} (колебание связи $\text{NH}_3^+ \dots \text{H}_2\text{O}$), при 3260 см^{-1} (колебание связи $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ в аминоксаноароматическом сложном эфире), при 3080 см^{-1} (колебание связи $\text{NH}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$) указывает на значительный вклад в структурную организацию межмолекулярных водородных связей. Процесс получает кооперативный характер.

При $a_w = 0.975$ количество молекул воды, поглощенных гидрохлоридом новокаина, составляет 7 моль воды/моль гидрохлорида новокаина. Многофункциональные молекулы гидрохлорида новокаина могут взаимодействовать с водой не только путем образования связей молекул растворителя с функциональными группами препарата, но и с образованием ассоциатов воды вблизи его активных групп. Функциональные группы новокаина обеспечивают конформационную устойчивость и гибкость его молекул, а также возможность формирования надмолекулярных образований [11, 13]. Появление максимума поглощения при частоте 3610 см^{-1} указывает на образование связей $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ с двумя или одной водородными связями (полиассоциаты растворителя).

Установлено, что при $a_w > 0.980$ гидрохлорид новокаина образует насыщенный раствор. Дальнейшее возрастание a_w приводит к растворению препарата. При активности воды, равной 0.986,

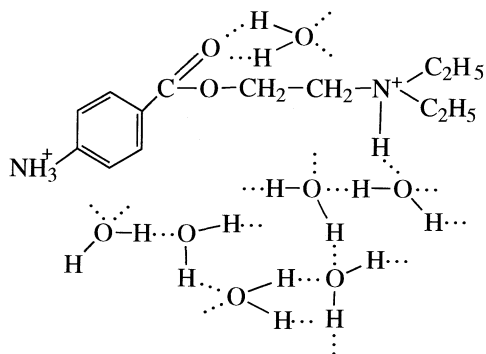


Рис. 2. Схема гидратации гидрохлорида новокаина при $a_w = 0.975$.

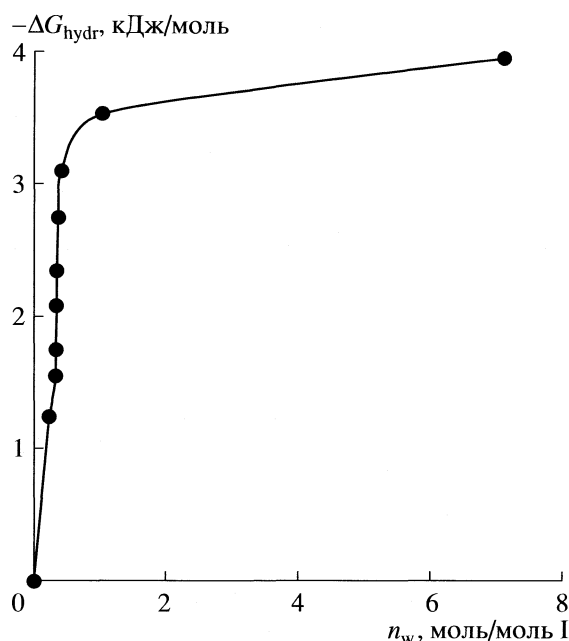


Рис. 3. Зависимость изменения энергии Гиббса набухания от количества поглощенных молекул воды молекулами гидрохлорида новокаина при 298 К.

образуется раствор гидрохлорида новокаина с концентрацией 2.40 моль/кг.

По данным изопиестического и ИК-спектроскопического исследований предложена схема межмолекулярных взаимодействий в системе “гидрохлорид новокаина – семь молекул воды” (рис. 2).

Из данных по изотермам поглощения воды гидрохлоридом новокаина при постоянстве температуры и давления было рассчитано изменение энергии Гиббса набухания (ΔG_{hydr}) [14]:

$$\Delta G_{hydr} = -RT \int_0^{n_w} \ln a_w dn_w,$$

где n_w – количество молей воды на моль гидрохлорида новокаина, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), T – температура, К. Выражение под интегралом находили графическим интегрированием зависимости $n_w RT/a_w - a_w$.

Изменение ΔG_{hydr} в процессе взаимодействия молекул растворителя с образцами гидрохлорида новокаина определяет химическое сродство между молекулами воды и различными центрами в биомолекулах. Полученное значение свободной энергии набухания свидетельствует об энергетической выгодности процесса (рис. 3). Установлено, что наиболее сильное изменение в величине свободной энергии набухания наблюдается при поглощении первой молекулы воды образцом лекарственного препарата. Вероятно, такое изменение ΔG_{hydr} обусловлено взаимодействием молекул растворителя с наиболее активными группами анестетика. При дальнейшем увеличении количества поглощенных молекул растворителя энергия Гиббса изменяется в меньшей степени. Авторами работ [1, 15] отмечается, что изменение ΔG_{hydr} и количество поглощенных молекул воды зависят от силы связи между молекулами биологически активных веществ в кристаллической решетке: чем она больше, тем слабее взаимодействия в системе вода–биомолекула.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о количестве молекул воды, поглощенных гидрохлоридом новокаина в кристаллическом состоянии, об энергии взаимодействия в системе “вода–гидрохлорид новокаина”, обусловленной природой и числом активных групп местного анестетика, их взаимным расположением в молекуле и участием во внутри- и межмолекулярных Н-связях. Данные исследования могут быть использованы для прогнозирования условий сушки и хранения данного лекарственного препарата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абросимов В.К., Агафонов В.Ф., Чумаков Р.В. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 403 с.
2. Шаповалова Е.М. // Тез. докл. Международный симпозиум “Медицина и охрана здоровья 2000”. Тюмень, 21–24 ноября, 2000 // ТГМА, 2000. № 4. С. 35.
3. Luminita V., Dana M., Irinel B., Carmencita C. // Rev. roum. chim. 2002. V. 47. № 8–9. P. 911.
4. Абдуллин И.Ф., Чернышева Н.Н., Будников Г.К. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 7. С. 750.
5. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. Л.: Химия, 1981. 624 с.
6. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. С. 20.

7. *Наканиси К.* Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир, 1987. 188 с.
8. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
9. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
10. *Уэдаира Х.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 12. С. 3024.
11. Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты / Под ред. В.К. Абросимова, А.Г. Крестова, Г.А. Альпер и др. М.: Наука, 1998. 247 с.
12. *Куликов О.В., Баделин В.Г., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 36. № 3. С. 394.
13. *Гульий И.С., Климович В.М.* // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 5. С. 69.
14. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: ИНЛИТ, 1952. 628 с.
15. Биохимическая термодинамика / Под ред. Л.А. Блюменфельда. М.: Мир, 1982. С. 192.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 54-14/-16:661.185

ТОЧЕЧНЫЕ ИЗБЫТКИ В ТЕОРИИ ОБЫЧНЫХ И МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ

© 2009 г. А. И. Русанов, Ф. М. Куни, А. К. Щёкин

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: rusanov@AR1047.spb.edu

Поступила в редакцию 18.12.2007 г.

Проанализированы точечные избытки вещества и термодинамических свойств и их роль в явлениях сольватации и связывания противоионов в растворах электролитов, включая мицеллярные системы. Построена полная система фундаментальных уравнений термодинамики для точечно-избыточных величин. Выведены соотношения статистической механики, устанавливающие связь точечных избытков вещества с электрохимическими потенциалами и концентрациями компонентов. Для ионных мицеллярных систем найдена связь точечных избытков с зарядами и концентрациями ионов и мицелл. Полученные результаты подтверждены прямым расчетом точечных избытков методом Дебая–Хюккеля.

Не будет откровением отметить, что методы теории поверхностных явлений или их аналоги оказываются полезными и при рассмотрении растворов. На границе двух фаз возникает поле молекулярных сил, которое приводит к изменениям плотности, состава и структуры вещества в поверхностном слое. Как было предложено Гиббсом, такие изменения характеризуются избыточными (по отношению к объемной фазе вдали от поверхности) величинами. Примером может служить адсорбция как избыток количества вещества на единицу поверхности. Но в объеме раствора действуют те же молекулярные силы, и любая его частица (молекула, ион или коллоидная частица) может проявить себя как источник внешнего поля по отношению к другим частицам раствора.

Такие типичные для растворов явления как ассоциация и сольватация вполне аналогичны адсорбции. Однако в данном случае, очевидно, речь должна идти не о поверхностном (и даже не о линейном, каковой также рассматривается в теории поверхностных явлений), а о точечном избытке, поскольку сгущение вещества происходит по всем направлениям от источника поля. Пример подобного рассмотрения дан в работе [1] при анализе работы сольватации иона в модели Борна. Показано, что химическая работа сольватации (не имеющая отношения к межфазному электрическому потенциалу и работе переноса иона через межфазную границу, а связанная лишь с перестройкой раствора вблизи иона) дается точечным избытком $\bar{\Omega}$ большого термодинамического потенциала.

Сродни адсорбции и явление связывания противоионов заряженными частицами раствора. Особое внимание уделялось в литературе мицел-

лам ионных поверхностно-активных веществ [2–4], причем, начиная с основополагающей работы [2], ставилась задача связать точечные избытки вещества с термодинамическими характеристиками объемной (однородной) части раствора. Для этого использовались соотношения статистической термодинамики

$$\frac{\partial c_M}{\partial \mu_M^E} = \frac{c_M [1 + \bar{N}_{M(M)}]}{kT}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial \mu_M^E} = \frac{c_M \bar{N}_{i(M)}}{kT}, \quad (2)$$

где c_M и μ_M^E – концентрация и электрохимический потенциал мицелл в объемной фазе, c_i – концентрация ионов сорта i , $\bar{N}_{M(M)}$ и $\bar{N}_{i(M)}$ – точечный избыток мицелл и ионов i -го сорта на одной мицелле, k – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура раствора. Соотношение (1) не вызывает сомнений (для неионных систем аналогичная формула получена в [5]). Однако формула (2), на наш взгляд, требует коррекции, как и следующие из нее результаты. В данном сообщении мы подключаемся к решению задачи о связи точечных избытков с равновесными термодинамическими свойствами растворов.

Термодинамика точечных избытков

Предварительно сформулируем ряд общих положений, справедливых для растворов любой природы. Рассмотрим сначала бесконечную однородную среду, состоящую из незаряженных частиц. В фиксированном положении любая из них

становится источником внешнего поля для всей среды, и нет никакой разницы, была ли эта частица в составе среды или внесена извне. Рассмотрим систему, состоящую из вещества, находящегося внутри сферы радиуса R , центр которой совпадает с положением фиксированной частицы. Значение R выбирается намного превосходящим эффективный радиус действия точечного поля, так что все локальные свойства среды в районе границы системы остаются теми же, что и до включения поля. Что касается всей среды, то, как отмечалось выше, она безгранична и простирается и за пределами рассматриваемой системы. Под влиянием поля система структурируется и меняет свою энергию U до значения U_k , где индекс k обозначает сорт частицы и показывает, что измененное значение энергии зависит от сорта частицы как источника поля. Для сферически симметричного случая фундаментальные уравнения для U_k те же, что и в теории искривленных поверхностных слоев [6]:

$$\delta U_k = T\delta S_k - p_N(R)4\pi R^2\delta R + \sum_i \mu_i \delta N_{i(k)}, \quad (3)$$

$$U_k = TS_k - 4\pi \int_0^R p_T r^2 dr + \sum_i \mu_i N_{i(k)}, \quad (4)$$

$$S_k \delta T - 4\pi \int_0^R p_T r^2 dr + p_N(R)4\pi R^2 \delta R + \sum_i N_{i(k)} \delta \mu_i = 0, \quad (5)$$

где S_k – энтропия системы, T – температура, p_N ($\equiv p_r$) и p_T ($\equiv p_{\theta\theta} = p_{\phi\phi}$) – локальные значения нормальной и тангенциальной составляющих тензора давления в сферической системе координат r, θ, ϕ с центром в источнике поля, μ_i и $N_{i(k)}$ – химический потенциал и число частиц i -го сорта. Силы, действующие от источника поля на частицы среды, вызывают изменение локальной плотности компонентов среды ($i = 1, 2, \dots$) вблизи источника, а, следовательно, и общего числа их частиц $N_{i(k)}$, входящих в объем $4\pi R^3/3$. При этом число $N_{i(k)}$ зависит и от сорта частицы (k), создающей поле (чем и обусловлено наличие второго индекса у этой величины).

Уравнение (5) для интенсивных величин является обобщением уравнения Гиббса–Дюгема для рассматриваемого случая и не зависит от выбора термодинамического потенциала. Уравнения же (3) и (4) при переходе к энергии Гельмгольца F_k и

большому термодинамическому потенциалу Ω_k принимают вид

$$\delta F_k = -S_k \delta T - p_N(R)4\pi R^2 \delta R + \sum_i \mu_i \delta N_{i(k)}, \quad (6)$$

$$F_k = -4\pi \int_0^R p_T r^2 dr + \sum_i \mu_i N_{i(k)}, \quad (7)$$

$$\delta \Omega_k = -S_k \delta T - p_N(R)4\pi R^2 \delta R - \sum_i N_{i(k)} \delta \mu_i, \quad (8)$$

$$\Omega_k = -4\pi \int_0^R p_T r^2 dr. \quad (9)$$

Заметим, что локальная величина тензора давления строго определяется в статистической механике для любой неоднородной системы. Поэтому интегральные выражения (4), (7) и (9) не содержат в себе квазихимического приближения и являются точными соотношениями равновесной термодинамики.

Перейдем к выводу фундаментальных уравнений для точечных избытков. Для этого достаточно вычесть из (3)–(9) эти же соотношения, записанные в формате однородной системы (в отсутствие поля) при тех же равновесных значениях T и μ_i и, естественно, при том же заданном R . При этом следует учесть, что при $r = R$ свойства среды в возмущенном и невозмущенном состояниях одинаковы, так что соответствующие члены при вычитании элиминируются. Что касается тангенциального давления p_T , то в однородной среде ему соответствует обычное изотропное давление p . Будем помечать избыточные величины чертой сверху. Для точечно-избыточной энергии $\bar{U}_k \equiv U_k - U$ получаем

$$\delta \bar{U}_k = T\delta \bar{S}_k + \sum_i \mu_i \delta \bar{N}_{i(k)}, \quad (10)$$

$$\bar{U}_k = T\bar{S}_k - 4\pi \int_0^R (p_T - p)r^2 dr + \sum_i \mu_i \bar{N}_{i(k)}, \quad (11)$$

где $\bar{S}_k \equiv S_k - S$ – точечно-избыточная энтропия и $\bar{N}_{i(k)} \equiv N_{i(k)} - N_i$ – точечный избыток числа частиц i -го сорта на частице k -го сорта. Последнюю величину можно записать также в виде

$$\bar{N}_{i(k)} \equiv 4\pi \int_0^R [c_{i(k)} - c_i] r^2 dr, \quad (12)$$

где $c_{i(k)} = c_{i(k)}(r)$ – локальная концентрация частиц i -го сорта в поле частицы k -го сорта и c_i – концентрация частиц i -го сорта в однородной среде в отсутствие поля.

Аналог уравнения Гиббса–Дюгема (5) при переходе к точечно-избыточным величинам дает

$$\bar{S}_k \delta T - 4\pi \delta \int_0^R (p_T - p) r^2 dr + \sum_i \bar{N}_{i(k)} \delta \mu_i. \quad (13)$$

Для точечно-избыточной энергии Гельмгольца $\bar{F}_k \equiv F_k - F$ имеем

$$\delta \bar{F}_k = -\bar{S}_k \delta T + \sum_i \mu_i \delta \bar{N}_{i(k)}, \quad (14)$$

$$\bar{F}_k = -4\pi \int_0^R (p_T - p) r^2 dr + \sum_i \mu_i \bar{N}_{i(k)}, \quad (15)$$

а точечный избыток большого термодинамического потенциала $\bar{\Omega}_k \equiv \Omega_k - \Omega$ характеризуется соотношениями

$$\delta \bar{\Omega}_k = -\bar{S}_k \delta T - \sum_i \bar{N}_{i(k)} \delta \mu_i, \quad (16)$$

$$\bar{\Omega}_k = -4\pi \int_0^R (p_T - p) r^2 dr. \quad (17)$$

С учетом (17) видно, что уравнения (13) и (16) совпадают. Это значит, что фундаментальное уравнение (16) для точечно-избыточного большого термодинамического потенциала $\bar{\Omega}_k$ одновременно играет роль и уравнения Гиббса–Дюгема, оказываясь наиболее важным соотношением теории растворов. Сама же величина $\bar{\Omega}_k$, как уже отмечалось выше, дает химическую работу сольватации или, иными словами, работу внесения частицы сорта k из фиксированного положения в вакууме в фиксированное положение в рассматриваемой среде. В статистической термодинамике [7, 8] показывается, что эта работа выражается через полный коэффициент активности γ_k , который, в свою очередь, может быть представлен как произведение нулевого γ_k^0 (при введении в чистый растворитель) и концентрационного f_k коэффициентов активности растворенного вещества:

$$\bar{\Omega}_k = kT \ln \gamma_k = kT \ln \gamma_k^0 + kT \ln f_k. \quad (18)$$

Соотношение (18) обосновывает центральную роль величины $\bar{\Omega}_k$ в теории растворов.

Перейдем к рассмотрению ионных систем. Если говорить о термодинамических соотношениях, то такой переход обычно сводится к формальной замене химических потенциалов ионов μ_i на электрохимические потенциалы

$$\mu_i^E = \mu_i + e z_i \phi, \quad (19)$$

где e – элементарный положительный заряд, z_i – зарядовое число иона сорта i и ϕ – электрический потенциал в точке местонахождения иона. Для равновесных однородных растворов электролитов ϕ понимается как внутренний фазовый потенциал (гальвани-потенциал). Это значит, что мы должны понимать $e z_i \phi$ как работу перенесения заряженной частицы из бесконечности в вакууме внутрь рассматриваемой среды при условии, что ее структура (включая однородное распределение зарядов) не меняется. Можно отметить, что это работа первого этапа процедуры внесения заряженной частицы. Работа же второго этапа, когда формируются точечные избытки, дает вклад в величину μ_i в правой части (19), а точнее – в коэффициент активности [аналогично формуле (18)], в данном случае уже включающим вклады не только от сольватации, но и от межйонных взаимодействий.

Заметим, что если источником поля становится один из ионов системы (при фиксировании его положения в пространстве), то указанная работа $e z_i \phi$ не совершается, и здесь проявляется различие между внесением иона извне и “остановкой” одного из ионов системы. Имеется и другое различие: если остановка иона не нарушает условия электронейтральности системы, то внесение иона извне, казалось бы, нарушает его. В действительности, однако, это различие нивелируется по следующим соображениям. Если в рассматриваемую нами электронейтральную среду внесится точечный заряд, то он ее поляризует. При этом ближний поляризационный заряд компенсирует внесенный, а дальний поляризационный заряд уходит на границу среды (т.е. на бесконечность) и уж во всяком случае оказывается за пределами рассматриваемой системы радиуса R . Таким образом, мы приходим к выводу о том, что, независимо от способа создания точечного электрического поля, рассматриваемая нами система должна считаться электронейтральной с учетом заряда источника поля. Для системы в отсутствие поля и при наличии поля, создаваемого ионами сорта k , условие электронейтральности записывается в формах

$$\sum_i z_i N_i = 0, \quad (20)$$

$$z_k + \sum_i z_i N_{i(k)} = 0, \quad (21)$$

где суммирование производится формально по всем компонентам (слагаемые для незаряженных частиц автоматически исчезают ввиду того, что их зарядовое число равно нулю). Вычитая (20) из (21), находим условие электронейтральности системы в терминах точечных избытков:

$$z_k + \sum_i z_i \bar{N}_{i(k)} = 0. \quad (22)$$

Мы можем сделать вывод, что все полученные в этом разделе фундаментальные уравнения применимы и к системам заряженных частиц, если фигурирующие в них химические потенциалы заменяются электрохимическими потенциалами. Как хорошо известно, разбиение последних на две части, как указано в (19), в принципиальном отношении условно (хоть и плодотворно с практической точки зрения). Истинными термодинамическими переменными являются электрохимические потенциалы в целом. Например, уравнение (16) для заряженной частицы принимает форму

$$\delta \bar{\Omega}_k^E = -\bar{S}_k \delta T - \sum_i \bar{N}_{i(k)} \delta \mu_i^E, \quad (23)$$

где $\bar{\Omega}_k^E$ – работа внесения заряженной частицы из вакуума в фиксированную точку раствора. Химическая же работа сольватации и связывания противоионов $\bar{\Omega}_k$ вычлняется из нее как

$$\bar{\Omega}_k = \bar{\Omega}_k^E - e z_k \phi, \quad (24)$$

после чего вводятся коэффициенты активности, как показано в (18).

В этом разделе мы ограничились рассмотрением термодинамических потенциалов, определяемых для заданного объема. Термодинамика ими, конечно, не исчерпывается, но любые другие термодинамические потенциалы тривиально связаны с ними и друг с другом, так что соответствующие соотношения могут быть легко получены. Можно считать поэтому, что система фундаментальных уравнений для точечных избыточных величин построена.

Соотношения статистической термодинамики и связь точечных избытков с равновесными характеристиками раствора

Дальнейшее рассмотрение требует привлечения соотношений статистической механики. Подчеркнем, что все они будут относиться к однородным средам, или, иными словами, к объемной фа-

зе раствора электролита. Другое дело, что в этих соотношениях окажутся точечные избытки вещества: в этом и состоит способность статистической механики связывать друг с другом точечные избытки и равновесные характеристики раствора. Одним из важнейших результатов статистической термодинамики является детальное выражение для химического потенциала. Заимствуя его из [8, формулы (47.6), (47.7) и обозначение (22.29)], запишем для электрохимического потенциала частиц k -го сорта (рассматриваемых теперь как обычные ионы раствора, а не отдельные источники внешнего поля)

$$\begin{aligned} \mu_k^E &= \bar{\Omega}_k^E + kT \ln c_k + kT \ln \Lambda_k^3 = \\ &= \bar{\Omega}_k + kT \ln c_k + kT \ln \Lambda_k^3 + e z_k \phi. \end{aligned} \quad (25)$$

Здесь c_k – концентрация (число в единице объема) частиц k -го сорта в однородном растворе. Зависящая от температуры и массы частицы величина Λ_k^{-3} представляет собой кинетическую часть статистической суммы трансляционного движения частицы k -го сорта, а $kT \ln \Lambda_k^3$ – ее вклад в энергию Гельмгольца. Переход от первой ко второй форме записи выражения (25) (которая понадобится нам в дальнейшем) соответствует соотношению (24) и условию электронейтральности (22).

Продифференцируем выражение (25) в предположении о постоянстве температуры и массы частицы k -го сорта. Учитывая при этом фундаментальное уравнение (23) (с заменой знаков вариации на дифференциалы), получаем

$$d\mu_k^E = - \sum_i \bar{N}_{i(k)} d\mu_i^E + kT d \ln c_k. \quad (26)$$

Отсюда следует соотношение

$$\left(\frac{\partial \ln c_k}{\partial \mu_i^E} \right)_{T, \mu_{j \neq i}^E} = \frac{\bar{N}_{i(k)} + \delta_{ik}}{kT}, \quad (27)$$

где δ_{ik} – символ Кронекера, частная производная по электрохимическому потенциалу μ_i^E берется при постоянстве других электрохимических потенциалов μ_j^E ($j \neq i$). Формула (27) аналогична формуле (6) в [5] для частиц с дисперсионными взаимодействиями (см. также формулу (47.4) в [8]). Если проводить аналогию точечного избытка с адсорбцией, то компонент, к которому относится дифференцируемая концентрация в формуле (27), выступает как компонент сорбента, а компонент, по электрохимическому потенциалу которого проводится дифференцирование, выступает как компонент сорбата. При этом, в частности, относя индекс i к иону, можем сказать, что

число $\bar{N}_{i(k)}$ характеризует связывание противоионов, если индекс k относится к другому иону противоположного знака, и сольватацию иона, если индекс k относится к нейтральному компоненту растворителя.

При $k = i$ формула (27) записывается как

$$\left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial \mu_i^E}\right)_{T, \mu_{j \neq i}^E} = \frac{\bar{N}_{i(i)} + 1}{kT}. \quad (28)$$

В этом случае можно провести аналогию с автоадсорбцией. Если индекс i относится к нейтральному компоненту растворителя, то, при наличии нескольких таких компонентов, точечный избыток $\bar{N}_{i(i)}$ может быть любого знака. Хотя в этом случае определяющими являются силы притяжения частиц, появление отрицательной сольватации может быть вызвано конкуренцией с другими компонентами сольватной оболочки. Если же индекс i в (28) относится к иону, то, ввиду взаимного отталкивания одинаковых ионов, всегда имеем $\bar{N}_{i(i)} < 0$. Вместе с тем, мы должны обратить внимание на то, что левая часть (28) всегда положительна по условиям термодинамической устойчивости. Отсюда следует, что в любом случае должно выполняться условие $\bar{N}_{i(i)} > -1$, а для ионов $|\bar{N}_{i(i)}| < 1$. Ниже мы покажем, что это условие действительно выполняется.

Применим формулу (27) к мицеллярным растворам, где мицеллы (индекс М) сосуществуют с мономерными ионами и молекулами растворителя. В формуле (27) индексы i и k могут принимать любые значения, в том числе и М, что приводит к соотношениям

$$\left(\frac{\partial \ln c_M}{\partial \mu_i^E}\right)_{T, \mu_{j \neq i}^E} = \frac{\bar{N}_{i(M)} + \delta_{iM}}{kT}, \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial \mu_M^E}\right)_{T, \mu_{j \neq M}^E} = \frac{\bar{N}_{M(i)} + \delta_{iM}}{kT}, \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial \ln c_M}{\partial \mu_M^E}\right)_{T, \mu_{j \neq M}^E} = \frac{\bar{N}_{M(M)} + 1}{kT}. \quad (31)$$

При отнесении индекса i к растворителю (или же вообще для неионных систем) формулы (29)–(31) характеризуют сольватационные эффекты в мицеллах. Если же индекс i относится к иону, то точечный избыток $\bar{N}_{i(M)}$ характеризует, в частности, когда заряд иона противоположен заряду мицеллы, связывание противоионов мицеллой, $\bar{N}_{M(i)}$ – связывание мицелл мономерным ионом. Очевидно, что $\bar{N}_{M(M)}$ дает точечный избыток числа мицелл на одной из них. Формула (31) совпадает с

(1), но формулы (29) и (30) не согласуются с формулой (2) (формулой (12) из [2]).

Применительно к мицеллам выражение для электрохимического потенциала (25) можно переписать как

$$\begin{aligned} \mu_M^E &= \bar{\Omega}_M^E + kT \ln c_M + kT \ln \Lambda_M^3 = \\ &= \bar{\Omega}_M + kT \ln c_M + kT \ln \Lambda_M^3 + e z_M \phi, \end{aligned} \quad (32)$$

где z_M – электрический заряд мицеллы (для неионной мицеллы $z_M = 0$). Работа

$$\bar{\Omega}_M^E = \bar{\Omega}_M + e z_M \phi \quad (33)$$

идет на внесение отдельной мицеллы из вакуума в некоторую точку раствора (содержащего и другие мицеллы) с фазовым электрическим потенциалом ϕ . По смыслу величины $kT \ln \Lambda_M^3$ как кинетического вклада трансляционного движения в энергию Гельмгольца мицеллы можно понимать величину $W_M \equiv \bar{\Omega}_M^E + kT \ln \Lambda_M^3$ как ту же работу внесения отдельной мицеллы, но уже при учете теплового движения внесенной мицеллы в растворе. Из (32) тогда получаем для работы W_M соотношение

$$W_M = \mu_M^E - kT \ln c_M. \quad (34)$$

Продифференцируем (34) по μ_i^E при постоянстве температуры и других электрохимических потенциалов. Учитывая $(\partial \mu_M^E / \partial \mu_i^E)_T = \delta_{iM}$ и используя выражение (29), находим

$$\left(\frac{\partial W_M}{\partial \mu_i^E}\right)_{T, \mu_{j \neq i}^E} = -\bar{N}_{i(M)}. \quad (35)$$

Хотя формула (35) и играет ключевую роль в теории коэффициента связывания противоионов ионной мицеллой [2–4], сделанное в данном разделе ее последовательное обоснование ранее отсутствовало.

Трактовка ионного мицеллярного раствора с одетыми мицеллами в приближении идеальности

Рассмотрим более подробно ионную мицеллярную систему. Здесь нам придется повторить выкладки работы [2], основная идея которой состояла в том, чтобы вывести уравнение типа (27) независимым путем при учете лишь электрических вкладов из условия электронейтральности и идеальности раствора. Подчеркнем, что в данном разделе мы не переходим к разбавленному раствору и рассматриваем раствор той же концентрации, что и в предыдущем разделе. Мы просто переходим к другому методу описания, к другой

модели, к другому формализму. Он состоит в следующем. Многозарядную мицеллу, образованную поверхностно-активными ионами одного знака, в литературе называют “голой”. Именно она, имея заряд z_M , создает вокруг себя сильное поле и точечные избытки $N_{i(M)}$ других частиц, описанные в предыдущих разделах. Если теперь представить, что избытки противоионов в сильном поле мицеллы частично переходят в связанное состояние (когда средняя энергия электрического взаимодействия оказывается больше kT) и становятся числами агрегации n_i , то зарядовое число мицеллы уменьшается до величины

$$z_{M^*} = z_M + \sum_i n_i z_i. \quad (36)$$

Очевидно, $n_i < \bar{N}_{i(M)}$, поскольку иначе по (22) было бы $z_{M^*} = 0$. Можно ожидать, тем не менее, что $z_{M^*} \ll z_M$, такие мицеллы называют “одетыми” (вводим для них символ M^*).

Разница в подходах состоит в том, что в этом разделе мы будем оперировать с одетыми мицеллами. Что касается строгих соотношений предыдущего раздела, то их в равной степени можно отнести к голым или одетым мицеллам. Так, соотношения (29)–(31) принимают вид

$$\left(\frac{\partial \ln c_{M^*}}{\partial \mu_i^E} \right)_{T, \mu_{j \neq i}^E} = \frac{\bar{N}_{i(M^*)} + \delta_{iM^*}}{kT}, \quad (37)$$

$$\left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial \mu_{M^*}^E} \right)_{T, \mu_{j \neq i}^E} = \frac{\bar{N}_{M^*(i)} + \delta_{iM^*}}{kT}, \quad (38)$$

$$\left(\frac{\partial \ln c_{M^*}}{\partial \mu_{M^*}^E} \right)_{T, \mu_{j \neq M^*}^E} = \frac{\bar{N}_{M^*(M^*)} + 1}{kT}, \quad (39)$$

где помеченные чертой избытки уже относятся к одетым мицеллам и потому значительно меньше по абсолютной величине, чем для голых мицелл. Эти точечные избытки относятся к слабо связанному электрическому полю частицам. Для противоионов разность избытков для голой и одетой мицеллы при одних и тех же значениях электрохимических потенциалов как раз и составляет число агрегации противоиона

$$n_k = \bar{N}_{k(M)} - \bar{N}_{k(M^*)} \quad (40)$$

(в формализме голых мицелл это понятие отсутствует).

Главный постулат подхода состоит в том, что одетые мицеллы настолько понизили свой заряд, а концентрации свободных ионов исходно настолько малы, что их взаимодействие друг с другом незначительно. Иными словами, одетые мицеллы и мономерные ионы при агрегативном равновесии образуют почти идеальную смесь. В ней в первом

приближении можно пренебречь взаимодействием растворенных частиц и приближенно положить концентрационный коэффициент активности f_k равным единице. При этом нулевой коэффициент активности есть некоторая функция температуры. Таким образом, при заданной температуре получаем $d\bar{\Omega}_k = 0$ по (18). Для электрохимического потенциала μ_j^E из (25) имеем тогда при произвольном j (необходимо только помнить, что теперь z_j и μ_j^E заменяются при $j = M^*$ на z_{M^*} и $\mu_{M^*}^E$)

$$d\mu_j^E = kT d \ln c_j + e z_j d\phi. \quad (41)$$

По существу запись (41) означает, что мы пренебрегаем слагаемым $kT d \ln f_j$ по сравнению с $kT d \ln c_j$.

Пусть пока (вплоть до формулы (54)) индекс i характеризует сорт частиц, электрохимический потенциал которых только и будет варьироваться из всех электрохимических потенциалов при изменении потенциала ϕ . Тогда

$$d\mu_i^E \neq 0, \quad (42)$$

$$d\mu_k^E = 0 \quad (k \neq i). \quad (43)$$

Из (41) и (43) следует

$$dc_k = -\frac{e z_k c_k}{kT} d\phi \quad (k \neq i). \quad (44)$$

Условие электронейтральности раствора будет поддерживаться при варьировании потенциала ϕ , т.е. будет выполняться условие

$$dc_i = -\frac{1}{z_i} \sum_{k(k \neq i)} z_k dc_k, \quad (45)$$

или, при учете (44),

$$dc_i = \frac{e}{kT z_i} \left(\sum_{k(k \neq i)} z_k^2 c_k \right) d\phi. \quad (46)$$

Из (41) и (46) следует

$$\begin{aligned} d\mu_i^E &= \frac{e}{z_i c_i} \left(\sum_{k(k \neq i)} z_k^2 c_k \right) d\phi + e z_i d\phi = \\ &= \frac{e}{z_i c_i} \left(\sum_k z_k^2 c_k \right) d\phi. \end{aligned} \quad (47)$$

Введя ионную силу I раствора согласно

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 c_k, \quad (48)$$

представим (47) как

$$d\mu_i^E = \frac{2eI}{z_i c_i} d\phi. \quad (49)$$

Подставляя (49) в (44), получим

$$dc_k = -\frac{z_k z_i c_k c_i}{2IkT} d\mu_i^E \quad (k \neq i). \quad (50)$$

Из (46) и (49), учитывая определение (48), находим

$$dc_i = \frac{c_i}{kT} \left(1 - \frac{z_i^2 c_i}{2I} \right) d\mu_i^E. \quad (51)$$

Из (50) и (51) следуют соотношения

$$\left(\frac{\partial \ln c_k}{\partial \mu_i^E} \right)_{T, \mu_{j \neq i}^E} = -\frac{z_k z_i c_i}{2IkT} \quad (k \neq i), \quad (52)$$

$$\left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial \mu_i^E} \right)_{T, \mu_{j \neq i}^E} = \frac{1}{kT} \left(1 - \frac{z_i^2 c_i}{2I} \right), \quad (53)$$

которые демонстрируют взаимное влияние частиц разных сортов, обязанное вариации фазового потенциала ϕ в (41). Очевидно, можно объединить (52) и (53) в общую формулу

$$\left(\frac{\partial \ln c_k}{\partial \mu_i^E} \right)_{T, \mu_{j \neq i}^E} = \frac{1}{kT} \left(\delta_{ik} - \frac{z_k z_i c_i}{2I} \right), \quad (54)$$

справедливую не только при $k \neq i$, но и при $k = i$ (не связанную с ограничением (43)), в том числе, когда k или i относятся к одетым мицеллам. Это и есть искомое выражение, справедливое при учете лишь электрических вкладов и идеальности раствора.

Сравним теперь соотношения (27) и (54). Фигурирующие в них слева производные берутся при одних и тех же условиях. Тогда можно приравнять и правые части (27) и (54). Это дает

$$\bar{N}_{i(k)} = -\frac{z_k z_i c_i}{2I}. \quad (55)$$

Формула (55) показывает, что, как и следовало ожидать, знак точечного избытка $\bar{N}_{i(k)}$ противоположен знаку произведения $z_k z_i$, а при бесконечном разбавлении ($c_i \rightarrow 0$) в присутствии фонового электролита точечный избыток данного иона исчезает.

Применяя формулу (55) к одетым мицеллам, когда индексы i и k могут принимать значение M^* , имеем

$$\bar{N}_{i(M^*)} = -\frac{z_{M^*} z_i c_i}{2I}, \quad (56)$$

$$\bar{N}_{M^*(i)} = -\frac{z_i z_{M^*} c_{M^*}}{2I}, \quad (57)$$

$$\bar{N}_{M^*(M^*)} = -\frac{(z_{M^*})^2 c_{M^*}}{2I}. \quad (58)$$

Эти соотношения выражают точечные избытки для одетых мицелл через заряды и концентрации ионов и одетых мицелл. Формула (58) совпадает с формулой (11) из [2] за исключением того, что там в знаменателе посредством I_f обозначена удвоенная ионная сила (48).

Умножив обе части (55) на z_i и просуммировав по всем i , легко убедиться с учетом определения (48), что формула (55) удовлетворяет условию электронейтральности (22). Учитывая определение ионной силы (48), мы можем также констатировать, что по абсолютной величине точечный избыток $\bar{N}_{i(i)}$ всегда меньше единицы, т.е. требование, вытекающее из соотношения (28), выполняется.

Прямой расчет точечных избытков методом Дебая–Хюккеля

Покажем, что точечные избытки $\bar{N}_{i(k)}$ (при учете в них лишь электрических вкладов) могут быть найдены с помощью метода Дебая–Хюккеля. Очевидно, при приложении к мицеллярным растворам речь может идти лишь об одетых мицеллах, заряд которых не столь велик. Что касается голых мицелл, то большая величина их заряда не позволяет применять к ним теорию Дебая–Хюккеля в той области концентраций, которая еще представляет практический интерес. Пусть заряженная частица сорта k вносится извне в какую-то точку внутри однородной среды, удовлетворяющей условию электронейтральности

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (59)$$

и включающей заряженные частицы разных сортов в непроводящем растворителе.

Введя сферическую систему координат с началом в центре внесенной частицы и радиальной переменной r , будем считать, что частицы среды могут подходить к внесенной частице не ближе r_0 – радиуса отталкивательного ядра, обусловленного короткодействующими силами (этот радиус не войдет в конечные результаты). Внесенная частица сорта k создает вокруг себя сферически симметричное облако из всех заряженных частиц среды. Концентрации $c_{i(k)}$ в облаке будут функциями расстояния r до центра облака. С учетом условия $r \geq r_0$ определение точечного избытка (12) запишем как

$$\bar{N}_{i(k)} \equiv 4\pi \int_{r_0}^{\infty} [c_{i(k)} - c_i] r^2 dr. \quad (60)$$

Электрический потенциал, создаваемый облаком совместно с внесенным зарядом ez_k , обозначим Φ . Он тоже зависит от r , а также и от k , что ради краткости не указываем.

Раствор будем считать настолько разбавленным, что средняя энергия кулоновского взаимодействия двух частиц много меньше их средней кинетической энергии. Используя тогда распределение Больцмана для концентраций $c_{i(k)}$ в облаке и линеаризуя распределение, имеем

$$c_{i(k)} = c_i \exp\left(-\frac{ez_i \Phi}{kT}\right) = c_i - \frac{e\Phi}{kT} z_i c_i, \quad (61)$$

$$(r \geq r_0),$$

где учтено, что $\Phi \rightarrow 0$ и $c_{i(k)} \rightarrow c_i$ при $r \rightarrow \infty$. На основании (59) и (61) получаем для плотности заряда ρ в облаке

$$\rho \equiv e \sum_i z_i c_{i(k)} = -\frac{e^2 \Phi}{kT} \sum_i z_i^2 c_i, \quad (r \geq r_0). \quad (62)$$

Используя уравнение Пуассона и раскрывая в нем плотность заряда ρ с помощью (62), приходим к линеаризованному уравнению Пуассона–Больцмана в облаке

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Phi) = \kappa^2 \Phi, \quad (r \geq r_0), \quad (63)$$

где κ – обратная дебаевская длина, определяемая выражением (ϵ – диэлектрическая проницаемость, она также не войдет в конечный результат)

$$\kappa^2 \equiv \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_i z_i^2 c_i. \quad (64)$$

Физически допустимым решением уравнения (63) является

$$\Phi = \frac{A}{r} e^{-\kappa r}, \quad (r \geq r_0), \quad (65)$$

где A – постоянная интегрирования. Нормальная составляющая индукции на поверхности $r = r_0$ согласно (65) равна $\epsilon A/r_0^2$, где учтено, что для разбавленного раствора с большим запасом справедливо $\kappa r_0 \ll 1$. В области $r \leq r_0$ индукция полностью определяется внесенным в раствор зарядом, и на поверхности $r = r_0$ нормальная составляющая индукции равна ez_k/r_0^2 . Находя постоянную A в (65) из непрерывности нормальной составляющей индукции, получим в согласии с теорией Дебая–Хюккеля

$$\Phi = \frac{ez_k}{\epsilon r} e^{-\kappa r}, \quad (r \geq r_0). \quad (66)$$

Формула (66) подтверждает использовавшееся в (61) предельное соотношение $\Phi \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$.

Найдем заряд q_k облака. Имеем

$$q_k \equiv 4\pi \int_{r_0}^{\infty} \rho r^2 dr. \quad (67)$$

Используя (62), (64) и (66), (67) и учитывая условие $\kappa r_0 \ll 1$ при вычислении интеграла, получаем $q_k = -ez_k$. Этого и следовало ожидать. Действительно, согласно (66) поток индукции через сферическую поверхность бесконечно большого радиуса r равен нулю. Но тогда для полного заряда внутри этой поверхности, слагающегося, очевидно, из заряда q_k облака и заряда ez_k внесенной частицы, имеем $q_k + ez_k = 0$, что и дает $q_k = -ez_k$. Поскольку внесенная частица не входит в состав системы, а лишь создает в ней внешнее электрическое поле (и поле отталкивающего ядра), то она не может нарушить электронейтральность всей системы. Поэтому, помимо заряда q_k в электронейтральной среде формируется также и заряд $-q_k$, но он “размазан” при бесконечных размерах среды по такому большому объему, что условие $\sum_i ez_i c_{i(k)} = 0$ практически выполнено на удалении от внесенной частицы. Об этом уже говорилось в первом разделе.

С помощью (61) и (62) напомним

$$c_{i(k)} - c_i = \left[z_i c_i \left/ \left(e \sum_i z_i^2 c_i \right) \right. \right] \rho \quad (68)$$

(в это соотношение потенциал Φ не вошел). Проинтегрируем обе части (68) по области $r \geq r_0$. В левой части полученного равенства учтем (60), а в правой его части учтем (67) и $q_k = -ez_k$. В итоге получим

$$\bar{N}_{i(k)} = -\frac{z_k z_i c_i}{\sum_i z_i^2 c_i}. \quad (69)$$

Соотношение (69) подтверждает, ввиду определения (48), соотношение (55). Проведенные рассуждения делают прозрачными условия применимости соотношения (55). То, что в (69) учитываются лишь электрические вклады, объясняется при разбавленности раствора малостью короткодействующих вкладов по сравнению с дальнедействующими электрическими вкладами.

Пусть теперь любая из заряженных частиц исходной среды, скажем, частица сорта k , является центром образования окружающего ее экранирующего облака из прочих заряженных частиц среды. Это как раз и имеет место в теории Дебая–Хюккеля. Однако, поскольку теперь частица в центре облака входит в состав среды, то лишь

сумма ее заряда ez_k и заряда облака q_k в (67) даст заряд всей среды. Равенство $q_k + ez_k = 0$ выражает при этом электронейтральность. Величина $\bar{N}_{i(k)}$ в (60) и (69) есть теперь избыток числа частиц сорта i в экранирующем облаке вокруг любой из заряженных частиц сорта k данной среды.

Формулу (69) можно применять не только к обычному, но и мицеллярному раствору при условии, что мицеллы одеты, так как для такого раствора по-прежнему возможна линеаризация (61). Сравнивая соотношения (69) и (55) с учетом определения ионной силы (48), видим, что для мономерных ионов заданной концентрации они совпадают. При применении же к одетым мицеллам соотношение (69) принимает вид соотношений (56)–(58). Таким образом, теория Дебая–Хюккеля подтверждает результаты, полученные в предыдущем разделе.

В заключение отметим, что, хотя мы сосредоточились на вычислении точечных избытков чисел частиц разного сорта, имеющих в системе, результаты первого раздела и формула (55) делают возможным получение соотношений для точечных избытков энтропии и других термодинамических величин.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00245а), программ “Ведущие научные школы Российской Федерации” (грант № НШ-4241.2006.3) и “Развитие научного потенциала высшей школы” (грант РНП.2.1.1.1712).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 9. С. 2336.
2. Evans D.F., Mitchell D.J., Ninham B.W. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 25. P. 6344.
3. Hayter J.B. // Langmuir. 1992. V. 8. P. 2873.
4. Maeda H. // J. Coll. and Int. Sci. 2001. V. 241. P. 18.
5. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Коллоидн. журн. 1971. Т. 33. № 1. С. 121.
6. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Там же. 1982. Т. 44. № 5. С. 934.
7. Hill T.L. An Introduction to Statistical Thermodynamics. Reading: Addison-Wesley, 1962. 497 p.
8. Куни Ф.М. Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981. 351 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.135

ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ И СОЛЬВАТАЦИЯ В РАСТВОРАХ
ПЕРХЛОРАТОВ МАГНИЯ И НИКЕЛЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2009 г. О. Н. Калугин, В. Н. Агеенко, Н. А. Отрошко, В. В. Мороз

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина**E-mail: Oleg.N.Kalugin@univer.kharkov.ua*

Поступила в редакцию 27.12.2008 г.

Представлены результаты кондуктометрического исследования растворов $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле в интервале температур 5–55°C для $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и 25–75°C для $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. С использованием расширенного уравнения Ли–Уитона для несимметричных электролитов определены предельные эквивалентные проводимости ионов Mg^{2+} , Ni^{2+} и ClO_4^- и константы ионной ассоциации по первой ступени с образованием ионной пары $[\text{KtClO}_4]^+$. Установлено, что меньшие значения констант ионной ассоциации для $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ по сравнению с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ являются следствием более сильного некулоновского отталкивания при образовании контактной ионной пары $[\text{KtClO}_4]^+$ в результате образования более прочной сольватной оболочки катионом никеля по сравнению с катионом магния. На основании оценки структурно-динамического параметра ионной сольватации установлено, что по усилению пространственно-временных корреляций в ближайшем молекулярном окружении ионы располагаются в ряд $\text{ClO}_4^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию реакций комплексообразования с участием двухзарядных катионов металлов (Kt^{2+}) с фоточувствительными лигандами [1–3] в ацетонитриле, что открывает широкие возможности в исследовании как биологических объектов [1], так и в аналитической практике [2]. Выбор ацетонитрила (CH_3CN , AN) обусловлен его хорошей растворяющей способностью, а также слабой сольватацией анионов в нем.

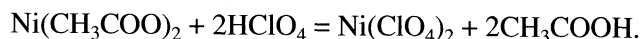
Количественное описание реакций комплексообразования с участием катионов Kt^{2+} невозможно без учета ионной ассоциации между катионом и анионом исследуемой соли. К сожалению, во многих работах, посвященных исследованию реакций комплексообразования с участием двухзарядных катионов [4], это обстоятельство игнорируется. Отчасти такое положение объясняется отсутствием в литературе надежных данных по константам межйонной ассоциации для солей типа KtX_2 в неводных растворителях в широком интервале температур. Так, например, для солей типа $\text{Kt}(\text{ClO}_4)_2$, наиболее часто используемых в исследованиях реакций комплексообразования с участием фоточувствительных лигандов в ацетонитриле [1–3], в литературе известны лишь данные по константам межйонной ассоциации, относящиеся к стандартной температуре 25°C [5–8]. Цель настоящей работы – исследование межйонной ассоциации в растворах $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле при различных температурах, а

также выяснение вклада сольватационных эффектов в энергетику межйонных взаимодействий. Используемый в работе кондуктометрический метод, кроме констант межйонной ассоциации, позволяет определить предельные проводимости отдельных ионов [9, 10], что дает дополнительную информацию о динамике ион-молекулярных взаимодействий [11].

Для выяснения влияния природы катиона на процессы ионной ассоциации и сольватации выбраны соли, содержащие катионы с одинаковыми кристаллографическими радиусами ($r_{\text{Kt}^{2+}} = 0.78$ пм [12]), но существенно разным электронным строением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный перхлорат магния готовили обезвоживанием кристаллогидрата согласно [13]. Перхлорат никеля получали добавлением водного раствора хлорной кислоты с массовой долей 40% к сухому ацетату никеля по реакции



Полученную соль перекристаллизовывали один раз из воды, а затем дважды из ацетонитрила, при этом происходила пересольватация соли, и конечным продуктом являлся кристаллосоль-

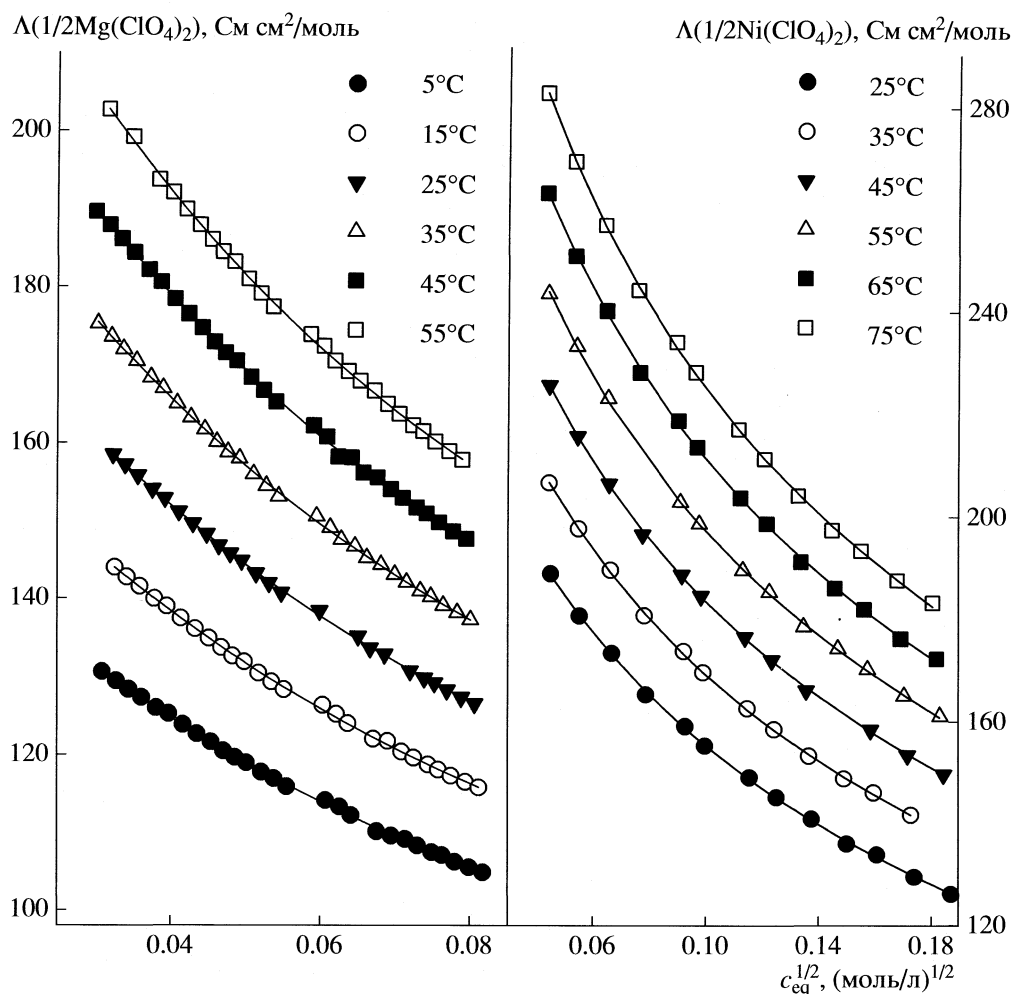


Рис. 1. Зависимости эквивалентной электрической проводимости $Mg(ClO_4)_2$ и $Ni(ClO_4)_2$ в ацетонитриле от стехиометрической молярной концентрации электролита. Символы соответствуют экспериментальным значениям, Λ_{eq}^{exp} , сплошные линии – расчетным значениям, Λ_{eq}^{theor} , полученным по результатам математической обработки экспериментальных данных (пояснения см. текст).

ват состава $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6AN$. Состав кристалло-сольвата определяли титрованием раствором ЭДТА, стандартизованным по навеске металлического Bi .

Ацетонитрил квалификации “х. ч.” очищали по стандартной методике [14].

Серию из 30 растворов для $Mg(ClO_4)_2$ и 15 для $Ni(ClO_4)_2$ в интервале концентраций 2×10^{-4} – 5×10^{-3} моль/дм³ готовили из концентрированных растворов методом разбавления по массе. Сопротивление измеряли на мосте переменного тока Р5083 на частоте 1 кГц в четырех ячейках из молибденового стекла с платинированными платиновыми электродами. Платинирование электродов ячеек позволило элиминировать поляризационные эффекты и проводить измерения на одной частоте. Ячейки калибровали по водным раство-

рам KCl по стандартной методике [15]. Термостатирование ячеек осуществляли в водных термоста-тах с точностью ± 0.01 К. Вначале в ячейках изме-ряли электрическое сопротивление чистого растворителя при всех температурах, а затем – сопротивление исследуемых растворов. Время термо-статирования каждого раствора составляло 20 мин. Ошибка измерения электрического сопротивле-ния на мосте переменного тока Р-5083 не превы-шала 0.1%. Плотности растворов солей в ацето-нитриле определялись по эмпирической зависи-мости [16].

Результаты измерения эквивалентной элек-тропроводности $Mg(ClO_4)_2$ и $Ni(ClO_4)_2$ в ацетонит-риле представлены на рис. 1.

*Математическая обработка
экспериментальных данных*

Обработку кондуктометрических данных проводили путем минимизации суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_{k=1}^N [\Lambda_{\text{eq},k}^{\text{exp}} - \Lambda_{\text{eq},k}^{\text{theor}}(\mathbf{A})]^2 \Rightarrow \min \quad (1)$$

экспериментальных значений $\Lambda_{\text{eq}}^{\text{exp}}$ от теоретически рассчитанных $\Lambda_{\text{eq}}^{\text{theor}}$

$$\Lambda_{\text{eq}}^{\text{theor}}(\mathbf{A}) = \frac{1}{C_{\text{eq},i}} \sum_{j=1}^s |z_j| c_j \lambda_{\text{eq},i}(I; \mathbf{A}) \quad (2)$$

для каждой k -ой экспериментальной точки по заданному вектору искомых параметров $\mathbf{A} = \{\lambda_{\text{eq},1}^0 \dots \lambda_{\text{eq},i}^0 \dots \lambda_{\text{eq},s}^0, R\}$ теоретической модели концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности. Здесь z_i , c_i , $\lambda_{\text{eq},i}$ и $\lambda_{\text{eq},i}^0$ – заряд, молярная равновесная концентрация, эквивалентная электропроводность и предельная эквивалентная электропроводность i -го сорта ионов из совокупности s заряженных частиц, $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s z_i^2 c_i$ – ионная сила раствора, R – параметр наибольшего сближения ионов.

В качестве теоретической модели для концентрационной зависимости $\Lambda_{\text{eq}}^{\text{theor}}$ использовали расширенное уравнение Ли–Уитона [17–19] при “выключенных” термах $C_v^p = 0$, $V_i^{(2)} = 0$ [20]. В соответствии с этим уравнением, выражение для эквивалентной проводимости i -го сорта ионов может быть представлено выражением

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{eq},i}(I, \mathbf{A}) &= \lambda_{\text{eq},i}^0 [1 + E_i(I) + H_i(I)], \\ E_i(I) &= z_i \sum_{p=2}^s \chi_i^p \sum_{v=1}^s t_v^0 \chi_v^p \times \\ &\times [A_v^p(t)(\beta\kappa) + B_v^p(t)(\beta\kappa)^2 + C_v^p(t)(\beta\kappa)^3], \\ H_i(I) &= \frac{|z_i|(\kappa\tau)}{2(1+t)} \times \\ &\times (1 + V_i^{(1)}(t)(\beta\kappa) + V_i^{(2)}(t)(\beta\kappa)^2 + \Pi_i^{(5)}t/6), \end{aligned} \quad (3)$$

где t_v^0 – предельное число переноса v -го сорта ионов, $t = \kappa R$, $\tau = eF/(299.792458 \times 3\pi\eta)$, η – вязкость растворителя. Остальные термы: χ_v^p , A_v^p , B_v^p , C_v^p , $V_i^{(1)}$, $V_i^{(2)}$, $\Pi_i^{(5)}$ – определены в оригинальных работах Ли–Уитона [17, 18].

При определении модели ионных равновесий изначально исходили из возможности ассоциации ионов в растворе по двум ступеням



Кроме того, для повышения устойчивости оптимизации в вектор искомых параметров введено условное число переноса катиона $t^+(1/2\text{Kt}^{2+}) = \lambda^0(1/2\text{Kt}^{2+})/\Lambda^0(1/2\text{Kt}(\text{ClO}_4)_2)$ [10, 21]. С учетом введенных модификаций набор искомых параметров приобретает вид

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \{\Lambda^0[1/2\text{Kt}(\text{ClO}_4)_2], \lambda^0[\text{KtClO}_4^+], \\ &\lg K_{\text{AI}}, \lg K_{\text{AII}}, t^+(1/2\text{Kt}^{2+}), R\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Расчет равновесных концентраций всех форм электролита в растворе производили по методу Бринкли, адаптированному для систем химических реакций в растворах с учетом коэффициентов активности [9], для которых, в свою очередь, использовали второе приближение Дебая–Хюкеля.

В настоящей работе минимизацию суммы квадратов отклонений Q проводили с использованием метода деформируемого многогранника [22] по программе LWSUM (авторы Калугин и Платухин), математические основы применения которой описаны в [9, 21, 23].

Предварительная обработка экспериментальных кондуктометрических данных с одновременной оптимизацией всех параметров (4) позволила выявить следующие особенности.

Параметр K_{AII} ($\lg K_{\text{AII}}$) оказывается статистически незначимым, так как погрешность параметра значительно больше самого параметра. Например, для $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле при 25°C получено $\lg K_{\text{AI}} = 2.453 \pm 0.001$ и $\lg K_{\text{AII}} = 0.5 \pm 208$. Кроме того, введение $\lg K_{\text{AII}}$ в вектор $\mathbf{A}$ практически не влияет на другие параметры и не уменьшает дисперсию аппроксимации σ_{Λ} . Для ряда температур решение с двумя параметрами ($\lg K_{\text{AI}}$ и $\lg K_{\text{AI}}$) для обоих электролитов вообще не было найдено. На основании этого можно сделать вывод, что в разбавленных растворах $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле модель одноступенчатой ассоциации является вполне достаточной для адекватного теоретического описания экспериментальных кондуктометрических данных.

Наименее чувствительным параметром в наборе $\mathbf{A}$ является параметр наибольшего сближения R , что отражается в больших стандартных отклонениях этого параметра (рис. 2). При этом значения R мало зависят от температуры и колеб-

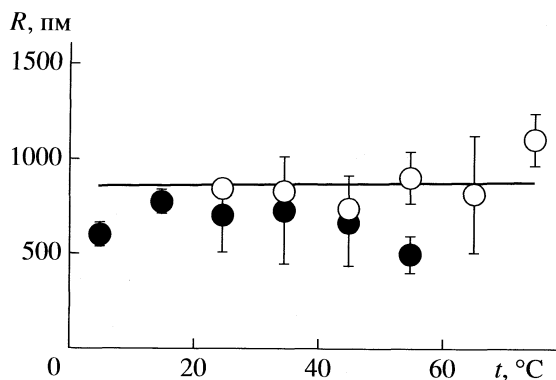


Рис. 2. Значения параметра наибольшего сближения ионов R для $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле, полученные по результатам минимизации суммы квадратов отклонений $Q(1)$ одновременно по пяти искомым параметрам (5). Прямая линия соответствует значениям $R = r_+ + r_- + d_S$.

лются в пределах 500–1100 пм. По этой причине параметр R был принят равным сумме собственных радиусов ионов ($r(\text{Ni}^{2+}) = r(\text{Mg}^{2+}) = 78$ пм и $r(\text{ClO}_4^-) = 236$ пм [12]) плюс один диаметр молекулы растворителя d_S , вычисленный из молярного объема $4\pi(d_S/2)^3 = V_M/N_A$, т.е. в соответствии с химической моделью Бартелла [12].

Таким образом, окончательно вектор искомых параметров состоял из пяти параметров

$$A = \{ \Lambda^0 [1/2\text{Kt}(\text{ClO}_4)_2], \lambda^0 [\text{KtClO}_4^+], \lg K_{\text{AI}}, t^+ (1/2\text{Kt}^{2+}), R \}. \quad (5)$$

При этом последнюю величину не оптимизировали, а фиксировали согласно $R = r(\text{Kt}^{2+}) + r(\text{ClO}_4^-) + d_S$.

Результаты обработки кондуктометрических данных для $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле с учетом вышеизложенного представлены в табл. 1, а расчетные значения эквивалентной проводимости в сопоставлении с экспериментальными – на рис. 1. Необходимые для расчетов данные по плотности, диэлектрической проницаемости и вязкости ацетонитрила взяты из работы [24]. Следует отметить, что константа ионной ассоциации $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле по первой ступени (I) при 25°C, полученная нами (2.45 ± 0.01 , табл. 1), хорошо согласуется со значением $\lg K_{\text{AI}} = 2.26$, полученным в работе [8] по результатам спектроскопического эксперимента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Константы ионной ассоциации и энергетика ион-молекулярных взаимодействий. Как показывает анализ данных табл. 1, логарифм константы ассоциации по первой ступени с увеличением температуры на 50°C увеличивается примерно на 0.2 единицы, как для $\text{Mg}(\text{ClO}_4)^+$, так и для $\text{Ni}(\text{ClO}_4)^+$. Очевидно, что усиление межйонной ассоциации с ростом температуры обусловлено, главным образом, падением диэлектрической проницаемости растворителя. При этом значения $\lg K_{\text{AI}}$ для перхлората никеля примерно на 0.25 единиц меньше, чем для перхлората магния при одинаковых температурах, что указывает на луч-

Таблица 1. Результаты обработки кондуктометрических данных для растворов $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле. Значения $\Lambda^0 [1/2\text{Kt}(\text{ClO}_4)_2]$, $\lambda^0 [\text{Kt}(\text{ClO}_4)^+]$ и σ_Λ – См см²/моль, константы ассоциации – дм³/моль, R – пм

$t, ^\circ\text{C}$	Λ^0	t^+	$\lambda^0 [\text{Kt}(\text{ClO}_4)^+]$	$\lg K_{\text{AI}}$	R	σ_Λ
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$						
5.00	153.1 ± 0.2	0.450 ± 0.008	89 ± 2	2.35 ± 0.01	860	0.22
15.00	171.5 ± 0.2	0.464 ± 0.007	98 ± 2	2.41 ± 0.01	863	0.23
25.00	190.3 ± 0.4	0.450 ± 0.006	99 ± 2	2.45 ± 0.01	865	0.23
35.00	209.3 ± 0.2	0.450 ± 0.004	100.6 ± 0.1	2.4759 ± 0.001	868	0.25
45.00	228.0 ± 0.4	0.450 ± 0.005	105 ± 2	2.513 ± 0.006	871	0.34
55.00	248.5 ± 0.5	0.450 ± 0.002	108 ± 2	2.568 ± 0.002	873	0.31
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$						
25.00	231 ± 1	0.560 ± 0.008	160.7 ± 0.3	2.21 ± 0.03	865	0.42
35.00	254.9 ± 0.6	0.56 ± 0.22	173 ± 68	2.26 ± 0.04	868	0.39
45.00	280 ± 1	0.560 ± 0.006	182.1 ± 0.3	2.30 ± 0.03	871	0.43
55.00	304 ± 1	0.560 ± 0.006	194.8 ± 0.7	2.32 ± 0.02	873	0.42
65.00	329.9 ± 0.5	0.56 ± 0.15	209 ± 60	2.34 ± 0.02	876	0.57
75.00	358 ± 2	0.560 ± 0.008	229 ± 1	2.39 ± 0.02	879	0.64

шую сольватированность катиона никеля по сравнению с магнием.

Для выяснения роли диэлектрических свойств растворителя и сольватационных эффектов в процессе межйонной ассоциации, представим парный межйонный потенциал взаимодействия в виде [25, 26]

$$U_{\pm}(r) = \begin{cases} \infty, & r < a \\ U_{\pm}^{\text{Coul}}(r) + d_{\pm}, & a < r < R \\ U_{\pm}^{\text{Coul}}(r), & r > R, \end{cases} \quad (6)$$

где $U_{\pm}^{\text{Coul}}(r)$, $d_{\pm} = \text{const}$ – кулоновский и короткодействующий некулоновский межйонные потенциалы, соответственно, $a = r_+ + r_-$ – сумма собственных радиусов ионов, R – сумма радиусов ионов с учетом их сольватных оболочек. С использованием экспериментальных значений $\lg K_{\text{AI}}$, приведенных в табл. 1, и модели Эбелинга для кулоновской константы ионной ассоциации $K_{\text{A}}^{\text{Coul}}$ [27], нами были определены значения $d_{\pm}$ по формуле [25, 26]

$$K_{\text{AI}} = \frac{4\pi N_{\text{A}}}{10^3} \left\{ \exp\left(-\frac{d_{\pm}}{k_{\text{B}}T}\right) \times \right. \\ \left. \times [K_{\text{A}}^{\text{Coul}}(a) - K_{\text{A}}^{\text{Coul}}(R)] + K_{\text{A}}^{\text{Coul}}(R) \right\}. \quad (8)$$

Верхнюю границу действия короткодействующего некулоновского потенциала определяли из соотношения $R = a + d_{\pm}$, принимая во внимание тот факт, что перхлорат-иона является слабо сольватированным в апротонных растворителях, в том числе, в ацетонитриле [28]. Температурная зависимость короткодействующего некулоновского потенциала в молярной шкале ($[d_{\pm}N_{\text{A}}] = \text{кДж/моль}$) для $\text{Mg}(\text{ClO}_4)^+$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)^+$ в ацетонитриле показана на рис. 3.

Из (6) следует, что в случае отсутствия короткодействующих межйонных взаимодействий, обусловленных сольватационными эффектами в интервале межйонных расстояний $a < r < R$, т. е. при $d_{\pm} \rightarrow 0$, величина K_{A} фактически определяется величиной кулоновской константы образования контактной ионной пары (CIP),

$$K_{\text{A}}^{\text{CIP}} = \frac{4\pi N_{\text{A}}}{10^3} K_{\text{A}}^{\text{Coul}}(a).$$

В другом случае, когда ионы обладают чрезвычайно стабильными сольватными оболочками, что препятствует их сближению на расстояния, меньшие R , из-за $d_{\pm} \rightarrow +\infty$ экспериментальная константа ассоциации будет равна кулоновской

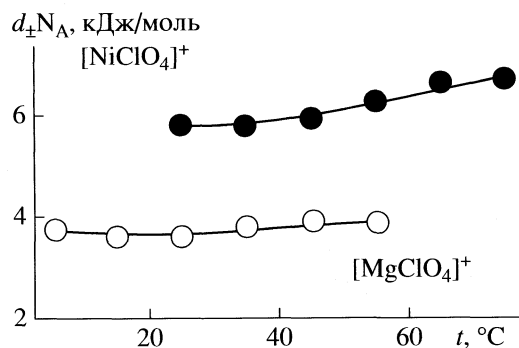


Рис. 3. Температурные зависимости некулоновского потенциала $d_{\pm}$ для частиц $[\text{NiClO}_4]^+$ в ацетонитриле.

константе образования сольвато-разделенной ионной пары (SSIP),

$$K_{\text{A}}^{\text{SSIP}} = \frac{4\pi N_{\text{A}}}{10^3} K_{\text{A}}^{\text{Coul}}(R).$$

Рассчитанные значения $K_{\text{A}}^{\text{CIP}}$ и $K_{\text{A}}^{\text{SSIP}}$ для ионных пар $\text{Mg}(\text{ClO}_4)^+$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)^+$ приведены в табл. 2.

Сопоставление экспериментальных значений констант ионной ассоциации по первой ступени (табл. 1) с соответствующими величинами $K_{\text{A}}^{\text{CIP}}$ и $K_{\text{A}}^{\text{SSIP}}$ (табл. 2), а также анализ величин $d_{\pm}$ (рис. 3) позволяет сделать следующие выводы.

Так как экспериментальные величины K_{AI} превосходят $K_{\text{A}}^{\text{SSIP}}$, образование контактных ионных пар $\text{Mg}(\text{ClO}_4)^+$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)^+$ в разбавленных ацетонитрильных растворах оказывается термодинамически возможным, несмотря на ожидаемое прочное связывание молекул ацетонитрила с двухзарядным катионом [28].

Значения короткодействующего некулоновского потенциала $d_{\pm}N_{\text{A}}$ лежат в положительной области и превышают кинетическую энергию теплового движения частиц ($RT \approx 2.5$ кДж/моль) в несколько раз во всем исследованном интервале температур для $\text{Mg}(\text{ClO}_4)^+$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)^+$. Таким образом, наличие достаточно прочных сольватных оболочек катионов Mg^{2+} и Ni^{2+} даже при условии достаточно слабой сольватированности перхлорат-иона оказываются существенным фактором, противодействующим межйонной ассоциации с образованием контактных ионных пар. При этом значения $d_{\pm}N_{\text{A}}$ для перхлората никеля примерно в 1.5 раза больше таковых для перхлората магния, что объясняется образованием более прочного сольватоконтакта катиона Ni^{2+} с молекулами ацетонитрила по сравнению с Mg^{2+} .

Предельные ионные проводимости и динамика ионной сольватации. Как видно из табл. 2,

Таблица 2. Значения предельных молярных проводимостей ($\text{См см}^2/\text{моль}$) эквивалентов в ацетонитриле и кулоновских констант межйонной ассоциации ($\text{дм}^3/\text{моль}$) с образованием контактных (CIP) и сольвато-разделенных (SSIP) ионных пар

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda^0(1/2\text{Mg}^{2+})$	$\lambda^0(1/2\text{Ni}^{2+})$	$\lambda^0(\text{ClO}_4^-)$	$\lg K_{\Lambda}^{\text{CIP}}$	$\lg K_{\Lambda}^{\text{SSIP}}$
5.00	68.90	—	82.97 (84.94)	2.92	1.88
15.00	77.20	—	93.41 (94.16)	2.95	1.89
25.00	85.64	129.64	103.86 (103.62)	2.98	1.90
35.00	94.17	142.77	114.31	3.01	1.92
45.00	102.60	156.93	124.76	3.05	1.94
55.00	111.82	170.36	135.21	3.09	1.96
65.00	—	184.76	145.66	3.14	1.98
75.00	—	200.71	156.10	3.18	2.00

Примечание. В скобках приведены данные [24]. В интервале 25–55 $^\circ\text{C}$ значения $\lambda^0(\text{ClO}_4^-)$ – усреднение данных, полученных из эквивалентной проводимости $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$.

условные числа переноса эквивалентов $1/2\text{Mg}^{2+}$ и $1/2\text{Ni}^{2+}$ фактически остаются постоянными в исследованном интервале температур. С использованием значений $t^+(1/2\text{Mg}^{2+}) = 0.45$ и $t^+(1/2\text{Ni}^{2+}) = 0.56$, а также величин $\Lambda^0(1/2\text{MgCl}_2)$ и $\Lambda^0(1/2\text{NiCl}_2)$ из табл. 1, определены предельные ионные проводимости эквивалентов $1/2\text{Mg}^{2+}$, $1/2\text{Ni}^{2+}$ и ClO_4^- в ацетонитриле (табл. 2). Анализ данных табл. 2 показывает, что полученные нами величины $\lambda^0(\text{ClO}_4^-)$ хорошо согласуются с результатами Бартела [24].

Для количественного описания динамики ионной сольватации мы воспользовались подходом, развитым в работах [11, 29] и основанным на оценке влияния иона на динамическую структуру ближайшего молекулярного окружения в духе теории кинетической сольватации Самойлова [30].

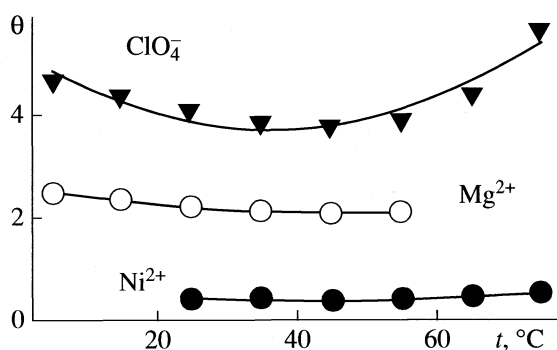


Рис. 4. Температурные зависимости параметра ионной сольватации θ для ионов Mg^{2+} , Ni^{2+} и ClO_4^- в ацетонитриле.

С этой целью рассчитан структурно-динамический параметр ионной сольватации θ по формуле

$$\theta = (g_k \gamma_D)^{\text{ef}} / (g_k \gamma_D)^0, \quad (8)$$

где g_k и γ_D – корреляционные факторы Кирквуда и Дебая соответственно [31], индекс “нуль” при $(g_k \gamma_D)^0$ соответствует чистому растворителю, а “эффективное” значение $(g_k \gamma_D)^{\text{ef}}$ определяется по экспериментальным значениям ионного коэффициента трения $\zeta = zeF/\lambda_i^0$ с использованием соотношений модифицированной теории диэлектрического трения [11, 29]. По определению, параметр ионной сольватации θ указывает на характер влияния иона на специфические пространственно-временные корреляции в ближайшем молекулярном окружении иона, реализуемые на фоне электро-гидродинамических ион-молекулярных взаимодействий, описываемых классической теорией диэлектрического трения Хаббарда–Онзагера [32, 33]. При этом значения $\theta > 1$ соответствуют “структуроукрепляющему” действию иона на растворитель в ближайшем окружении; в обратном случае ($\theta < 1$) ион ведет себя как “структуроразрушитель”. Как свидетельствует рис. 4, ионы Mg^{2+} и ClO_4^- способствуют усилению пространственно-временных корреляций между молекулами ацетонитрила в их сольватных оболочках, тогда как ион Ni^{2+} – наоборот, ослаблению. Причем структуроукрепляющее действие перхлорат иона оказывается даже более выраженным, чем двухзарядного катиона магния. Объяснение наблюдаемым закономерностям может быть дано в рамках микроскопической модели динамики сольватированного иона Волинеса [34], в соответствии с которой радиус динамического воздействия иона на молекулярное окружение обратно пропорци-

онален интенсивности ион-молекулярного взаимодействия. Действительно, ион Ni^{2+} как катион *d*-элемента образует прочные сольваток комплексы с молекулами ацетонитрила (АН) [28], тогда как взаимодействие катиона Mg^{2+} с молекулами АН носит в большей степени электростатический характер и, следовательно, может распространяться на большие расстояния. При этом более или менее прочное связывание молекул АН в первой сольватной оболочке катионов приводит к частичной компенсации их зарядов либо за счет донорно-акцепторных взаимодействий (Ni^{2+}), либо за счет поляризующего действия (Mg^{2+}). В случае же перхлорат иона реализуется дальнее действующее воздействие иона на дипольные молекулы АН ($\mu_{АН} = 3.92$ D [14]), что приводит к значительному усилению взаимных корреляций между ними.

Авторы благодарят Харьковский городской благотворительный фонд Юрия Сапронова за финансовую поддержку настоящего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рошаль А.Д., Григорович А.В., Дорошенко А.О. и др. // Вестн. Харьк. ун-та. 1997. № 395: Химические науки. С. 174.
2. Roshal A.D., Grigorovich A.V., Doroshenko A.O. et al. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 5907.
3. Feofanov A., Ianoul A., Gromov S. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 4077.
4. Ghasemi J., Shamsipur M. // J. Solut. Chem. 1996. V. 25. № 5 P. 485.
5. Libus W., Strzelecki H. // Electrochimica Acta. 1970. V. 15. № 5. P. 703.
6. Libus W., Strzelecki H. // Ibid. 1971. V. 16. № 10. P. 1749.
7. Перельгин И.С., Климчук М.А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 2. С. 395.
8. Eberspächer P., Wismeth E., Buchner R., Barthel J. // J. Mol. Liquids. 2006. V. 129. P. 3.
9. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. // Журн. общей химии. 1989. Т. 59. № 7. С. 1633.
10. Калугин О.Н., Отрошко Н.А., Вьюнник И.Н. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 7. С. 830.
11. Калугин О. Н. // Вестн. Харьк. ун-та. 2002. № 573. Химия. Вып. 9(32). С. 13.
12. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. // Phys. and Theor. Chem. 1983. V. 11. (Topics in Current Chemistry. V. 111). P. 33.
13. Карягин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1974. 408 с.
14. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.
15. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. // J. Sol. Chem. 1980. V. 9. № 3. P. 209.
16. Калугин О.Н., Губский С.М. // Вест. Харьк. гос. ун-та. Химия. 1986. № 289. С. 18.
17. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 4. P. 743.
18. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1978. V. 74. № 8. P. 1456.
19. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1979. V. 75. № 8. P. 1128.
20. Pethybridge A. D. // Pure&Appl. Chem. 1986. V. 58. № 8. P. 1163.
21. Платухин В.Ф., Калугин О.Н., Крамаренко А.В., Вьюнник И.Н. // Вест. Харьк. ун-та. Химия. 1998. Химия. № 2. С. 165.
22. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.
23. Платухин В.Ф., Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. // Вест. Харьк. ун-та. Химия. 1997. Хим. науки. № 1. С. 209.
24. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. // Modern aspects of electrochemistry. № 13. N.Y.: Plenum Press, 1979. P. 1.
25. Kalugin O.N., Gubsky S.M., Vyinnik I.N. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1991. V. 86. № 1. P. 63.
26. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Губский С.М. и др. // Вестн. Харьк. ун-та. 1993. № 377: Проблемы межмолекулярных взаимодействий. С. 15.
27. Ebeling W. // Z. Phys. Chem. 1968. B. 238. № 5/6. S. 400.
28. Burger K. Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents. Experimental Methods for their Investigation. Budapest: Akademiai Kiado, 1983. 268 p.
29. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 5. С. 708.
30. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 183 с.
31. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 252 с.
32. Hubbard J., Onsager L. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 11. P. 4850.
33. Hubbard J.B. // Ibid. 1978. V. 68. № 4. P. 1649.
34. Wolynes P.G. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 31. P. 345.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.33

РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАРБОНАТОВ МЕДИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2009 г. М. Р. Бисенгалиева

Институт проблем комплексного освоения недр, Караганда

E-mail: mirabis@ipkon.kz

Поступила в редакцию 07.11.2007 г.

Рассмотрена возможность применения полуэмпирического метода PM5 и программы LADY для расчета колебательных свойств и термодинамических характеристик карбонатов меди малахита и азурита. Вычислены инфракрасные и рамановские спектры данных минералов по модели валентно-силового поля теории динамики кристаллической решетки при вариации силовых констант. Получены результаты, хорошо согласующиеся с калориметрическими и спектроскопическими экспериментальными данными.

Способы расчета физических свойств минералов и неорганических веществ кристаллического строения в первом приближении можно разделить на две основные группы. К первой относятся методы квантово-химического расчета, как полуэмпирические, так и *ab initio* и некоторые другие, которые решают задачу нахождения минимума энергии атомов кристаллической структуры путем учета всех электронных и ядерных взаимодействий, что связано с проведением значительной вычислительной работы. Вторая группа кристаллохимических методов рассматривает в первую очередь энергию межатомного взаимодействия в кристалле и динамику движения атомов в кристаллической решетке, что требует менее громоздкого математического аппарата. Однако в этом случае рассматриваемый потенциал межатомного взаимодействия содержит ряд параметров, значения которых определяются эмпирическим путем, а иногда и с помощью эвристических допущений. Таким образом, использование при теоретических вычислениях динамики и термодинамических свойств кристаллических структур основополагающих параметров, найденных независимыми методами, существенно повышает надежность расчетов.

В настоящей работе предпринята попытка вычисления колебательных состояний природных основных карбонатов меди с целью определения температурной зависимости теплоемкости и прочих термодинамических свойств данных минералов с помощью комбинации полуэмпирического метода квантово-химического расчета PM5 с расчетом по модели валентно-силового поля в рамках теории динамики кристаллической решетки. Критерием правильности определения колеба-

тельных состояний служило соответствие расчетных инфракрасных спектров экспериментальным данным. При этом для расчета спектров по модели валентно-силового поля использовались силовые константы валентных углов и связей минералов, найденные с помощью квантово-химического расчета.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Проведение вычислений термодинамических и колебательных свойств минералов проводилось при использовании комбинации квантово-химических методов и методов динамической кристаллохимии, в частности, теории динамики кристаллической решетки [1]. При квантово-химическом расчете карбонатов меди полуэмпирическим методом PM5 с помощью пакета программ MORAS 2002 v2.3 [2], позволяющего производить вычисления для периодических структур, определялись силовые константы валентных связей и валентных углов структуры данных минералов. Дальнейшие вычисления колебательных состояний минералов меди, а также согласование расчетных спектров с экспериментальными производились вариацией значений силовых констант в рамках динамической модели валентно-силового поля с использованием программы LADY [3].

Расчет кристаллической структуры и свойств азурита затруднен в первую очередь тем, что в литературе приводятся данные его рентгенографического исследования, и, следовательно, отсутствуют сведения об атомных позициях атомов водорода в элементарной ячейке. Для определения атомных координат водорода производился квантово-химический расчет. Первоначально опреде-

ленные положения атомов водорода соответствовали наиболее вероятным узлам кристаллической решетки с учетом действия водородных связей. Исходная матрица для расчета представляла собой набор положений 30 атомов элементарной ячейки азурита во внутренних координатах, из которых для варьирования доступны только предварительно заданные координаты водорода. Таким образом, при нахождении минимума энергии образования системы по методу PM5 оптимизации подвергались только положения атомов водорода. После расчета полученные оптимизированные декартовы координаты атомов водорода были переведены в кристаллографические координаты.

При расчете инфракрасных спектров малахита и азурита использовались значения силовых констант валентных связей и валентных углов в структуре карбонатов меди, полученные при квантово-химических вычислениях. Силовые константы V_{ij}^{xx} при составлении динамической матрицы включаются в состав ее элементов [3, с. 6]:

$$D_{ij} = \frac{1}{(m_i m_j)^{1/2}} V_{ij}^{xx} \text{ и } \sum_j D_{ij} h_{jn} = \lambda_n h_{in},$$

в результате чего при диагонализации матрицы вычисляются собственные значения λ_n и собственные векторы h_{in} системы, которые являются необходимыми для определения соответствующих атомных смещений

$$e_{in} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} h_{in} = \frac{dx_i}{dQ_n}.$$

Сравнительно небольшое количество атомов в элементарной ячейке и относительно простая пространственная группа симметрии малахита и азурита позволили произвести полный расчет силовой матрицы и термодинамических функций для этих соединений полуэмпирическим методом PM5. Набор атомов, участвующих в расчете, для малахита представлял собой кластер, состоящий из трех элементарных ячеек с размерами $9.50 \text{ \AA} \times 11.97 \text{ \AA} \times 9.72 \text{ \AA}$ и общим числом атомов 120. Соответствующий атомный кластер для азурита включал в себя четыре элементарные ячейки с общими размерами $10.00 \text{ \AA} \times 11.70 \text{ \AA} \times 10.35 \text{ \AA}$ с количеством атомов также 120.

Теплоемкость, рассчитываемая квантово-химическими методами, складывается из суммы колебательной, вращательной, трансляционной и внутренней составляющей; колебательная составляющая теплоемкости определяется как [2]:

$$C_{vib} = R(hc/k_B T)^2 \sum_i \left\{ \frac{\omega_i^2 e^{-\omega_i hc/k_B T}}{(1 - e^{-\omega_i hc/k_B T})^2} \right\},$$

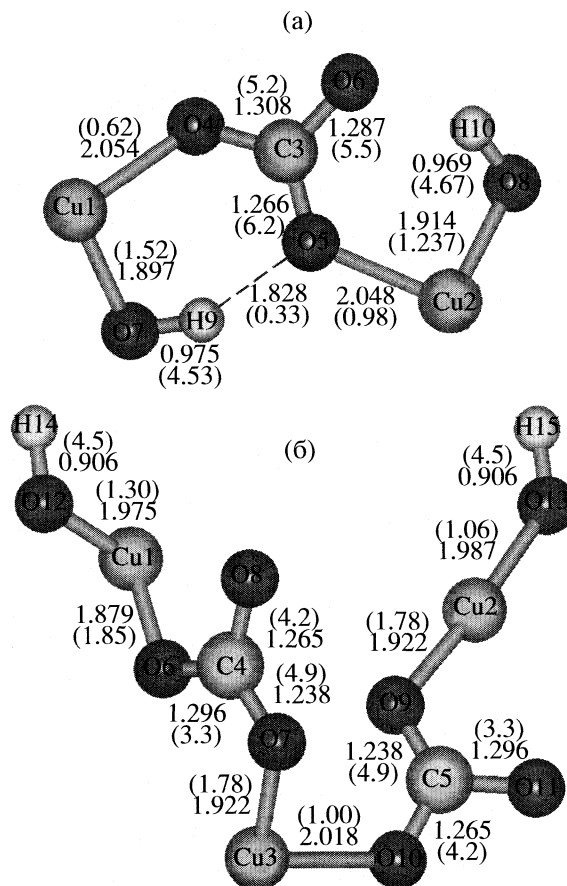


Рис. 1. Молекулярный фрагмент малахита (а) и азурита (б) с указанием длин валентных связей (Å) и силовых констант для них (мдин/Å) – значения в скобках.

где ω_i – волновое число.

В теории динамики кристаллической решетки решеточная теплоемкость находится из фоновых частот, определяемых из собственных значений динамической матрицы [3, с. 6]:

$$\omega_n = \sqrt{\lambda_n}.$$

При конечном волновом векторе k динамическая матрица определяется как [3, с. 9]

$$D_{ij}(k) = \frac{1}{(m_i m_j)^{1/2}} \sum_j V_{il, jj}^{xx} \exp[ik(x_{jj} - x_{il})],$$

где i – номер подрешетки в координатах подрешетки x_i , а трехмерный индекс $I = (I_a, I_b, I_c)$ определяет ячейки в кристаллической решетке, т.е. показывает число трансляций вдоль осей a , b и c соответственно. Диагонализация этой усложненной самосогласованной матрицы приводит к частотам фононов $\omega_n(k)$ и к собственным векторам фононов $e_{in}(k)$.

Таблица 1. Величины валентных углов (L , град) и силовых констант (κ , мдин Å) в кристаллической структуре малахита и азурита

Угол	L	κ	Угол	L	κ
Малахит			Азурит		
O4–Cu1–O7	94.15	0.27	O6–Cu1–O12	91.01	0.41
O5–Cu2–O8	93.92	0.12	O9–Cu2–O13	175.19	0.30
O4–C3–O5	119.53	1.00	O7–Cu3–O10	94.70	0.43
O4–C3–O6	121.50	0.82	O6–C4–O7	121.85	1.40
O5–C3–O6	118.95	0.80	O9–C5–O11		
C3–O4–Cu1	123.52	0.62	O6–C4–O8	113.81	1.60
C3–O5–Cu2	127.83	0.55	O9–C5–O10		
H9–O7–Cu1	103.06	0.64	O7–C4–O8	124.02	1.50
H10–O8–Cu2	105.03	0.48	O10–C5–O11		
			C4–O6–Cu1	122.93	1.05
			C4–O7–Cu3	115.35	1.20
			C5–O9–Cu2		
			C5–O10–Cu3	121.66	0.85
			H14–O12–Cu1	106.56	0.32
			H15–O13–Cu2	132.94	0.31

Теплоемкость соединения при заданной температуре (точнее, соответствующий вклад фононов) вычисляется в гармоническом приближении следующим образом [4]:

$$C(T) = \frac{1}{N} \sum_{n,k} \left[\frac{\beta_{nk}}{2 \operatorname{sh}(\beta_{nk})} \right]^2,$$

где N – общее число атомов, $\beta_{nk} = \hbar \omega_n(k)/(2k_B T)$.

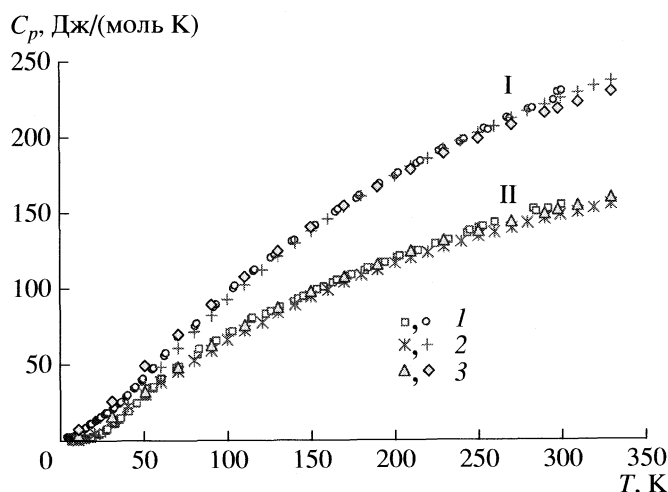


Рис. 2. Экспериментальные [15] (I) и расчетные (2 – LADY, 3 – MORAS PM5) зависимости теплоемкости азурита (I) и малахита (II) от температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Природные основные карбонаты меди – минералы малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и азурит $\text{Cu}_3(\text{OH})_2[\text{CO}_3]_2$ кристаллизуются в одной и той же моноклинной бета-сингонии с пространственными группами $P2_1/a$ и $P2_1/c$ соответственно. Параметры элементарной ячейки для малахита составляют $a = 9.502 \text{ Å}$, $b = 11.974 \text{ Å}$, $c = 3.240 \text{ Å}$, $\beta = 98.75$ град, число атомов в ячейке равно 40 [5]. Соответствующие параметры для азурита – $a = 5.00 \text{ Å}$, $b = 5.85 \text{ Å}$, $c = 10.35 \text{ Å}$, $\beta = 92.33$ град, число атомов в ячейке равно 30 [6]. На рис. 1а приведен фрагмент структуры малахита, рассчитанный в программе LADY. Основу структуры составляют координационные полиэдры, принадлежащие атомам меди Cu1 и Cu2, а также атому углерода. Атомы Cu1 вместе с кислородным окружением образуют приближенный к форме плоского четырехугольника сильно искаженный тетраэдр. Кислородное окружение атома Cu2 образует довольно правильный октаэдр точечной симметрии O_h . Атомы кислорода в карбонат-ионе малахита располагаются в вершинах треугольника, при этом валентные углы при атоме углерода довольно заметно отличаются от 120 град, соответственно, его симметрия несколько отличается от симметрии равностороннего треугольника D_{3h} . Позиции атомов в структуре малахита при квантово-химическом расчете не подвергались оптимизации.

Расположение атомов в элементарной ячейке азурита рассчитано дважды: для предварительного определения положений водородных атомов и после оптимизации их координат методом RM5. Позиции атомов водорода в кристаллографических координатах после оптимизации составили: $x/a = 0.118$, $y/b = 0.804$, $z/c = 0.358$. Положение атомов водорода, полученное в данной работе, характеризуется длиной связи OH, равной 0.906 Å , характерной для гидроксильной группы, и двумя водородными связями (2.314 и 2.396 Å). Положение атомов водорода в работе [7] описывается длиной связи в гидроксильной группе 0.973 Å и заметно отличающимися по длине водородными связями (2.412 и 2.133 Å). Структура азурита с учетом положений водородных атомов и указанием длин связей приведена на рис. 1б. Здесь также основу структуры составляют координационные полиэдры, соответствующие атомам меди и углерода. Полиэдр меди Cu1 представляет собой слегка искаженный квадрат, в значительной степени сохраняющий точечную симметрию D_{4h} . Координационный полиэдр атома меди Cu2 имеет форму пирамиды с точечной симметрией, близкой к C_{4v} . Карбонат-ион в элементарной ячейке как азурита, так и малахита не соответствует структуре равностороннего треугольника. Валентные углы азурита и малахита приведены в табл. 1.

Таблица 2. Расчет линий ИК- и КР-спектров элементарных ячеек малахита и азурита по программе LADY в сравнении с экспериментальными данными (интенсивность приведена в единицах заряда электрона)

ИК						КР						ИК						КР																
$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [10]	$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [11]	$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [12]	$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [9]	$dP/dQ, \text{е}$	коле- бание	$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [12]	$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [13]	$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [14]	$V_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	$dP/dQ, \text{е}$	коле- бание	$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [12]	$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [10]	$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [9]	$V_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	$dP/dQ, \text{е}$	коле- бание	$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [12]	$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [13]	$V_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [14]	$V_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	$dP/dQ, \text{е}$	коле- бание											
Малахит						Азурит																												
						A_g	23	0.2	B_u	59	0.18	B_u														92	0.2	A_g						
						B_g	54	0.1	A_u				81	0.22	A_u												119	0.4	B_g					
						A_g	61	0.2	B_u				109	0.67	A_u												129	0.3	B_g					
						A_g	69	0.1	A_u				121	0.17	A_u																			
						B_g	74	0.2	A_u				122	0.60	B_u																			
						A_g	90	0.3	A_u				142	0.37	A_u				170	172	145	155	139	141	141	141	141	0.5	A_g					
						B_g	97	0.4	B_u				145	0.17	B_u																			
						B_g	104	0.2	B_u				163	0.21	B_u																			
						A_g	112	0.3	A_u				172	1.29	A_u																			
132	142	152	176	206	B_g	121	0.2	B_u	209	0.43	A_u	179	177	180	182	0.1	B_g	199	0.4	A_g	201	1.4	A_g											
					B_g	130	0.3	B_u	218	0.31	B_u	194	194	199	0.4	A_g	206	0.1	B_g	237	240	206	0.1	B_g										
					A_g	131	0.3	A_u	225	0.57	A_u			215	206	0.1	B_g	237	240	206	0.1	B_g	237	240	206	0.1	B_g							
					A_g	138	0.3	A_u	235	0.36	B_u	240	242	0.36	B_u	248	249	250	226	0.2	B_g	248	249	250	226	0.2	B_g							
					B_g	162	0.4	A_u	251	0.31	B_u			265	267	251	0.5	A_g	265	267	251	0.5	A_g	265	267	251	0.5	A_g						
					B_g	180	0.2	B_u	256	0.77	A_u			281	283	299	0.1	A_g	281	283	299	0.1	A_g	281	283	299	0.1	A_g						
					B_g	207	0.4	B_u	306	0.07	B_u	305	325	0.07	B_u	332	334	335	305	0.2	B_g	305	305	305	0.2	B_g	305	0.2	B_g					
					B_g	226	0.2	B_u	317	0.08	A_u	345	375	1.38	A_u				363	0.9	A_g	363	363	363	0.9	A_g	363	0.9	A_g					
					A_g	257	0.1	A_u				400	0.81	B_u						375	0.7	B_g	375	375	375	0.7	B_g	375	0.7	B_g				
					B_g	271	0.2	B_u	268	0.28	B_u			0.28	B_u				400	0.81	B_u	400	400	400	0.81	B_u	400	0.81	B_u					
278	302	328	337	361	418	428	A_g	307	0.7	A_u	410	402	387	389	0.3	A_g	402	402	402	389	0.3	A_g	402	0.4	B_g									
							B_g	311	0.3	B_u	465	0.16	A_u			400	400	414	444	1.0	B_g	437	0.16	A_u	444	1.0	B_g	444	1.0	B_g				
							B_g	320	0.2	B_u	495	0.80	B_u	455	446	0.80	B_u	492	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u					
							A_g	320	0.4	A_u				495	0.64	A_u				446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u			
							B_g	334	0.7	B_u	500	0.40	B_u			0.40	B_u				446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u		
							A_g	341	0.1	A_u				540	0.95	A_u				446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u			
							B_g	349	0.8	B_u	354	0.74	B_u	540	0.95	A_u				446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u			
							A_g	358	0.4	A_u				570	0.31	B_u				446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u
							B_g	422	0.4	B_u				579	0.69	A_u				446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u
							A_g	437	0.5	A_u	433	0.00	A_u	700	0.00	A_u				446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u
B_g	455	0.8	B_u				720	0.07	B_u				446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u	446	0.64	A_u							

Таблица 2. Окончание

ИК						КР						ИК						КР					
$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [10]	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [11]	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [12]	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [9]	$\nu_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	$dP/dQ, \text{е}$	коле- бание	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [12]	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [13]	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [14]	$\nu_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	$dP/dQ, \text{е}$	коле- бание	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [10]	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [9]	$\nu_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	$dP/dQ, \text{е}$	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [13]	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$ [14]	$\nu_{\text{расч}}, \text{см}^{-1}$	$dP/dQ, \text{е}$	коле- бание		
Малахит						Азурит																	
				460	0.08	A_u				461	0.4	A_g	762	768	760	768	0.30	B_u	739	746	758	0.2	B_g
				482	0.42	A_u				485	0.4	B_g			780	773	0.08	A_u	765	767	759	0.4	A_g
				493	0.42	B_u				491	0.4	A_g	816				0.26	B_u	816		782	0.1	B_g
522	505			506	0.30	B_u	514			516	0.8	A_g	836	834	840	788	0.39	A_u	834	839	787	0.6	A_g
528	527		530	525	0.44	A_u	531	538		523	1.1	B_g			930								
570	577			582	0.42	B_u	563		558	582	0.3	B_g			950								
				583	0.44	A_u				582	0.2	A_g			1020	1015	0.33	A_u	938	940	1018	20.1	A_g
580	588		580	614	0.40	B_u	596			615	0.7	B_g			1040	1015	2.18	B_u		1018	3.2	B_g	
				617	0.77	A_u				624	0.4	A_g	1099	1088	1100	1130	2.06	A_u	1095	1098	1124	3.6	A_g
710		712		709	0.07	A_u	717	721		707	0.9	A_g				1130	0.28	B_u			1124	20.1	B_g
748		750	760	712	0.68	B_u	752	753	757	716	0.6	B_g							1295				
803		804				A_u	801						1415	1417	1430	1427	1.28	A_u	1419	1432	1427	1.0	A_g
820		821	820	847	0.30	B_u				847	1.5	A_g	1445		1470	1428	2.57	B_u	1430	1459	1427	0.5	B_g
				850	0.43	B_u				850	1.3	B_g		1510	1510	1509	2.85	B_u		1580	1508	0.9	A_g
			880	896	0.09	A_u	816			896	9.8	A_g				1509	0.11	A_u		1509	0.4	B_g	
				896	2.17	B_u				896	8.4	B_g			3430	3459	0.11	A_u	3427	3423	3459	4.4	A_g
1095		1096	1060	1021	0.43	A_u		1067	1051	1023	6.6	A_g				3459	2.18	B_u	3453		3459	0.1	B_g
				1021	2.21	B_u				1023	12.0	B_g			3630								
			1110	1154	0.68	A_u	1096	1100	1085	1166	11.1	B_g			3700								
				1154	2.14	B_u				1166	7.9	A_g											
						A_u	1364	1367															
1400		1388	1410	1456	1.03	A_u	1423	1462		1456	1.5	B_g											
		1491		1456	2.07	B_u				1456	7.3	A_g											
1500		1491	1509	1512	0.33	B_u	1492	1493	1492	1512	10.6	A_g											
		1519		1512	2.43	A_u				1512	1.3	B_g											
				1567	1.65	A_u	1514			1567	1.8	A_g											
				1567	2.46	B_u				1567	0.4	B_g											
			3350	3348	2.03	A_u	3386	3308		3348	0.4	B_g											
				3348	0.78	B_u				3348	3.1	A_g											
			3415	3368	1.44	A_u	3468	3378		3368	3.0	A_g											
				3368	1.68	B_u				3368	0.5	B_g											

Таблица 3. Сглаженные экспериментальные и расчетные значения теплоемкости малахита и азурита, Дж/(моль К)

T, K	$C_{p(\text{эксп.})} [15]$	$C_{p(\text{расч.})} (PM5)$	$C_{p(\text{расч.})} (LADY)$	$C_{p(\text{эксп.})} [15]$	$C_{p(\text{расч.})} (PM5)$	$C_{p(\text{расч.})} (LADY)$
	Малахит			Азурит		
10	0.35	4.59	0.61	4.06	7.98	0.46
30	9.86	16.82	14.05	20.63	26.62	13.43
50	29.78	32.87	30.93	41.32	49.33	37.01
70	48.35	48.60	45.87	64.57	70.29	60.83
90	63.53	63.02	59.62	86.30	89.90	82.80
110	76.72	75.97	72.38	106.78	108.31	103.01
130	87.07	87.64	84.08	124.24	125.34	121.55
150	96.81	98.20	94.71	139.93	140.89	138.49
170	106.83	107.81	104.33	154.48	154.98	153.89
190	115.93	116.57	113.01	168.24	167.72	167.90
210	123.87	124.56	120.87	180.17	179.25	180.64
230	131.45	131.85	128.01	191.93	189.74	192.27
250	139.91	138.52	134.51	202.79	199.32	202.90
270	147.14	144.63	140.46	212.78	208.13	212.65
290	152.74	150.24	145.93	222.96	216.26	221.62
298.15	154.34	152.35	148.02	228.51	219.35	225.08

При рассмотрении структуры азурита видно, что расстояния Cu1–O5 и Cu1–O11 лежат в интервале 1.879–1.975 Å (1.94–1.95 Å [7]), расстояния Cu2–O6 и Cu2–O9 – в интервале 2.018–2.368 Å (1.935 и 2.36 [7]), расстояния Cu2–O10 составляют 1.922 Å (1.940 Å [7]), расстояния Cu2–O11 и Cu2–O13 лежат в интервале 1.987–2.038 Å (1.96–1.99). Межатомные расстояния, приведенные в более поздней работе [8], отличаются от расстояний в [7] в меньшую сторону, однако общая картина при этом сохраняется. Кроме этого, ни в [6], ни в [7] не рассматривается октаэдрическая конфигурация медекислородных полиэдров в азурите, поскольку соответствующие связи Cu–O отклоняются от нормали к квадратам Cu–4O в основании октаэдра (авторы [6, 7] оперируют при описании структуры данными квадратами).

В табл. 2 приведено сравнение расчетных частот колебаний малахита и азурита, активных в инфракрасном и рамановском спектрах, с соответствующими им основными полосами поглощения экспериментальных [9–14] ИК- и КР-спектров минералов. Общее количество колебательных состояний элементарной ячейки в кристаллической решетке твердого тела составляет $3N$ (N – число трансляционно неэквивалентных атомов), из которых три моды принадлежат к акустической ветви. Таким образом, полный спектр колебаний кристаллической решетки насчитывает для малахита 120, а для азурита 90 колебаний, из которых одна часть активна в ИК-спектре, а другая в спектре КР.

Валентные колебания гидроксильной группы в области 3500 см^{-1} менее прочих подвержены влиянию соседних атомов и обычно совпадают даже у совершенно различных минералов. Карбонатный пик при 1400 см^{-1} у азурита расщеплен в триплет, что свидетельствует о довольно сильном отклонении строения карбонат-иона от структуры равнобедренного треугольника. В то же время для малахита наблюдается дублет, следовательно, карбонатная группа в его структуре обладает более высокой симметрией. Далее, в области $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ у азурита и малахита имеется группа скелетных колебаний, в которую входят также колебания медькислородных полиэдров. Оставшаяся группа скелетных колебаний при $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ представлена серией пиков, поскольку входящие в нее линии дифференцированы по частоте вследствие довольно сильного различия приведенных масс атомных пар меди и окружающих ее атомов.

На рис. 2 представлены температурные зависимости теплоемкости малахита и азурита, рассчитанные в программе LADY и методом PM5, в сравнении с экспериментальными данными [15], что свидетельствует о корректном соответствии выполненных расчетов низкотемпературным измерениям. В табл. 3 приведены расчетные и экспериментальные табулированные значения молярной теплоемкости малахита и азурита.

Удовлетворительное согласие экспериментальных данных и рассчитанных с помощью метода PM5 значений теплоемкости косвенным образом

указывает на корректность расчета силовых постоянных, использованных в LADY для расчета спектров. Процедура термодинамических вычислений в МОРАС основывается на учете энергетического вклада трансляционных, ротационных и вибрационных степеней свободы системы, из которых последние, в свою очередь, могут быть вычислены только после расчета силовой матрицы исследуемой системы. В то же время колебательные состояния кристаллической решетки, рассчитанные в рамках динамической модели валентно-силового поля, требуют дополнительной корректировки путем подбора силовых постоянных в определенных пределах для наилучшего соответствия экспериментальным спектрам, что отражается и на совпадении рассчитанных значений теплоемкости с экспериментальными. Более высокое соответствие значений теплоемкости, полученных квантово-химическим расчетом, свидетельствует о более точном воспроизведении функции плотности фононных состояний методом PM5, являющимся дальнейшим развитием методов MNDO и AM1.

Таким образом, приближения, используемые в термодинамических вычислениях МОРАС, являются некорректными при температурах ниже 100 К, поэтому к данным, полученным при расчете термодинамических величин веществ в низкотемпературной области, следует подходить с некоторой осторожностью. Однако, как видно из представленных результатов, расчет теплоемкости, проведенный с привлечением полуэмпирических методов, в случае азурита показал более высокое соответствие эксперименту, чем расчет в рамках модели валентно-силового поля. Это обусловлено тем, что в основе расчетов в рамках

программы LADY учитываются только фононные составляющие и теплоемкость веществ вычисляется без учета фазового перехода II рода, который имеет место в азурите ниже 3 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазарев А.Н., Мургородский А.П., Смирнов М.Б. Колебательные спектры и динамика ионно-ковалентных кристаллов. Л.: Наука, 1985. 120 с.
2. <http://www.fqs.pl/>
3. Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. LADY: Software for Lattice Dynamics Simulations. Preprint JINR E14-2001-159. 2001. 34 p.
4. Gvasaliya S.N., Lushnikov S.G., Moriya J., et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 8981.
5. Zigan F., Joswig W., Schuster H.D., Mason S.A. // Z. für Kristallogr. 1977. B. 145. S. 412.
6. Gattow G., Zemann J. // Acta Cryst. 1958. V. 11. P. 866.
7. Belokoneva E.L., Gubina Yu.K., Forsyth J.B. // Phys. Chem. Miner. 2001. V. 28. № 7. P. 498.
8. Nelyubina Yu.V., Antipin M.Yu., Belokoneva E.L., Lysenko K.A. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. P. 71.
9. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра, 1976. 199 с.
10. Goldsmith J.A., Ross S.D. // Spectrochim. Acta. 1968. V. 24a. P. 2131.
11. Schmidt M., Lutz H.D. // Phys. Chem. Miner. 1993. V. 20. P. 27.
12. Frost R.L., Martens W.N., Rintoul L. et al. // J. Raman Spectroscopy. 2002. V. 33(4). P. 252.
13. M.Bouchard, D.C.Smith // Spectrochimica Acta. 2003. Part A 59. P. 2247.
14. I.M.Bell, R.J.H.Clark, P.J.Gibbs // Ibid. 1997. Part A 53. P. 2159.
15. Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V. et al. // Phys. Chem. Miner. 1992. V. 19. P. 322.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.421.032.76+544.332.2.031

ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ РАДИКАЛЬНОГО ЦЕНТРА И ПЕРЕНОСИМОСТЬ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В *n*-АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛАХ

© 2009 г. В. В. Туровцев*, Ю. Д. Орлов**, Ю. А. Лебедев***

*Тверская государственная медицинская академия

**Тверской государственный университет

***Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: turtisma@tversu.ru, Yuriy.Orlov@tversu.ru

Поступила в редакцию 12.11.2007 г.

Методом DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) проведено исследование распределения электронной плотности в *n*-алкильных радикалах (от этила до *n*-октила). В рамках теории “атомов в молекулах” показано, что индуктивный эффект свободной валентности распространяется на две соседние CH₂-группы. Качественно определены электроотрицательности групп $\chi(\text{C}^*\text{H}_2) > \chi(\text{CH}_3) > \chi(\text{CH}_2)$ и атомов $\chi(\text{C}^*) > \chi(\text{H}) > \chi(\text{C})$. Предложено обоснование группового метода расчета энтальпий образования *n*-алкильных радикалов $\Delta_f H^\circ(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot, n > 5)$.

Термодинамические и энергетические свойства относятся к числу наиболее важных характеристик индивидуальных соединений. В конечном итоге они определяют их термодинамическую устойчивость, реакционную способность и непосредственно связаны со строением вещества и распределением электронной плотности (ρ) [1].

Квантово-механическое описание молекулы не предполагает таких понятий, как атом в молекуле и химическая связь. Однако эти термины широко используются в классической теории химического строения. Поэтому, в рамках квантовой механики молекул потребовалось ввести процедуры, определяющие молекулу как совокупность атомов, между которыми существует связывающее их взаимодействие. Всего было предложено три теории, описывающие атом в молекулах, их классификация приведена в [2, 3]. Границы атомов в молекулах обосновываются исходя из: распределения электронной энергии, потоков градиента электронной плотности и силового критерия. Первый подход, предложенный в [4, 5], детально описан в [6, 7]. Критерий нулевого потока [8] подробно рассмотрен в [9], силовой критерий введен в [3]. Сравнение указанных подходов и их взаимосвязи рассмотрены в [10–12].

Количественные расчеты характеристик атомов производились, в основном, в рамках второго подхода, известного как теория “атомов в молекулах” (АИМ) [9, 13] с помощью пакетов прикладных программ [14, 15]. Реализация силового критерия произведена в [16]. Практически все указанные расчеты сделаны для молекул. Рассмотрению радикалов (*n*-алкилов) посвящена всего одна работа

[17]. В данной статье авторы хотели бы заполнить образовавшийся пробел и последовательно применить подход АИМ к оценке термодинамических, топологических и других свойств алкильных радикалов.

В рамках АИМ показана связь топологических свойств ρ с характеристиками, вводимыми в теории классического строения [9, 13, 16, 18, 19]. Это позволяет соотнести различные области распределения ρ к атомам (Ω) и анализировать их в терминах зарядов на атомах, объемов и энергий этих атомов $q(\Omega)$, $V(\Omega)$, $E(\Omega)$. При этом, топологические свойства ρ могут быть измерены на опыте [20]. Из всего множества характеристик и свойств АИМ нами будут исследованы только заряд (q), объем (V), энергия (E). Указанные величины позволяют с одной стороны наиболее наглядно описать ρ , а с другой стороны конкретизировать взаимосвязи “строение–свойство” и “строение–активность” [13].

Взаимосвязь “строение–свойство” лежит в основе аддитивно-группового подхода [21, 22]. В нем молекула разбивается на функциональные группы, для которых определяются вклады в различные свойства. Требуемое свойство рассматриваемого соединения находят, суммируя вклады составляющих его групп. На теоретическом уровне квантомеханическое обоснование указанного подхода приведено в [9, 12]. Данный подход дает хорошие результаты при условии постоянства свойств соответствующих групп в разных молекулах (переносимости). Переносимость свойств атомов и групп (вкладов) тесно связана с переносимостью q , V , E [9, 23]. Полная и точная перено-

Таблица 1. Заряд группы в *n*-алканах в а.е. (1 а.е. = 1*e*)

Группа	$-q(\text{CH}_3)$	$q[(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]$	$q[(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2]$	$q[(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2]$
Этан	0.0	—	—	—
Пропан	0.012	0.032	—	—
Бутан	0.015	0.019	—	—
Пентан	0.014	0.018	0.003	—
Гексан	0.015	0.019	0.003	—
Гептан	0.012	0.017	0.003	0.002
Октан	0.013	0.016	0.002	0.002

симось вкладов невозможна, однако во многих случаях суммарная погрешность мала, и искомые величины с хорошей точностью воспроизводят экспериментальные данные [24, 25].

Переносимость характеристик и эквивалентность групп рассмотрена в [26–31] на примере *n*-алканов. Для каждого атома Ω ($\Omega = \text{C}$ или H) вычислены $q(\Omega)$, $V(\Omega)$, $E(\Omega)$, из которых для групп CH_3 , CH_2 суммированы q , V , E . В [17, 26–31] объемы, заряды и энергии найдены численным интегрированием по объему Ω в пределах изоповерхности ρ 0.001 а.е. (1 а.е. = 6.748 $e/\text{\AA}^3$). Расчет q , V , E групп в [26–31] выполнен в приближении Хартри–Фока (HF) в различных базисах без учета электронной корреляции: от минимального STO-3G до 6-311++(2*d*,2*p*) с учетом теоремы вириала (SCVS). В [30] показана переносимость корреляционной энергии для этих групп. Расчеты в рамках HF неудовлетворительно воспроизводят геометрию [32] и валентно-силовое поле соединений. Однако заряды групп, их энергии и объемы, найденные в различных базисах, близки между собой, но они заметно отличаются от соответствующих величин, рассчитанных с помощью MP2(full)/6-311++G(*d,p*) [17].

Анализ величин q , V и E показал, что индуктивный эффект (изменение характеристик ρ) при модификации ближайшего окружения (в *n*-алканах – замена группы CH_3 на CH_2) распространяется только на одну соседнюю группу. Следовательно, начиная с *n*-пентана $\text{C}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_2\text{H}_5$, $n \geq 1$, (здесь и далее жирным шрифтом выделяются рассматриваемые группы), характеристики внутренних CH_2 -групп не изменяются [9]. Так же постоянны по величине и обладают хорошей переносимостью q , V и E групп $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)$ и $(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)$. Линейная зависимость энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ(n-\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$) от числа CH_2 -групп (увеличение длины углеродной цепочки *n*-алканов с ростом *n*) объясняется одинаковостью вкладов внутренних CH_2 -групп при их включении в молекулу [9, 34, 21, 22, 33, 35]. Таким образом, расчеты дают, не только количественное подтверждение квантовомеханического обоснования аддитивно-группо-

вого подхода, но и указывают границы его применимости.

В [17] величины q , V , E групп и распределение спиновой плотности $s(\Omega)$ в *n*-алкильных радикалах от метила до *n*-бутила рассчитаны на основании теории возмущений второго порядка (UMP2). Такой расчет не позволяет разделить индуктивные эффекты CH_3 и C^*H_2 , так как взята недостаточно длинная цепочка углеродного остова, что искажает величины всех характеристик из-за взаимодействия CH_3 и C^*H_2 .

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Индуктивный эффект радикального центра C^* и переносимость групп в *n*-алкилах рассмотрены нами в рамках теории AIM. Равновесные геометрии *n*-алканов (от этана до *n*-октана) и *n*-алкильных радикалов (от этила до *n*-октила) получены методом DFT B3LYP/6-311++G(3*df*,3*pd*) с помощью программы GAUSSIAN 98 [15]. В расчетах наибольшая погрешность полной энергии (E_{total}) была не более 5×10^{-8} а.е. (10^{-4} кДж/моль), а градиентов (сил) не более 10^{-6} а.е./бор. При этом наилучшее вириальное отношение $-V/(2T)$ равно 1.003, а наибольшее математическое ожидание квадрата спина для радикалов $S^2 = 0.7540$. Значения зарядов $q(\text{CH}_3)$, $q(\text{CH}_2)$ (табл. 1), полных энергий $E(\text{CH}_3)$, $E(\text{CH}_2)$ (табл. 2), объемов $V(\text{CH}_3)$, $V(\text{CH}_2)$ (табл. 3) молекул и $q(\text{CH}_3)$, $q(\text{CH}_2)$ (табл. 4), $E(\text{CH}_3)$, $E(\text{CH}_2)$ (табл. 5) и $V(\text{CH}_3)$, $V(\text{CH}_2)$ (табл. 6) радикалов найдены с автоматической поправкой на вириальную теорему при помощи пакета AIMPAC [14]. При этом суммарный молекулярный заряд оказывается больше нуля (табл. 1, 4), так как незначительная часть ρ остается вне контура интегрирования 0.001 а.е. (аналогичная ошибка присутствует и для V).

Уточняющий расчет распределения зарядов проведен нами по методике [36], базирующейся на понятии “обобщенного атомного полярного тензора” (GAPT) (см. табл. 7, 8). Соответствующие “заряды GAPT” (по терминологии [36]), как показали наши расчеты, практически не зависят от количества поляризационных и диффузных функций, добавленных к базису 6-311G. Отметим, что заряды GAPT и найденные интегрированием по объему немного отличаются. Суммарная ошибка при численном интегрировании выше, чем при нахождении частных производных в GAPT.

Сравнивая заряды (по [9]) $q(\text{CH}_3)$ и $q(\text{CH}_2)$ для геометрий, определенных посредством HF в малых и средних базисах [9, 28–31], и полученные нами с помощью B3LYP/6-311++G(3*df*,3*pd*) (табл. 1), вновь следует отметить очень слабую зависимость их величины от метода (HF и B3LYP) и базиса (от STO-3G до 6-311++G(3*df*,3*pd*)). Расчетные геометрии соединений значительно различаются, так с

Таблица 2. Энергия группы в *n*-алканах в а.е. В скобках дана разность энергий в кДж/моль (1 а.е. = 2625.4999 кДж/моль)

Группа	$-E(\text{CH}_3)^a$	$-E[(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]^b$	$-E[(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2]^b$	$-E[(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2]^b$
Этан	39.932 (0.0)	—	—	—
Пропан	39.942 (–26.3)	39.310 (60.4)	—	—
Бутан	39.938 (–15.8)	39.323 (26.3)	—	—
Пентан	39.936 (–10.5)	39.321 (34.1)	39.337 (–10.5)	—
Гексан	39.935 (–7.9)	39.319 (36.8)	39.336 (–7.9)	—
Гептан	39.935 (–7.9)	39.318 (39.4)	39.334 (–2.6)	39.334 (–2.6)
Октан	39.934 (–5.3)	39.317 (42.0)	39.333 (0.0)	39.333 (0.0)

^a Относительно $E(\text{CH}_3)$ в этане ($E(\text{CH}_3) - E(\text{CH}_3)_{\text{этан}}$, кДж/моль).^b Относительно стандартной $E(\text{CH}_2)$ в октане ($E(\text{CH}_2) - E(\text{CH}_2)_{\text{октан}}$, кДж/моль).

V3LYP/6-311++G(3df,3pd) длина связи C–C больше на 0.003 Å, а C–H на 0.05 Å. При этом, переход от HF/6-31G**//HF/6-31G* к V3LYP/6-311++G(3df,3pd) изменяет значения зарядов и объемов атомов в пределах ошибки интегрирования. С увеличением базиса, заряд на метильной группе слабо увеличивается и незначимо изменяется на соседней метиленовой группе. При этом незначительно изменяются объемы атомов, оставаясь близкими к расчетным в [9, 29, 30]. Анализ зарядов и объемов групп свидетельствует о слабой зависимости распределения ρ в бассейнах атомов как от метода и базиса, так и от небольших вариаций геометрий. Все изменения близки к погрешности расчета. В то же время абсолютные величины энергии одинаковых групп, отличаются существенно, т.е. сильно зависят как от базиса, так и от метода. Но относительные (разностные) значения (в скобках табл. 2) показывают такую же тенденцию, как в [9, 28–31].

Результаты расчетов для *n*-алкильных радикалов представлены в табл. 4–6, 8. Равновесные геометрии и распределение ρ вычислены с помощью UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) с указанной выше точностью. Заряды (по [9]) для радикалов при численном интегрировании по объему найдены с большей ошибкой, чем для *n*-алканов. Расчет зарядов GAPT *n*-бутильного радикала не сошелся при 6-311++G(3d,3pd), поэтому величина базиса была уменьшена и также была проверена зависимость величины зарядов от количества гауссовых функций. Как и для *n*-алканов, такая зависимость зарядов GAPT в *n*-алкилах незначительна (табл. 8).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные (в табл. 1–3, 7) характеристики групп $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)$, $(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)$, $(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)$ в *n*-алканах детально иллюстрируют физическую картину влияния (индуктивный эффект) концевой группы CH_3 на CH_2 -группы угле-

водородной цепи, и подтверждают выводы, полученные в более грубом приближении [9, 28, 29, 37]. Наиболее четкое представление об индуктивном эффекте метильной группы дают величины зарядов (табл. 1, 7). Анализ q , V свидетельствует о том, что индуктивный эффект распространяется только на ближайшее окружение CH_3 -группы. Индуктивный эффект является отражением взаимодействия атомов и групп с различной электроотрицательностью (χ). Качественно электроотрицательности групп можно сравнить, исходя из групповых зарядов. Расчет с помощью V3LYP/6-311++G(3df,3pd) (табл. 1–3, 7) подтверждает установленное ранее с HF/6-31G**//HF/6-31G* [9, 28, 29] соотношение: $\chi(\text{CH}_3) > \chi(\text{CH}_2)$. При этом для электроотрицательностей атомов $\chi(\text{H}) > \chi(\text{C})$.

В *n*-алкильных радикалах индуктивный эффект также наиболее ярко выражен при рассмотрении зарядов (табл. 4, 8). Анализ показывает, что, в отличие от CH_3 , влияние группы $\text{C}\cdot\text{H}_2$, несущей радикальный центр, распространяется уже на две ближайшие CH_2 группы (табл. 4–6, 8). При этом распределение спиновой плотности s неспаренного электрона (табл. 8) говорит о практически полной локализации его на “своем” атоме C (ранее отмечено в [17]). Важно, что как для групп

Таблица 3. Молярный объем группы в *n*-алканах в см³/моль (1 а.е. = 0.08926 см³/моль)

Группа	$V(\text{CH}_3)$	$V[(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]$	$V[(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2]$	$V[(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2]$
Этан	20.13	—	—	—
Пропан	20.01	14.34	—	—
Бутан	20.03	14.24	—	—
Пентан	20.06	14.22	14.15	—
Гексан	20.03	14.24	14.15	—
Гептан	20.00	14.24	14.12	14.12
Октан	20.01	14.29	14.19	14.19

Таблица 4. Заряд группы в *n*-алкильных радикалах в а.е.

Группа	$q(\text{CH}_3)$	$q[(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]$	$q[(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2]$	$q[(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2]$	$q[\text{CH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}^\bullet\text{H}_2)]$	$q[\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{H}_2)]$	$q[\text{CH}_2-(\text{C}^\bullet\text{H}_2)]$	$-q[\text{C}^\bullet\text{H}_2]$
Этил	0.054	—	—	—	—	—	—	0.054
Пропил	0.004	—	—	—	—	—	0.066	0.065
Бутил	-0.007	—	—	—	—	0.032	0.051	0.066
Пентил	-0.006	0.018	—	—	—	0.016	0.051	0.065
Гексил	-0.008	0.021	0.004	—	—	0.016	0.053	0.066
Гептил	-0.011	0.018	0.006	0.003	—	0.018	0.051	0.066
Октил	-0.007	0.021	0.006	0.007	0.006	0.019	0.052	0.066

Таблица 5. Энергия группы в *n*-алкильных радикалах в а.е. В скобках дана разность энергий в кДж/моль

Группа	$E(\text{CH}_3)^a$	$E[(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]^b$	$E[(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2]^b$	$E[(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2]^b$
Этил	-39.898 (0.0)	—	—	—
Пропил	-39.928 (-78.8)	—	—	—
Бутил	-39.932 (-89.3)	-39.312 (47.3)	—	—
Пентил	-39.931 (-86.6)	-39.315 (39.4)	—	—
Гексил	-39.932 (-89.3)	-39.315 (39.4)	-39.331 (-2.6)	—
Гептил	-39.931 (-86.6)	-39.315 (39.4)	-39.331 (-2.6)	-39.330 (0.0)
Октил	-39.932 (-89.3)	-39.315 (39.4)	-39.331 (-2.6)	-39.330 (0.0)
Группа	$E[\text{CH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}^\bullet\text{H}_2)]^b$	$E[\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{H}_2)]^b$	$E[\text{CH}_2-(\text{C}^\bullet\text{H}_2)]^b$	$E[\text{C}^\bullet\text{H}_2]^b$
Этил	—	—	—	-39.296 (0.0)
Пропил	—	—	-39.283 (123.4)	-39.310 (-36.8)
Бутил	—	—	-39.299 (81.4)	-39.309 (-34.1)
Пентил	—	-39.327 (7.9)	-39.297 (86.6)	-39.308 (-31.5)
Гексил	—	-39.326 (10.5)	-39.297 (86.6)	-39.308 (-31.5)
Гептил	—	-39.326 (10.5)	-39.297 (86.6)	-39.307 (-28.9)
Октил	-39.330 (0.0)	-39.327 (7.9)	-39.297 (86.6)	-39.307 (-28.9)

^a Относительно $E(\text{CH}_3)$ в этильном радикале ($E(\text{CH}_3) - E(\text{CH}_3)_{\text{этил}}$, кДж/моль).^b Относительно стандартной $E(\text{CH}_2)$ в *n*-октильном радикале ($E(\text{CH}_2) - E(\text{CH}_2)_{\text{октил}}$, кДж/моль).^b Относительно $E(\text{C}^\bullet\text{H}_2)$ в этильном радикале ($E(\text{C}^\bullet\text{H}_2) - E(\text{C}^\bullet\text{H}_2)_{\text{этил}}$, кДж/моль).**Таблица 6.** Объем группы в *n*-алкильных радикалах в см³/моль

Группа	$V(\text{CH}_3)$	$V[(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]$	$V[(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2]$	$V[(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2]$	$V[\text{CH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}^\bullet\text{H}_2)]$	$V[\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{H}_2)]$	$V[\text{CH}_2-(\text{C}^\bullet\text{H}_2)]$	$V[\text{C}^\bullet\text{H}_2]$
Этил	19.96	—	—	—	—	—	—	18.44
Пропил	19.97	—	—	—	—	—	14.38	18.36
Бутил	19.94	14.19	—	—	—	—	14.25	18.33
Пентил	19.91	14.21	14.10	—	—	—	14.25	18.33
Гексил	19.90	14.16	14.07	—	—	14.07	14.16	18.35
Гептил	19.96	14.22	14.08	14.12	—	14.06	14.21	18.34
Октил	19.83	14.14	14.06	14.03	14.05	14.05	14.24	18.43

Таблица 7. Заряды GAPT групп в *n*-алканах, рассчитанные B3LYP/6-311++G(3d,3pd) в а.е. (1 а.е. = 1е)

Группа	$-q(\text{CH}_3)$	$q[(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]$	$q[(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2]$	$q[(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2]$
Этан	0.0	—	—	—
Пропан	0.014	0.028	—	—
Бутан	0.014	0.014	—	—
Бутан ^а	0.014	0.014	—	—
Пентан	0.014	0.014	0.000	—
Пентан ^а	0.014	0.014	0.000	—
Гексан ^а	0.014	0.014	0.000	—
Гептан ^б	0.013	0.014	0.000	0.000
Гептан ^в	0.013	0.013	0.000	0.001
Октан ^г	0.013	0.014	0.000	0.000

^а B3LYP/6-311+G(3d,3pd), ^б B3LYP/6-311+G(d,p),^в B3LYP/6-311++G(2d,2pd), ^г B3LYP/6-311G(d,p).

CH_2 , не испытывающих влияния как радикального центра, так и для метильной группы, величины свойств совпадают с аналогичными в *n*-алканах. Это позволяет расширить понятие стандартной группы CH_2 , введенное в [9], на радикалы. Из последующего рассмотрения следует, что *n*-алкильные радикалы, начиная с *n*-пентила, могут быть представлены в виде $\text{R}_n-\text{R}_3^\bullet$, где $\text{R}_3^\bullet = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{H}_2$, а заместитель $\text{R}_n = \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$ полностью совпадает с подобной группой в соответствующем *n*-алкане (R_n-R_k , $k > 2$).

Ранее [38] влияние (индуктивный эффект) радикального центра на ближнее окружение в органических радикалах был установлен на основании анализа экспериментальных данных по энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ(\text{R}^\bullet)$ и энергиям диссоциации связей в молекулах. Авторы [39] правильно предсказали картину затухания возмущающего влияния свободной валентности ($e^\bullet$), но из-за погрешности опорных данных сделан вывод, что это влия-

Таблица 8. Заряды GAPT групп в *n*-алкильных радикалах, рассчитанные B3LYP/6-311++G(3d,3pd) в а.е. В скобках доля неспаренного электрона (избыточная электронная плотность) на атомах углерода, для радикала в целом равная –1

Группа	$q(\text{CH}_3)$	$q[(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]$	$q[(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2]$	$q[\text{CH}_2-(\text{C}_3\text{H}_6-\text{C}^\bullet\text{H}_2)]$
Этил	0.049 (0.004)	—	—	—
Пропил	0.002 (–0.010)	—	—	—
Бутил ^а	–0.015 (0.000)	—	—	—
Бутил ^б	–0.009 (–0.002)	—	—	—
Бутил ^в	–0.010 (–0.002)	—	—	—
Пентил	–0.011 (0.000)	0.015 (–0.001)	—	—
Гексил ^г	–0.012 (0.000)	0.016 (0.000)	—	—
Гексил	–0.013 (0.000)	0.016 (0.000)	—	—
Гептил ^д	–0.012 (0.000)	0.014 (0.000)	—	0.002 (0.000)
Гептил	–0.013 (0.000)	0.015 (0.000)	—	0.002 (0.000)
Октил ^е	–0.012 (0.000)	0.013 (0.000)	0.001 (0.000)	0.002 (0.000)
Группа	$q[\text{CH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}^\bullet\text{H}_2)]$	$q[\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{H}_2)]$	$q[\text{CH}_2-(\text{C}^\bullet\text{H}_2)]$	$q[\text{C}^\bullet\text{H}_2]$
Этил	—	—	—	–0.049 (–0.880)
Пропил	—	—	0.059 (0.003)	–0.061 (–0.876)
Бутил ^а	—	0.033 (–0.013)	0.055 (0.041)	–0.073 (–0.975)
Бутил ^б	—	0.025 (–0.011)	0.042 (0.002)	–0.058 (–0.878)
Бутил ^в	—	0.027 (–0.012)	0.044 (0.003)	–0.061 (–0.877)
Пентил	—	0.013 (–0.011)	0.045 (0.003)	–0.062 (–0.877)
Гексил ^г	0.001 (–0.001)	0.012 (–0.011)	0.042 (0.003)	–0.059 (–0.877)
Гексил	0.001 (–0.001)	0.012 (–0.011)	0.045 (0.003)	–0.062 (–0.877)
Гептил ^д	0.001 (–0.002)	0.013 (–0.012)	0.043 (0.003)	–0.060 (–0.884)
Гептил	0.001 (–0.001)	0.013 (–0.011)	0.045 (0.003)	–0.063 (–0.877)
Октил ^е	0.001 (–0.002)	0.012 (–0.011)	0.042 (0.002)	–0.059 (–0.878)

^а UHF/6-311++G(d,p), ^б UB3LYP/6-311++G(2d,2pd), ^в UB3LYP/6-311++G(3d,2pd), ^г UB3LYP/6-311++G(3d,3p), ^д UB3LYP/6-311++G(d,p), ^е UB3LYP/6-311++G(2d,2pd).

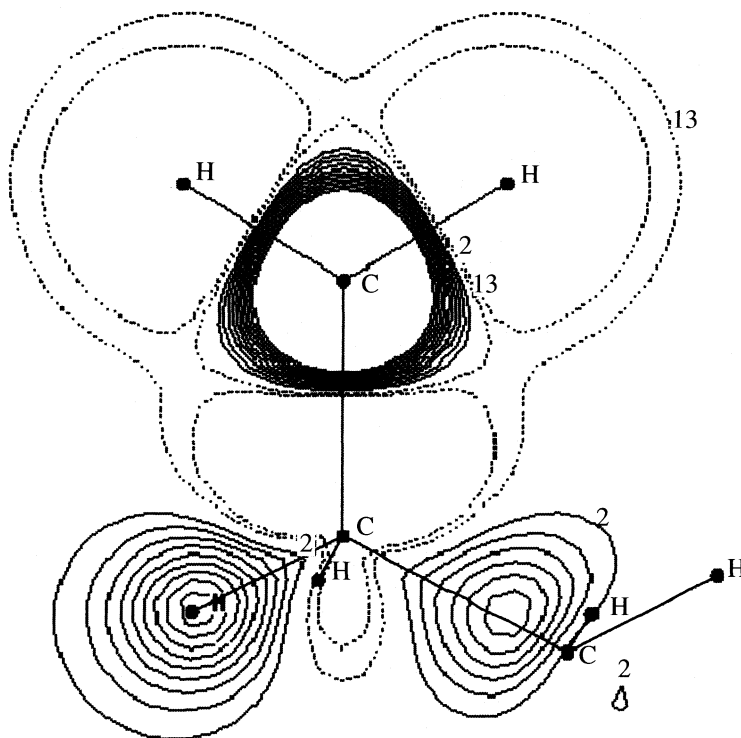


Рис. 1. Распределение α - и β -плотности в *n*-пентиле в плоскости ядер H–C*–H группы C*H₂ (остальные атомы спроецированы на эту плоскость). Сплошными нарисованы изолинии α -плотности, пунктирные – β . Внешний контур 13 β -плотности = 0.00025 а.е., внешний контур 2 α -плотности = –0.00025 а.е. Шаг между изолиниями 0.00025 а.е.

яние затрагивает три соседние с $e^{\bullet}$ группы CH₂ [40]. Аналитически это описано формулами (1) и (2) [40].

$$\{A\}_R = \{A\}_M(1 - e^{-1.2n}), \quad (1)$$

$$\Delta_f H^{\circ}(R^{\bullet}) = \{B^{\bullet}\} + \sum_{i=1}^{N-1} \{A_i\}_M(1 - e^{-1.2n}), \quad (2)$$

где $\{A\}_R$ и $\{A\}_M$ – вклады группы A в $\Delta_f H^{\circ}$ в радикале и молекуле, n – число химических связей между радикальным центром и группой A; $B^{\bullet}$ – группа, содержащая свободную валентность. Полученные нами результаты подтверждают и уточняют выводы [39, 40].

Анализ зарядов групп в *n*-алкильных радикалах (табл. 4, 8) позволяет дополнить указанные соотношения для электроотрицательностей: $\chi(C^*H_2) > \chi(CH_3) > \chi(CH_2)$, откуда следует $\chi(C^*) > \chi(H) > \chi(C)$ или $\chi(e^{\bullet}) > \chi(H) > \chi(C)$. Более сильный индуктивный эффект группы C*H₂, вероятно, связан с локализацией неспаренного α электрона, который оказывает влияние на распределение α и β электронных плотностей (табл. 8, отрицательная и положительная избыточные электронные плотности) электронов соседних атомов C. Данные α - и β -распределения, построенные с помощью программы MolDen [41], показаны на рис. 1–3. Влия-

ние $e^{\bullet}$, приводящее к перераспределению плотностей α - и β -электронов радикалов, быстро затухает вдоль углеродной цепочки, распространяясь максимально на четыре атома и коррелируя с распределением зарядов групп (табл. 8).

Следует отметить значительное увеличение объема C*H₂ по сравнению с CH₂, что связано в основном с объемами атомов углерода – $V(C^*) = 9.22$ см³/моль, $V(C) = 5.96$ см³/моль для *n*-октила и *n*-октана соответственно. Сравнивая эти объемы легко определить вклад неспаренного электрона $V(e^{\bullet})$ в объем группы C*H₂ и C*. Оказалось, что для *n*-октила $V(e^{\bullet}) = 3.26$ см³/моль, *n*-гептила $V(e^{\bullet}) = 3.17$ см³/моль, и $V(e^{\bullet}) = 3.13$ см³/моль для *n*-гексила. Найденная нами $V(e^{\bullet}) = 34.73$ а.е. (3.10 см³/моль) для *n*-бутила значительно отличается от рассчитанной в [17] величины ($V(e^{\bullet}) = 48.0$ а.е. с UMP2). С учетом того, что объёмы атомов в [17] и представленной работе близки (в рамках погрешности), отмеченное различие указывает на недостаточность использования теории возмущений с малыми и средними базисами при расчетах топологии электронной плотности радикалов и необходимость использования при этом диффузных функций.

Появление неспаренного электрона приводит к изменению доли полной энергии E_{total} , приходящейся на группы (C*H₂)–CH₂–(CH₂) и (C*H₂–CH₂)–CH₂ в

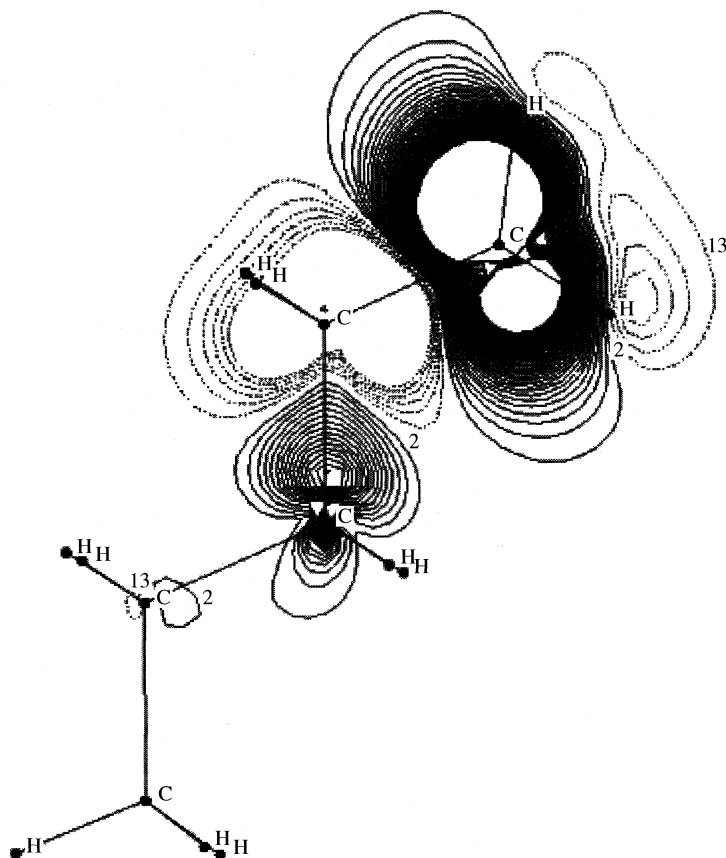


Рис. 2. Распределение α - и β -плотности в *n*-пентиле в плоскости углеродной цепочки. Сплошными нарисованы изолинии α -плотности, пунктирные – β . Внешний контур 13 β -плотности = 0.0002 а.е., внешний контур 2 α -плотности = -0.0002 а.е. Шаг между изолиниями 0.0002 а.е.

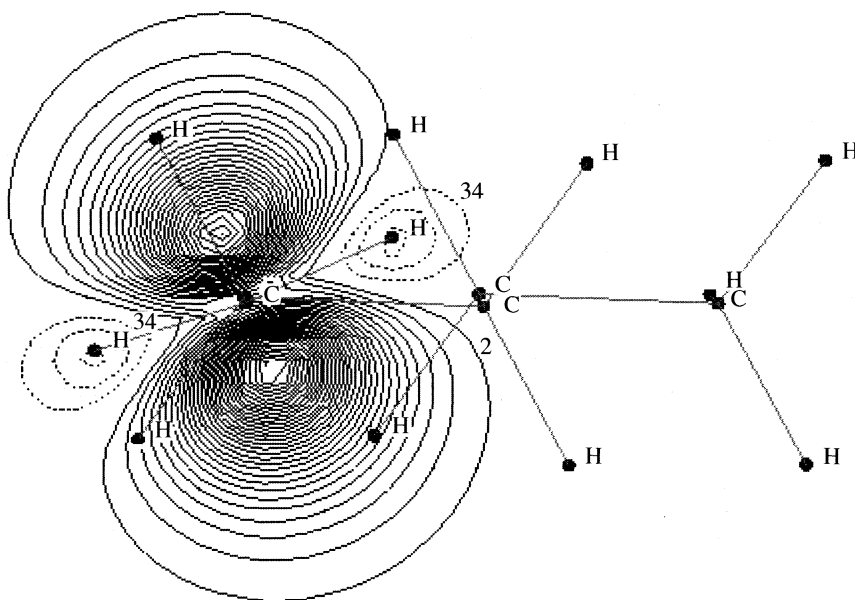


Рис. 3. Распределение α - и β -плотности в *n*-пентиле в плоскости, проходящей через ядро C^* и перпендикулярной связи C^*-C . Водороды группы C^*H_2 расположены перед плоскостью рисунка, а остаток C_4H_9 за плоскостью. Сплошными нарисованы изолинии α -плотности на C^* , пунктирные – β -плотности на водородах группы C^*H_2 . Внешний контур 34 β -плотности = 0.0002 а.е., внешний контур 2 α -плотности = -0.0002 а.е. Шаг между изолиниями 0.0002 а.е.

R^* , в сравнении со стандартной $(CH_2)-CH_2-(CH_2)$ (табл. 5). При этом распределение отклонений энергий этих групп от энергии стандартной группы, также имеет затухающий характер (табл. 5). Интересно, что энергия группы $(C^*H_2)-CH_2$ является наибольшей в R^* (аналогично CH_3-CH_2 в алканах), и для групп в рассматриваемых радикалах $E((C^*H_2)-CH_2) > E(C^*H_2) > E(CH_2) > E(CH_3)$, где CH_2 – группы, отстоящие более чем на одну CH_2 -группу от радикального центра.

Как отмечено выше, влияние e^* распространяется на две соседние CH_2 -группы и характеристики CH_3 - и CH_2 -групп, не испытывающих влияния радикального центра, совпадают с таковыми в n -алканах. Отсюда, свойства групп в заместителях R_n (обозначение см. выше) и в целом самих заместителей R_n в радикале R_n-R^* должны совпадать с соответствующими свойствами аналогичных групп и заместителей R_n в n -алкане R_n-R_k ($R_k = n-C_kH_{2k+1}$, при $k \geq 2$). Например, для таких вкладов

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(CH_2 \text{ в } R_n \text{ из } R_n-R^*) &= \\ = \Delta_f H^\circ(CH_2 \text{ в } R_n \text{ из } R_n-R_k), & \quad (3) \\ (R_k = n-C_kH_{2k+1}, \text{ при } k \geq 2) \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(R_n \text{ из } R_n-R^*) &= \Delta_f H^\circ(R_n \text{ из } R_n-R_k), & (4) \\ (R_k = n-C_kH_{2k+1}, \text{ при } k \geq 2). \end{aligned}$$

Данное рассуждение, по-видимому, можно перенести на молекулы и радикалы вида $R-(CH_2)_2-C^*H_2$ и $R-CH_2-CH_3$, где R не является алкильным заместителем. Отметим, что данный результат может служить обоснованием использования метода макроинкрементирования в расчете свойств радикалов.

При строгом рассмотрении, линейность изменения физико-химических свойств n -алкилов имеет место, только начиная с n -пентила. Тогда в координатах “строение-свойство” ($\Delta_f H^\circ$ – число CH_2 -групп), наклон соответствующей прямой для радикалов должен быть таким же как для n -алканов, начиная с n -бутана. Для расчетов более длинных алкильных радикалов и алканов требуется использовать вклад стандартной CH_2 -группы (5).

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(C_nH_{2n+1}, n > 5) &= \\ = \Delta_f H^\circ(C_5H_{11}) + (n-5)\Delta_f H^\circ(CH_2). & \quad (5) \end{aligned}$$

Необходимо отметить, что строгое использование аддитивно-групповой модели требует различать вклады $C^*H_2-(CH_3)$, $(C^*H_2)-CH_3$, $C^*H_2-(CH_2-CH_3)$, $C^*H_2-(CH_2-CH_2)$, $(C^*H_2-CH_2)-CH_2$, $(C^*H_2-CH_2)-CH_3$, $(C^*H_2)-CH_2-(CH_2)$, $(C^*H_2-CH_2)-CH_2-(CH_3)$, $(C^*H_2-CH_2)-CH_2-(CH_2)$ и для алканов $(CH_3)-CH_3$, $(CH_3)-CH_2-(CH_3)$, $(CH_3-CH_2)-CH_3$, $(CH_2)-CH_2-CH_2$.

Таким образом, сравнение рассчитанных характеристик групп в n -алкильных радикалах позволяет сделать вывод, что влияние e^* вдоль углеродной цепочки (индуктивный эффект радикального центра) распространяется на две ближайших CH_2 -группы. Проведенное рассмотрение позволяет ввести стандартную группу CH_2 , характеристики которой не меняются и совпадают как для радикалов, так и для молекул. Расчеты зарядов и объемов групп показали, что результаты практически не зависят от величины базиса, используемого метода и небольших вариаций геометрии. Это открывает возможность соответствующего анализа свойств больших молекул. Анализ рассмотренных характеристик позволяет качественно сравнить электроотрицательность групп и атомов в радикалах. Найденные параметры атомов и групп могут быть использованы при анализе реакционной способности и свойств соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. B136. P. 864.
2. Татевский В.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 2. С. 75.
3. Татевский В.М., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 298.
4. Татевский В.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. № 2. С. 131.
5. Татевский В.М. // Там же. 1978. Т. 19. № 6. С. 635.
6. Татевский В.М. // Журн. физ. химии, 1994. Т. 68. № 5. С. 773.
7. Татевский В.М. // Там же. 1994. Т. 68. № 7. С. 1157.
8. Bader R.F.W., Beddall // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3320.
9. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001, 528 с.
10. Татевский В.М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М.: Химия, 1973, 520 с.
11. Татевский В.М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987. 238 с.
12. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001. 519 с.
13. Matta C.F., Boyd R.J. The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
14. Biegler-Konig F.W., Bader R.F.W., Tang T.-H. // J. Computational Chemistry. 1982. V. 13. № 2. P. 317.
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 98W (Revision A.11), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
16. Politzer P., Murray J.S. // Theor. Chem. Acc. 2002. V. 108. P. 134.
17. Matta C.F., Castillo N., Boyd R. // J. Chem. Phys. 2006, V. 125. P. 204103.
18. Cioslowski J., Surjan P.R. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1992. V. 255. P. 9.

19. *Popelier P.* Atoms in Molecules: An Introduction; London: Prentice Hall, 2000.
20. *Tsirelson V.G., Ozerov R.P.* Electron Density and Bonding in Crystals. Bristol; Philadelphia: Inst. Phys. Publ. 1996. 517 p.
21. *Prosen E.J., Johnson W.H., Rossini F.D.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1946. V. 37. P. 51.
22. *Бенсон С.* Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
23. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 6. С. 371.
24. *Татевский В.М.* // Там же. 1996. Т. 37. № 5. С. 439.
25. *Bader R.F.W., Becke P.* // Chem. Phys. Lett. 1988, V. 148. P. 452.
26. *Bader R.F.W., Tang T.-H., Tal Y., Biegler-Konig F.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 4. P. 946.
27. *Wiberg K.B., Bader R.F.W., Lau C.D.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 4. P. 985.
28. *Wiberg K.B., Bader R.F.W., Lau C.D.H.* // Ibid. 1987. V. 109. № 4. P. 1001.
29. *Bader R.F.W., Carroll M.T., Cheeseman J.R., Chang C.* // J. Am. Chem. Soc. 1987, V. 109. № 26. P. 7968.
30. *Bader R.F.W., Keith T.A., Gough K.M., Laidig K.E.* // Mol. Phys. 1992. V. 75. № 5. P. 1167.
31. *Bader R.F.W., Bayles D.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 23. P. 5579.
32. *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry, Chichester: John Wiley & Sons, 1999.
33. *Cohen N., Benson S.W.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 2419.
34. *Татевский В.М., Бендерский В.А., Яровой С.С.* Закономерности и методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1960.
35. *Cohen N.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 22. P. 9052.
36. *Cioslowski J.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 22. P. 8333.
37. *Bader R.F.W., Popelier P.L.A., Keith T.A.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. P. 620.
38. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Павлинов Л.И. и др.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 6. С. 1433.
39. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 925.
40. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш.* Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука, 2001. 304 с.
41. *Schaftenaar G., Noordik J.H.* // J. Comput.-Aided Mol. Design. 2000. V. 14. P. 123.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.515

ОТНЕСЕНИЕ СИГНАЛОВ В СПЕКТРАХ ЭПР АКСИАЛЬНО
СИММЕТРИЧНЫХ КВИНТЕТНЫХ ДИНИТРЕНОВ

© 2009 г. С. В. Чапышев

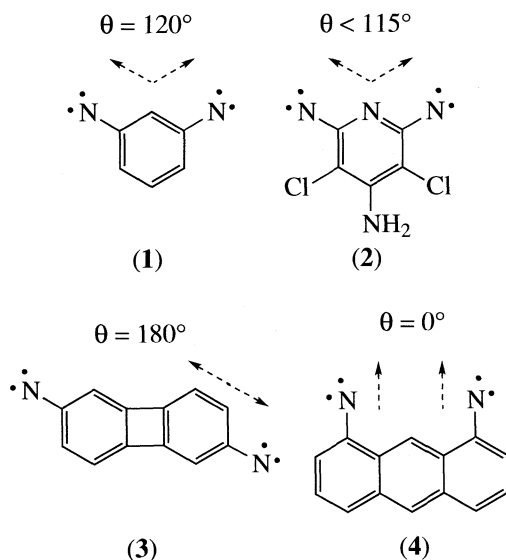
Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, г. Черноголовка

E-mail: chap@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.11.2007 г.

Выполнены расчеты уровней тонкой структуры во внешнем магнитном поле и угловых зависимостей резонансных магнитных полей от направленности внешнего магнитного поля для двух аксиально симметричных квинтетных динитренов с параметрами расщепления в нулевом поле $D_q = 0.260 \text{ см}^{-1}$, $E_q = 0.000$ и $D_q = 0.243 \text{ см}^{-1}$, $E_q = 0.003 \text{ см}^{-1}$. Установлено, что в спектрах ЭПР таких динитренов наблюдаются линии только трех x_u -переходов (x_{u1} , x_{u2} и x_{u4}), а также две линии переходов $\Delta m_s = \pm 2$ между подуровнями W_{-2} и W_0 и три дополнительные линии от неканонически ориентированных молекул, магнитная ось Z которых направлена под углом $12\text{--}16^\circ$ либо $52\text{--}54^\circ$ по отношению к внешнему магнитному полю.

В последние годы много внимания уделялось изучению квинтетных динитренов, представляющих собой модели органических молекулярных магнитных доменов с четырьмя ферромагнитно взаимодействующими неспаренными электронами [1]. Обширные исследования показали, что все квинтетные динитрены подразделяются на три типа. Наиболее многочисленную группу составляют динитрены типа 1 (см. ниже), в молекулах которых дипольный угол θ между нитреновыми связями C–N равен $118\text{--}128^\circ$, а спектры ЭПР описываются соотношением D - и E -параметров расщепления в нулевом поле как $|E/D| \approx 1/5$ [2, 3].



Ко второй группе относятся квинтетные динитрены типа 2, в которых дипольный угол θ между нитреновыми связями C–N меньше 115° , а

$|E/D| \approx 1/3$ [4]. В спектрах ЭПР таких динитренов четыре линии u -переходов сходятся в области $g = 2$, а все линии z_i - и x_i -переходов взаимно перекрываются. Полное отнесение всех сигналов в спектрах ЭПР данных двух типов динитренов было представлено в [3, 4].

Третью группу составляют квинтетные динитрены с аксиальной симметрией молекул, в которых дипольный угол θ между нитреновыми связями C–N равен 0 либо 180° , а E -параметры близки к 0 . Наиболее яркими представителями таких квинтетных молекул являются динитрены 3 [5] и 4 [6] (см. выше). Долгое время изучение подобных динитренов ограничивалось лишь точным определением их D - и E -параметров, а отнесения сигналов в их спектрах ЭПР основывались исключительно на догадках. Так, например, сообщалось, что сигналы в спектре ЭПР хаотически ориентированного в твердой фазе квинтетного динитрена 3 при 65 и 377 мТл, по-видимому, относятся к линиям z -переходов, сигналы при 97, 264, 756 и 768 мТл являются линиями x_u -переходов, а сигнал при 568 мТл принадлежит молекулам с неканонической ориентацией магнитных осей [5]. Однозначно отнести сигналы в спектрах ЭПР таких динитренов стало возможным лишь в последнее время благодаря появившемуся пакету программ EasySpin [7], позволяющих точно рассчитывать все возможные переходы для квинтетных молекул как с канонической, так и неканонической ориентацией магнитных осей.

В настоящей работе впервые выполнены расчеты уровней тонкой структуры во внешнем магнитном поле и угловых зависимостей резонансных магнитных полей от направленности внешнего магнитного поля для ранее [5, 6] эксперименталь-

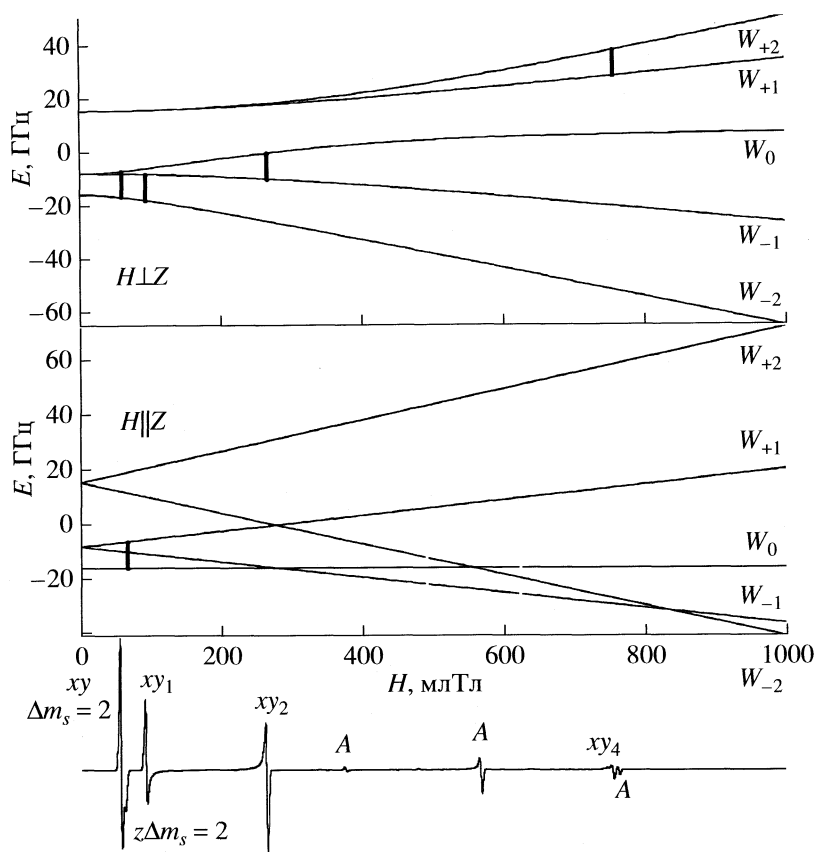


Рис. 1. Расщепление уровней тонкой структуры во внешнем магнитном поле для ориентаций $H \parallel Z$, $H \perp Z$ и компьютерно симулированный спектр ЭПР динитрена **3** с $S = 2$, $g = 2.0023$, $D_q = 0.260 \text{ см}^{-1}$ и $E_q = 0.000$ для $\nu_0 = 9.6379 \text{ ГГц}$.

но изученных квинтетных динитренов **3** и **4**, позволившие однозначно отнести все сигналы в спектрах ЭПР данных динитренов.

Компьютерную симуляцию спектров ЭПР проводили с помощью пакета программ EasySpin (версия 2.6.1, опция `repper`), основанных на точном численном решении спин-гамильтониана квинтетного спинового состояния для хаотически ориентированных в твердой фазе квинтетных молекул [7]. Исходными параметрами при расчете спектра ЭПР динитрена **3** служили $S = 2$, $g = 2.0023$, $D_q = 0.260 \text{ см}^{-1}$, $E_q = 0$, ширина линий $\Delta H = 4 \text{ мТл}$, температура 77 К и рабочая частота микроволнового излучения $\nu_0 = 9.6379$, а при расчете спектра ЭПР динитрена **4** использовали $S = 2$, $g = 2.0023$, $D_q = 0.243 \text{ см}^{-1}$, $E_q = 0.003 \text{ см}^{-1}$, $\Delta H = 4 \text{ мТл}$, 77 К и $\nu_0 = 9.6189$.

Выбор указанных параметров D_q , E_q и ν_0 продиктован тем, что именно для них ранее были сообщены экспериментальные и компьютерно симулированные спектры ЭПР динитренов **3** [5] и **4** [6]. Те же самые значения S , g , D_q , E_q и ν_0 плюс три различные ориентации квинтетных молекул в магнитном поле ($\theta = 0$, $\phi = 0$ для $H \parallel Z$, $\theta = 90^\circ$, $\phi = 0$ для $H \parallel X$ и $\theta = 90^\circ$, $\phi = 90^\circ$ для $H \parallel Y$, где θ и ϕ – эйле-

ровы углы расположения основных осей тензора $\hat{D}$ в лабораторной системе координат) задавались для расчета уровней тонкой структуры динитренов **3** и **4**.

Расчеты угловых зависимостей резонансных магнитных полей от направленности внешнего магнитного поля включали расчеты положений всех сигналов в магнитном поле от 0 до 1000 мТл при вращении главной оси Z квинтетных молекул в плоскостях ZX ($\phi = 0$) и ZY ($\phi = 90^\circ$) на 90° с шагом в 0.5° .

Магнитный спин-гамильтониан квинтетных молекул имеет две составляющие, содержащие различные операторы полного спина системы с $S = 2$:

$$\mathcal{H} = g\beta HS + S\hat{D}S, \quad (1)$$

где $\hat{D}$ – тензор обменных спин-спиновых (диполь-дипольных) взаимодействий в молекуле, характеризуемый двумя скалярными величинами D_q и E_q , и определяющий параметры ее тонкой структуры [8]. Выполненная компьютерная симуляция спектра ЭПР квинтетного динитрена **3** с $S = 2$, $g = 2.0023$, $D_q = 0.260 \text{ см}^{-1}$ и $E_q = 0$ для частоты

микроволнового излучения $\nu_0 = 9.6379$ ГГц полностью воспроизвела (см. спектр на рис. 1) опубликованный ранее экспериментальный спектр ЭПР динитрена **3** [5]. Это подтвердило, что расчеты с помощью пакета программ EasySpin точно описывают магнитные свойства данного динитрена.

Полное отнесение линий в спектрах ЭПР хаотически ориентированных в твердой фазе квинтетных молекул основывается на расчетах двух типов. В первую очередь необходимо рассчитать вероятность перехода $W(\theta, \phi)$ между различными уровнями тонкой структуры для канонических ориентаций ($H \parallel Z$, $H \parallel X$ и $H \parallel Y$) тензора $\hat{D}$. В условиях, когда зеемановский член в спин-гамильтониане (1) не является преобладающим, собственное значение проекции электронного спина (m_s) является приближенным и условным в том смысле, что волновая функция каждого состояния представляет собой суперпозицию нескольких собственных волновых функций m_s . Поэтому даже для разрешенных переходов $\Delta m_s = \pm 1$, вероятность перехода может изменяться на 5–7 порядков в зависимости от резонансного поля и ориентации тензора $\hat{D}$ относительно направления вектора $\mathbf{H}$. Для определения вероятности найденного перехода, необходимо наряду с расчетом резонансного магнитного поля найти собственные функции гамильтониана (1), и затем вычислить квадрат матричного элемента возмущения, индуцированного радиочастотным полем. Такого типа расчеты проводились с помощью программы Levelsplot, входящей в пакет программ EasySpin [7].

Второй тип необходимых расчетов включает определение функции распределения резонансных магнитных полей для образца со случайно ориентированными парамагнитными молекулами. Для одного перехода и индивидуальной формы линии в виде δ -функций плотность распределения имеет вид:

$$\rho(H) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \delta(H - H(\theta, \phi)) W(\theta, \phi), \quad (2)$$

где θ и ϕ – эйлеровы углы расположения основных осей тензора $\hat{D}$ в лабораторной системе координат, в которой внешнее магнитное поле направлено вдоль оси Z , $W(\theta, \phi)$ – вероятность перехода, $H(\theta, \phi)$ – положение резонансного поля. Согласно теории [8, 9] функция $\rho(H)$ существует на конечном отрезке магнитных полей (между

$H_{\min}$ и $H_{\max}$). Она равна нулю за пределами отрезка $[H_{\min} \text{ и } H_{\max}]$, имеет разрыв в точках $H_{\min}$ и $H_{\max}$ и содержит дополнительные сингулярности (обращается в бесконечность) в случае

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial H(\theta, \phi)}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial H(\theta, \phi)}{\partial \phi} = 0. \quad (3)$$

В окрестности этих точек небольшому интервалу магнитных полей ΔH отвечает большой элемент телесного угла $\Delta\Omega$, что обеспечивает пик интенсивности в функции $\rho(H)$. В экспериментальном спектре ЭПР регистрируется производная от линии поглощения $d\rho(H)/dH$. Поэтому линии ЭПР появляются в сингулярных точках. Согласно (3), положение резонансных линий ЭПР определяется угловой зависимостью резонансных магнитных полей, а именно, при резонансных полях, когда $(d\theta/dH) \rightarrow \infty$ [9]. Это условие всегда выполняется при канонических ориентациях магнитного поля, когда вектор $\mathbf{H}$ направлен вдоль одной из главных осей X , Y и Z тензора $\hat{D}$ (линии ЭПР при $H \parallel Z$, $H \parallel X$ и $H \parallel Y$ соответственно обозначают z_i , x_i и y_i). Кроме этого, сингулярности типа (3) в спектре поглощения $\rho(H)$ могут появляться и при других ориентациях магнитного поля относительно осей тензора магнитных взаимодействий. Такие линии принято называть дополнительными и обозначать А (additional) [2, 8]. Расчеты данного типа проводились с помощью программы Resfields, входящей в пакет программ EasySpin [7].

На рис. 1 приведены рассчитанные уровни энергии для канонических ориентаций тензора $\hat{D}$ относительно внешнего магнитного поля ($H \parallel Z$ и $H \perp Z$) и показаны резонансные магнитные поля с высокой вероятностью перехода $W(\theta, \phi)$, полученные путем точного решения секулярных уравнений спин-гамильтониана (1). В полном соответствии с теорией [8] молекула квинтетного динитрена в нулевом магнитном поле имеет три энергетических уровня, энергии которых равны $2D_q$, $-D_q$ и $-2D_q$. Из семи сигналов в спектре ЭПР динитрена **3** только три при 97 (x_{y1}), 264 (x_{y2}) и 756 (x_{y4}) мТл относятся к линиям разрешенных переходов $\Delta m_s = \pm 1$. Сигнал в самом слабом поле при 65 мТл представляет собой суперпозицию двух переходов $\Delta m_s = \pm 2$ (x_y и z между подуровнями W_{-2} и W_0 при $H = 65$ мТл). Оставшиеся три линии при магнитных полях 377, 568 и 768 мТл следует отнести к дополнительным линиям.

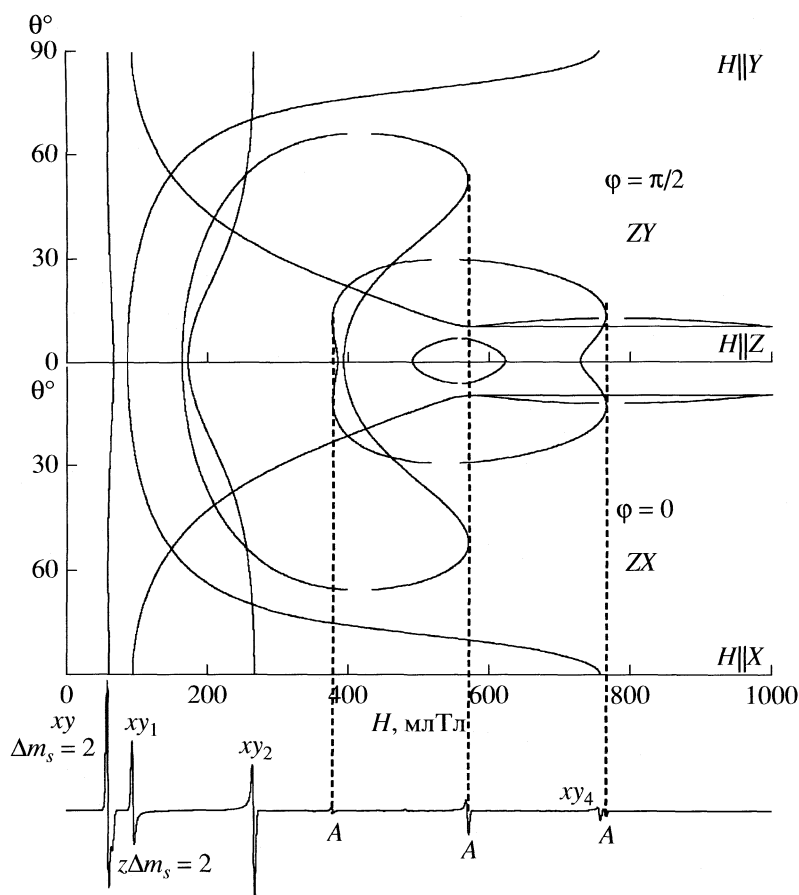


Рис. 2. Зависимости положения резонансных магнитных полей от угла θ при $\varphi = \pi/2$ (в плоскости ZY) и $\varphi = 0$ (в плоскости ZX), где θ и φ – эйлеровы углы между главными осями тензора $\hat{D}$ и направлением внешнего магнитного поля и компьютерно смоделированный спектр ЭПР динитрена **3** с $S = 2$, $g = 2.0023$, $D_q = 0.260 \text{ см}^{-1}$ и $E_q = 0.000$ при $\nu_0 = 9.6379 \text{ ГГц}$.

Выполненные расчеты наглядно показывают, что для ориентации вектора $\mathbf{H}$ параллельно молекулярной оси Z наблюдается смещение собственных волновых функций m_s в области средних значений магнитных полей, вследствие чего уровни W_{-2} и W_0 при $H < 270 \text{ мТл}$ перерождаются соответственно в уровни W_0 и W_{+1} при $H > 850 \text{ мТл}$ (рис. 1). Тем не менее, сигнал при 65 мТл следует относить именно к переходу между подуровнями W_{-2} и W_0 , поскольку только этот сигнал появляется при расчетах переходов между данными уровнями в области от 0 до 1000 мТл . Важно также отметить, что смещение собственных волновых функций m_s в области средних значений магнитных полей для ориентации вектора $\mathbf{H}$ параллельно молекулярной оси Z обуславливает появление восьми других z -переходов при $86, 164, 172, 384, 392, 491, 622$ и 728 мТл , которые, согласно расчетам, имеют на 5–7 порядков более низкую вероятность перехода

по сравнению с сигналом при 65 мТл . Данные сигналы являются фактически запрещенными, не наблюдаются в экспериментальном спектре и поэтому не указаны на рис. 1.

Анализ угловой зависимости резонансных полей $H(\theta, \varphi)$ показал (рис. 2), что условие (3) реализуется, когда вектор $\mathbf{H}$ расположен в плоскостях ZY ($\varphi = \pi/2$) и ZX ($\varphi = 0$). В этих плоскостях для переходов при 377 и 768 мТл имеют место поворотные точки с сингулярностью типа $(d\theta/dH) = \infty$ при углах $\theta = 12\text{--}13^\circ$. Еще один дополнительный сигнал при 568 мТл обусловлен наличием в плоскостях ZX и ZY поворотных точек при углах $\theta = 52\text{--}53^\circ$. Зависимости, приведенные на рис. 2, позволяют также понять, почему переходы xy ($\Delta m_s = \pm 2$), xy_1 и xy_2 являются наиболее интенсивными в спектре ЭПР. Для этих линий условие $(d\theta/dH) \rightarrow \infty$ выполняется для большого диапазона углов θ , что отвечает большому числу молекулярных ориента-

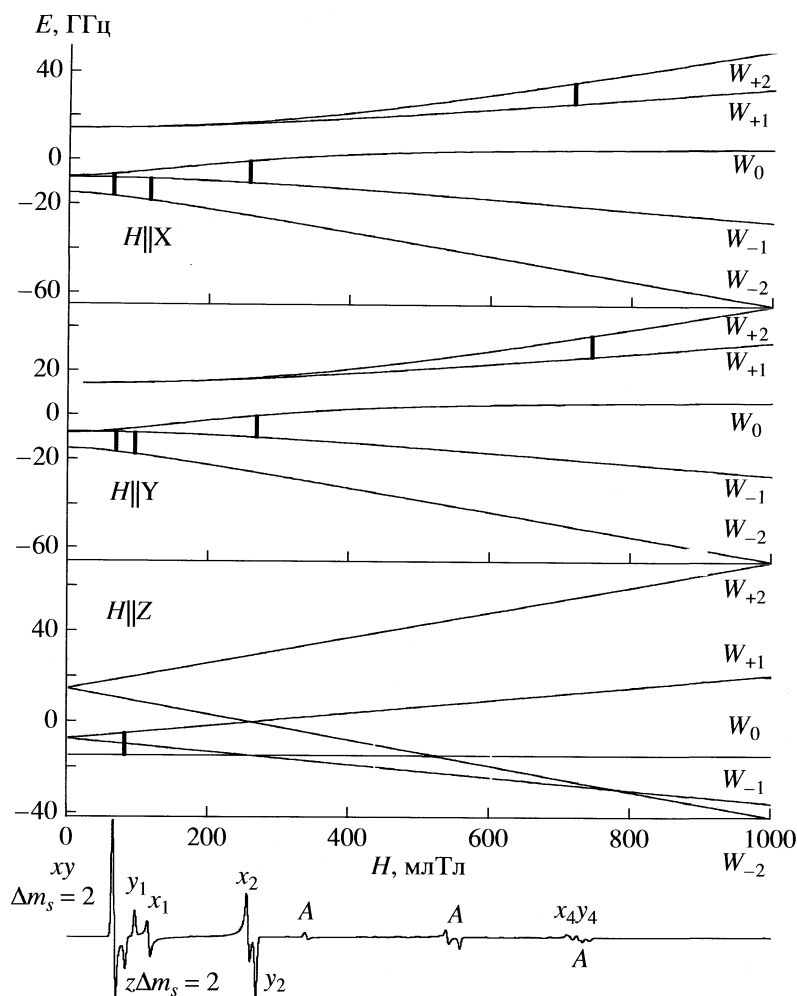


Рис. 3. Расщепление уровней тонкой структуры во внешнем магнитном поле для ориентаций $H \parallel X$, $H \parallel Y$, $H \parallel Z$ и компьютерно смоделированный спектр ЭПР динитрена **4** с $S = 2$, $g = 2.0023$, $D_q = 0.243 \text{ см}^{-1}$ и $E_q = 0.003 \text{ см}^{-1}$ для $\nu_0 = 9.6189 \text{ ГГц}$.

ций, имеющих данные резонансные магнитные поля. С другой стороны, разрешенный переход xu_4 не отвечает этому условию, и потому имеет очень низкую интенсивность.

Компьютерная симуляция спектра ЭПР квинтетного динитрена **4** с $S = 2$, $g = 2.0023$, $D_q = 0.243 \text{ см}^{-1}$ и $E_q = 0.003 \text{ см}^{-1}$ для частоты микроволнового излучения $\nu_0 = 9.6189 \text{ ГГц}$ полностью воспроизвела описанный ранее экспериментальный спектр ЭПР данного динитрена [6] (см. спектр на рис. 3). Вследствие ненулевого значения E_q -параметра линия xu_2 -перехода в спектре ЭПР динитрена **4** расщепляется на линии x_2 - и y_2 -переходов, расстояние между которыми составляет $3E_q$. Расщепление внешних линий xu_1 - и xu_4 -переходов на линии x_1/y_1 - и x_4/y_4 -переходов равно $9E_q$. Расчеты уровней энергии для канонических ориентаций тензора $\hat{D}$ отно-

сительно внешнего магнитного поля ($H \parallel Z$, $H \parallel Y$ и $H \parallel X$) и резонансных магнитных полей показывают, что в спектре ЭПР квинтетного динитрена **4** наблюдаются шесть разрешенных переходов $\Delta m_s = \pm 1$ при 96 (y_1), 117 (x_1), 257 (x_2), 268 (y_2), 717 (x_4) и 744 (y_4) мТл. Как и в случае с квинтетным динитреном **3**, два сигнала в самом слабом поле при 64 и 83 мТл в спектре ЭПР динитрена **4** относятся к линиям переходов $\Delta m_s = \pm 2$ (xu и z между подуровнями W_{-2} и W_0). Линии при магнитных полях 340, 550 и 730 мТл следует отнести к дополнительным линиям. Анализ угловой зависимости резонансных полей $H(\theta, \phi)$ показал (рис. 4), что эти линии появляются от молекул квинтетного динитрена **4**, магнитная ось Z которых находится под углом $\theta = 12\text{--}16^\circ$ либо $52\text{--}54^\circ$ относительно вектора $\mathbf{H}$. Вследствие асимметричности зависимости положения резонансных магнитных полей от уг-

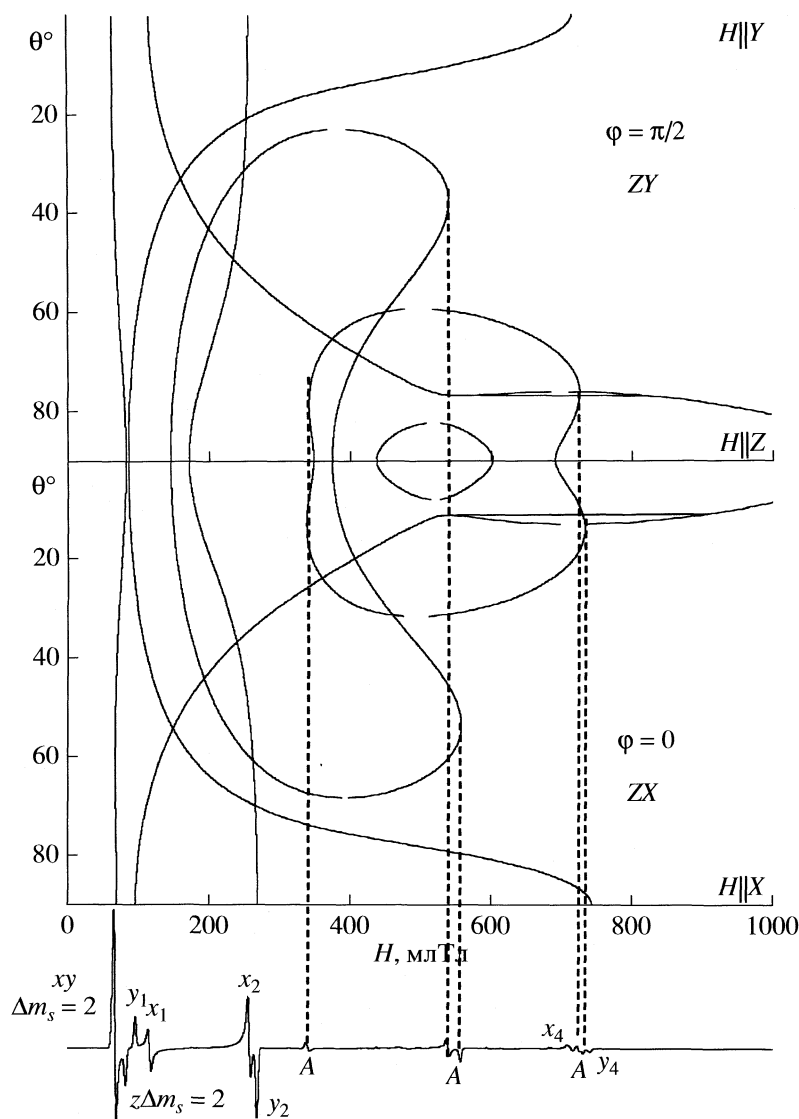


Рис. 4. Зависимости положения резонансных магнитных полей от угла θ при $\varphi = \pi/2$ (в плоскости ZY) и $\varphi = 0$ (в плоскости ZX), где θ и φ – эйлеровы углы между главными осями тензора $\hat{D}$ и направлением внешнего магнитного поля и компьютерно смоделированный спектр ЭПР динитрена **4** с $S = 2$, $g = 2.0023$, $D_q = 0.243 \text{ см}^{-1}$ и $E_q = 0.003 \text{ см}^{-1}$ при $\nu_0 = 9.6189 \text{ ГГц}$.

ла θ в плоскостях ZY и ZX сигнал при 340 мТл представляет собой суперпозицию двух линий при 339 и 341 мТл, сигнал при 550 мТл расщепляется на две линии при 541 и 558 мТл, а сигнал при 730 мТл проявляется в виде двух линий при 726 и 733 мТл (рис. 4). В отличие от динитрена **3** молекула квинтетного динитрена **4** в нулевом магнитном поле имеет пять энергетических уровней, энергии которых в полном соответствии с теорией [8] равны $2D_q(1 + \alpha)^{1/2}$, $2D_q$, $(-D_q + 3E_q)$, $(-D_q - 3E_q)$ и $-2D_q(1 - \alpha)^{1/2}$, где $\alpha = 3E_q^2/D_q^2$ (рис. 3).

Таким образом, полученные результаты показывают, что в спектрах ЭПР аксиально симметричных квинтетных динитренов с $D_q = 0.243\text{--}0.260 \text{ см}^{-1}$ и $E_q = 0.000\text{--}0.003 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются линии только трех xy -переходов (xy_1 , xy_2 , xy_4 либо y_1 , x_1 , x_2 , y_2 , x_4 и y_4), а также две линии переходов $\Delta m_s = \pm 2$ между подуровнями W_{-2} и W_0 и три дополнительные линии от неканонически ориентированных молекул, магнитная ось Z которых направлена под углом $12\text{--}16^\circ$ либо $52\text{--}54^\circ$ по отношению к внешнему магнитному полю. Высказанные ранее предположения о присутствии в спектрах ЭПР таких динитренов интенсивных сигналов z -перехо-

дов являются ошибочными. Вероятность данных переходов настолько низкая, что ни один из разрешенных z -переходов ($\Delta m_s = \pm 1$) не наблюдается в экспериментальных и теоретических спектрах ЭПР динитренов **3** и **4**. Молекула квинтетного динитрена **3** с $D_q = 0.260 \text{ см}^{-1}$ и $E_q = 0.000$ имеет в нулевом магнитном поле три энергетических уровня, энергии которых равны $2D_q$, $-D_q$ и $-2D_q$, тогда как молекула квинтетного динитрена **4** с $D_q = 0.243 \text{ см}^{-1}$ и $E_q = 0.003 \text{ см}^{-1}$ имеет в нулевом магнитном поле пять энергетических уровней, энергии которых равны $2D_q(1 + \alpha)^{1/2}$, $2D_q$, $(-D_q + 3E_q)$, $(-D_q - 3E_q)$ и $-2D_q(1 - \alpha)^{1/2}$, где $\alpha = 3E_q^2/D_q^2$.

Автор благодарит М. Баумгартена (M. Baumgarten) за полезные советы. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32410).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Magnetic Properties of Organic Materials / Ed. by Lahti P.M. N.Y.: Marcel Dekker, 1999.
2. Fukuzawa T.A., Sato K., Ichimura A.R. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. V. 278. P. 253.
3. Чапышев С.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. С. 1085.
4. Чапышев С.В. // Там же. 2006. С. 1536.
5. Kalgutkar R.S., Lahti P.M. // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. P. 2625.
6. Kalgutkar R.S., Lahti P.M. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 8784.
7. Stoll S., Schweiger A. // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. P. 42.
8. Weltner W.Jr. // Magnetic Atoms and Molecules. N.-Y.: Dover Publications, 1989.
9. Жидомиров Г.М., Лебедев Я.С., Добряков С.Н. и др. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.4

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА К ЖИДКИМ МЕТАЛЛАМ. ЖИДКИЙ КАЛИЙ

© 2009 г. Д. К. Белащенко

Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов»

E-mail: dkbel@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2007 г.

Методика расчета потенциала погруженного атома (ЕАМ) для жидкого металла, использующая дифракционные данные о структуре вблизи от температуры плавления, применена для калия. При подборе параметров потенциала ЕАМ использованы данные о структуре калия при 343, 473 и 723 К, а также термодинамические свойства калия при температурах до 37240 К. При использовании метода молекулярной динамики (МД) и потенциала ЕАМ получено хорошее согласие с опытом по структуре, плотности и потенциальной энергии жидкого металла вдоль изобары $p \approx 0$ при температурах до 2200 К, а также вдоль ударной адиабаты до давления ~ 85 ГПа и температуры 37240 К. Установлено, что расчетный модуль всестороннего сжатия при 343 К близок к фактическому, коэффициенты самодиффузии при изобарном нагревании растут с температурой по степенному закону с показателем 1.6478. Определена температура плавления калия с объемно-центрированной структурой с потенциалом ЕАМ (319 ± 1 К), близкая к реальной. Сделан вывод, что полученный потенциал недостаточно адекватен для описания кристаллического калия.

В настоящей работе применена методика расчета потенциала погруженного атома (ЕАМ), предложенная в [1, 2] и использованная ранее для ряда жидких металлов [3–5]. Функции $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$ потенциала погружения выбирались в следующем виде:

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

$$\Phi(\rho) = a_1 + c_1(\rho - \rho_0)^2 \text{ при } \rho_1 < \rho < \rho_6,$$

$$\Phi(\rho) = a_i + b_i(\rho - \rho_{i-1}) + c_i(\rho - \rho_{i-1})^2$$

$$\text{при } \rho_i < \rho < \rho_{i+1} \ (i = 2, 3, 4, 5),$$

$$\Phi(\rho) = [a_6 + b_6(\rho - \rho_1) + c_6(\rho - \rho_1)^2] \left[2 \frac{\rho}{\rho_5} - \left(\frac{\rho}{\rho_5} \right)^2 \right]$$

$$\text{при } \rho < \rho_5,$$

$$\Phi(\rho) = a_7 + c_7(\rho - \rho_0)^m \text{ при } \rho_6 < \rho < \rho_7,$$

$$\Phi(\rho) = a_8 + c_8(\rho - \rho_0)^n \text{ при } \rho \geq \rho_7,$$

причем $\rho_0 = 1$, а при $\rho = \rho_i$ непрерывны сама функция $\Phi(\rho)$ и ее первая производная.

Эффективный парный потенциал, определяющий структуру жидкости, рассчитали по известной парной корреляционной функции (ПКФ) с помощью алгоритма Шоммерса [6, 7]).

Данные для калия. Согласно [8], критические параметры калия равны $T_c = 2111$ К, давление $p_c = 14.4$ МПа, плотность 0.167 г/см³, а по данным [9] $T_c = 2223$ К. Плотность жидкого калия при температурах до 2200 К приведена в [10]. Структуру жидкого калия неоднократно исследовали ди-

фракционными методами [11–13]. Таблицы ПКФ жидкого калия при 343, 378, 473 и 723 К приведены на сайте [13]. Для расчета параметров потенциала ЕАМ мы использовали также данные по энергии атомизации и модулю K_T . Поскольку известна стандартная энтальпия одноатомного газа калия (89.0 ± 0.8 кДж/моль при 298.15 К [9]), то можно найти изменение потенциальной энергии ΔU при испарении калия, учитывая, что теплота испарения $\Delta H = \Delta U + RT$ (R – газовая постоянная). Далее, зная изменения энтальпии при нагревании калия от 0 до 2200 К [10], можно рассчитать потенциальную энергию $U_{\text{пот}}$ калия в этом интервале по отношению к одноатомному газу при той же температуре. Потенциальная энергия калия $U_{\text{пот}}$ равна $-\Delta U$ (см. табл. 1). Модуль всестороннего сжатия твердого калия при 298 К равен $K_T \approx 3.1$ ГПа [9]. Изотермическая сжимаемость жидкого калия приведена в [10] при температурах до 2000 К.

Подбор параметров потенциала взаимодействия жидкого калия. Исходным пунктом было построение модели жидкого калия при 343 К методом молекулярной динамики (МД) [14, 15] (алгоритм Верле) по дифракционным данным с помощью алгоритма Шоммерса [6, 7]. Дифракционные ПКФ жидкого калия приведены на рис. 1 [12, 13]. Компьютерные модели содержали 1968 атомов в основном кубе. Радиус обрыва парного вклада в межчастичное взаимодействие выбрали равным $9.57 \text{ \AA}$. Шаг по времени составлял $0.01 t_0$, где t_0 – единица времени, равная 6.366×10^{-14} с. С помощью алгоритма Шоммерса была построена модель при 343 К с фактической

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

№	T, К	$-a_1$	d , г/см ³	p , ГПа		$\langle \rho \rangle$	R_g	$-U_{\text{пот}}$, кДж/моль		K_T , ГПа		$D \times 10^5$, см ² /с	
				ЕАМ	опыт			ЕАМ	опыт	ЕАМ	опыт [10]	ЕАМ	опыт
1	298	0.5315	0.8115	~0	~0	0.955 ± 0.056	—	84.40	—	2.39	—	—	—
2	298	0.5315	0.8560	0.126	~0	1.034 ± 0.056	—	83.06	86.5	—	3.1	—	—
3	343	0.5315	0.8310	0.029	~0	1.000 ± 0.071	0.0272	83.41	83.37	2.74	2.74	4.92	4.02 [16]
4	473	0.5140	0.7986	-0.025	~0	0.950 ± 0.081	0.0412	80.95	80.91	2.23	2.29	7.86	11.26 [16]
5	723	0.4850	0.7401	-0.059	~0	0.870 ± 0.103	0.0702	76.36	76.46	1.67	1.72	16.6	—
6	1000	0.4564	0.6736	-0.040	~0	0.780 ± 0.130	—	71.52	71.58	0.85	1.18	27.7	—
7	1500	0.3938	0.5456	-0.016	~0	0.616 ± 0.138	—	60.87	60.86	0.50	0.578	55.1	—
8	2000	0.3152	0.3834	0.029	~0	0.480 ± 0.190	—	44.41	44.33	0.13	0.20	137	—
9	2200	0.2759	0.2712	0.021	0.019	0.352 ± 0.167	—	33.44	35.13	<0.1	—	243	—
ударное сжатие калия													
13	869	0.5315	1.428	4.27	4.71 [17–19]	2.156 ± 0.093	—	45.89	—	—	—	6.18	—
14	2339	0.5315	1.714	9.81	9.41 [17–19]	2.798 ± 0.172	—	-13.76	—	—	—	23.3	—
15	7767	0.5315	2.144	21.3	21.2 [17–19]	3.831 ± 0.312	—	-124.4	—	—	—	114	—
16	37239	0.5315	2.858	83.6	85.8 [17–19]	5.604 ± 0.510	—	-393.8	—	—	—	—	—

Примечание. Модель № 1 – при нулевом давлении, № 2 – при нормальной плотности 0.856 г/см³ [9].

плотностью (0.831 г/см³), с низким давлением (2.0×10^{-2} ГПа) и очень малой невязкой (стандартным отклонением) $R_g = 0.035$ между дифракционной и модельной ПКФ. В этой процедуре значения потенциала были надежно определены для расстояний $r > 3.45$ Å, которые реально встречались в модели калия. Поскольку при высоких давлениях минимальные расстояния между частицами уменьшаются, потенциал Шоммерса был продолжен в область меньших расстояний по экспоненциальной формуле Борна–Майера. Полученный при этом эффективный парный потенциал

$\Phi_{\text{total}}(r)$ показан на рис. 2. Аналогично [1–5] в качестве парного потенциала метода ЕАМ взяли непосредственно эффективный парный потенциал $\Phi_{\text{total}}(r)$.

Коэффициент a_1 подбирали по энергии атомизации при нормальном давлении. При $a_1 = -0.5315$ получено значение $U_{\text{пот}} = -83.41$ кДж/моль, очень близкое к фактическому (см. табл. 1). Однако постоянное значение a_1 не позволяет получить хорошее согласие с опытом по энергии при пониженной атомной плотности. Улучшить согласие можно, приняв, что при $\langle \rho \rangle < 1$ отношение $a_1/a_{10} = 1 -$

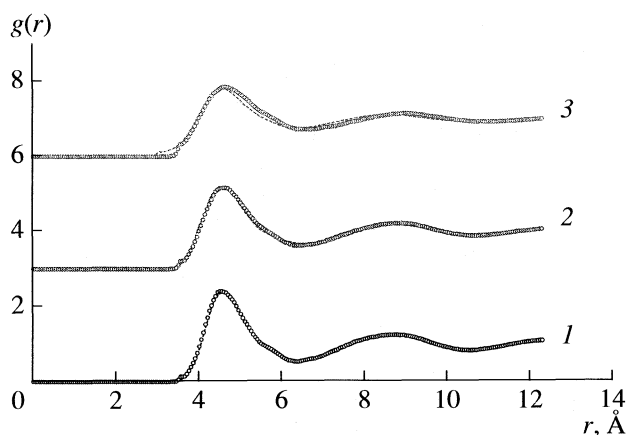


Рис. 1. Парные корреляционные функции калия при 343 (1), 473 (2) и 723 К (3). Штриховые линии – опыт [13], точки – модель.

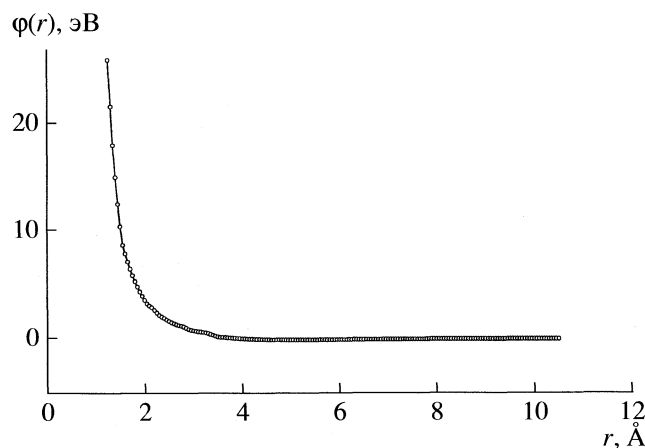


Рис. 2. Парный вклад в потенциал ЕАМ жидкого калия (метод Шоммерса).

$-0.5361(1 - \langle \rho \rangle) - 0.4453(1 - \langle \rho \rangle)^2$, где $a_{10} = -0.5315$ – значение a_1 при $\langle \rho \rangle = 1$. Коэффициент c_1 находили по модулю K_T при 343 К.

Значения ρ_i и коэффициентов c_i выбирали с учетом зависимости плотности жидкого калия от температуры [10]. Коэффициенты a_i и b_i определяются из условия непрерывности функций $\Phi(\rho)$ и $d\Phi/d\rho$ при $\rho = \rho_i$. В итоге были найдены следующие параметры потенциала ЕАМ: $p_1 = 3.7461$, $p_2 = 0.8400$, $\rho_1 = 0.860$, $\rho_2 = 0.800$, $\rho_3 = 0.560$, $\rho_4 = 0.380$, $\rho_5 = 0.280$, $\rho_6 = 1.400$, $\rho_7 = 2.600$, $a_{10} = -0.5315$ (при $\langle \rho \rangle = 1$), $c_1 = 0.0654$, $c_2 = 0.200$, $c_3 = -0.275$, $c_4 = 1.100$, $c_5 = 0.380$, $c_6 = 0.00$, $c_7 = 0.00$, $c_8 = 0.08$, $m = 0.945$, $n = 1.50$. При изменении a_1 меняются (ровно на столько же) лишь коэффициенты a_i . На рис. 3 показана зависимость потенциала погружения $\Phi(\rho)$ от ρ при $\langle \rho \rangle = 1$.

Моделирование кристаллического калия с потенциалом ЕАМ. Для проверки пригодности потенциала ЕАМ к описанию объемно-центрированной кубической структуры (ОЦК) калия были построены методом МД модели при 298 К (состояния 1 и 2 в табл. 1). Каждая модель содержала 1024 частиц в основном кубе. При 298 К и фактической плотности 0.856 г/см³ потенциал ЕАМ приводит к небольшому положительному давлению модели. При близком к нулю давлении получается параметр ОЦК-решетки 5.4295 Å, что на 3.5% больше фактического (5.247 Å). Однако этот потенциал дает хорошее согласие с опытом по энергии (различие 2.4%). Модуль K_T при нулевом давлении составляет 77% от фактического. Таким образом, потенциал ЕАМ, подобранный для жидкости, не вполне адекватен для кристаллической фазы.

Моделирование жидкого калия методом МД вдоль изобары $p \approx 0$. Используя потенциал ЕАМ, построили методом МД модели жидкого калия при температурах от 343 до 2200 К с реальными значениями плотности [10]. Модели содержали 1968 атомов в основном кубе. Радиус обрыва всех вкладов в потенциал равнялся 9.57 Å. Усреднение свойств проводили на серии прогонов длиной от 1000 до 15000 шагов по времени. В состояниях 3–9 давление системы очень мало по атомным масштабам. На рис. 1 показаны ПКФ моделей жидкого калия при 343, 473 и 723 К. Невязки между модельными и дифракционными [12.13] ПКФ невелики ($R_g = 0.0237$ – 0.0716). Следовательно, потенциал ЕАМ хорошо описывает структуру жидкого калия.

В табл. 1 приведены потенциальная энергия $U_{\text{пот}}$, модуль K_T и коэффициент самодиффузии D моделей. Как видно, согласие с опытом по потенциальной энергии всюду очень хорошее. Модуль $K_T = -V(dP/dV)_T$ определяли по изменению давления при небольшом изменении длины ребра основного куба. Модуль определяется со сравнительно

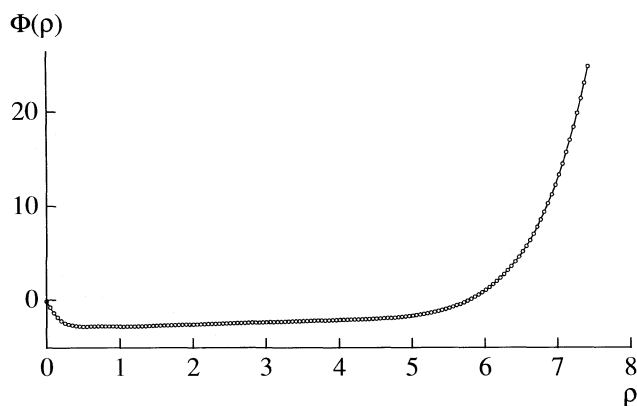


Рис. 3. Потенциал погружения калия.

высокой погрешностью из-за флуктуаций давления моделей. При температурах до 2000 К расчетный модуль неплохо согласуется с опытом. При повышении температуры K_T быстро убывает.

Структура жидкого калия. В табл. 2 приведены структурные характеристики жидкого калия – координата точки обращения ПКФ в нуль r_{00} , координата первого пика ПКФ r_1 , высота этого пика $g(r_1)$, координационное число и топологический параметр $\rho_i = r_i(N/V)^{1/3}$. У плотных некристаллических структур $\rho_i = 1.08 \pm 0.02$ [7], у стеклообразного кремнезема 0.930. Параметры структуры калия при низком давлении в общем плавно зависят от температуры. Выше 473 К структура жидкости рыхлая и в ней имеются пустоты (поры). При $T > 1500$ К на ПКФ отсутствует минимум справа от первого пика, так что по форме ПКФ нельзя определить координационное число. Сильно сжатые состояния (№ 8–11 в табл. 2) при высоких температурах обнаруживают небольшую рыхлость структуры. Координаты первого пика и точки обращения ПКФ в нуль быстро убывают с ростом плотности.

Диффузионные свойства. Расчетные коэффициенты самодиффузии калия D были найдены по наклону зависимости от времени среднего квадрата смещений частиц (см. табл. 1). Расчетные данные при 343 К немного выше опытных. Зависимость D от температуры при близких к нулю давлениях описывается в интервале 343–2200 К показательной функцией (не аррениусовой!)

$$D, \text{ см}^2/\text{с} = 3.233 \times 10^{-5} \exp(0.0019417T),$$

а в более узком интервале 343–1500 К – степенной формулой

$$D, \text{ см}^2/\text{с} = 3.186 \times 10^{-9} T^{1.6478}.$$

Степенные выражения такого типа хорошо выполняются для многих жидких металлов [7].

Оценка температуры плавления калия с потенциалом ЕАМ. Как правило, МД-модели правильных кристаллов плавятся с перегревом. В на-

Таблица 2. Структурные характеристики моделей калия, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ. Состояния с близким к нулю давлением

№	T, К	d, г/см ³	r ₀₀ , Å	Первый пик ПКФ		КЧ	ρ _t
				r ₁ , Å	g(r ₁)		
1	343	0.8310	3.45	4.52	2.41	13.5 ± 1.1	1.057
2	473	0.7986	3.40	4.63	2.15	13.1 ± 1.2	1.054
3	723	0.7401	3.35	4.65	1.86	12.9 ± 1.3	1.038
4	1000	0.6736	3.25	4.70	1.68	13.0 ± 1.6	1.006
5	1500	0.5456	2.95	4.75	1.50	12.4 ± 1.9	0.940
6	2000	0.3834	2.80	4.80	1.58	?	0.885
7	2200	0.2712	2.80	4.85	1.58	?	0.768
8	869	1.4285	2.82	3.55	3.60	13.5 ± 1.10	0.998
9	2339	1.7144	2.22	3.54	2.39	13.0 ± 1.33	1.055
10	7767	2.1436	1.72	2.96	1.27	13.5 ± 1.62	0.958
11	37239	2.8581	1.29	2.60	1.061	15.3 ± 2.05	0.969

Обозначения: r₀₀ – координата точки обращения ПКФ в нуль, КЧ – координационное число.

шем случае модель правильного ОЦК-кристалла калия плавится при 360 ± 1 К, т.е. на 24 К выше равновесной температуры плавления калия (336.53 К). Для более точной оценки температуры плавления мы применили “метод отогрева” [20]. Модель кристаллического калия размером 1968 частиц с дефектной решеткой была получена путем включения потенциала ЕАМ на дефектную ОЦК-решетку, полученную при кристаллизации рубидия [4]. Затем модель нагревали до различных температур в режиме близкого к нулю давления. При 318 К модель не обнаруживала никаких признаков плавления в течение 75000 шагов по времени. Однако при 319 К модель расплавилась за 45000 шагов. Таким образом, температуру плавления модели калия с потенциалом ЕАМ можно оценить в 319 ± 1 К. Это значение на 5.2% ниже температуры плавления реального калия.

Моделирование калия при высоких плотностях. В [17–19] приведены данные о термодинамических свойствах жидкого калия в состояниях вдоль ударных адиабат до давлений ~86 ГПа. Мы построили модели жидкого калия с потенциалом ЕАМ при соответствующих температурах и плотностях. Результаты приведены в табл. 1 (состояния 13–16). Давления моделей неплохо согласуются с оценками [17] и данными [18, 19]. Таким образом, потенциал ЕАМ позволяет рассчитывать свойства жидкого калия при температурах свыше 37000 К и давлениях свыше 80 ГПа. Ошибка расчета давления при заданных температуре и плотности составляет в среднем 2–4% и только для модели № 13 доходит до 9%.

Таким образом, полученные результаты показывают, что выражения для функций, конструирующих потенциал ЕАМ, в общем адекватно

описывают поведение структурных, термодинамических и диффузионных свойств жидкого калия в широком интервале температур и плотностей, когда средняя эффективная электронная плотность $\langle \rho \rangle$ меняется почти от нуля до 6.6. Предложенный потенциал ЕАМ позволяет рассчитывать свойства жидкого калия с хорошей точностью.

Автор выражает благодарность Н.В. Шатровой за помощь в проведении компьютерных экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант РНП.2.1.1.712) и Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-08-01142, № 07-03-91558-ННИО и № 06-03-32690).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белащенко Д.К., Островский О.И. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 602.
- Белащенко Д.К. // Там же. 2006. Т. 80. № 5. С. 872.
- Белащенко Д.К., Островский О.И. // Теплофизика высоких температур. 2006. Т. 44. № 5. С. 682.
- Белащенко Д.К. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1767.
- Белащенко Д.К., Кусков О.Л., Островский О.И. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 9. С. 1113.
- Schommers W. // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 3599.
- Белащенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ: Научное издание. М.: МИСИС, 2005. 408 с.
- Мартынюк М.М. Фазовые переходы при импульсном нагреве. М.: Изд. РУДН, 1999. 332 с.
- Сайт <http://www.webelements.com>

10. Быстров П.И., Казан Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 264 с.
11. Татаринова Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983. 152 с.
12. Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980, 325 p.
13. Сайт www.tagen.tohoku.ac.jp/general/building/iamp/database/scm/LIQ/gr.html
14. Norman G.E., Stegailov V.V. // Molecular Simulation. 2004. V. 30. № 6. P. 397.
15. Kuksin A.Y., Morozov I.V., Norman G.E. et al. // Mol. Simulation. 2005. V. 31. № 14–15. P. 1005.
16. Rohlin J., Lodding A. // Z. Naturforsch. 1962. B. 17a. S. 1081.
17. Young D.A., Ross M. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 2. P. 682.
18. LASL Shock Hugoniot Data // Ed. by S. P. Marsh-Berkeley. Univ. California Press, 1979. 672 p.
19. Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н., Трунин Р.Ф. и др. Экспериментальные данные по ударной сжимаемости и адиабатическому расширению конденсированных веществ при высоких плотностях энергии. Черногловка: ВНИИЭФ, 1996. 388 с.
20. Белащенко Д.К., Островский О.И. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 443.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.652+544.112

МЕТОД РАСЧЕТА ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ В МОЛЕКУЛЕ ВОДЫ

© 2009 г. Д. Н. Путинцев, Н. М. Путинцев

Мурманский государственный технический университет

E-mail: putincevnm@mstu.edu.ru

Поступила в редакцию 12.03.2008 г.

Разработан метод расчета значений эффективных зарядов атомов водорода, кислорода и азота в молекулах воды и аммиака, находящихся в кристаллическом состоянии.

Определение эффективных зарядов атомов в молекулах необходимо для более глубокого понимания химической связи и для определения параметров межмолекулярных потенциалов, используемых в методах молекулярной динамики и Монте-Карло. В настоящее время при расчетах дипольного момента мономерной молекулы H_2O и свойств воды используются межмолекулярные потенциалы, заряд на атомах водорода (q_H) в которых варьируется в широких пределах (от 0.15 до 0.62|e| [1]). Примерно такой же разброс наблюдается и в методах *ab initio* (0.153, 0.32325, 0.4017, 0.478, 0.54|e| [1]). Так, например, методами *ab initio* получена величина $q_H = 0.3376|e|$, что дает $\mu(H_2O) = 6.255 \times 10^{-30}$ Кл м [2], а в [3] при моделировании кластеров воды с модернизированным потенциалом TIP4P использовались заряды: $q_H = 0.519|e|$ и $q_M = -2q_H$, где q_M – заряд точки M , лежащий на биссектрисе угла НОН. Очевидно, что произвол в выборе значений эффективных зарядов атомов и в их размещении в молекулах обусловлен ограниченной точностью расчетных методов.

Эффективные заряды атомов в молекулах появляются в процессе образования полярной ковалентной связи (с определенной величиной постоянного дипольного момента). Предполагается, что в ряде случаев постоянный дипольный момент молекулы формируется дипольными моментами не только химических связей, но и неподеленных электронных пар (молекулы H_2O , NH_3 , NF_3 , ...).

В данном исследовании поставлена задача разработать оригинальный метод расчета эффективных зарядов атомов в молекулах, находящихся в конденсированном состоянии. Задача решена на примере атомов молекулы воды во льду *Ih* и проверена на атомах молекулы NH_3 в кристаллическом состоянии. Расчет значений q_H в молекуле воды, произведенный по экспериментальным значениям ϵ_s и ϵ_∞ , показал, что величина дипольного момента молекулы воды может быть объяснена без привлечения понятия “дипольный момент неподеленной электронной пары”.

Дипольный момент и строение молекул. Величина дипольного момента молекулы связана с элементами симметрии равновесной ядерной конфигурации, что позволяет определять направления в пространстве дипольных моментов химических связей и их суммарный дипольный момент. Сравнение суммарного дипольного момента химических связей с величиной дипольного момента молекулы, найденной “экспериментально”, необходимо для интерпретации процесса формирования дипольного момента молекулы.

Равновесная ядерная конфигурация молекулы воды имеет вид равнобедренного треугольника, в вершине которого находится ядро атома кислорода, а в основании – ядра атомов водорода. Молекула воды имеет ось симметрии C_2 и две плоскости симметрии, проходящие через эту ось. Равновесная ядерная конфигурация молекулы аммиака имеет вид правильной пирамиды, в вершине которой находится ядро атома азота, а в основании – ядра атомов водорода. Молекула аммиака имеет ось симметрии C_3 , перпендикулярную основанию, и три плоскости симметрии, проходящие через эту ось и через направления связей N–H. Дипольные моменты молекул направлены по осям $C_2(H_2O)$ и $C_3(NH_3)$ и могут быть представлены соотношениями [4, 5]

$$\mu(H_2O) = [\mu_{O-H}^2 + \mu_{O-H}^2 + 2\mu_{O-H}\mu_{O-H}\cos\varphi]^{1/2}, \quad (1)$$

$$\mu(H_2O) = 2\mu_{O-H}\cos(\varphi/2), \quad (2)$$

$$\mu_{bond} = |q_H|r_{bond}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \mu(NH_3) &= 3\mu_{N-H} \left[1 - \frac{(\sin(\varphi/2))^2}{(\sin 60^\circ)^2} \right]^{1/2} = \\ &= 3\mu_{N-H}\cos\beta, \end{aligned} \quad (4)$$

если, конечно, дипольные моменты этих молекул могут быть представлены в виде векторных сумм дипольных моментов химических связей O–H и N–H. В выражениях (1)–(4) μ_{bond} – дипольный момент химической связи, φ – угол между химиче-

скими связями, β – угол между осью третьего порядка (C_3) и связью N–H. Из выражений (1)–(4) видно, что для расчета значений q_H необходимо знать величину μ и параметры мономерных молекул.

Будем считать, что выражения (1)–(4) справедливы и для молекул конденсированных фаз. Параметры молекул в кристаллах обозначим следующим образом: $p(\text{H}_2\text{O})$ и $p(\text{NH}_3)$ – дипольные моменты молекул, $p_{\text{O-H}}$ и $p_{\text{N-H}}$ – дипольные моменты химических связей, φ^* – угол между химическими связями молекулы в кристалле, β^* – угол между осью третьего порядка (C_3) и связью N–H в кристалле аммиака. Характеристики молекул H_2O и NH_3 в мономерном и кристаллическом состоянии при температуре плавления равны [6–8]:

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = 6.188 \times 10^{-30} \text{ Кл м},$$

$$r_{\text{O-H}} = 0.9572 \times 10^{-10} \text{ м}, \quad \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 104.523^\circ [7];$$

$$\mu(\text{NH}_3) = 4.94 \times 10^{-30} \text{ Кл м},$$

$$r_{\text{N-H}} = 1.012 \times 10^{-10} \text{ м}, \quad \varphi(\text{NH}_3) = 107.3^\circ [6];$$

$$r_{\text{O-H}}^* = 1.01 \times 10^{-10} \text{ м}, \quad \varphi^*(\text{H}_2\text{O}) = 109.5^\circ [7];$$

$$r_{\text{N-H}}^* = 1.13 \times 10^{-10} \text{ м}, \quad \varphi^*(\text{NH}_3) = 107^\circ [8].$$

Углы φ и β в молекуле аммиака связаны друг с другом соотношением: $\beta = \arccos\{1 - [\sin(\varphi/2)/\sin 60^\circ]^2\}^{1/2}$. При $\varphi^*(\text{NH}_3) = 107^\circ$ [8] угол $\beta^* = 68.16^\circ$ или 111.84° , если ось C_3 направлена в противоположную сторону.

Эффективные заряды и дипольные моменты молекул. Для нахождения величин q_H , q_O и q_N во льду и в твердом аммиаке при T_{melt} нам необходимо знать ϵ , V_0 и U_{interac} . Для льда при T_{melt} $\epsilon_S = 91.75$, $\epsilon_\infty = 3.10$ [9], $V_0 = 19.653 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, $U_{\text{interac}} = 48800 \text{ Дж/моль}$, $L(x_F) = 0.97726$ [10, 11]. Значение диэлектрической проницаемости твердого аммиака при T_{melt} нам неизвестно. Для его определения предположим, что $(P_{\text{M,def}}/P_{\text{M,def,cr}})$ является универсальной функцией приведенной температуры ($\tau = T/T_{\text{cr}}$) вещества

$$P_{\text{M,def}}/P_{\text{M,def,cr}} = f(\tau). \quad (5)$$

Вид зависимости (5) определим по экспериментальным данным n -водорода считая, что значения ϵ , и, следовательно, общей поляризуемости молекулы $p\text{-H}_2$ имеют деформационный характер: $P_M(\text{H}_2) = (\epsilon_S - 1)V_0 = (\epsilon_\infty - 1)V_0 = P_{\text{M,def}}$. Значения ϵ_S , V_0 , P_M жидкого и газообразного $p\text{-H}_2$ на линии насыщения приведены в [10, 11].

Зависимость (5) для интервала (0.418–0.8491 τ) конденсированных полярных диэлектриков дается уравнением

$$y(\tau) = 1.0493 + 0.0163\tau - 0.0468\tau^2. \quad (6)$$

Для определения характеристик поляризации кристаллического аммиака возьмем состояние жидкого аммиака при $T = 239.8 \text{ К}$ (реперное состояние). При $T = 239.8 \text{ К}$ имеем $U_{\text{interac}} = 21308 \text{ Дж/моль}$, $L(x_F) = 0.95531$, $\epsilon_S = 22.38$ [12, 13] и $V_0 = 24.984 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ [14]. Значения внутренней энергии взаимодействия (U_{interac}) аммиака рассчитывались нами методом термодинамики межмолекулярного взаимодействия [15] по термодинамическим данным [14] с учетом изменения колебательной энергии.

Распределение заряда в молекулах непосредственно связано с полной деформационной поляризованностью вещества ($P_{\text{def}}^{\text{tot}}$) [10, 11]. Значения $P_{\text{def}}^{\text{tot}}$ могут быть рассчитаны из соотношений [10, 11] по экспериментальным данным о деформационной составляющей диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{def}} = \epsilon_\infty$), молярного объема V_0 и U_{interac} или по экспериментальным данным о статической диэлектрической проницаемости ϵ_S , V_0 и U_{interac} .

$$P_{\text{M,def}}^{\text{tot}} = (\epsilon_\infty - 1)V_0 = \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_{\text{def}}^{\text{tot}}, \quad (7)$$

$$N_A \alpha_{\text{def}}^{\text{tot}} F^2 = 2U_{\text{interac}}, \quad (8)$$

$$P_{\text{def}}^{\text{tot}} = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)F = n \alpha_{\text{def}}^{\text{tot}} F, \quad (9)$$

$$P_M = (\epsilon_S - 1)V_0 = \frac{N_A}{\epsilon_0} \frac{p^2}{kT} L(x_F), \quad (10)$$

$$N_A p F L(x_F) = 2U_{\text{interac3}}, \quad (11)$$

$$L(x_F) = \frac{2U_{\text{interac}}}{2U_{\text{interac}} + R'T}, \quad (12)$$

$$P_{\text{def}}^{\text{tot}} = n p L(x_F), \quad (13)$$

где p – дипольный момент молекулы в среде; $R' = 8.314 \text{ Дж/(моль К)}$; $\alpha_{\text{def}}^{\text{tot}}$ – полная деформационная поляризуемость молекулы; $k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$; P_M – общая молярная поляризация вещества; $\epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$; $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$; $P_{\text{def}}^{\text{tot}}$ – полная деформационная поляризованность вещества, включающая в себя эффекты формирования постоянного дипольного момента μ (внутримолекулярная поляризация) и межмолекулярные эффекты (увеличение дипольного момента молекулы от μ до p); F – напряженность локального электрического поля; $L(x_F)$ – функции Ланжевена; $n = N_A/V_0$.

Значения $P_{\text{def}}^{\text{tot}}$ для льда при T_{melt} , рассчитанные по данным ϵ_∞ и ϵ_S из соотношений (7)–(9) и (10)–(13), соответственно равны 0.3039 и 0.3012 Кл/м². В качестве величины ϵ_S для льда $1h$ при T_{melt} нами взято среднее значение из 91.5 [9] и 92.0 [16]. Ха-

Характеристики поляризации льда *lh* и воды, твердого и жидкого аммиака (p , Кл м; F , В/м; $\alpha_{\text{def}}^{\text{tot}}$, Кл м²/В; $P_{\text{def}}^{\text{tot}}$, Кл/м²)

T , К	ϵ_S	$p \times 10^{30}$	$F \times 10^{-10}$	$\alpha_{\text{def}}^{\text{tot}} \times 10^{42}$	ϵ_{∞}	$P_{\text{def}}^{\text{tot}}$
273.15 (лед по ϵ_S)	91.75	10.060	1.6486	596.320	3.064	0.3012
273.15 (лед по ϵ_{∞})	—	10.148	1.6343	606.815	3.10 ('экс)	0.3039
273.15 (вода)	87.81	9.436	1.5459	594.58	3.244	0.3072
195.45 (NH ₃ (тв.))	44.20	6.051	1.6633	352.242	2.158	0.1706
195.45 (NH ₃ (ж))	31.87	5.423	1.4879	352.256	2.032	0.1360
238.9 (NH ₃ (ж))	22.38 [12] 22.4 [13]	5.217	1.4199	351.008	1.956	0.1201

Примечание. Величина $\epsilon_{S, \text{obs}}$ для льда *lh* при T_{melt} равна 91.5 [9], 92.0 [16].

рактеристики поляризации аммиака при T_{melt} ($V_{0, \text{hard}} = 20.684 \times 10^{-6}$, $V_{0, \text{liquid}} = 23.208 \times 10^{-6}$ м³/моль) и $T = 239.8$ К, а также льда *lh*, рассчитанные из соотношений (7)–(13) по данным ϵ_{∞} и ϵ_S , приведены в таблице. Подставив значения параметров молекул в выражения (2)–(4), получаем значения эффективных зарядов в молекулах: (H₂O: $q_{\text{H}} = 0.3286|e|$, $q_{\text{O}} = 0.6572e$; $q_{\text{H}}^* = 0.5386|e|$, $q_{\text{O}}^* = 1.0772e$ по $\epsilon_S = 91.75$; $q_{\text{H}}^* = 0.5458|e|$, $q_{\text{O}}^* = 1.0916e$ по $\epsilon_{\infty} = 3.10$; NH₃: $q_{\text{H}} = 0.2763|e|$, $q_{\text{N}} = 0.8289e$; $q_{\text{H}}^* = 0.2994|e|$, $q_{\text{N}}^* = 0.8983e$), где $|e| = 1.602177 \times 10^{-19}$ Кл.

Диэлектрическая проницаемость ϵ_S жидкого аммиака при 195.45 К (T_{melt}) по данным [12] равна 25, а при 198.15 К – 27.8 [13]. Очевидно, что точность экспериментальных данных по ϵ_S аммиака

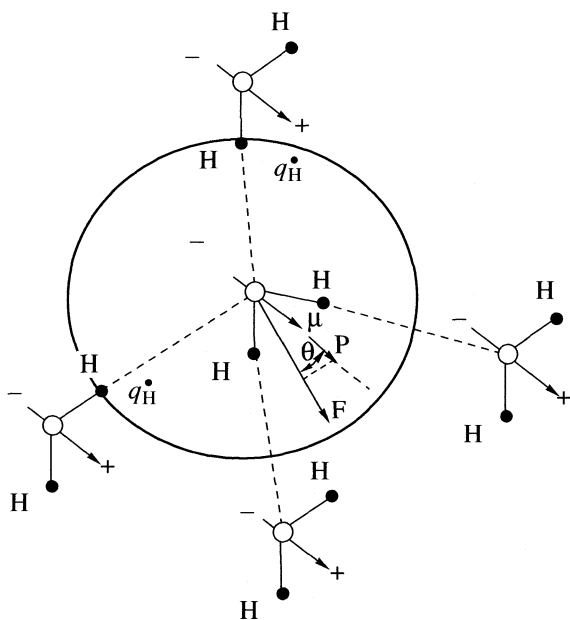
невелика, поэтому результаты прогноза значений ϵ_S аммиака (таблица) существенно зависят от точности определения ϵ_S реперной точки. Соответствующий прогноз для льда *lh* при T_{melt} дает величину ϵ_S (91.6), практически совпадающую с экспериментальной (таблица).

Метод расчета значений эффективных зарядов атомов. Для альтернативного метода определения эффективных зарядов атомов водорода воспользуемся сведениями из теории поляризации [10, 11], надмолекулярной структуры вещества и теоремой Гаусса для диэлектриков. Согласно теореме Гаусса поток вектора поляризованности ($P_{\text{def}}^{\text{tot}}$) через сферическую поверхность равен сумме связанных (поляризационных) зарядов

$$\Phi = P_{\text{def}}^{\text{tot}} 4\pi(R^*)^2 = \sum q_{i, \text{pol}} = Q_{\text{pol}}, \quad (14)$$

находящихся внутри этой поверхности. Распределение электронной плотности вблизи каждого из атомов зависит от того, какая часть пространства отнесена к атому [17]. В нашем методе важно выбрать величину площади поверхности s , окружающей молекулу и захватывающей атомы Н ее первых ближайших соседей (рисунок). Для этого необходимо знать структурные характеристики молекулы и ее ближайшего окружения (число ближайших соседей Z , расстояние между центрами тяжести центральных ядер соседних молекул R_1 , длину химической связи и ковалентные радиусы атомов в молекулах).

Данная процедура выполняется достаточно просто только для кристаллов, состоящих из небольшого числа частиц и структура которых хорошо изучена (лед *lh*, аммиак и др.). В качестве радиуса сферы R^* следует брать расстояние ($R^* = R_1 - r_X^*$), равное разности расстояния R_1 в структуре конденсированных фаз вещества, определяемого экспериментально, и радиуса центрального атома (r_{O}^* , r_{N}^* и т.д.) молекулы (рисунок). Внутри поверхностей $s = 4\pi(R_i^*)^2$, окружающих молеку-



Выбор радиуса сферы для теоремы Гаусса.

лы H_2O и NH_3 , находится два (лед *II*) и три (кристалл аммиака) избыточных заряда q_{H}^* , которые и формируют значения $Q_{\text{pol}}\{Q_{\text{пол}}^* = 2q_{\text{H}}^* - \text{лед } II$ (рисунок) и $Q_{\text{пол}}^* = 3q_{\text{H}}^* - \text{кристалл аммиака}\}$. “Звездочкой” обозначены характеристики атомов или молекул в кристаллическом состоянии.

Ковалентные радиусы атомов в мономерной молекуле H_2O равны: $r_{\text{O}} = 0.587$ и $r_{\text{H}} = 0.371$ Å [18].

Ковалентные радиусы в кристаллах $r_{\text{X}}^*(Z)$ зависят от числа Z [6] и могут определяться из выражения $r_{\text{X}}^*(Z) = r_{\text{X}}^*(Z_{\text{спр}}) - k^*r_{\text{X}}^*(Z_{\text{спр}})$, где $r_{\text{X}}^*(Z_{\text{спр}})$ – справочное значение радиуса при данном Z , а k^* – величина поправочного коэффициента. Справочные значения ковалентных радиусов в кристаллах для $Z = 6$ по Полингу равны: 0.66 Å (r_{O}^*) и 0.70 Å (r_{N}^*) [5]. Для $Z = 4$ (лед *II*) величина поправочного коэффициента равна $k^* = -0.06$, поэтому $r_{\text{O}}^* = 0.62 \times 10^{-10}$ м; для $Z = 12$ значение $k^* = 0.12$ [6].

Предположим, что величина ковалентного радиуса атома водорода в мономерных молекулах H_2O и NH_3 одинакова и равна 0.37 Å, а увеличение ковалентных радиусов (Δr_i) атомов О и N при переходе из мономерного состояния в кристаллическое пропорционально величине вклада i -го атома в длину химической связи. Тогда величина ковалентного радиуса азота в мономерной молекуле NH_3 ($r_{\text{N-H}} = 1.012 \times 10^{-10}$ м) при T_{melt} будет равна 0.64×10^{-10} м, а ковалентные радиусы атомов О и N в кристаллах H_2O и NH_3 при R_{melt} будут определяться через радиусы соответствующих атомов мономерных молекул

$$r_i^* = r_i + \frac{r_{\text{bond}}^* - r_{\text{bond}}}{r_{\text{bond}}} r_i, \quad (15)$$

где r_{bond}^* – длина химической связи в кристалле, а r_{bond} – в мономерной молекуле. Из выражения (15) получаем: $r_{\text{O}}^* = 0.62 \times 10^{-10}$, а $r_{\text{N}}^* = 0.72 \times 10^{-10}$ м.

Тогда $R_i^*(\text{H}_2\text{O}) = 2.14$, а $R_i^*(\text{NH}_3) = 2.66$ Å, так как расстояния между ближайшими соседями в кристаллах H_2O и NH_3 равны $R_{\text{O} \dots \text{O}} = 2.760$ Å [7] и $R_{\text{N} \dots \text{N}} = 3.380$ Å [8]. Площади поверхностей, соответствующие приведенным выше значениям R_i^* , равны 57.549×10^{-20} м (H_2O) и 88.915×10^{-20} м² (NH_3).

Первая координационная оболочка в кристалле аммиака может считаться состоящей из двух подоболочек с координационными числами 6 и 6, располагающимися на расстояниях 3.380 и 3.96 Å [8]. Следовательно, если бы все 12 молекул NH_3 находились на одном расстоянии мы бы имели $\Delta r_{\text{N}}^* = 0.08$ Å и $r_{\text{N}}^* = 0.78$ Å. Для структуры с коор-

динационной оболочкой (6 + 6) увеличение r_{N}^* должно быть меньше 0.08 Å, так как молекулы второй подоболочки находятся дальше от центральной молекулы, чем молекулы первой подоболочки. Совпадение величин r_{O}^* (0.62 Å), найденных двумя методами, позволяет надеяться, что и величина r_{N}^* в молекуле аммиака установлена достаточно надежно.

Подставив значение $s = 4\pi(R^*)^2$ и $P_{\text{def}}^{\text{tot}}$ в выражение (14), получаем значения поляризационных зарядов на атомах Н, О и N в кристаллах при T_{melt} : $q_{\text{H}}^*(\text{H}_2\text{O}) = 0.5410$, $Q_{\text{pol}}(\text{H}_2\text{O}) = 1.0819$; $q_{\text{H}}^*(\text{NH}_3) = 0.3156|e|$; $Q_{\text{pol}}(\text{NH}_3) = 0.9468|e|$. Подставив значения параметров молекул, находящихся в кристаллическом состоянии, в (2)–(4), получаем значения эффективных зарядов в молекулах (H_2O : $q_{\text{H}}^* = 0.5386|e|$, $q_{\text{O}}^* = 1.0772e$ (по $\epsilon_{\text{S}} = 91.75$); NH_3 : $q_{\text{H}}^* = 0.3156|e|$; $q_{\text{N}}^* = 0.9468e$). При нахождении величин дипольных моментов химических связей молекул из выражений (2)–(4) неявно предполагалось, что центры тяжести эффективных зарядов атомов в молекулах совпадают с центрами тяжести их ядерных плотностей, что не противоречит квантово-механической природе химической связи.

Таким образом, при переходе молекул из мономерного состояния в кристаллическое значения эффективных зарядов увеличиваются, что объясняется поляризацией химических связей. Заряды q_{H}^* в молекулах воды и аммиака, рассчитанные в предположении, что величины дипольных моментов равны геометрическим суммам дипольных моментов химических связей, неплохо согласуются с соответствующими величинами q_{H}^* , рассчитанными из выражений (7)–(9) и (14), не используя понятия дипольный момент молекулы и химической связи.

Расхождение величин q_{H}^* в молекуле H_2O , рассчитанных разными методами (0.5%), существенно меньше, чем в NH_3 (5%), потому что параметры молекулы H_2O в мономерном и кристаллическом состояниях и физические свойства воды изучены лучше, чем параметры молекулы NH_3 (ϕ , μ , ϕ^* , r_{N}^*) и свойства конденсированных фаз аммиака (ϵ_{S} , V_0 , U_{interac}).

Практическое равенство соответствующих зарядов q_{H}^* , q_{O}^* и q_{N}^* друг с другом, найденных разными методами, показывает, что дипольные моменты молекул (H_2O , NH_3), имеющих неподеленные электронные пары, могут быть представлены в виде векторных сумм дипольных моментов химических связей без привлечения понятия “диполь-

ный момент неподеленной электронной пары”, а также свидетельствует о хорошей степени приближения соотношений (2)–(4) и подтверждает основные положения работ [10, 11].

Авторы выражают глубокую признательность В.В. Лунину за интерес к работе и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е. // Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. М.: Наука, 2003. 403 с.
2. Millot C., Stone A.J. // *Mol. Phys.* 1992. V. 77. № 3. P. 439.
3. Новрузов А.Н., Рахманова О.Р., Галашев А.Е. // Коллоидн. журнал. 2008. Т. 70. № 1. С. 61–70.
4. Atkins P.W. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 1990. P. 995.
5. Татевский В.М. Строение молекул. М.: Химия, 1977. 512 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1988. 231 с.
7. Эйзерберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 279 с.
8. Olovsson I., Templeton D.H. // *Acta. Cryst.* 1959. V. 12. P. 832.
9. Auty R.P., Cole R.H. // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. № 8. P. 1309.
10. Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 667.
11. Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н. // Там же. 2007. Т. 81. № 4. С. 660.
12. Справочник химика (в 6 томах). Л.: Химия, 1971. Т. 1. 1070 с.
13. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. Справочник. М.: МАИ, 1999. 856 с.
14. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 600 с.
15. Рудаков Е.С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: НГУ, 1968. 387 с.
16. Hasted J.B. // *Progress in Dielectric*. 1961. V. 3. P. 101.
17. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Кузнецова А.П., Петренко В.Е. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1905.
18. Сколунов А.В. // Там же. 1999. Т. 73. № 9. С. 1598.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192:536.7

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА МОЧЕВИНЫ

© 2009 г. А. В. Кузнецов, А. В. Столяров

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

E-mail: alexander.kuzn@gmail.com

Поступила в редакцию 08.07.2008 г.

По результатам квантово-химического изучения равновесной структуры изолированных молекул мочевины в базисе 6-311++G** методами теории возмущений Мёллера–Плессета второго порядка, функционала плотности и связанных кластеров с локальным учетом электронной корреляции, выполнены статистические расчеты стандартных термодинамических функций идеального газа мочевины при учете ангармоничности нормальных колебаний. Определен вклад димеризации и изомеризации молекул мочевины в паре. Рекомендуемые значения сравнены с имеющимися экспериментальными данными и результатами предшествующих расчетов.

Термодинамические свойства мочевины необходимы для физико-химического моделирования и технологических расчетов, связанных с производством и применением карбамида – одного из важнейших продуктов химической промышленности. Полные наборы стандартных термодинамических функций, полученные методами статистической термодинамики в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор”, представлены в [1–3]. Публикация [1] появилась достаточно давно, когда надежных спектральных и структурных параметров газообразных молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ еще не было, поэтому соответствующие параметры оценивались по аддитивной схеме на основании свойств уже изученных молекул. В работе [2] использовались эмпирические моменты инерции и частоты колебаний, полученные на основании спектроскопических исследований кристаллов мочевины [4].

Однако последующие квантово-химические расчеты [5–14] показали, что в отличие от кристаллов с расположением всех атомов молекулы в одной плоскости (группа симметрии C_{2v}), изолированные молекулы мочевины неплоские и образуют два типа структур, которые относятся к группам симметрии C_2 и C_s с различающимися положениями водородных атомов относительно плоскости N–CO–N. Причем *анти*-конформер C_2 всего на 300–400 см^{-1} стабильнее *син*-конформера C_s , поэтому его следует рассматривать не как самостоятельную молекулу, а как одну из конфигураций структуры C_2 , которая реализуется при ее колебаниях с инверсией атомов водорода в аминогруппе [5, 9, 10, 12]. Такие “нежесткие” колеба-

ния имеют, как правило, большую амплитуду, и, как следствие, расчеты свойств молекул мочевины в гармоническом приближении могут оказаться недостаточно точными.

В работе [3] использовались неподтвержденные впоследствии два очень низких волновых числа колебаний (228, 233 см^{-1}), полученные из анализа ИК-спектров мочевины в аргоновой матрице [15, 16], а также ошибочное представление о плоской структуре (группа симметрии C_{2v}) газообразных молекул мочевины. Противоречие в опубликованных данных приводит к выводу о необходимости уточнения термодинамических функций мочевины в паре. Цель нашей работы – оценка молекулярных постоянных (равновесной геометрии и частот нормальных колебаний) изолированных молекул мочевины с помощью квантово-химических расчетов высокого уровня и определении на их основе статистических сумм и термодинамических функций идеального газа мочевины.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Оптимизация равновесных структур C_2 и C_s конформеров мочевины (см. рис. 1) осуществлялась с помощью программного комплекса MOLPRO [17] в базисе 6-311++G** методом связанных кластеров с локальным учетом электронной корреляции LCCSD(T) [18], в рамках теории возмущений Мёллера–Плессета второго порядка MP2, а также функционала плотности в варианте B97R и B3LYP. Определение полного набора фундаментальных частот с учетом поправок на ангармоничность колебаний выполнялось с использованием программы GAUSSIAN-03 [19] в рамках метода MP2 и B3LYP. Кроме того, традиционными

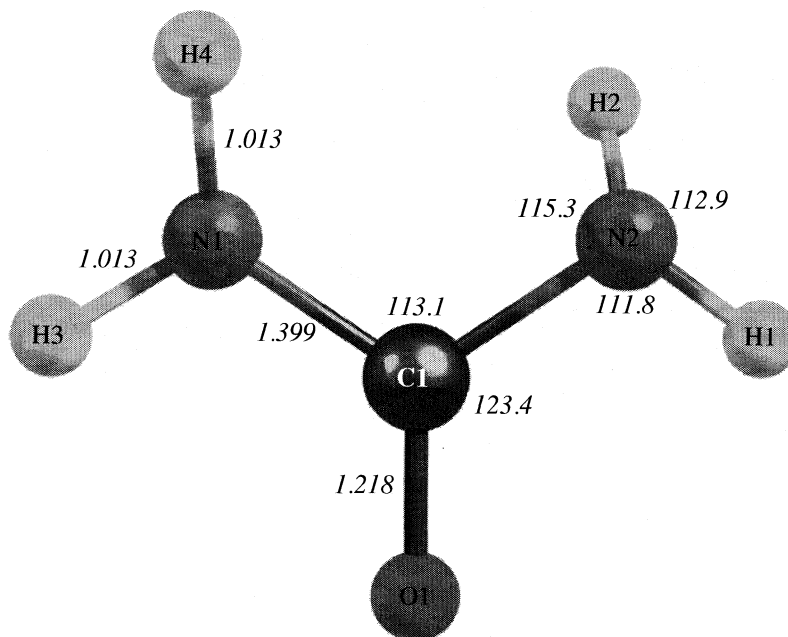


Рис. 1. Строение *анти*-конформера молекулы мочевины C_2 . Расчет выполнен методом LCCSD(T); длины связей в Å, валентные углы в градусах.

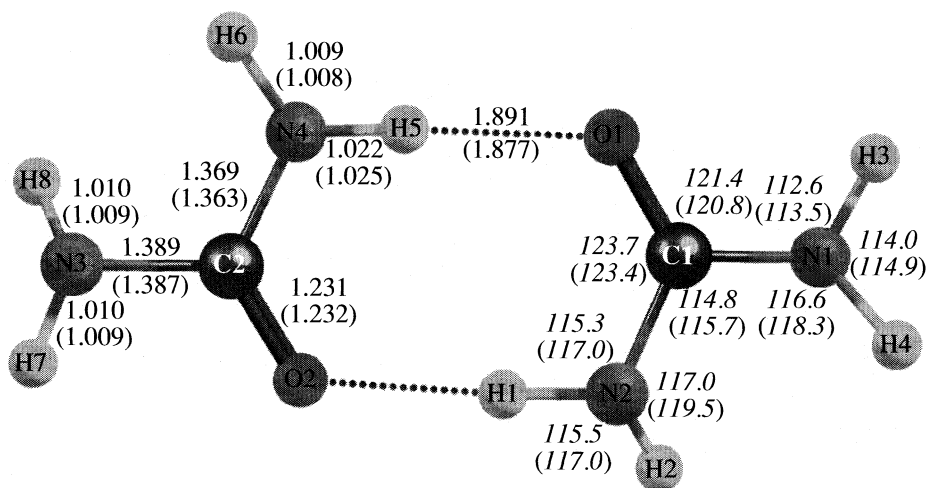


Рис. 2. Строение молекулы “ленточного” димера мочевины (R) по данным [9] и результатам наших расчетов; длины связей в Å, валентные углы в градусах. Расчет выполнен методами MP2 и (в скобках) B97R.

методами MP2 и B97R в том же базисе (программа MOLPRO) были оценены равновесная геометрия и частоты нормальных колебаний (в гармоническом приближении) димера молекулы мочевины $[CO(NH_2)_2]_2$, изомочевины ($HN=C(OH)-NH_2$), а также молекул NH_3 , CO_2 , H_2O , из которых они образуются. Из нескольких возможных вариантов [9] рассчитывались свойства только “ленточного” димера R (см. рис. 2), который при стандартной температуре наиболее стабилен.

Результаты расчетов равновесных структур C_2 и C_s свободных молекул мочевины (табл. 1), полученные, по-видимому, наиболее надежным неэмпирическим методом LCCSD(T), согласуются с экспериментальными данными [5] и с результатами других (MP2, B3LYP) методов расчета [12, 20] в пределах ± 0.013 Å, а валентных и двугранных углов – в пределах ± 4 и ± 8 град соответственно. Рассчитанные произведения главных центральных моментов инерции молекулы хорошо согла-

Таблица 1. Экспериментальные [5, 21] и рассчитанные геометрические параметры свободных молекул мочевины C_2 и C_s

Фрагмент молекулы	[5]	C_2 LCCSD(T)	$C_2 \Delta_{MP2}$	C_s LCCSD(T)	$C_s \Delta_{MP2}$
Длины связей, Å					
C–O	1.221	1.218	0.000	1.219	0.000
C–N	1.378	1.399	–0.008	1.396	–0.008
N–H1	1.021	1.013	–0.003	1.012	–0.003
N–H2	0.998	1.013	–0.003	1.011	–0.003
Валентные углы, град					
O–C–N	122.6	123.4	0.1	122.7	0.1
N–C–N	114.7	113.1	0.0	114.3	–0.1
C–N–H1	112.8	111.8	0.6	112.7	0.5
C–N–H2	119.2	115.3	0.9	118.1	0.7
H1–N–H2	118.6	112.9	0.9	114.2	0.8
Двугранные углы, град					
OCNH1	10.8	15.0	–1.1	19.4	–1.2
OCNH2	156.9	145.9	1.6	155.9	1.9
NCNH1	–169.2	–165.0	–1.1	–166.3	–1.3
NCNH2	–23.2	–34.1	1.6	–29.7	1.6
$I_A I_B I_C \times 10^{117}, \text{ г}^3 \text{ см}^6$					
	941 [21]	974	954, 976	973	953

Обозначения: Δ_{MP2} – разность величин, рассчитанных методами MP2 и LCCSD(T). Для C_2 (MP2) приведены значения $I_A I_B I_C$ без учета и с учетом ангармонизма колебаний.

суются с эмпирической величиной, полученной из анализа микроволновых спектров паров мочевины [21] и использованной в [2], но существенно отличаются от значения $1018.03 \times 10^{-117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$, принятого в [1].

В табл. 2 представлены результаты расчетов частот нормальных колебаний C_2 -конформера мочевины, полученные в методе MP2 как в гармоническом, так и ангармоническом приближении. Соотнесение колебательных мод по типам колебаний проведено в соответствии с работой [8]. Среднее отклонение волновых чисел с поправкой на ангармонические колебания от экспериментальных величин составляет $\sim 23 \text{ см}^{-1}$, в то время как для гармонического приближения возрастает до 85 см^{-1} . Из табл. 2 следуют заметные отклонения величин ангармонических частот от результатов простейшей процедуры эмпирического масштабирования (с множителем 0.95). Данные табл. 2 существенно отличаются от использованных в [2, 3]. Например, в [2] применялся набор волновых чисел в интервале от 500 до 3485 см^{-1} , а в [3] – от 228 до 3548 см^{-1} .

Таблица 3 содержит рассчитанные разными методами электронные энергии (E_0), а также суммы электронных энергий и энергий нулевых колебаний ($E_0 + E_{\text{зпс}}$).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Для определения термодинамических свойств паров мочевины рассчитаны суммы по состояниям молекул C_2 , C_s , R , изомочевины, H_2O , NH_3 , CO_2 в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор”, а для молекул C_2 найдены также поправки на ангармоничность колебаний. При этом числа симметрии в операциях внешнего вращения у молекул C_2 и R принимались равными 1. Для конфигурации C_2 такое значение следует считать эффективным числом симметрии, поскольку, с одной стороны, она имеет ось симметрии второго порядка, т.е. истинное число симметрии равняется 2, с другой – существуют два оптических изомера, вследствие чего статистический вес

Таблица 2. Экспериментальные [15] и рассчитанные (MP2) волновые числа (см^{-1}) гармонических и ангармонических (ah) колебаний в молекулах мочевины C_2

Тип колебания	[15]	$\nu_i(\text{ah})$	ν_i	$\nu_i(\text{ah})/\nu_i$
$\tau_s(\text{NH}_2)$		364	385	0.946
$\omega_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	410	437	466	0.938
$\delta(\text{CN})$		479	481	0.996
$\tau_{\text{as}}(\text{NH}_2)$		553	568	0.974
$\omega_s(\text{NH}_2)$		555	601	0.924
$\delta(\text{CO})$	578	562	657	0.855
$\omega(\text{CO})$	790	741	793	0.934
$\nu_s(\text{CN})$	960	941	960	0.980
$\rho_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	1014	1019	1065	0.957
$\rho_s(\text{NH}_2)$		1158	1198	0.967
$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$	1394	1362	1418	0.961
$\delta_s(\text{NH}_2)$	1594	1605	1638	0.980
$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	1594	1610	1647	0.978
$\nu(\text{CO})$	1734	1780	1820	0.978
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3440	3460	3608	0.959
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3440	3462	3611	0.959
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3548	3565	3730	0.956
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3548	3565	3730	0.956

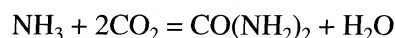
Обозначения колебаний: ν – валентные, ρ – маятниковые, δ – деформационные, τ – крутильные, ω – веерные, s – симметричные, as – антисимметричные.

состояния должен удваиваться. Молекуле димера R отвечает симметрия C_i .

Результаты расчетов термодинамических функций приведены в табл. 4, 5. Стандартное давление 1 бар. При расчетах рекомендуемых значений термодинамических свойств молекул C_2 (табл. 4) за

основу приняты спектр колебаний и моменты инерции, полученные методом MP2 с учетом ангармоничности колебаний. Данные табл. 3, 5 использованы для оценки характеристик химических реакций и стандартных термодинамических функций образования мономерных и димерных молекул мочевины. Энтальпии и энергии Гиббса реакций находили по известным формулам, например, для реакции $\sum_i \nu_i B_i = 0$ между веществами B_i со стехиометрическими коэффициентами ν_i изменение энтальпии $\Delta_f H(T) = \sum_i \nu_i [E_{0i} + E_{\text{zero}} + H_i(T) - H_i(0)]$.

Для реакции синтеза мочевины из аммиака и диоксида углерода в газе



получено $\Delta_f H(298.15) = 23.87$ (MP2) и 7.35 кДж/моль (B97R), а энергия Гиббса – для той же реакции $\Delta_f G(298.15) = 63.49$ (MP2) и 46.44 кДж/моль (B97R). Стандартная энтальпия образования мочевины в газе $\Delta_f H^\circ(298.15)$ находилась из равенства $\Delta_f H(298.15) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(T)$ с использованием энтальпий образования воды, аммиака и диоксида углерода из справочных данных [22]. В методах MP2 и B97R она равна -219.63 и -236.14 кДж/моль соответственно. Эти величины можно сравнить с результатами аналогичных расчетов, выполненных нами на основе выходных данных и представленных для стандартной температуры в доступной через Интернет вспомогательной информации (Supporting information) к работе [14]. Из этих данных следует: $\Delta_f H(298.15) = 15.07$ кДж/моль (B3LYP/6-31G(*d,p*)) и 9.17 кДж/моль (CBS-QB3), что приводит к $\Delta_f H^\circ(298.15) = -228.42$ и -234.32 кДж/моль соответственно.

В работе [23] было вычислено значение стандартной энтальпии образования газообразной мочевины, исходя из определенных экспериментально величин давления насыщенного пара и энтальпии сгорания кристаллической мочевины:

Таблица 3. Рассчитанные электронные энергии и (в скобках) сумма электронных энергий и энергий нулевых колебаний (а. е.)

Молекула	Метод расчета		
	MP2	B97R	LCCSD(T)
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, C_2	-224.756496 (-224.691852)	-225.280347 (-225.216617)	-224.7916860
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, C_s	-224.754579 (-224.690442)	-225.278978 (-225.216145)	-224.7895611
$[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2$, R	-449.534025 (-449.404018)	-450.582251 (-450.453537)	
NH_3	-56.415524 (-56.380685)	-56.558835 (-56.524474)	
CO_2	-188.206558 (-188.194991)	-188.594012 (-188.582302)	
H_2O	-76.274920 (-76.253242)	-76.431244 (-76.409785)	

$\Delta_f H^\circ(298.15) = -235.35 \pm 1.21$ кДж/моль. Учитывая различия рассчитанных нами величин методами MP2 и B97R, можно считать, что экспериментальное значение согласуется с расчетным.

Аналогично рассчитывались термодинамические характеристики димера мочевины. При 298.15 К для реакции $2C_2 = R$ димеризации паров мочевины методами MP2 и B97R получено $\Delta_f H(298.15) = -52.45$ и -52.55 кДж/моль, $\Delta_f G(298.15) = -10.27$ и -9.37 кДж/моль. Этим данным соответствуют стандартные энтальпии образования димеров R , равные -491.70 (MP2) и -524.83 (B97R) кДж/моль. В работе [9] сочетанием различных расчетных методов и базисов получены семь значений энтальпии димеризации от -19.50 до -42.84 кДж/моль.

Расчет равновесной концентрации димерных молекул в парах мочевины по данным табл. 3, 5 показывает, что мольная доля x молекул R в насыщенном паре пренебрежимо мала при низких температурах и давлениях, возрастает с ростом температуры и давления ($x = 0, 0.0007, 0.0042, 0.0157$ при $T = 400, 500, 600, 700$ К соответственно). Во всех известных нам работах экспериментальные измерения молекулярного состава и давления насыщенных паров мочевины проводились при температурах, не превышающих температуры плавления этого вещества (406 К) [24–27]. При этом димеризации паров не наблюдалось, что согласуется с приведенными выше результатами.

Расчет термодинамических свойств молекулы изомочевины ($HN=C(OH)-NH_2$) показал, что, несмотря на стабильность этих молекул в идеальном газе ($\Delta_f H^\circ(298.15) = -154.04$ и -167.40 кДж/моль; $S^\circ(298.15) = 277.65$ и 278.95 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ в случае методов MP2 и B97R соответственно), рассчитанное изменение энергии Гиббса в реакции изомеризации молекул мочевины C_2 при температурах 100–1500 К получилось не менее 60 кДж/моль, а возможная концентрация изомочевины в идеальном газе пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией молекул C_2 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для сравнения в табл. 6 приведены термодинамические свойства газообразной мочевины по данным разных авторов при стандартной температуре. Как видно, результаты работ значительно различаются. Основная причина этого – применение при статистических расчетах различающихся молекулярных постоянных: частот колебаний, моментов инерции, чисел симметрии молекул. В [1–3] в отличие от нашей работы эти величины не рассчитывались, а оценивались тем или иным способом. Только в данной работе частоты колебаний были рассчитаны неэмпирическими методами квантовой

Таблица 4. Термодинамические функции свободных молекул мочевины C_2

T, K	$C_p^\circ,$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	$S^\circ,$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж моль $^{-1}$
100	36.06	223.67	3.372
200	54.99	254.00	7.859
298.15	73.63	279.56	14.201
300	73.95	280.01	14.337
400	89.20	303.46	22.523
500	101.38	324.72	32.075
600	111.16	344.10	42.720
700	119.17	361.86	54.248
800	125.91	378.22	66.512
900	131.72	393.39	79.400
1000	136.79	407.54	92.830
1100	141.25	420.79	106.737
1200	145.20	433.25	121.064
1300	148.70	445.02	135.762
1400	151.81	456.15	150.791
1500	154.56	466.72	166.112

Примечание. Приведены результаты расчета методом MP2 с учетом ангармоничности колебаний.

химии и в случае молекул C_2 соответствовали экспериментальным, а в операциях внешнего вращения молекул C_2 использовалось корректное значение числа симметрии, равное 1, а не 2. Одна эта, последняя поправка, если ее ввести в результаты [1–3], как нетрудно заметить, должна увеличить величины $S^\circ(298.15)$ на 5.76 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$. Результаты расчетов тех же энтропий методами MP2 и B97R различаются менее чем на 2 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$. Найденные нами в гармоническом приближении значения энтропии молекул C_2 хорошо согласуются с величинами $S^\circ(298.15)$, которые можно получить из таблиц, представленных во вспомогательной информации к работе [14]: 278.00 (B3LYP/6-31G(d,p)) и 272.92 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ (CBS-QB3).

На основании термодинамических свойств кристаллической мочевины [25, 28], зависимости давления насыщенного пара [27] и энтальпии сублимации кристаллической мочевины [23] можно оценить величину стандартной энтропии газа мочевины $S^\circ(298.15) = 279 \pm 5$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$. Эта величина вполне согласуется с рассчитанным значением.

Таблица 5. Термодинамические функции (C_p° и S° в Дж моль⁻¹ К⁻¹, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ в кДж моль⁻¹) мономерных (C_2) и димерных (R) свободных молекул мочевины, рассчитанные в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” (расчет методом MP2)

T, K	C_2			R		
	C_p°	S°	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	C_p°	S°	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
100	35.46	223.44	3.361	77.79	295.05	5.6782
200	52.57	252.72	7.685	115.12	359.90	15.249
298.15	70.84	277.21	13.764	152.32	412.97	28.415
300	71.15	277.65	13.895	152.97	413.91	28.697
400	86.56	300.30	21.807	184.78	462.42	45.637
500	98.99	321.00	31.108	210.61	506.54	65.453
600	108.98	339.97	41.524	231.44	546.84	87.592
700	117.14	357.40	52.843	248.47	583.84	111.615
800	123.98	373.50	64.909	262.72	617.97	137.194
900	129.83	388.45	77.606	274.90	649.64	164.089
1000	134.94	402.40	90.850	285.50	679.16	192.121
1100	139.45	415.48	104.575	294.81	706.82	221.147
1200	143.45	427.79	118.724	303.03	732.83	251.047
1300	147.00	439.41	133.250	310.32	757.38	281.722
1400	150.17	450.42	148.111	316.79	780.62	313.083
1500	153.00	460.88	163.272	322.54	802.68	345.055

Таким образом, по-видимому, впервые в интервале температур 100–1500 К представлены таблицы основных термодинамических функций идеального газа мочевины, целиком основанные на прецизионных квантово-химических расчетах молекулярных постоянных и статистических расчетах термодинамических свойств с учетом воз-

можности димеризации и изомеризации молекул мочевины. Свойства мономерных молекул рассчитаны в приближении, учитывающем ангармоничность колебаний.

Авторы выражают благодарность В.А. Батаеву и А.А. Попову за плодотворные стимулирующие дискуссии, а также проф. R. LeRoy за предоставление временных и программных (MOLPRO и GAUSSIAN-3) ресурсов на вычислительном комплексе ABACUS Химического факультета Университета Ватерлоо в Канаде.

Таблица 6. Термодинамические свойства свободных молекул мочевины при температуре 298.15 К

C_p° , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	S , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$H(T) - H(0)$, кДж моль ⁻¹	Источник
55.35	270.33	11.539	[1]
66.40	266.98	12.936	[2]
79.09	282.95	15.627	[3]
70.84	277.21	13.764	*
73.63	279.56	14.201	**

* Расчет молекул C_2 в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор”.

** Расчет молекул C_2 с учетом ангармонизма (рекомендуемые величины).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов А.А. // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. № 7. С. 2340.
2. Френкель М.Л., Гусев Е.А., Кабо Г.Я. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 1. С. 212.
3. Dorofeeva O.V., Tolmach P.I. // Thermochim. Acta. 1994. 240. P. 47.
4. Saito Y., Machida K., Uno T. // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. № 7. P. 991.
5. Godfrey P.D., Brown R.D., Hunter A.N. // J. Mol. Struct. 1997. V. 413–414. P. 405.
6. Spoliti M., Pieretti A., Bencivenni L., Sanna N. // Electr. J. Theor. Chem. 1997. V. 2. P. 149.

7. Kallies B., Mitzner R. // J. Mol. Model. 1998. V. 4. № 6. P. 183.
8. Rousseau B., Van Alsenoy C., Keuleers R., Desseyn H.O. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 6540.
9. Masunov A., Dannenberg J.J. // Ibid. 1999. V. 103. P. 178.
10. Keuleers R., Desseyn H.O., Rousseau B., Van Alsenoy C. // Ibid. 1999. V. 103. P. 4621.
11. Tsipis C.A., Karipidis P.A. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 8. P. 2307.
12. Estiu G., Merz K.M. Jr. // Ibid. 2004. V. 126. № 22. P. 6932.
13. Ishida T., Rossky P.J. // J. Phys. Chem. B. 2004. № 108. P. 17583.
14. Tsipis C.A., Karipidis P.A. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 3. P. 8560.
15. King S.T. // Spectrochim. Acta. 1972. V. 28A. P. 165.
16. Li X., Stotesbury S.J., Jayasooriya U.A. // Spectrochim. Acta. Pt A. 1987. V. 43. P. 1595.
17. MOLPRO, a Package of ab initio Programs Designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2006.1.
18. Hampel C., Werner H.-J. // J. Chem. Phys. 1996. 104. P. 6286.
19. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C. and Pople J.A. Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
20. Tsipis C.A., Karipidis P.A. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 8. P. 2307.
21. Brown R.D., Godfrey P.D., Storey J. // J. Mol. Spectr. 1975. 58. P. 445.
22. JANAF Thermochemical Tables (Pt I, Al-Co; Pt II, Cr-Zr) Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R., et al. // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. Suppl. 1.
23. Кабо Г.Я., Мирошниченко Е.А., Френкель М.Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 4. С. 750.
24. De Wit H.G.M., Van Miltenburg J.C., De Kruif C.G. // J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15. P. 651.
25. Козыро А.А., Далидович С.В., Красулин А.П. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 7. С. 1456.
26. Красулин А.П., Козыро А.А., Кабо Г.Я. // Там же. 1987. Т. 1. № 1. С. 104.
27. Zaitsau Dz., Kabo G.J., Kozyro A.A., Sevruck V.M. // Thermochim. Acta. 2003. V. 406. P. 17.
28. Kabo G.J., Kozyro A.A., Diky V.V., Simirsky V.V. // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 371.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 535.343.2:546.774'221

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

© 2009 г. И. В. Клименко*, А. С. Голубь**, Т. С. Журавлева*, Н. Д. Лененко**,
Ю. Н. Новиков**

Российская академия наук

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва*

***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

E-mail: zhur@deom.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 24.12.2007 г.

Изучены спектры оптического поглощения дисульфида молибдена, полученного методом монослоевого диспергирования кристаллического предшественника в жидкой среде. Показано, что в диспергированном MoS_2 , высушенном до порошкообразного состояния, в целом реконструируется трехмерная структура кристаллического аналога. Обнаружено, что значительная часть материала в процессе диспергирования переходит в наноразмерное состояние и стабилизируется в виде наночастиц в разных растворителях. По стабилизирующему действию на наночастицы изученные растворители располагаются в ряд: ацетонитрил, этанол > хлороформ > вода. На основе данных по оптическому поглощению суспензий MoS_2 в разных растворителях установлено широкое распределение наночастиц по размерам. Наряду с наночастицами нанометрового диапазона имеются и частицы более крупных размеров, ответственные за поглощение в длинноволновой области (>600 нм). Для оценки размеров наночастиц использована эмпирическая корреляция между положением максимума A (длинноволновой максимум в первой разрешенной полосе поглощения) в спектре поглощения и размером частиц ($2R$), полученная на основе литературных данных по монодисперсным частицам и смеси частиц. Показано, что при уменьшении концентрации диспергированного MoS_2 в ацетонитриле наблюдается тенденция к увеличению количества наночастиц.

Проблема создания возобновляемых, экологически чистых источников энергии становится все более актуальной. Во всем мире ведутся работы, направленные на исследование фотопроводящих материалов для использования их в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии и других оптоэлектронных устройствах [1–3]. Дисульфид молибдена – перспективный активный компонент таких материалов, поскольку имеет широкий спектр поглощения (200–1000 нм), обладает высокой фото- и коррозионной стойкостью. Его кристаллы имеют высокий выход фотогенерации заряженных носителей тока и обеспечивают высокую энергетическую эффективность конверсии солнечной энергии в электрическую (10–15%) в фотоэлектрохимических ячейках [4]. В последние годы перспективным направлением в разработке органических фотопроводящих композитов считается использование в них неорганических полупроводников в виде наночастиц, для которых квантово-размерный эффект позволяет варьировать спектральные характеристики системы [5].

Удобной формой введения наночастиц в композиты являются их растворы (суспензии). Поэтому в последнее время внимание исследователей было направлено на получение наночастиц MoS_2 и изучение их квантово-размерных эффек-

тов в различных растворителях. Следует отметить, что круг изученных объектов довольно ограничен, очевидно, в связи со сложностью получения и стабилизации в растворителях наночастиц этого материала. Вследствие нерастворимости MoS_2 получить его наночастицы можно либо на стадии химического синтеза, либо путем фрагментирования частиц массивного материала. Первый из указанных подходов был использован в работах [6–8], авторы которых получали наночастицы дисульфида молибдена определенных размеров, задавая эти размеры путем использования обратных мицелл в качестве нанореакторов. В других работах для получения наночастиц использовался метод их экстракции из массы измельченного порошкообразного MoS_2 [5, 9]. Отметим, что первый метод отличается многостадийностью и значительной сложностью, а второй – крайне малым выходом.

В последние годы получил развитие еще один метод, потенциально пригодный для получения частиц MoS_2 нанометрового диапазона – метод монослоевого диспергирования. Он подразумевает расслаивание кристаллов MoS_2 в жидкой среде на монослой трехатомной толщины (~0.6 нм) и последующую сборку частиц материала. Указания на наноразмерный характер этих частиц, капсулированных в полимере, ранее были получены

при исследовании спектров поглощения полимерных пленок, содержащих такие частицы [10].

Целью настоящей работы было выявить присутствие наночастиц в MoS_2 , полученном методом монослоевого диспергирования, а также стабилизирующие способности разных растворителей по отношению к наночастицам и возможное влияние природы растворителя на распределение частиц по размерам. Для этого с помощью метода оптического поглощения были изучены спектральные характеристики суспензий наночастиц MoS_2 в воде, ацетонитриле, этаноле и хлороформе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения диспергированного дисульфида молибдена природный очищенный MoS_2 (молибденит) марки ДМ-1 подвергали монослоевому диспергированию согласно описанной ранее методике [11], которая включает интеркалирование исходного MoS_2 литием и расщепление интеркаляционного соединения LiMoS_2 в воде (1 г/л). Затем дисперсию подкисляли, образовавшиеся частицы MoS_2 отделяли от водной фазы путем центрифугирования и промывали деионизированной водой. Для получения суспензий наночастиц полученный материал суспендировали в воде или (после промывки органическим растворителем) в органическом растворителе при обработке в ультразвуковой ванне “Сапфир” (УЗВ-2.8, рабочая частота 35 кГц). Концентрацию MoS_2 варьировали в диапазоне 0.005–0.05 мг/мл (3.1×10^{-5} – 3.1×10^{-4} М). Для получения порошкообразного материала осадок MoS_2 после подкисления дисперсии высушивали в вакууме при 100°C.

Регистрацию спектров оптического поглощения проводили с помощью спектрофотометра TU-1901 фирмы “Люмэкс” (200–900 нм) на воздухе при комнатной температуре на нескольких образцах. Для съемки спектров поглощения исходного кристаллического и дисперсного MoS_2 в порошкообразном виде образцы помещали между двумя кварцевыми стеклами. В случае суспензий использовали кварцевые кюветы. Коротковолновый предел регистрации спектра суспензий определялся собственным поглощением использованного растворителя. Анализ плохоразрешенных спектров поглощения суспензий проводили на основе разложения их на гауссианы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры поглощения твердого MoS_2 . На рис. 1 показаны спектры оптического поглощения твердофазных порошкообразных образцов: исходного кристаллического дисульфида молибдена и полученного методом монослоевого диспергирования. Спектр поглощения кристаллического MoS_2 (рис. 1, кривая 1) состоит из несколь-

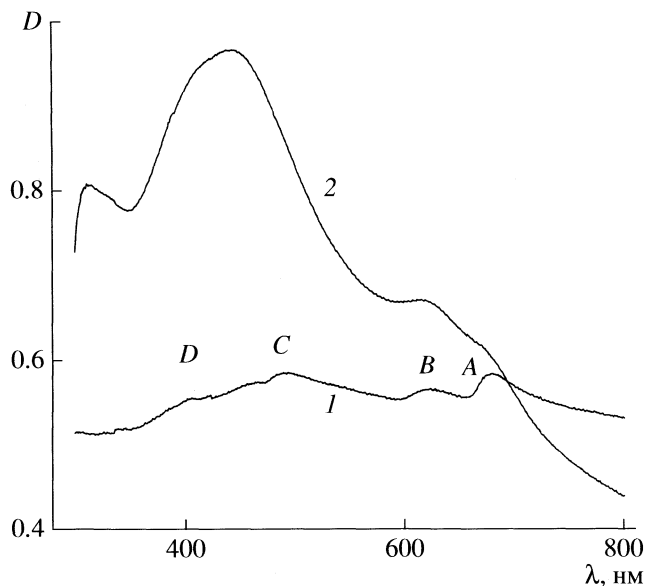


Рис. 1. Спектры оптического поглощения порошков дисульфида молибдена: 1 – исходный кристаллический, 2 – диспергированный.

ких полос с максимумами при ~400 (D), ~460 (C), ~615 (B) и ~660 нм (A). Положения краев и максимумов поглощения этого спектра хорошо совпадают с соответствующими характеристиками спектра поглощения кристаллического дисульфида молибдена, приведенного в работах [6, 8]. Полосы поглощения в области ~500 и ~700 нм, как известно [8], определяются прямыми переходами в зону проводимости из глубины и верха валентной зоны соответственно. Максимумы, проявляющиеся с коротковолновой стороны этих полос (A, B и C, D), имеют экситонную природу.

Как видно из рис. 1 (кривая 2), для порошкообразного диспергирования MoS_2 характерно присутствие тех же максимумов и положений полос поглощения, что и для кристаллической формы. Наблюдаемое различие в соотношении интенсивностей полос поглощения в области 300–800 нм для двух соединений может быть связано с разной толщиной образцов и дефектами структуры порошкообразного диспергированного MoS_2 , образующимися на стадии расщепления и фрагментирования кристаллического предшественника [6, 12, 13]. Таким образом, можно заключить, что в высушенном диспергированном MoS_2 реконструируется трехмерная структура кристаллического аналога.

Спектры поглощения суспензий диспергированного MoS_2 . На рис. 2 приведены оптические спектры поглощения суспензий диспергированного MoS_2 (концентрация $c = 0.05$ мг/мл) в разных растворителях. Спектры состоят из нескольких максимумов в области 220–380 нм, хорошо выра-

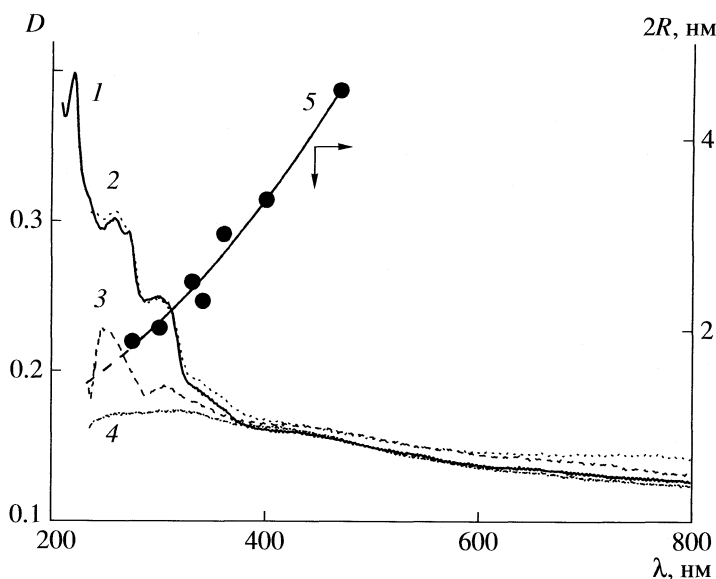


Рис. 2. Спектры поглощения суспензий диспергированного MoS_2 ($c = 0.05$ мг/мл) в ацетонитриле (1), этаноле (2), хлороформе (3), воде (4), а также положение адсорбционных максимумов A в зависимости от размера частиц по данным [5, 6] (5).

женного плеча при 380–600 нм и малоинтенсивного длинноволнового поглощения при $\lambda > 600$ нм. Спектры в ацетонитриле (кривая 1) и в этаноле (кривая 2) в коротковолновой области совпадают, что было отмечено также в работе [5]. Спектр в хлороформе (кривая 3) отличается в коротковолновой области от спектров в ацетонитриле и этаноле меньшей интенсивностью. Еще более резкое уменьшение интенсивности спектра для $\lambda < 350$ нм характерно для суспензий MoS_2 в воде. Положения максимумов в спектрах поглощения, определенные по разложению на гауссианы, практически совпали для разных растворителей. Поэтому в таблице приведены значения только для ацетонитрила.

Авторы работ [6, 8] на основе исследования суспензий наночастиц MoS_2 с узким распределением по размерам полагают, что природа переходов в оптических спектрах наночастиц та же, что и для объемных кристаллов, но вследствие квантово-размерных эффектов спектры наночастиц сдвинуты в голубую область.

Положение максимумов в спектрах поглощения диспергированного MoS_2 в ацетонитриле и оценка размеров ($2R$) наночастиц дисульфида молибдена, вычисленная по эмпирической кривой 5 на рис. 2

λ , нм	$2R$, нм	λ , нм	$2R$, нм
233	1.5	305	2.1
259	1.7	342	2.6
275	1.8	400–600	≥ 5

Спектры суспензий диспергированного MoS_2 в области $\lambda < 600$ нм похожи на спектры частиц MoS_2 нанометрового диапазона (< 5 нм), полученных путем направленного синтеза [6–8] или путем многостадийной экстракции и концентрирования из порошкообразного кристаллического MoS_2 [5, 9], что указывает на их присутствие в изученных суспензиях в существенных количествах. Однако в отличие от работ [6–8] в нашем случае, исходя из природы метода монослоевого диспергирования (расслаивание кристалла и сборка частиц из монослоевых фрагментов), трудно ожидать образования наночастиц одного определенного размера, более вероятным представляется широкое распределение этих частиц по размерам. Кроме того, наряду с частицами нанометрового диапазона, по-видимому, имеются и частицы более крупных размеров, ответственные за поглощение в длинноволновой области (> 600 нм). В результате спектры на рис. 2 плохо разрешены и, хотя полученный набор максимумов (таблица) находится в диапазоне максимумов поглощения, наблюдавшихся для моноразмерных частиц с $2R \approx (< 2.5\text{--}4.5)$ нм [6, 8], он не совпадает полностью ни с одним из этих наборов. В то же время положения ряда максимумов в полученных нами спектрах близки к наблюдавшимся авторами [5] для смеси частиц.

Оценка размеров наночастиц в суспензиях. Для анализа результатов нами был использован подход, примененный в работе [5], где изучались частицы MoS_2 , полученные методом экстракции из массы порошкообразного материала. Он основан на допущении, что в растворителе присутствуют частицы разного размера, и каждый из наблю-

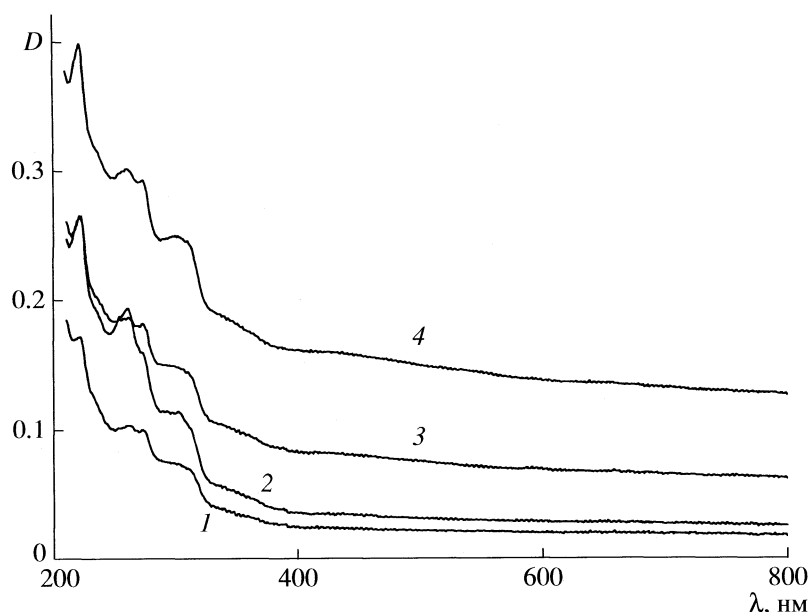


Рис. 3. Спектры поглощения суспензии диспергированного MoS_2 в ацетонитриле для разных концентраций дисульфида молибдена: 1 – 0.005, 2 – 0.01, 3 – 0.025, 4 – 0.05 мг/мл.

даемых максимумов может быть интерпретирован как максимум А, а остальные спектральные особенности частиц данного размера вносят вклад в более коротковолновые компоненты спектра. Для оценки размеров использована эмпирическая корреляция между положением максимума А в спектре поглощения и размером частиц $2R$ (рис. 2, кривая 5). Для ее построения использованы данные по монодисперсным частицам [6], а также значения размеров частиц в смеси, рассчитанные по смещению края поглощения, из работы [5]. Определенные в таком приближении размеры наночастиц диспергированного MoS_2 приведены в таблице. Отметим, что для наночастиц с $2R < 2$ нм оценка размеров менее достоверна, чем для остальных, поскольку она получена экстраполяцией кривой в область меньших размеров.

Несмотря на то, что полученные величины указывают только на возможность присутствия в смеси наночастиц данных размеров, важно отметить дискретный характер самого распределения частиц MoS_2 по размерам. Очевидно, это связано с особенностями строения вещества. Как известно, его кристаллическая структура образована плоскими слоями трехатомной толщины S–Mo–S (0.615 нм), связанными между собой ван-дер-ваальсовыми связями. Таким образом, по крайней мере, в одном измерении (перпендикулярном базальным плоскостям) размеры частиц должны иметь дискретный характер. Диапазону найденных возможных размеров соответствуют наночастицы, содержащие от 3 (1.85 нм) до 8 (4.9 нм) монослоев дисульфида молибдена. Это согласуется с данными высокоразрешающей электронной мик-

роскопии, которые указывают на присутствие после монослоевого диспергирования частиц, содержащих несколько монослоев, даже в высушенном порошкообразном MoS_2 [14].

Близость формы спектров, соответствующих разным растворителям, и различие в интенсивности полос для $\lambda < 500$ нм (рис. 2, кривые 1–4), по-видимому, указывает на то, что геометрические характеристики частиц (размеры и распределение по размерам) в разных растворителях (по крайней мере, органических) близки, однако природа растворителя оказывает влияние на количество наночастиц. По стабилизирующему действию на наночастицы MoS_2 указанные растворители можно расположить в ряд: ацетонитрил, этанол > хлороформ > вода.

На рис. 3 приведены спектры поглощения суспензии MoS_2 в ацетонитриле для разных концентраций дисульфида молибдена (0.005–0.05 мг/мл). Разложение спектров показало, что изменение концентрации не меняет набора и положения максимумов поглощения. В области 400–800 нм (наночастицы размером $2R \geq 5$ нм) наблюдается почти монотонное увеличение оптической плотности в зависимости от концентрации во всем ряду. В области $\lambda < 400$ нм ($2R < 3.4$ нм) проявляется тенденция к увеличению интенсивности полос поглощения для малых концентраций ($c \leq 0.01$ мг/мл), причем наибольший рост претерпевают коротковолновые компоненты (233–300 нм).

Наблюдаемая картина, по-видимому, указывает на относительное увеличение количества наночастиц малого размера при уменьшении кон-

центрации суспензий нанодисперсного MoS_2 . Это связано, вероятно, с тем, что более крупные частицы представляют собой агрегаты наночастиц или способны адсорбировать на своей поверхности малые наночастицы, которые могут переходить в раствор при уменьшении концентрации. Отметим, что при таком механизме относительное количество малых частиц может меняться в гораздо большей степени, чем крупных, что, по-видимому, и объясняет повышенный рост оптической плотности в коротковолновой области при уменьшении концентрации.

Таким образом, в результате изучения спектров оптического поглощения дисульфида молибдена, полученного методом монослоевого диспергирования кристаллического предшественника, показано, что в этом процессе значительная часть материала переходит в наноразмерное состояние и стабилизируется в виде наночастиц в различных растворителях. По своему стабилизирующему действию на наночастицы MoS_2 изученные растворители располагаются в ряд: ацетонитрил, этанол > хлороформ > вода. При уменьшении концентрации диспергированного MoS_2 в ацетонитриле наблюдается тенденция к увеличению количества наночастиц. При сушке и термообработке диспергированного MoS_2 происходит агрегирование наночастиц, что приводит к частичной реконструкции кристаллической структуры массивного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных си-

стем и материалов”) и Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32886 и № 05-03-33118).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borsenberger P.M., Weiss D.S.* // Photoreceptors for Xerography. N.Y.: Marcell Dekker, 1998. P. 12.
2. *Давиденко Н.А., Ищенко А.А.* // Теорет. и эксперим. химия. 2002. Т. 38. № 2. С. 84.
3. *Huynh W.U., Dittmer J.J., Teclamarlam N. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. Iss. 11. Art. № 115326.
4. *Kam K.K., Parkinson B.A.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 4. P. 463.
5. *Khairutdinov R.F., Rubtsova N.A., Costa S.M.B.* // J. Lumin. 1996. V. 68. № 6. P. 299.
6. *Wilcoxon J.P., Newcomer P.P., Samara G.A.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 12. P. 7934.
7. *Chikan V., Kelley D.F.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 15. P. 3794.
8. *Wilcoxon J.P., Samara G.A.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 11. P. 7299.
9. *Peterson M.W., Nenadovic M.T., Rajh T. et al.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 6. P. 1400.
10. *Румянцев Б.М., Журавлева Т.С., Бибииков С.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 89. № 6. С. 1117.
11. *Голубь А.С., Проценко Г.А., Гумилева Л.В. и др.* // Изв. АН Сер. хим. 1993. № 4. С. 672.
12. *Frindt R.F., Yoffe A.D.* // Proc. Roy. Soc. (L.) Ser. A. 1963. V. 273. № 1352. P. 69.
13. *Evans B.L., Young P.A.* // Ibid. 1965. V. 284. № 1398. P. 402.
14. *Голубь А.С., Зайковский В.И., Лененко Н.Д. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 9. С. 1837.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ИЗОТОПОМЕРОВ ВОДЫ НА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

© 2009 г. С. Н. Ланин, Н. В. Ковалева, Л. А. Литвинчева

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

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

Поступила в редакцию 15.11.2007 г.

Газохроматографическим методом в интервале температур 50–80°C измерены изотермы адсорбции и рассчитаны изостерические теплоты адсорбции изотопомеров воды в области низких заполнений на двух активных углях (Norit и ФАС) с близким объемом микропор (0.38 и 0.37 см³/г), но разной химией поверхности (АУ Norit с гидрофильной и АУ ФАС с гидрофобной поверхностью). Установлено, что на АУ Norit изотермы имеют выпуклую, на АУ ФАС – вогнутую к оси адсорбции форму. Показано, что при всех равновесных давлениях адсорбция Н₂О и D₂О на АУ Norit значительно превышает адсорбцию на АУ ФАС. Сделан вывод, что изотермы адсорбции Н₂О и D₂О на каждом адсорбенте очень близки, однако наблюдается некоторое превышение изотерм и теплот адсорбции D₂О по сравнению с Н₂О, что связано с небольшими различиями во взаимодействиях адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат, а также со структурой молекул адсорбатов.

Физико-химические свойства изотопомеров очень близки, поэтому разделение их смесей является проблемой. Для полного разделения изотопных молекул адсорбционными методами необходимо правильно выбрать адсорбент и условия разделения, а для этого необходимо изучать адсорбцию изотопных молекул на разных адсорбентах.

Из многочисленных литературных данных известно, что адсорбционные свойства дейтерированных и обычных форм водорода и углеводородов несколько различаются. В зависимости от общей массы и строения молекулы, природы поверхности и температуры эксперимента дейтерированные молекулы могут адсорбироваться как сильнее [1–3], так и слабее [4–7] своих водородсодержащих аналогов. Но в литературе очень мало сведений о влиянии на адсорбцию замещения атомов водорода на атомы дейтерия в молекулах воды. В одной из последних работ [8] исследованы при температурах 20–30°C адсорбционные характеристики Н₂О и D₂О на двух активных углях: ВАХ950, содержащем как микро-, так и мезопоры, и G209, преимущественно микропористом. Получены изотермы адсорбции и десорбции Н₂О и D₂О при p/p_s от 0 до 1. Изотермы Н₂О и D₂О на этих активных углях почти не отличаются друг от друга. Однако отмечены значительные различия в гистерезисе изотерм (более обширный для Н₂О) и кинетике адсорбции (более быстрой для D₂О). Авторы считают, что причиной этому является квантовый изотопный эффект [8].

Цель данной работы – исследование адсорбции изотопомеров воды на двух активных углях

(Norit и ФАС) с близким объемом микропор (0.38 и 0.37 см³/г), но с разной химией поверхности (гидрофильной и гидрофобной).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбенты. В качестве адсорбентов использовали активные угли (АУ): АУ-Norit с гидрофильной поверхностью [9] и фурфуроловый АУ ФАС, поверхность которого гидрофобна [10]. В табл. 1 представлены следующие структурные характеристики этих адсорбентов: s – величина удельной поверхности, измеренная по методу БЭТ из изотерм адсорбции С₆Н₆ при 30°C и N₂ при 77 К; V – общий объем пор, определенный из изотерм адсорбции С₆Н₆ при 30°C при относительном давлении (p/p_s), равным 1; W_0 – объем микропор и a_0 – предельная величина адсорбции в микропорах (вычислены по уравнению Дубинина–Радушкевича из изотерм адсорбции С₆Н₆ при 30°C) [11]; $r_{ми}$ – средний радиус микропор, вычисленный по уравнению Дубинина–Штокли [12].

Таблица 1. Удельная поверхность и параметры пористой структуры активных углей (АУ), использованных в работе

Сорбент	$s^{C_6H_6}$, м ² /г	s^{N_2} , м ² /г	V , см ³ /г	W_0 , см ³ /г	a_0 , ммоль/г	$r_{ми}$, нм
Norit [9]	1070	1840	0.85	0.38	4.21	0.54
ФАС [10]	1250		0.68	0.37		0.46

Обозначения см. текст.

Таблица 2. Характеристика адсорбатов

Адсорбат	M	μ , D	α , Å ³	p_s , мм рт. ст.	
				70°C	80°C
H ₂ O	18	1.84	1.471	233.7	355.1
D ₂ O	20	1.86	1.460	220.7	337.0

Обозначения: M – молекулярная масса; μ – дипольный момент; α – поляризуемость молекул.

Адсорбаты. В качестве адсорбатов использовали изотопомеры воды: H₂O и D₂O (99.9% чистоты). Некоторые их физико-химические характеристики представлены в табл. 2.

Газохроматографические исследования. Изотермы адсорбции H₂O и D₂O измеряли газохроматографическим методом и рассчитывали из проявительных хроматограмм по известной методике [13]. Использовали хроматографы Кристалл Люкс 4000М и ЛХМ с детекторами по теплопроводности. Применяли стеклянные колонки длиной 20 см и внутренним диаметром 2 мм. Масса адсорбентов в колонках составляла: для АУ Norit 0.3518 г, для АУ ФАС – 0.3530 г. Активные угли перед газохроматографическими исследованиями кондиционировали прогреванием в токе газа-носителя (гелий) в течение 12 ч при 200°C. Скорость газа-носителя в различных опытах составляла от 20 до 25 мл/мин. Объем вводимой пробы изменяли от 0.2 до 10 мкл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции. В работе измерены изотермы адсорбции легкой и тяжелой воды на активном угле (АУ) Norit при температурах 70 и 80°C (рис. 1) и на АУ ФАС при температурах 50, 60, 70, 75, 80°C (рис. 2). Из этих рисунков видно, что форма (S-образная или вогнутая в сторону оси адсорбции) изотерм адсорбции изотопомеров

воды (близкая для H₂O и D₂O) определяется природой сорбента.

Изотермы адсорбции H₂O и D₂O на АУ Norit выпуклы к оси адсорбции в области относительных давлений (p/p_s) до 0.1 (рис. 3). Наличие выпуклого участка свидетельствует о том, что в области малых значений p/p_s адсорбция происходит преимущественно на поверхностных кислородосодержащих активных центрах (ПАЦ) [14], присутствующих на поверхности активного угля Norit, за счет водородных связей при относительно слабых дисперсионных взаимодействиях молекул воды с углеродной поверхностью. Далее, при $p/p_s > 0.1$ рост адсорбции замедляется, что связано с заполнением ПАЦ. Адсорбированные молекулы воды становятся, в свою очередь, вторичными адсорбционными центрами, на которых за счет водородных связей адсорбируются другие молекулы воды с образованием двумерных комплексов [14], и при $p/p_s > 0.2$ адсорбция начинает вновь увеличиваться.

Поверхность другого адсорбента (АУ ФАС) – гидрофобна и не содержит ПАЦ. Изотермы адсорбции изотопомеров воды имеют вогнутую форму (рис. 2), что свидетельствует о слабом взаимодействии адсорбат–адсорбент.

В области очень малых заполнений молекулы H₂O не взаимодействуют друг с другом, и адсорбция на гидрофобной поверхности протекает в основном за счет сил Ван-дер-Ваальса. Адсорбция последующих молекул, которая протекает уже на вторичных адсорбционных центрах, обязана как ван-дер-ваальсовскому взаимодействию, так и образованию водородных связей. Однако адсорбция растет очень медленно (рис. 3а) и даже при $p/p_s = 0.6$ величина адсорбции ($a = 0.4$ ммоль/г, рис. 3б) еще очень далека до предельной величины адсорбции ($a_{\max} = 12.6$ ммоль/г).

Изотермы адсорбции H₂O и D₂O на активных углях очень близки. Однако наблюдались заметные различия, обусловленные свойствами молекул адсорбатов H₂O и D₂O, проявляющимися в

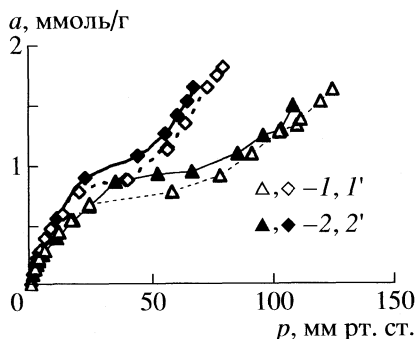


Рис. 1. Изотермы адсорбции H₂O (1, 1') и D₂O (2, 2') на АУ Norit при 70 (1', 2') и 80°C (1, 2).

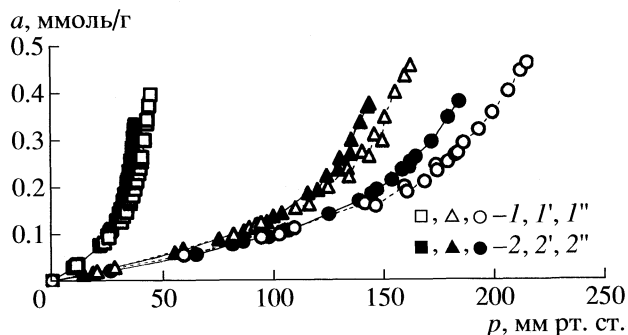


Рис. 2. Изотермы адсорбции H₂O (1, 1', 1'') и D₂O (2, 2', 2'') на АУ ФАС при 50 (1, 2), 75 (1', 2') и 80°C (1'', 2'').

межмолекулярных взаимодействиях адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат. При низких относительных давлениях, когда взаимодействия адсорбат–адсорбент являются наиболее важными, на гидрофобной поверхности АУ ФАС адсорбция H_2O и D_2O протекает за счет энергии дисперсионных взаимодействий, которая пропорциональна поляризуемости молекул (α). Поскольку поляризуемость молекулы H_2O несколько больше, чем молекулы D_2O , на АУ ФАС в области p/p_s до 0.5 сильнее адсорбируются молекулы H_2O , чем молекулы D_2O (рис. 3б). Однако эта разница очень мала. Это, так называемый, квантово-механический изотопный эффект [7].

На АУ Norit в области до 0.1 p/p_s изотермы изотопомеров воды почти совпадают (рис. 3б). В этой области взаимодействия молекул H_2O и D_2O с поверхностью АУ осуществляются за счет энергии дисперсионных взаимодействий (она выше для H_2O) и за счет водородных связей с функциональными группами на поверхности АУ (их энергия выше для D_2O). В рассматриваемом случае суммарно эти два вида межмолекулярных взаимодействий для изотопомеров воды близки.

С увеличением заполнения поверхности, определяющую роль в адсорбции начинают играть взаимодействия адсорбат–адсорбат (водородные связи). Поскольку у тяжелой воды энергия этих взаимодействий больше, так как межмолекулярная связь $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ несколько слабее, чем $\text{O}-\text{D}-\text{O}$ (длина водородной связи $\text{O}-\text{D}$ меньше, чем $\text{O}-\text{H}$) [8], то на обоих активных углях при всех исследованных температурах адсорбция D_2O при одних и тех же значениях p/p_s несколько больше адсорбции H_2O . Причем эта разница в величинах адсорбции D_2O и H_2O на АУ ФАС увеличивается с повышением температуры (рис. 2).

На рис. 4 сопоставлены изотермы адсорбции H_2O и D_2O при 70°C на исследованных активных углях. Несмотря на то, что объем микропор у них почти одинаков, изотермы на АУ Norit лежат значительно выше, чем изотермы на АУ ФАС. Это связано с химией поверхности исследованных активных углей, а именно с отсутствием ПАЦ на поверхности АУ ФАС.

Теплоты адсорбции. Теплоты адсорбции изотопомеров воды были рассчитаны по уравнению Клапейрона-Клаузиуса из изостер с точностью $\pm 10\%$ (изостеры – линейны с коэффициентом корреляции 0.99)

$$d \ln p / dT = Q / RT^2. \quad (1)$$

На активном угле Norit в области малых заполнений теплота адсорбции H_2O ниже теплоты конденсации ($L_{\text{H}_2\text{O}} = 10.1$ ккал/моль). С увеличением величины адсорбции теплота растет, проходит через максимум и падает до теплоты конденсации

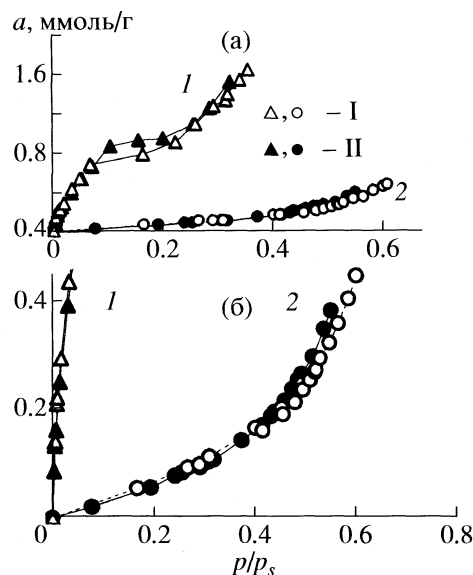


Рис. 3. Изотермы адсорбции в интервале: а – 0–2.0 и б – 0–0.4 ммоль/г H_2O (I) и D_2O (II) для различных сорбентов: АУ Norit (1), АУ ФАС (2).

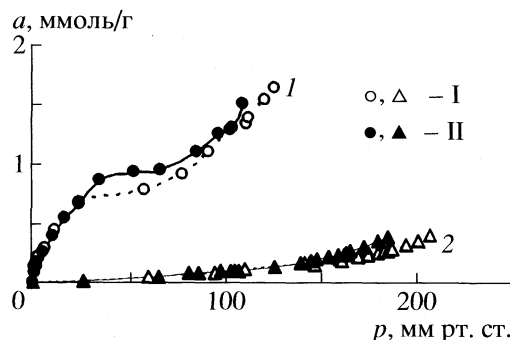


Рис. 4. Изотермы адсорбции H_2O (I) и D_2O (II) при 70°C для различных сорбентов: АУ Norit (1) и АУ ФАС (2).

с дальнейшим ростом величины адсорбции (рис. 5). Похожая зависимость наблюдалась в работе [15] при адсорбции воды на АУ на основе полиакрилонитрила. Теплоты адсорбции D_2O почти при всех заполнениях превышают теплоты адсорбции H_2O . При очень низких заполнениях они равны теплоте конденсации ($L_{\text{D}_2\text{O}} = 10.14$), оставаясь практически постоянными до $a = 0.75$ ммоль/г, а затем увеличиваются, проходят через максимум и уменьшаются, оставаясь немного выше теплоты конденсации.

На АУ ФАС (рис. 6) начальные теплоты адсорбции H_2O меньше энергии водородной связи (~ 5 ккал/моль), это указывает на то, что первые молекулы взаимодействуют с гидрофобной поверхностью адсорбента за счет дисперсионных сил. В области малых заполнений молекулы H_2O не взаимодействуют друг с другом, и адсорбция пер-

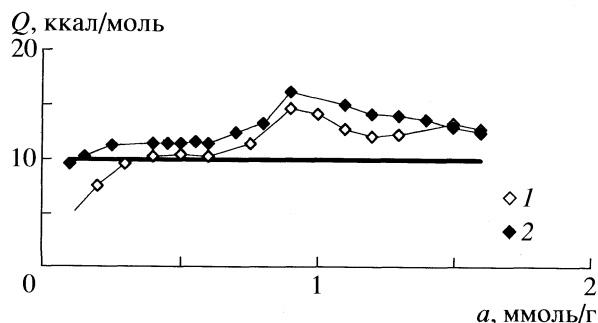


Рис. 5. Зависимости изостерических теплот адсорбции H_2O (1) и D_2O (2) от величины адсорбции на АУ Norit.

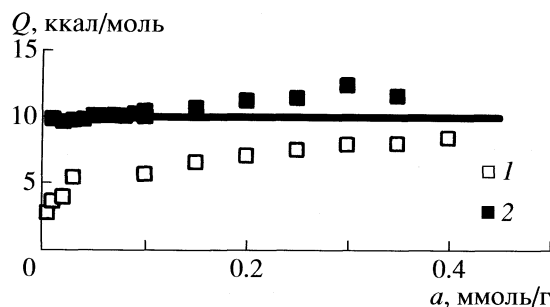


Рис. 6. Зависимости изостерических теплот адсорбции H_2O (1) и D_2O (2) от величины адсорбции на АУ ФАС.

вых молекул H_2O на гидрофобной поверхности протекает в основном за счет дисперсионных сил (Ван-дер-Ваальса). Адсорбция последующих молекул, которая протекает уже на вторичных адсорбционных центрах, определяется как дисперсионными взаимодействиями, так и образованием водородных связей. С увеличением заполнения теплоты растут, но при всех заполнениях лежат ниже теплоты конденсации, что указывает на гидрофобный характер поверхности этого адсорбента. Теплоты адсорбции D_2O при всех заполнениях превышают теплоты адсорбции H_2O и лежат немного выше теплоты конденсации (рис. 6).

Некоторое превышение теплот адсорбции D_2O по сравнению с теплотами адсорбции H_2O на обоих АУ можно объяснить тем фактом, что энергия водородных связей молекул D_2O с ПАЦ несколько больше энергии водородных связей молекул H_2O . Также это, возможно, связано с квантово-статистическим изотопным эффектом, который заключается в том, что энергетический уровень колебания центра масс и вращения адсорбированной молекулы с более тяжелым изотопом лежат ниже и ближе друг к другу, по сравнению с молекулой с более легким изотопом. По этой причине содержащие дейтерий молекулы должны адсорбироваться сильнее своих более легких аналогов [7].

Энергия Гельмгольца и энтропия адсорбции. Для H_2O и D_2O на АУ Norit и ФАС вычислены из изотерм адсорбции дифференциальные изменения энергии Гельмгольца адсорбции по уравнению

$$-\Delta F = RT \ln(p/p_s) \quad (2)$$

и дифференциальные молярные изменения энтропии адсорбции по уравнению

$$\Delta S = -(Q + \Delta F)/T. \quad (3)$$

Изменения энергии Гельмгольца адсорбции при всех значениях a для D_2O больше, чем для H_2O . Изменение дифференциальной молярной энтропии адсорбции указывает на меньшую подвижность молекул D_2O по сравнению с молекулами H_2O .

Коэффициенты разделения изотопомеров. Разделение изотопомеров часто осуществляется газохроматографическим методом. В работах [16–19] газохроматографическим методом на графитированной термической саже были разделены изотопомеры углеводородов ($\text{CH}_4\text{--CD}_4$; $\text{C}_2\text{H}_6\text{--C}_2\text{D}_6$; $\text{C}_6\text{H}_6\text{--C}_6\text{D}_6$; $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{--C}_6\text{D}_{12}$) с коэффициентами разделения 1.006–1.007. В работе [20] осуществлено газохроматографическое разделение смеси толуол–дейтеротолуол на стеклянных капиллярных колонках диаметром 0.3 мм, длиной 50 м, с неподвижными фазами разной полярности с пламенно-ионизационным детектором. Полученное значение коэффициента разделения толуол–дейтеротолуол составляло на сквалане 1.059 при 2°C . При использовании других неподвижных фаз, таких как динонилфталат и силиконовое масло, установлено, что с увеличением полярности неподвижной жидкой фазы эффективность разделения при тех же условиях эксперимента уменьшается.

Представляло интерес рассчитать коэффициенты разделения изотопомеров воды (k) на активных углях Norit и ФАС. Они рассчитаны при установлении равновесия в хроматографической колонке и при малом заполнении поверхности при 70°C по уравнению [7]:

$$K = V_m(\text{D}_2\text{O})/V_m(\text{H}_2\text{O}), \quad (4)$$

где $V_m(\text{D}_2\text{O})$ – удельный удерживаемый объем D_2O , $V_m(\text{H}_2\text{O})$ – удельный удерживаемый объем H_2O . Рассчитанные значения коэффициентов разделения изотопомеров воды составляли на АУ Norit 1.07, на АУ ФАС – 1.24.

Авторы выражают благодарность Рамочной Программе Европейского Союза (контракт 5032, 2005) и Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32995) за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Зотова Т.В., Елисеева Н.М. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. С. 1021.
2. Brunner F., Cartoni G., Liberti A. // *Analyt. Chem.* 1966. V. 38. P. 298.
3. Киселев А.В., Худяков В.Л., Яшин Я.И. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 2. С. 448.
4. Brunner F., Ciccioli P., Di Corcia A. // *Analyt. Chem.* 1972. V. 44. P. 894.
5. Liberti A., Pela A. // *Ibid.* 1967. V. 39. P. 1618.
6. Качурихин В.Е., Зельвенский Я.Д. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 2594.
7. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
8. Fletcher A.J., Thomas K.M. // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 2107.
9. Хохлова Т.Д., Шония Н.К., Власенко Е.В. // Тез. докл. Всерос. симпозиума по химии поверхности, адсорбции и хроматографии. Москва. 1999. С. 160.
10. Кузнецов Б.В., Муххамед А.К.Я. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 5. С. 319.
11. Дубинин М.М. // Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. 127 с.
12. Dubinin M.M., Stoeckli H.F. // *J. Colloid. Interface Sci.* 1980. V. 75. P. 34.
13. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Мир, 1990. С. 447.
14. Варпанетян Р.Ш., Волощук А.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055.
15. Варпанетян Р.Ш., Волощук А.М., Дубинин М.М., Якубов Т.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 9. С. 1934.
16. Liberti A., Cartoni G., Brunner F. // *J. Chrom.* 1963. V. 12. P. 8.
17. Brunner F., Cartoni G. // *J. Chrom.* 1963. V. 16. P. 396.
18. Brunner F., Cartoni G. // *Analyt. Chem.* 1964. V. 36. P. 1522.
19. Di Corcia A., Liberti A. // *Trans. Faraday Soc.* 1970. V. 66. P. 967.
20. Сакодынский К.И., Картони Дж. Р., Пела А. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 2887.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.72:544.344.015.5.081.+543.52:546.11.027*3

АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ *n*-трет-ОКТИЛФЕНИЛОВОГО ЭФИРА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ (ТРИТОНА X-100) В СИСТЕМЕ ВОДА/ЦИКЛОГЕКСАН

© 2009 г. М. Г. Чернышева, З. А. Тясто, Г. А. Бадун

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

Поступила в редакцию 23.11.2007 г.

С помощью метода сцинтиллирующей фазы проведено исследование распределения неионогенного поверхностно-активного вещества Тритон X-100 в системе водный раствор–циклогексан. Показано, что увеличение наблюдаемого коэффициента распределения с увеличением отношения объемов водной и органической фаз объясняется тем, что Тритон X-100 состоит из смеси гомологов с разным числом этоксиэтильных звеньев, для которых коэффициент распределения между фазами различается во много раз. Для реального состава Тритона X-100 сделана оценка соответствующих значений коэффициентов распределения компонентов ПАВ и смоделировано его поведение в рассматриваемой системе, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В настоящее время громадное внимание уделяется исследованию свойств систем, содержащих смеси различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1–3]. В таких системах за счет взаимного влияния входящих в их состав веществ наблюдаются эффекты, которые не могут возникнуть путем “механического суммирования” свойств индивидуальных компонентов [4]. Известно также, что многие имеющие широкое практическое применение ПАВ представляют собой не индивидуальное вещество, а являются смесью гомологов с различной длиной углеводородного хвоста или разным числом звеньев в полимерной цепи [5].

Примером таких систем являются неионогенные ПАВ, у которых гидрофильная часть представляет собой полиэтоксилированную цепь. В частности, соединение Тритон X-100 представляет собой *пара*-трет-октилфениловый эфир полиэтиленгликоля (C_8PhEO_n) со средним числом звеньев $-OCH_2CH_2-$, равным десяти. Благодаря тому, что Тритон X-100 хорошо растворим и в воде, и в углеводородах, это вещество активно используется при изучении механизмов избирательного смачивания в системах твердая поверхность – полярная жидкость (водные растворы ПАВ и их смесей) – неполярная жидкость (предельные и ароматические углеводороды) [6, 7].

При исследовании влияния Тритона X-100 (TX-100) на избирательное смачивание в системе вода–циклогексан–твердое тело установлено, что коэффициент распределения ПАВ между жидкостями (K_{ow}) зависит от объема фаз [8]. Оказалось, при равных объемах жидких фаз (по 3 мл) значение коэффициента распределения составляло 1.6, что близко к величине K_{ow} , найденной в работе [9]. Однако при уменьшении объема водной фазы

коэффициент распределения уменьшался, причем наблюдалась практически линейная зависимость K_{ow} от отношения объемов фаз. Необходимо отметить, что в работе [9] концентрацию Тритона X-100 в воде и циклогексане определяли спектрофотометрически, и исследование проводили при равных объемах фаз. Безусловно, столь необычное поведение TX-100, выражающееся в изменении коэффициента распределения между водой и циклогексаном при изменении их количества, потребовало проведения дополнительных исследований для определения причин этого явления.

Для определения концентрации TX-100 в жидких фазах при низких концентрациях ПАВ и малых величинах объема жидкой фазы спектрофотометрия практически неприменима. В данной работе для исследования поведения этого ПАВ в системе вода–циклогексан предлагается использовать меченный тритием TX-100 и метод сцинтиллирующей фазы (СФ) в варианте, описанном в [10]. Ранее этот метод применяли для исследования распределения ПАВ между водным раствором и ароматической жидкостью (толуолом или пара-ксилолом) [11, 12], в которую вводились небольшие добавки неионогенного вещества 2,5-дифенилоксазола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Тритон X-100 (Sigma-Aldrich). Хроматографический анализ фракционного состава исходного TX-100 проводили с помощью сверхкритического флюидного хроматографа SCF Analytical Chromatograph, оснащенного УФ-детектором компании Thar Technologies; 15 мкл 2% раствора TX-100 в этаноле вносили на колонку (Cro-

masil, температура колонки 33°C). В качестве подвижной фазы использовался CO₂, содержащий в качестве соразтворителя 25% этанол (скорость потока 4 мл / мин, давление 250 бар). Детектирование проводили при 235 нм.

Циклогексан (“х.ч.”) перед использованием перегоняли. Для взаимного насыщения смесь циклогексана и дистиллированной воды выдерживали не менее 5 суток. Все эксперименты проводили при температуре 20–22°C.

Для введения радиоактивной метки в ТХ-100 использовали метод термической активации трития [13]. При этом применили вариант метода, позволяющий получать меченые соединения с равномерным распределением трития по компонентам препарата. Ранее такой подход был использован для введения трития в гуминовые вещества [14].

Для придания сцинтиллирующих свойств циклогексану, к нему добавляли нафталин (4 мас. %) и 2,5-дифенилаксазол (0.4 мас. %). Радиоактивность измеряли с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра RackBeta 1215 (LKB, Finland). С помощью калибровочных кривых зависимости формы спектра излучения от гашения препарата определяли эффективность регистрации трития в органической фазе.

Эксперименты проводили в полиэтиленовых флаконах (диаметр 1.5 см, объем 6 мл) (Wallac Oy, Finland). Во флакон вносили воду или водный раствор ³H-ТХ-100 и аккуратно добавляли циклогексан. После этого флакон с двухфазной системой помещался в спектрометр RackBeta 1215 и проводили измерение скорости счета интервалами по 1 мин до установления равновесия (1–3 суток). За некоторыми образцами следили в промежутке времени до полугода. Для подтверждения правильности регистрируемых значений радиоактивности проводили отбор части циклогексана в другой флакон и измеряли радиоактивность отбора и остатка. С помощью такого подхода можно определить не только концентрацию меченого вещества в органической фазе, но и вклад скорости счета с границы раздела фаз и в итоге рассчитать величину адсорбции ПАВ на границе раздела двух жидкостей [10].

Сделано две серии экспериментов: в первой серии меченный тритием ТХ-100 первоначально находился в водной фазе, во второй – в циклогексане.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В двухфазной системе вода–циклогексан, содержащий сцинтиллирующие добавки, регистрация излучения трития с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра происходит из всего объема органической фазы и тонкого приповерхностного слоя водной фазы, ограниченно-

го пробегом β-частиц трития в воде (~1 мкм). Найдя вклад в скорость счета объемной (*I*_{об}) и поверхностной (*I*_{пов}) составляющих, как описано в работах [10, 12], можно определить концентрацию меченого вещества в органической фазе и его количество в тонком приграничном слое водной фазы. Из-за высокой концентрации ТХ-100 в органической фазе вклад поверхностной составляющей в скорость счета был очень мал, что сделало практически невозможным достоверное определение адсорбции ПАВ на межфазной поверхности. Однако определить концентрацию Тритона Х-100 в циклогексане из данных по скорости счета препарата можно было с высокой точностью, причем без вмешательства в систему.

На рис. 1 показано, как изменялась скорость счета системы, содержащей 2 мл циклогексана в контакте с 1 и 0.2 мл воды, причем Тритон Х-100 изначально находился в циклогексане. При малых объемах водной фазы изменение концентрации вещества за счет его перераспределения между фазами было небольшим, и достоверно зарегистрировать это изменение можно было только с помощью метода сцинтиллирующей фазы.

Коэффициент распределения в этом случае можно рассчитать согласно выражению:

$$K_{ow} = c_{цг}/c_{вф} = \frac{A_p/V_{цг}}{(A_0 - A_p)/V_{вф}} = \frac{A_p}{A_0 - A_p} \frac{V_{вф}}{V_{цг}}, \quad (1)$$

где *A*₀ и *A*_р – начальная и равновесная радиоактивность ТХ-100 в циклогексане, *V*_{цг} и *V*_{вф} – объемы органической и водной фаз.

Если первоначально ТХ-100 находился в воде, для определения *K*_{ow} использовали выражение:

$$K_{ow} = c_{цг}/c_{вф} = \frac{A_p/V_{цг}}{(a_{вф}V_{вф} - A_p)/V_{вф}} = \frac{A_p}{a_{вф}V_{вф} - A_p} \frac{V_{вф}}{V_{цг}}, \quad (2)$$

где *a*_{вф} – удельная радиоактивность исходного раствора ТХ-100 в воде.

Необходимо отметить, что при малых объемах водной фазы (*V*_{вф} ≪ *K*_{ow}*V*_{цг}) *A*_р практически перестает зависеть от *K*_{ow}. Таким образом, точность определения *K*_{ow} резко уменьшается при уменьшении объема водной фазы, что в совокупности с неконтролируемыми изменениями концентрации вещества в воде за счет адсорбции на межфазных границах может частично объяснить “кажущуюся” зависимость коэффициента распределения от объема.

Однако с помощью разработанного варианта метода СФ найдено, что при соотношении объемов фаз, *V*_{цг}/*V*_{вф} от 0.4 до 4, когда расчет *K*_{ow} по

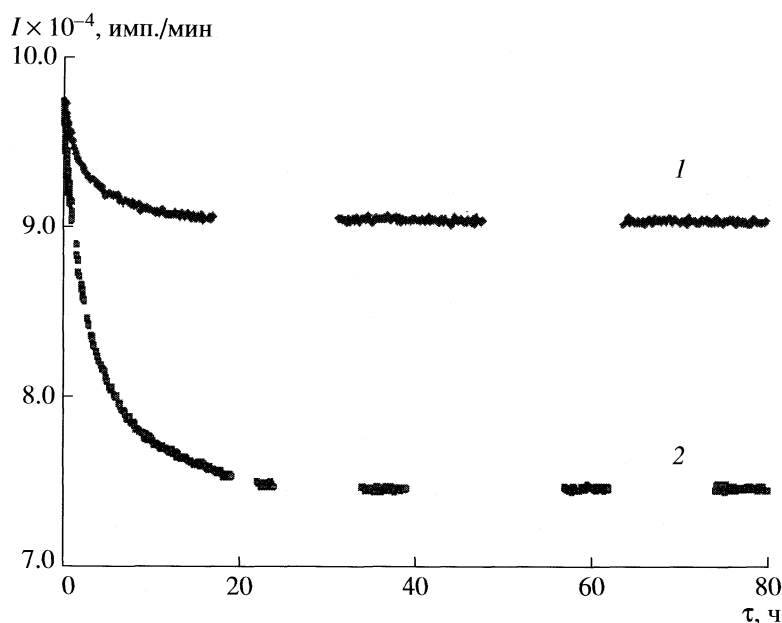


Рис. 1. Изменение скорости счета (I) в системе вода–ТХ-100–циклогексан, содержащей 2 мл циклогексана в контакте с 0.2 (1) и 1 (2) мл воды (изначально ТХ-100 находился в циклогексане); τ – время.

выражениям (1) и (2) вполне корректен, исследуемая зависимость хорошо воспроизводится при первоначальном нахождении ПАВ как в циклогексане, так и в воде. Причем соотношение $K_{ow}(V_{цг}/V_{вф}) = 1.7 \pm 0.3$ не зависит от концентрации Тритона X-100 (рис. 2) и близко к величине, найденной в работе [9] при равных объемах фаз.

Так как эксперимент проводится в статичных условиях без перемешивания фаз, одно из первоначальных предполагаемых объяснений наблюдаемой аномальной зависимости – предположение о затрудненности достижения равновесных концентраций из-за того, что образующийся на межфазной границе адсорбционный слой ПАВ является барьером, препятствующим перемещению молекул из одной фазы в другую. Однако при выдерживании системы в течение полугода

все изменения концентрации Тритона X-100 в циклогексане можно связать только с уменьшением объема циклогексана за счет испарения (недостаточно герметичная крышка в некоторых флаконах). Аргументом в пользу достижения равновесия в рассматриваемой системе является также тот факт, что значение коэффициента распределения не зависит от того, в какой из фаз первоначально находился ТХ-100. Аналогичные эксперименты проведены с катионным ПАВ бромидом тетрадецилтриметиламмония и с поверхностно-инактивным веществом сукцинатом натрия. Оказалось, что и в том, и в другом случае соответствующая зависимость коэффициента распределения от объема фаз отсутствует.

Для объяснения наблюдаемой зависимости коэффициента распределения ТХ-100 от объема фаз попробуем использовать тот факт, что данное ПАВ представляет собой не индивидуальное химическое соединение, а смесь гомологов с различным числом оксиэтильных звеньев. Известно, что коэффициент распределения у таких соединений сильно зависит от числа оксиэтильных звеньев в их составе [15]. Соответственно, соотношение компонентов при перераспределении ПАВ между фазами будет меняться: короткоцепочечные соединения будут избирательно переходить в органическую фазу, а соединения с большим числом оксиэтильных звеньев преимущественно будут концентрироваться в водной фазе. Может ли это привести к линейной зависимости коэффици-

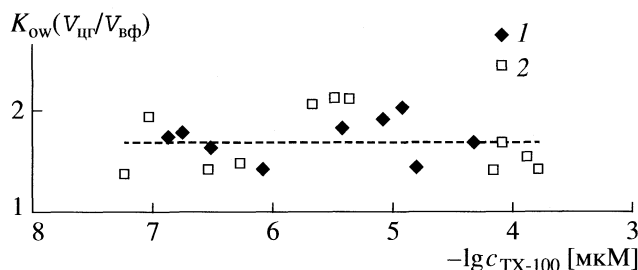


Рис. 2. Нормированные на отношение объемов фаз коэффициенты распределения Тритона X-100 в системе вода–циклогексан, найденные в экспериментах при различных концентрациях ПАВ; ТХ-100 изначально находился в воде (1) или циклогексане (2); $c_{\text{ТХ-100}}$ – концентрация ТХ-100 в ЦГ.

ента распределения от объема контактирующих фаз?

Рассмотрим случай, когда ПАВ представляет собой смесь n гомологов, каждый из которых характеризуется индивидуальным коэффициентом распределения K_{ow}^i между водой и циклогексаном.

$$K_{ow} = \left[\sum_i \frac{\omega_i}{(V_{вф}/V_{цг})(1/K_{ow}^i) + 1} / \sum_i \omega_i \frac{(V_{вф}/V_{цг})(1/K_{ow}^i)}{(V_{вф}/V_{цг})(1/K_{ow}^i) + 1} \right] \frac{V_{вф}}{V_{цг}}, \quad (3)$$

где ω_i – доля i -го гомолога в смеси $\sum_i \omega_i = 1$. Аналогичное выражение можно получить и для случая первоначального нахождения вещества в циклогексане.

Модельные расчеты с использованием выражения (3) показали, что для смеси веществ с различающимися коэффициентами распределения суммарный коэффициент распределения зависит от объема фаз. Для того чтобы зависимость K_{ow} от $V_{вф}/V_{цг}$ для смеси ПАВ имела линейный вид в диапазоне значений $V_{вф}/V_{цг}$ от 0.4 до 4, предельные значения $K_{ow}^{(i)}$ компонентов смеси должны различаться не менее чем в 10^3 раз.

Хроматографический анализ фракционного состава Тритона X-100 показал, что он содержит восемь главных компонентов. Такой состав является типичным для подобных ПАВ [5]. На основании данных по составу TX-100, а также с учетом экспоненциальной зависимости коэффициентов распределения от числа этоксиэтильных звеньев в компонентах этого ПАВ [15] рассчитаны $K_{ow}^{(i)}$. Оказалось, что разброс значений коэффициентов лежит в диапазоне от 3×10^5 до 1.1×10^{-4} , и только компонент смеси с числом этоксиэтильных групп, равным 11, имеет величину коэффициента распределения, близкую к единице.

Вследствие такого различия в коэффициентах распределения при распределении ПАВ между жидкостями органическая фаза обогащается гомологами с короткой этоксиэтильной цепью, гомологи с длинной цепью преимущественно остаются в водной фазе. На рис. 3 показаны экспериментальные и расчетные зависимости интегрального значения K_{ow} от отношения объемов контактирующих жидкостей для Тритона X-100. Видно, что полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с модельным расчетом. К сожалению, отсутствуют литературные данные о коэффициентах распределения для индивидуальных соединений подобного типа в системе вода–циклогексан, однако изменение рассчитанных в данной работе коэффициентов находится в хорошем соответствии с закономерностью увеличения ко-

ном. Если меченное тритием вещество первоначально находится в водной фазе, то наблюдаемый для всей совокупности молекул коэффициент распределения, рассчитываемый из радиоактивности компонентов, определяется следующим выражением:

эффициентов распределения при уменьшении числа этоксиэтильных звеньев в составе молекулы типа C_8PhEO_n для двухфазных систем алкан–вода [15].

Таким образом, в настоящей работе проведено исследование распределения Тритона X-100 в системе циклогексан–вода с использованием меченного тритием ПАВ и метода сцинтиллирующей фазы. Предложенный вариант метода позволяет с высокой точностью находить концентрацию Тритона X-100 в циклогексане без нарушения целостности системы, причем использованные добавки сцинтилляторов (нафталин и 2,5-дифениллоксозол) не влияют на коэффициент распределения ПАВ между водой и циклогексаном. Подтверждено, что коэффициент распределения Тритона X-100 между водой и циклогексаном зависит от объема контактирующих жидкостей. Снижение наблюдаемого K_{ow} с уменьшением объема водной фазы объясняется тем, что Тритон X-100 представляет собой смесь гомологов полиоксиэтилен-*пара-трет*-октилфенилового эфира, у которых коэффициенты распределения различаются

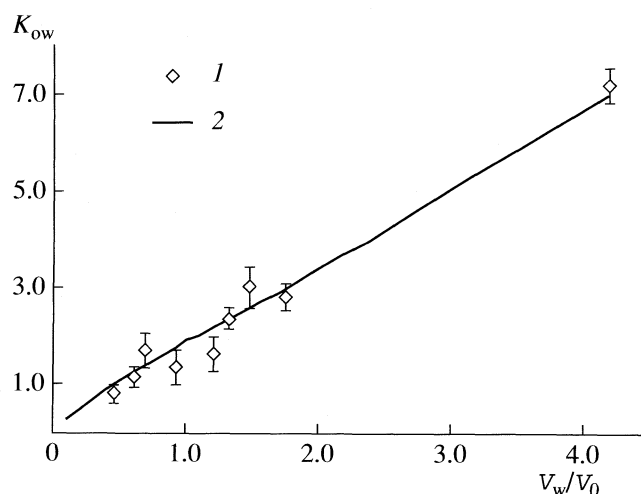


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальных данных расчетной зависимостью коэффициента распределения для Тритона X-100 от отношения объемов воды и циклогексана; 1 – эксперимент, 2 – расчет.

в пределах от 3×10^5 до 1.1×10^{-4} . Необходимо отметить, что наблюдаемое явление сильного изменения состава Тритона X-100 при его перераспределении между фазами надо учитывать при интерпретации результатов аналогичных исследований, в том числе и при изучении избирательного смачивания.

Авторы выражают благодарность О.И. Покровскому за помощь в проведении хроматографических анализов, а также Ю.Г. Богдановой и Н.И. Ивановой за плодотворное сотрудничество, которое инициировало эту работу.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-03-33036 и № 05-03-32555).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Penfold J., Thomas R.K., Dong C.C. et al. // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 10140.
2. Szymczyk K., Juńczuk B. // *Coll. Surf. A*. 2007. V. 293. P. 39.
3. Соболева О.А., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. // *Коллоидн. журн.* 2006. Т. 68. № 2. С. 255.
4. Li Y., Xe H., Cao X. et al. // *J. Coll. Interf. Sci.* 2007. V. 307. P. 215.
5. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
6. Соболева О.А. // *Вестн. МГУ. Химия*. 2003. Т. 44. № 5. С. 337.
7. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. // *Там же*. 2000. Т. 41. № 3. С. 199.
8. Богданова Ю.Г., Бадун Г.А., Тясто З.А., Чернышева М.Г. Структура и динамика молекулярных систем. Вып. XIII, Ч. I. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. С. 118.
9. Gobel J., Joppien J.R. // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 191. P. 432.
10. Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Позднякова В.Ю., Федосеев В.М. // *Радиохимия*. 2005. Т. 47 № 6. С. 536.
11. Алентьев А.Ю., Филатов Э.С. // *Там же*. 1991. Т. 33. № 6. С. 80.
12. Badun G.A., Soboleva O.A., Chernysheva M.G. // *Mend. Comm.* 2007. V. 17. P. 357.
13. Филатов Э.С., Симонов Е.Ф. Физико-химические и ядерно-химические способы получения меченых соединений и их идентификация. М.: Наука, 1987.
14. Бадун Г.А., Позднякова В.Ю., Чернышева М.Г. и др. // Пат. 2005139586. Россия 2005.
15. Crook E.H., Fordyce D.B., Trebb G.F. // *J. Colloid Sci.* 1965. V. 20. P. 191.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183: 543.544

АДСОРБЦИЯ ВОДЫ, ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА И АЦЕТОНИТРИЛА НА КРЕМНЕЗЕМАХ С ПРИВИТЫМ ПЕРФТОРГЕКСИЛЬНЫМ ПОКРЫТИЕМ

© 2009 г. Т. М. Рощина*, Н. К. Шония*, М. С. Лагутова*, А. Б. Никольская*,
В. Ю. Боровков**, Л. М. Кустов**

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

**Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

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

Поступила в редакцию 19.03.2008 г.

Методами адсорбции в статических условиях, газовой хроматографии и ИК-спектроскопии исследовано влияние функциональности модификаторов на адсорбцию паров соединений, способных к сильным специфическим взаимодействиям, включая воду, диэтиловый эфир и ацетонитрил, на кремнеземах с химически привитыми перфторгексилсиланами $(\text{RSi}(\text{CH}_3)_{3-m}\text{Cl}_m)$, где m (функциональность) = 1, 2, 3, R = полифторалкил). Установлено, что модифицирование монофункциональным силаном приводит к созданию наиболее гидрофобного покрытия и сравнительно малополярной поверхности, на которой в наибольшей степени снижается роль специфических взаимодействий в сопоставлении с другими модификаторами.

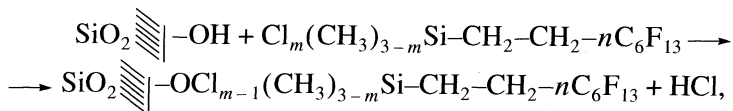
Химическое модифицирование материалов разной природы широко применяется для решения большого числа научных и прикладных задач. Так, в монографии [1] детально рассмотрены основные направления практического использования таких материалов: сорбенты для различных вариантов хроматографии и концентрирования органических и биологически активных веществ из воздуха, воды и других сред, катализаторы, биосенсоры и многие другие приложения.

Наибольший интерес представляют химически модифицированные кремнеземы (ХМК), что, в первую очередь, связано с хорошей изученностью кремнеземных носителей, широким варьированием параметров пористой структуры промышленных образцов, их относительной дешевизной и доступностью. Наличие силанольных групп на поверхности кремнезема позволяет прививать широкий спектр органических, неорганических и элементоорганических веществ с по-

мощью реакций, которые легко осуществимы. Варьируя природу модифицирующего слоя можно изменять характер взаимодействия адсорбат-адсорбент и придавать носителю новые свойства.

Одной из важных научно-практических задач является получение поверхностей, обладающих гидрофобными и олеофобными свойствами, так как это позволяет решить, в частности, проблему создания защитных покрытий, придающих водоотталкивающие свойства тканям одежды [2, 3] и антикоррозионные свойства деталям технических устройств и микроэлектронике или материалов с ценными антифрикционными и электрофизическими свойствами [4–6].

Известно, что максимальной лиофобностью обладают кремнеземы с химически привитыми полифторалкильными группами [1]. В случае применения в качестве модификаторов хлорсиланов получение ХМК в общем виде можно описать следующим образом:



где $m = 1, 2, 3$ – функциональность модификатора. В случае би- и трифункциональных реагентов в привитой группе могут оставаться (для би-) или неизбежно (для три-) остаются незамещенные атомы хлора, которые на следующей стадии синтеза взаимодействуют с водой с образованием так

называемых дополнительных силанольных групп у якорного атома кремния [1].

Существование участков с доступными для адсорбции гидроксильными группами на поверхности (остаточными силанольными или дополнительно образовавшимися в результате синтеза

Обозначения и характеристики образцов (концентрация привитых групп (c , нм^{-2}) величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$), максимальное количество адсорбированной воды при $p/p_s = 1$ и 298 К (a_{max} , $\text{мкмоль}/\text{м}^2$))

Образец	Привитая группа	c	$S_{\text{уд}}$	a_{max}
I	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3(n-\text{C}_6\text{F}_{13})$	2.1	82	2.6
II	$=\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2(n-\text{C}_6\text{F}_{13})$	2.0	89	8.1
III	$\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2(n-\text{C}_6\text{F}_{13})$	2.2	88	12.1

ХМК) является одной из самых серьезных проблем при использовании химически модифицированных кремнезёмов. К сожалению, не существует прямых способов для определения реального распределения модификатора по поверхности и структуры привитого слоя. Однако есть возможность приблизиться к ответу на этот вопрос с помощью методов люминесценции [7], ЭПР [8], газовой хроматографии в области нулевых заполнений поверхности [9–11], ИК-спектроскопических [1], калориметрических и адсорбционных исследований [12–14]. Так, адсорбция молекул, способных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, таким, как донорно-акцепторные, ориентационные и идущие с образованием водородной связи, позволяет оценить однородность поверхности и сделать достаточно обоснованные выводы о природе активных адсорбционных центров поверхности [12–17].

В данной работе методами адсорбции в статических условиях, газовой хроматографии (ГХ) и ИК-спектроскопии изучено влияние функциональности модификаторов с перфторгексильными звеньями на адсорбцию молекул, способных к сильным специфическим взаимодействиям, включая воду, диэтиловый эфир и ацетонитрил, на фторкремнеземах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химически модифицированные кремнезёмы (ХМК) синтезированы по методике, описанной в работах [11, 18] с применением моно-, би- и трифункциональных хлорсиланов, на основе силохрома С-120 (Ставропольский завод химреактивов) с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц 0.2–0.35 мкм. Для этого широкопористого кремнезёмного адсорбента определены по адсорбции бензола величины общего объема пор ($1.25 \text{ см}^3/\text{г}$) и их средний диаметр (57 нм). Обозначения и некоторые характеристики образцов приведены в таблице.

Инфракрасные спектры образцов записаны при комнатной температуре в диапазоне частот от 6000 до 2000 см^{-1} на приборе Protege Nicolet 460

(США), оснащенном разработанной в ИОХ им. Н.Д. Зелинского приставкой диффузного отражения (состоящей из двух плоских и одного сферического зеркала). Разрешение спектров составляло 2 см^{-1} , а число накоплений было равным 400. Перед измерением образцы смешивали с порошком CaF_2 (прозрачного в инфракрасной области) в соотношении 1:1, а затем подвергали термовакuumной обработке при 423 К и давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 4 ч. Дейтерированный ацетонитрил перед адсорбцией был очищен от следов воздуха путем его вымораживания жидким азотом в вакууме. Интенсивность полос поглощения в спектрах выражали в единицах Кубелки–Мунка (КМ) [19, 20]. В качестве стандарта использовали порошок КВг. Регистрация и обработка спектров велась по программе OMNIC.

Изотермы адсорбции паров воды при 298 К измерены весовым статическим методом (пружинные весы Мак-Бэна–Бакра [20]). Перед измерениями образцы подвергались вакуумной термообработке при 423 К и давлении 10^{-5} мм рт. ст. в течение 20 ч.

Газохроматографические (ГХ) исследования исходного и модифицированных образцов выполнены на хроматографе “Хром-5” (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором, гелием в качестве газа-носителя (расход газа 10–50 мл/мин) и стеклянными колонками (длина 0.6–1 м, внутренний диаметр 2–2.5 мм). Перед проведением измерений образцы подвергались термообработке в токе гелия при температуре 443 К в течение 30 ч. Пробы веществ вводили в виде разведенных в 2–30 раз паров в количестве 0.1–0.2 мл с помощью шприца. Время удерживания определяли с помощью секундомера с точностью до 0.1 с, а “мертвое” время – по метану [20].

Удерживаемые объемы V_a ($\text{мл}/\text{м}^2$), численно равные константам Генри адсорбционного равновесия K_H [15, 20], а также начальные (область Генри) дифференциальные молярные теплоты адсорбции q и стандартные энтропии адсорбции ΔS° определены (в приближении их независимости от температуры) в соответствии с уравнениями, приведенными в [15, 20]. В качестве стандартных состояний вещества использовали: $c_{\text{ст}} = 1 \text{ мкмоль}/\text{мл}$ в газовой фазе; $a_{\text{ст}} = 1 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$ в адсорбированном состоянии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция воды. Молекулы воды, склонные к образованию сильной водородной связи, но очень слабому дисперсионному взаимодействию, высокочувствительны к появлению на поверхности кремнезема доступных гидроксильных групп [1, 21]. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции паров воды исходным носителем (SiO_2) и кремне-

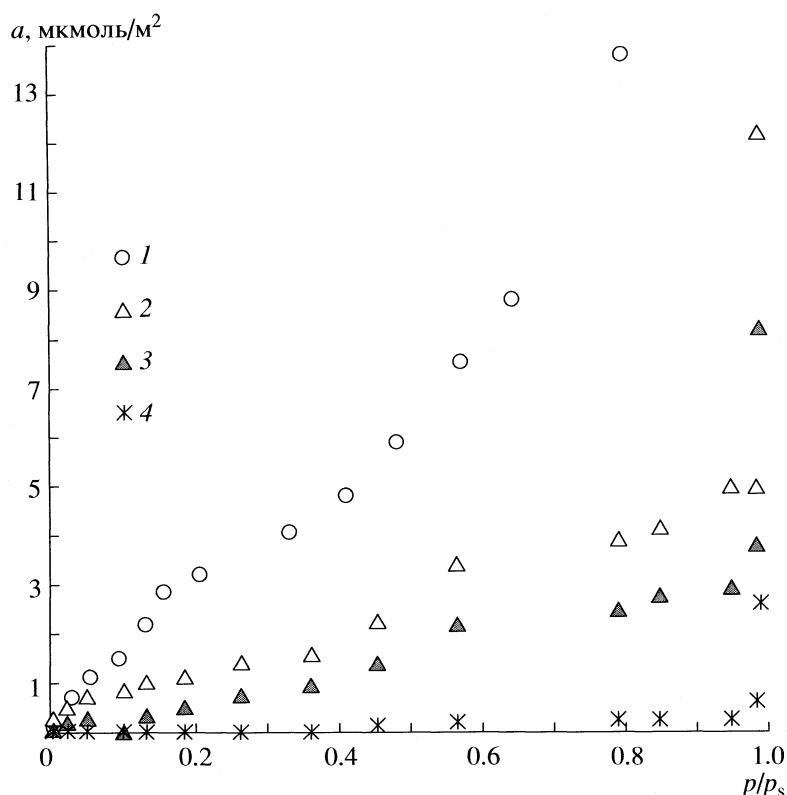


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды на исходном кремнеземе и перфторгексилкремнеземах при 298 К; 1 – SiO₂, 2 – III, 3 – II, 4 – I.

земами, модифицированными перфторгексилсиланами, обладающими различной функциональностью.

В целом, закрепление на поверхности кремнезема перфторгексильных групп сопровождается резким уменьшением величин адсорбции воды. Во всей области p/p_s адсорбция воды, так же как и адсорбция гексана и бензола [17], на перфторгексилкремнеземах очевидно зависит от природы модификатора и растет в ряду: I < II < III. Важнейшей причиной подобного увеличения адсорбционной активности ХМК является появление дополнительных гидроксильных групп в монослоях, полученных из би- и, тем более, из трихлорсилана. Причем для образца с привитым монофункциональным силаном величины адсорбции сравнимы с погрешностью эксперимента вплоть до $p/p_s \approx 0.6$, а вся изотерма имеет форму очень близкую к изотерме адсорбции воды на графитированной термической саже [21], т.е. выпуклую к оси давлений. В этом случае взаимодействие адсорбат-адсорбат преобладает над взаимодействием адсорбат-адсорбент. В противоположность образцу I, сравнительно сильное взаимодействие с водой поверхности ХМК II и III приводит к форме изотермы, подобной наблюдаемой на исходном носителе, т.е. выпуклой к оси адсорбции в начальной области концентраций. Для образца с

трифункциональным силаном в области самых малых p/p_s (до ≈ 0.025) величины адсорбции воды практически совпадают с данными для исходного кремнезема.

При $p/p_s = 0.05$ соотношение величин адсорбции воды для фторкремнезёмов и SiO₂ в ряду III, II и I выглядит как 0.7, 0.3 и 0. Объем пор, заполненных водой в условиях насыщения, составил от $\approx 0.3\%$ для образца с привитым монохлорсиланом до $\approx 1.7\%$ для фторкремнезема с трихлорсиланом от общего объема пор носителя, который определен из данных по адсорбции бензола. Изменение величин адсорбции не происходило даже после длительной выдержки (в течение 15 суток) всех образцов в парах воды при $p/p_s = 1$, что является редким свойством гидрофобизованных поверхностей [1, 13].

Интересно отметить, что величины максимального количества адсорбированной воды на фторсодержащих образцах (таблица) прекрасно согласуются с расчетными данными о возможной предельной концентрации гидроксильных групп на поверхности модифицированных образцов. В предположении о том, что концентрация силанольных групп на поверхности исходного кремнеземного носителя – силохрома составляет предельную величину – 8.3 мкмоль/м^2 [1], зная концентра-

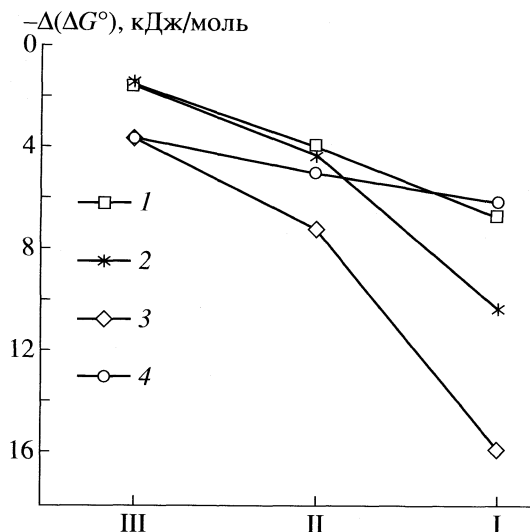


Рис. 2. Разности энергий Гиббса адсорбции ХМК и исходного носителя SiO_2 при 403 К; 1 – C_6H_6 , 2 – CH_3CN , 3 – Et_2O , 4 – $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$.

цию привитых фторалкильных групп (таблица) и предполагая, что в результате гидролиза при модифицировании все оставшиеся свободными атомы хлора замещаются дополнительными ОН-группами, можно получить следующие значения для концентрации гидроксильных групп в ряду фторкремнеземов с моно-, би- и трифункциональными модификаторами: 4.8, 8.3 и 12 мкмоль/ м^2 . Эти величины неплохо совпадают с данными [22], где методом изотопного обмена показано, что на октилсодержащих кремнеземах с химически привитыми моно-, би- и трифункциональными модификаторами и высокой плотностью прививки (2.35–2.40 мкмоль/ м^2),

концентрация гидроксильных групп составляет 3.7, 6.7 и 11.7 мкмоль/ м^2 соответственно. Близкий порядок этих величин и данных о максимальной адсорбции воды фторкремнеземами можно рассматривать как отражение возможной адсорбции одиночных молекул воды на ОН-группах модифицированных образцов.

В то же время нельзя исключить и механизм образования кластеров воды на активных гидрофильных центрах, к которым, как полагают, например, в [13], относятся связанные водородной связью группы ОН. Понятно, что число таких центров максимально на кремнеземе III с трифункциональным модификатором. Это вероятно и является основной причиной заметного снижения его гидрофобности. Низкие значения адсорбции воды на поверхности образца I отражают наибольшую экранирующую способность модифицирующего слоя этого фторкремнезема и такую особенность его поверхности как практически полное отсутствие доступных для паров воды участков немодифицированной поверхности.

В целом, исследование адсорбции воды позволяет отнести изученные фторкремнеземы к супергидрофобным материалам. Все же, следует подчеркнуть, что при использовании три- и бифункциональных модификаторов на поверхности образцов остаются возможности для проникновения некоторого ограниченного количества молекул воды в привитой слой и их взаимодействия с гидроксильными группами.

Газовая хроматография. Результаты исследования адсорбционных свойств образцов методом ГХ в области предельно малых заполнений поверхности представлены на рис. 2–4 в виде разно-

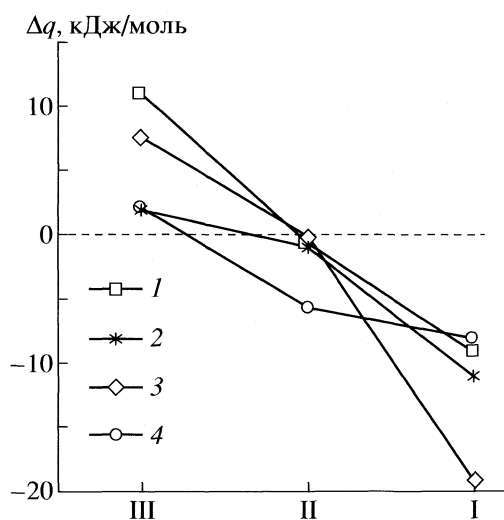


Рис. 3. Разности теплот адсорбции ХМК и исходного носителя SiO_2 . Обозначения см. рис. 2.

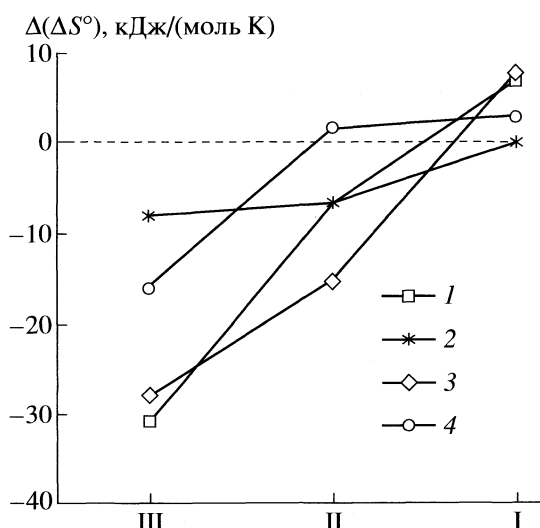


Рис. 4. Разности стандартных энтропий адсорбции ХМК и исходного носителя SiO_2 . Обозначения см. рис. 2.

стей термодинамических характеристик адсорбции для ХМК и исходного носителя SiO_2 :

$$-\Delta(\Delta G^\circ) = -(\Delta G^\circ(\text{ХМК}) - \Delta G^\circ(\text{SiO}_2)) = RT \ln K_f(\text{ХМК}) - RT \ln K_f(\text{SiO}_2), \quad (1)$$

$$\Delta q = q(\text{ХМК}) - q(\text{SiO}_2), \quad (2)$$

$$\Delta(\Delta S^\circ) = \Delta S^\circ(\text{ХМК}) - \Delta S^\circ(\text{SiO}_2). \quad (3)$$

Модифицирование поверхности приводит к снижению констант Генри (K_f) по сравнению с исходной матрицей, причем тем в большей степени, чем меньше функциональность модификатора. При этом наблюдается неплохая корреляция в изменении величин адсорбции воды и диэтилового эфира от образца к образцу: отношения $K_f(\text{ХМК})/K_f(\text{SiO}_2)$ для диэтилового эфира равны 0.3, 0.1 и 0.01 на ХМК III, II и I соответственно. Характер изменения теплот адсорбции на ХМК такой же, как и K_f . Учитывая данные, полученные ранее при изучении адсорбции насыщенных и ароматических углеводородов статическим и ГХ методами [17], можно сделать вывод, что для решения задач синтеза наиболее гидрофобных и олеофобных покрытий следует использовать монофункциональный модификатор.

Из сопоставления адсорбционных свойств образцов II и III следует, что, в отличие от K_f , теплоты адсорбции q ацетонитрила, диэтилового эфира и бензола на кремнеземе, модифицированном бифункциональным силаном, почти такие же, как на исходном носителе (рис. 3). На образце III величина q для всех исследованных соединений, включая нонан, представитель ряда алканов, способных только к дисперсионному взаимодействию с практически любой поверхностью, эти величины больше, чем на SiO_2 . Теплоты адсорбции диэтилового эфира и бензола на этом ХМК достигают значений, которые превосходят q на исходном носителе на 8 и 11 кДж/моль соответственно. Эти результаты указывают на то, что модифицирование трифункциональным перфторгексилсиланом приводит к образованию новых в сравнении с гидроксильными группами поверхности кремнезема адсорбционных центров, которые наиболее активны в отношении молекул, имеющих π -связи или атом кислорода со свободной электронной парой. В согласии с заключением, приведенным в [16], такими новыми адсорбционными центрами могут служить как дополнительные гидроксильные группы, образующиеся в результате гидролиза непрореагировавших функциональных групп модификатора, так и центры, появляющиеся при взаимодействии этих или остаточных силанольных групп поверхности исходного носителя с полярным фрагментом $-\text{CF}_2-\text{CH}_2$ -полифторалкильной привитой цепи.

В противоположность теплотам адсорбции энтропии адсорбции уменьшаются при увеличении

функциональности модификатора, что связано со снижением подвижности молекул в привитом слое в ряду фторкремнезёмов: I > II > III (рис. 4). Возможно, по мере роста функциональности модификатора и, следовательно, повышения концентрации дополнительных гидроксильных групп привитой слой становится все более структурированным (конформационно-жестким). Это происходит за счет увеличения вероятности взаимодействия полярной части привитой цепи с гидроксильным покровом, что, в свою очередь, ограничивает свободное движение адсорбированных молекул в привитом слое.

На образце I значения ΔS° сопоставимы с наблюдаемыми на SiO_2 , а на образце II для специфически адсорбирующихся молекул ΔS° становятся меньше, чем на исходном носителе. Наиболее низкие значения ΔS° для всех исследованных соединений получены на кремнеземе с трифункциональным модификатором. Так, разности $\Delta(\Delta S^\circ)$ для образца III лежат в интервале от -8 (ацетонитрил) до -30 Дж/(моль К) (бензол и диэтиловый эфир). Таким образом, если низкая адсорбционная активность фторкремнезема I с монофункциональным модификатором обусловлена энергетическим фактором, то в случае ХМК, модифицированного трихлорсиланом, а в ряде случаев, и дихлорсиланом, влияние энтропийного фактора на величины констант Генри оказывается преобладающим.

Для оценки вкладов специфических взаимодействий в энергию Гиббса ΔG° и теплоту адсорбции q , т.е. ΔG^{sp} и q^{sp} , использовали традиционный подход [15]. Согласно этому методу в качестве приближенной меры энергии дисперсионных сил, т.е. ΔG^{d} и q^{d} исследуемого соединения, предложено использовать значения, рассчитанные для реального или гипотетического n -алкана с той же поляризуемостью, в соответствии с выражениями:

$$\Delta G^{\text{sp}} = \Delta G^\circ - \Delta G^{\text{d}},$$

$$q^{\text{sp}} = q - q^{\text{d}}.$$

Анализ зависимостей (рис. 5 и 6) соответствующих разностей для ХМК и исходного носителя,

$$-\Delta(\Delta G^{\text{sp}}) = -(\Delta G^{\text{sp}}(\text{ХМК}) - \Delta G^{\text{sp}}(\text{SiO}_2)) \quad (4)$$

и

$$\Delta q^{\text{sp}} = q^{\text{sp}}(\text{ХМК}) - q^{\text{sp}}(\text{SiO}_2), \quad (5)$$

позволяет заключить, что роль специфических взаимодействий в адсорбции на образце III почти такая или выше, чем на исходном носителе. Этот результат согласуется с предположением об образовании на поверхности фторкремнезема III высокоактивных, в частности, по отношению к диэтиловому эфиру и бензолу, адсорбционных центров. На фторкремнеземе II q^{sp} мало отличаются от наблюдаемых на SiO_2 и Δq^{sp} приближаются к 0,

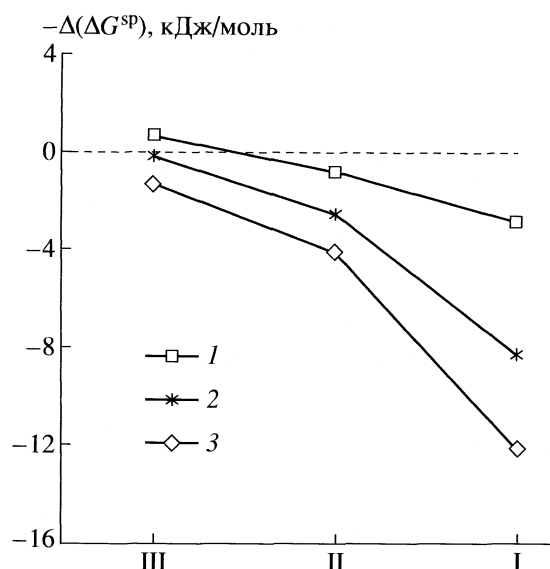


Рис. 5. Разности вкладов специфического взаимодействия в энергию Гиббса адсорбции для ХМК и исходного носителя SiO₂ при 403 К; 1 – C₆H₆, 2 – CH₃CN, 3 – Et₂O.

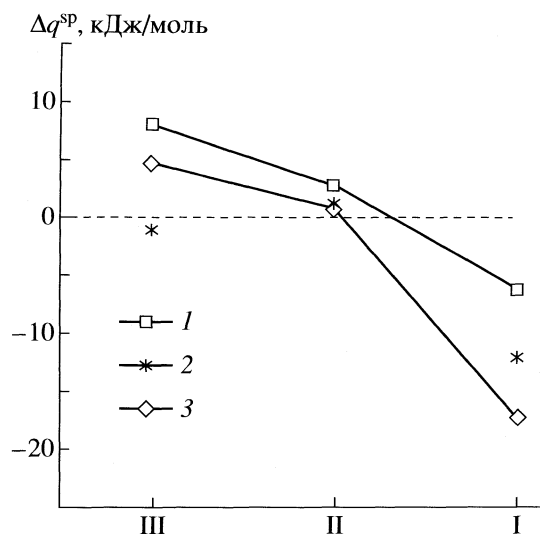


Рис. 6. Разности вкладов специфического взаимодействия в теплоту адсорбции для ХМК и исходного носителя SiO₂. Обозначения см. рис. 5.

а $-\Delta(\Delta G^{\text{sp}})$ заметно меньше. Самые низкие значения как $-\Delta(\Delta G^{\text{sp}})$, так и Δq^{sp} наблюдаются на образце I. Следовательно, модифицирование монофункциональным силаном приводит к созданию сравнительно малополярной поверхности, на которой в наибольшей степени снижается роль специфических взаимодействий в сопоставлении с другими модификаторами.

Таким образом, существенный эффект, связанный с влиянием природы заместителей, и их числа около якорного атома кремния модификатора проявляется как в количественном изменении термодинамических характеристик адсорбции, так и в структурной упорядоченности привитых слоев. Полученные результаты подтверждают заключение [16, 17] о том, что адсорбированные молекулы взаимодействуют не только с внешними атомами привитого слоя ХМК, но и проникают непосредственно в привитый слой.

ИК-спектроскопия. Исследование химии поверхности ХМК с перфторгексильным покрытием методом ИК-спектроскопии диффузного отражения [16] обнаружило, что, независимо от природы модификатора, в спектрах образцов отсутствует полоса поглощения (п.п.) с максимумом при 3750–3740 см⁻¹ (рис. 7), которая присутствует в спектре исходного кремнезема и относится к валентным колебаниям изолированных (свободных) поверхностных силанольных групп SiO₂ [23]. Таким образом, модифицирование кремнезема перфторгексилсиланами приводит к практически полному исчезновению свободных силанолов и к формированию плотнейших привитых слоев, о чем свидетельствует также близкая к

теоретически возможной концентрации привитых групп на исследованных образцах (2–2.2 нм⁻²).

В спектрах ХМК проявляется поглощение в области 3680–3670 и 3500–3400 см⁻¹, которое отражает присутствие возмущенных слабой водородной связью ОН-групп. Полученные результаты были интерпретированы в [16] в рамках схемы следующих возможных взаимодействий (без учета роли силанольных групп, связанных водородной связью в местах контакта глобул):

1) взаимодействием дополнительных ОН-групп, образовавшихся в результате синтеза, с ОН-группами поверхности кремнезема или между собой, если дополнительные ОН-группы входят в состав двух расположенных рядом привитых цепей (рис. 8а);

2) взаимодействием силанолов органического модификатора или остаточных силанольных групп поверхности кремнезема с полярной фторсодержащей частью привитого соединения [24] (рис. 8б).

Адсорбция CD₃CN отразилась в спектрах интенсивной характеристической полосой 2270 см⁻¹, соответствующей валентному колебанию группы C≡N (рис. 7). Из ИК-спектров видно, что взаимодействие молекул адсорбата происходит со связанными водородной связью ОН-группами ХМК, частоты п.п. которых до адсорбции колеблются в районе 3680–3670 см⁻¹. Это, на наш взгляд, не противоречит общепринятому мнению [15] о протекании адсорбции ацетонитрила с образованием межмолекулярных водородных связей типа Si–ОН...NCCN₃, поскольку CH₃CN способен разорвать даже возможно имеющиеся связи Н...F.

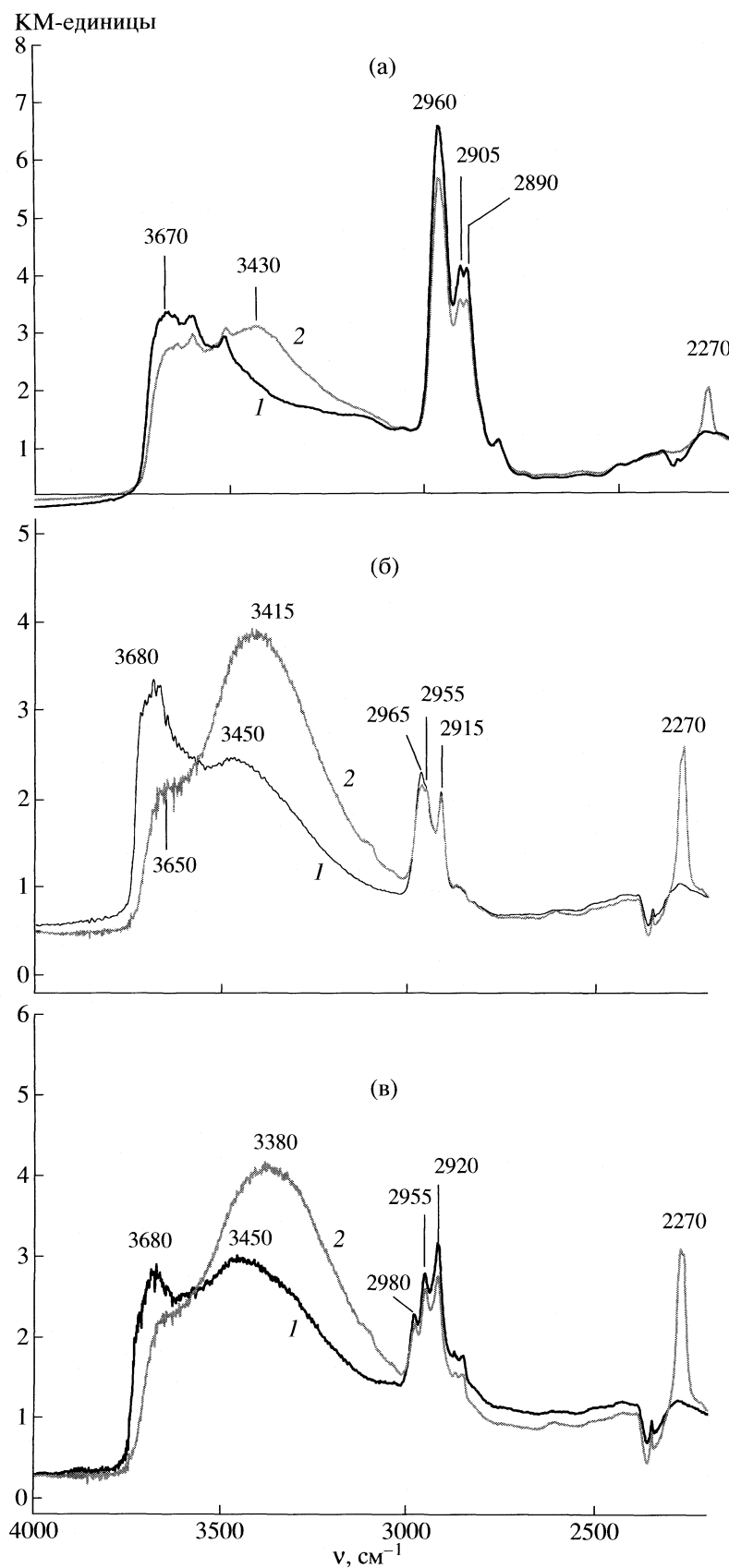


Рис. 7. ИК-спектры образцов I (а), II (б) и III (в) до (1) и после (2) адсорбции CD_3CN .

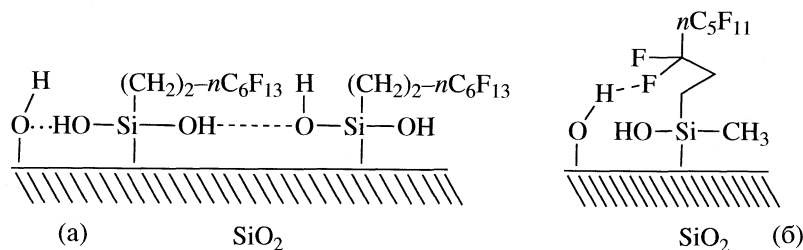


Рис. 8. Схемы возможных взаимодействий на фторкремнеземе. Обозначения см. текст.

ИК-спектры адсорбированного ацетонитрила показывают, что энергия водородной связи молекул CD_3CN с OH -группами поверхности ХМК растет согласно величинам смещения частот п.п. $\Delta\nu_{\text{OH}}$ в ряду: I (240 см^{-1}) < II (265 см^{-1}) < III (300 см^{-1}), и соответствует росту функциональности во фторсодержащих образцах, то есть увеличению числа “боковых” силанольных групп в них. Изменение частоты п.п. $\Delta\nu_{\text{OH}}$ валентных колебаний свободных силанольных групп различных кремнезёмов при специфической адсорбции ацетонитрила обычно составляет $\approx 300\text{ см}^{-1}$ [23]. Поэтому, можно отметить, что кислотность или протонодонорные свойства OH -групп в образце III практически такие же, как в исходном носителе.

Как показано в [16], при адсорбции бензола величины смещения $\Delta\nu_{\text{OH}}$ п.п. для образцов II и III равны 50 и 70 см^{-1} , что меньше наблюдаемых при адсорбции бензола $\Delta\nu_{\text{OH}}$ валентных колебаний свободных силанольных групп различных кремнезёмов ($110\text{--}125\text{ см}^{-1}$ [23]) и много меньше соответствующих величин для CD_3CN , независимо от природы поверхности образцов. Безусловно, это связано с заметно более слабыми электроннодо-

норными свойствами бензола по сравнению с ацетонитрилом, что полностью согласуется с изменением $-\Delta G^{\text{sp}}$ и q^{sp} , которым сопровождается переход от адсорбционных систем с участием бензола к системам с участием ацетонитрила (рис. 9). Однако в целом мы не наблюдаем хорошего согласия в изменении ΔG^{sp} и q^{sp} с $\Delta\nu_{\text{OH}}$ на исследованных образцах. На наш взгляд, основная причина этого заключается в том, что $\Delta\nu_{\text{OH}}$ отражают, прежде всего, кислотность OH -групп, а ΔG^{sp} и q^{sp} – вклады всех возможных специфических взаимодействий с привитым слоем, в частности, донорно-акцепторных, диполь-дипольных и диполь-квадрольных.

Таким образом, применение различных методов к исследованию кремнезёмов, модифицированных моно-, би- и трихлорсиланами с перфторгексильными звеньями, позволило обнаружить существенные различия в физико-химических свойствах материалов, несмотря на одинаковое строение перфторгексильного радикала и близкую концентрацию привитых групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
2. Shao H., Meng W.-D., Quig F.-L. // J. Fluorine Chem. 2004. V. 125. P. 721.
3. Vedeneva I.V., Gal'braikh L.S., Redina L.V. et al. // Fibre Chem. 2005. V. 37. № 4. P. 272.
4. Ma M., Hill R.M. // Curr. Opinion Colloid Interface Sci. 2006. V. 11. P. 193.
5. Barriet D., Lee. T.R. // Ibid. 2003. V. 8. P. 236.
6. Matsuo Y. // J. Fluorine Chem. 2007. V. 128. P. 336.
7. Lochmuller C.H., Colborn A.S., Harris J.M., Hunnicutt M.L. // Anal.Chem. 1983. V. 55. P. 1344.
8. Лисичкин Г.В., Староверов С.М., Голубев В.К., Фадеев А.Ю. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. С. 1165.
9. Khalfi A., Papirer E., Balard H. et al. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 184. P. 586.
10. Gurevich K.B., Roshchina T.M., Shonia N.K. et al. // Ibid. 2002. V. 254. P. 39.
11. Roshchina T.M., Gurevich K.B., Fadeev A.Y. et al. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 844. P. 225.

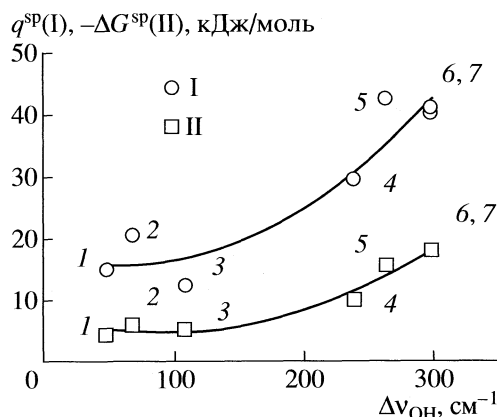


Рис. 9. Зависимости вкладов специфического взаимодействия в теплоту адсорбции (I) и энергию Гиббса адсорбции (II) при 403 К от величин смещения $\Delta\nu_{\text{OH}}$ полос поглощения OH -групп при адсорбции C_6H_6 (1–3) и CD_3CN (4–7) на образцах: 3, 7 – SiO_2 ; 2, 6 – III; 1, 5 – II; 4 – I.

12. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Сердан А.А., Лисичкин Г.В. // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 5. С. 662.
13. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Сердан А.А., Лисичкин Г.В. // Там же. 2005. Т. 67. № 5. С. 702.
14. Киселев А.В., Лисичкин Г.В., Никитин Ю.С. и др. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1829.
15. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
16. Рощина Т.М., Шония Н.К., Лагутова М.С. и др. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81 № 7. С. 1282.
17. Рощина Т.М., Шония Н.К., Лагутова М.С., Фадеев А.Ю. // Там же. 2008. Т. 82. № 3. С. 470.
18. Fadeev A.Y., McCarthy T.J. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 3759.
19. Kustov L.M. // Topics in Catalysis. 1995. V. 4. P. 131.
20. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: МГУ, 1990. 318 с.
21. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.
22. Roumeliotis P., Unger K. // J. Chromatograph. 1978. V. 149. P. 211.
23. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных молекул. М.: Наука, 1972. С. 110, 179.
24. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. С. 265.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 536.7:543.544

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ РАБОТОЙ РАЗДЕЛЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЯЕМОЙ С ПОМОЩЬЮ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА, И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ ОЦЕНИВАЕМОЙ РАБОТОЙ ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СМЕШЕНИЯ

© 2009 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: boysoft@orc.ru

Поступила в редакцию 21.01.2008 г.

С использованием описанной ранее схемы симметричного каскада, состоящего из двух равноценных секций и ряда ступеней равновесного (квазистатического) разделения компонентов идеального газового раствора, проведен расчет давления газовой смеси на ступенях каскада. Показано, что при равенстве концентраций фракций, составляющих питание ступеней, имеет место различие в давлении объединяемых фракций. Различие между работой разделения, определяемой с помощью разделительного потенциала, и термодинамически оцениваемой работой смешения интерпретировано как следствие роста энтропии при объединении фракций в соответствующих узлах симметричного каскада.

Способы оценки работы разделения, а также различие между работой, определяемой с помощью разделительного потенциала, и термодинамически оцениваемой работой смешения, обсуждаются в [1–5]. Симметричный каскад подробно описан в [4]. Полезная работа, оцениваемая с помощью модели обратимого разделения смеси одинаковых количеств идеальных газов [6], определяется в [3] из уравнений

$$W_{T,K}^* = T\Delta S_{\text{см},\tilde{\alpha}} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0)RT \left[\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \frac{2\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} + \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \right]$$

и существенно отличается от термодинамически оцениваемой суммарной работы ступеней (элементов) симметричного каскада [3, 4]

$$W_{T,K} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) \frac{RT}{4} \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}.$$

Здесь $\Delta S_{\text{см},\tilde{\alpha}}$ – разность энтропий смешения компонентов исходной смеси и фракций, выделенных на конечных ступенях каскада, $\tilde{A}_0$ и $\tilde{B}_0$ – количества молей компонентов *A* и *B* в исходной смеси ($\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0 = q_0/2$), *R* – газовая постоянная, *T* – абсолютная температура и $\tilde{\alpha}$ – коэффициент разделения каскада [3, 4]. Различие между $W_{T,K}^*$ и $W_{T,K}$, с которым сталкиваются в общей теории разделения, в общем виде сформулировано в [2] как ко-

нечность термодинамически оцениваемой работы смешения и бесконечность работы, определяемой с помощью разделительного потенциала [1, 2]. Для слабого разделения [3]

$$W_{T,K} - W_{T,K}^* \cong 0 \quad \text{и} \quad W_{T,K} \cong W_{T,K}^* = -\Delta\tilde{U},$$

где $\Delta\tilde{U}$ – наименьшая энергия, которую необходимо затратить при тонком разделении компонентов смеси в каскаде слабого разделения [3].

Согласно [2], разность между работой, определяемой с помощью разделительного потенциала, и термодинамически оцениваемой работой смешения выражает ту минимальную меру необратимости процесса разделения, которая может быть достигнута в предельном (идеализированном) случае. Цель настоящего исследования состоит в расчете давления идеального газового раствора на ступенях симметричного каскада и выявлении различия в давлении фракций, объединяемых в соответствующих узлах каскада. Различие между $W_{T,K}$ и $W_{T,K}^*$ интерпретируется как следствие возрастания энтропии при объединении указанных фракций.

Рассмотрим в качестве простого примера изображенный на рисунке симметричный каскад [3, 4], состоящий из семи ступеней разделения и двух равноценных секций – концентрирования и извлечения [5]. Процесс непрерывного разделения компонентов *A* и *B* смеси в каскаде интерпретируется [6] как бесконечное множество импульсных вводов q_0 молей исходной смеси с концентрацией $x_0 = 0.5$. На выходе имеем соответственно две фракции: одна

обогащенная компонентом $B(q_p, x_p)$ и другая – обедненная компонентом $B(q_w, x_w)$. Давление идеального газового раствора на ступенях симметричного каскада (см. рисунок) изменяется в зависимости от номера ступени [3].

Модель ступени равновесного разделения смеси идеальных газов подробно описана в [4, 7]. В предложенной модели давление выделенных фракций (p' , p'') и давление поступающей смеси (p) связаны соотношениями

$$p'/2p = \theta, \quad p''/2p = 1 - \theta, \\ p = (p' + p'')/2,$$

где θ – степень деления фракций, определяемая из уравнений

$$\theta = \frac{A_1 + B_1}{A_0 + B_0}, \quad 1 - \theta = \frac{A_2 + B_2}{A_0 + B_0}.$$

Здесь A_0 и B_0 – количество молей A и B в смеси, поступающей на ступень, A_1 и B_1 – количество молей разделяемых компонентов в одной фракции, A_2 и B_2 – в другой.

Элементарный эффект разделения характеризуется коэффициентом разделения α и эффективным коэффициентом разделения β , которые следуют из соотношений

$$\alpha = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} \frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2}, \quad \beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}.$$

Отсюда

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1), \quad B_2/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/[\beta(\alpha - 1)],$$

$$A_2/A_0 = \alpha(\beta - 1)/[\beta(\alpha - 1)],$$

$$\theta = \frac{1}{\beta} \frac{A_0 + \beta B_0 \alpha - \beta}{A_0 + B_0} \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}, \quad 1 - \theta = \frac{1}{\beta} \frac{\beta B_0 + \alpha A_0 \beta - 1}{A_0 + B_0} \frac{\beta - 1}{\alpha - 1}.$$

Основным условием построения симметричного каскада, в котором концентрации фракций, составляющих питание ступеней, равны [3, 4], является равенство

$$\beta = \alpha^{1/2}.$$

Это уравнение справедливо для любой ступени каскада [3, 4]. При $\beta = \alpha^{1/2}$ получим

$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$\theta = \frac{A_0 + \alpha^{1/2} B_0}{A_0 + B_0} \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1},$$

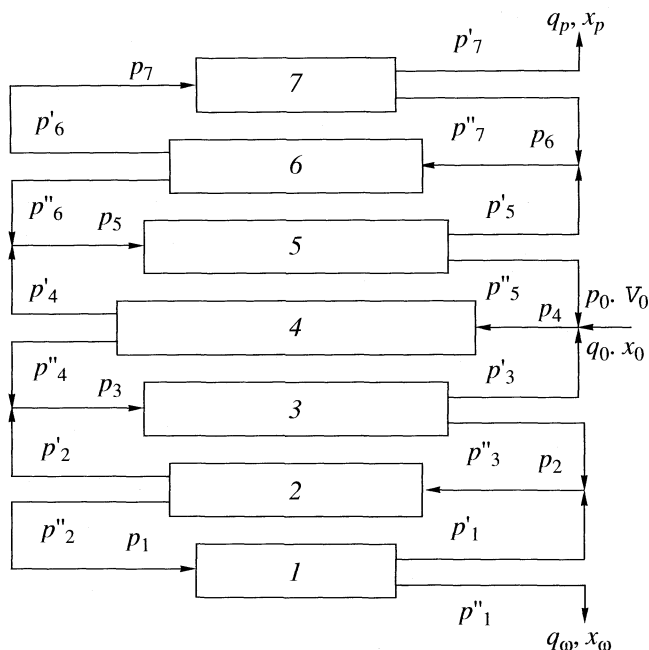


Схема каскада, $N_{\text{конц}} = 4$, $N = 7$, $\beta = \alpha^{1/2}$, $q_p = q_w = q_0/2$, $p'_7 = p''_1 = p_0$.

$$1 - \theta = \frac{A_0 \alpha^{1/2} + B_0}{A_0 + B_0} \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1}.$$

Работа, совершаемая на любой ступени симметричного каскада в обратимом элементарном процессе, определяется с учетом [4, 7] и по данным [3] из уравнений

$$W_T = \frac{RT}{4} \left\{ B_0 \left[\frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{A_2/A_0} \right] + A_0 \left[\frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{B_1/B_0} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{B_2/B_0} \right] \right\} = \\ = 0.25 \frac{(A_0 + B_0)^2}{A_0 B_0} T \Delta S_{\text{см}, \alpha} = \\ = (A_0 + B_0) \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = -\Delta U,$$

где ΔU – минимальная энергия, которую необходимо затратить в рассматриваемом элементарном процессе [3, 7], а $\Delta S_{\text{см}, \alpha}$ – разность энтропий смешения компонентов поступающего раствора и полученных фракций, определяемая [3] при значениях α , близких к единице, из соотношений

$$W_T^* = T\Delta S_{\text{см}, \alpha} = \\ = \frac{A_0 B_0}{A_0 + B_0} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = -\Delta U^*.$$

Отметим, что гипотетическая модель ступени равновесного разделения компонентов идеально-го газового раствора, отвечающая этому уравнению, аналогична рассмотренной в [7] и отличается от варианта, предложенного в [4], лишь тем, что в ней фракции выделяются при давлении, равном давлению исходной смеси [8–11].

По данным [3, 4] равенству $\beta = \alpha^{1/2}$ и $x_0 = 0.5$ отвечают соотношения

$$\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2} = x_p/(1-x_p) = (1-x_w)/x_w = \alpha^{(N+1)/4},$$

где N – число ступеней разделения ($N = 7$ на рисунке). Учитывая приведенные соотношения, рассмотрим вначале секцию концентрирования симметричного каскада. В соответствии с принятыми обозначениями и схемой каскада, изображенной на рисунке, для седьмой ступени имеем [4]

$$A_{1.7} + B_{1.7} = q_p = q_0/2, \\ B_{1.7}/(A_{1.7} + B_{1.7}) = x_p, \quad A_{1.7}/(A_{1.7} + B_{1.7}) = 1 - x_p, \\ B_{1.7}/A_{1.7} = x_p/(1-x_p) = \alpha^{(7+1)/4} = \alpha^2,$$

где

$$A_{1.7} = A_{0.7}/(\alpha^{1/2} + 1) = \frac{q_0}{2} \frac{1}{\alpha^2 + 1}, \\ B_{1.7} = B_{0.7}\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1) = \frac{q_0}{2} \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + 1}.$$

Отсюда

$$A_{0.7} = \frac{q_0\alpha^{1/2} + 1}{2\alpha^2 + 1}, \quad B_{0.7} = \frac{q_0\alpha^{3/2}(\alpha^{1/2} + 1)}{2\alpha^2 + 1}, \\ \frac{p_7'}{2p_7} = \frac{A_{1.7} + B_{1.7}}{A_{0.7} + B_{0.7}} = \frac{\alpha^2 + 1}{(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{3/2} + 1)}$$

и

$$p_7 = \frac{p_7'(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{3/2} + 1)}{2\alpha^2 + 1}.$$

Из равенства

$$p_7 = (p_7' + p_7'')/2$$

и найденного значения p_7 получим

$$p_7'' = p_7'\alpha^{1/2}(\alpha + 1)/(\alpha^2 + 1).$$

С учетом равенств [4]

$$\frac{B_{1.7}}{A_{1.7}} = \frac{B_{0.7}}{A_{0.7}}\alpha^{1/2} = \frac{B_{1.6}}{A_{1.6}}\alpha^{1/2} = \alpha^2$$

для шестой ступени каскада имеем

$$A_{1.6} + B_{1.6} = A_{0.7} + B_{0.7},$$

$$B_{1.6}/A_{1.6} = \alpha^{3/2},$$

где

$$A_{1.6} = \frac{A_{0.6}}{(\alpha^{1/2} + 1)} = \frac{q_0\alpha^{1/2} + 1}{2\alpha^2 + 1}, \\ B_{1.6} = \frac{B_{0.6}\alpha^{1/2}}{(\alpha^{1/2} + 1)} = \frac{q_0(\alpha^{1/2} + 1)\alpha^{3/2}}{2\alpha^2 + 1}.$$

Отсюда

$$A_{0.6} = \frac{q_0(\alpha^{1/2} + 1)^2}{2\alpha^2 + 1}, \quad B_{0.6} = \frac{q_0\alpha(\alpha^{1/2} + 1)^2}{2\alpha^2 + 1}, \\ p_6' = p_7 = \frac{p_7'(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{3/2} + 1)}{2\alpha^2 + 1} = 2p_6 \frac{A_{1.6} + B_{1.6}}{A_{0.6} + B_{0.6}} = \\ = 2p_6 \frac{A_{0.7} + B_{0.7}}{A_{0.6} + B_{0.6}} = 2p_6 \frac{\alpha^{3/2} + 1}{(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)}$$

и

$$p_6 = \frac{p_7'(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2}{4\alpha^2 + 1}.$$

Из равенства

$$p_6 = (p_6' + p_6'')/2$$

и найденного значения p_6 получим

$$p_6'' = \frac{p_7'\alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + 1)^2}{2\alpha^2 + 1}.$$

Уравнения состояния идеального газа для седьмой и шестой ступени имеют вид:

$$p_7 V_7 = (A_{0.7} + B_{0.7})RT, \quad p_6 V_6 = (A_{0.6} + B_{0.6})RT.$$

Отсюда

$$\frac{p_7 V_7}{p_6 V_6} = \frac{A_{0.7} + B_{0.7}}{A_{0.6} + B_{0.6}} = \frac{p_7}{2p_6}.$$

Следовательно, объем газовой смеси V_6 связан с объемом V_7 соотношением

$$V_6 = 2V_7.$$

Далее, учитывая равенства [4]

$$\frac{B_{1.6}}{A_{1.6}}\alpha^{1/2} = \frac{B_{0.6}}{A_{0.6}}\alpha = \frac{B_{1.5}}{A_{1.5}}\alpha = \alpha^2$$

и уравнения

$$A_{1.5} + B_{1.5} = A_{0.6} + B_{0.6} - A_{2.7} - B_{2.7} = \\ = A_{0.6} + B_{0.6} - A_{1.7}\alpha^{1/2} - B_{1.7}/\alpha^{1/2},$$

$$B_{1.5}/A_{1.5} = \alpha,$$

$$A_{1.5} = \frac{A_{0.5}}{(\alpha^{1/2} + 1)} = \frac{q_0\alpha + \alpha^{1/2} + 1}{2\alpha^2 + 1},$$

$$B_{1.5} = \frac{B_{0.5}\alpha^{1/2}}{(\alpha^{1/2} + 1)} = \frac{q_0(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)\alpha}{2\alpha^2 + 1},$$

найдем

$$A_{0.5} = \frac{q_0(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{1/2} + 1)}{2\alpha^2 + 1},$$

$$B_{0.5} = \frac{q_0(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{1/2} + 1)\alpha^{1/2}}{2\alpha^2 + 1}.$$

С учетом приведенного в [4] описания принципа действия ступеней равновесного разделения симметричного каскада можно написать соотношения

$$V_6 = 2V_7 = V_7/2 + V_5/2.$$

Отсюда

$$V_5 = 3V_7.$$

Следовательно,

$$p_7''V_7/2 = (A_{2.7} + B_{2.7})RT,$$

$$p_6 \times 2V_7 = (A_{0.6} + B_{0.6})RT,$$

$$p_5' \times \frac{3}{2}V_7 = (A_{1.5} + B_{1.5})RT$$

и

$$p_5' \times \frac{3}{2} + p_7'' \frac{1}{2} = 2p_6.$$

Тогда

$$p_5' = \frac{p_7'(\alpha + 1)(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{3\alpha^2 + 1}.$$

Из равенств

$$\frac{p_5'}{2p_5} = \frac{A_{1.5} + B_{1.5}}{A_{0.5} + B_{0.5}},$$

$$p_5 = (p_5' + p_5'')/2$$

найдем

$$p_5 = \frac{p_7'(\alpha^{1/2} + 1)^2(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{6\alpha^2 + 1}$$

и

$$p_5'' = \frac{2}{3}p_7' \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2 + 1}.$$

Для ступени питания ($A_{0.4} = B_{0.4}$, $\theta_4 = 0.5$) будем иметь равенства [4]

$$\frac{B_{1.5}}{A_{1.5}}\alpha = \frac{B_{0.5}}{A_{0.5}}\alpha^{3/2} = \frac{B_{1.4}}{A_{1.4}}\alpha^{3/2} = \alpha^2$$

и уравнения

$$A_{1.4} + B_{1.4} = A_{0.5} + B_{0.5} - A_{2.6} - B_{2.6} = \\ = A_{0.5} + B_{0.5} - A_{1.6}\alpha^{1/2} - B_{1.6}/\alpha^{1/2},$$

$$B_{1.4}/A_{1.4} = \alpha^{1/2},$$

$$A_{1.4} = \frac{A_{0.4}}{(\alpha^{1/2} + 1)} = \frac{q_0(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha + 1)}{2\alpha^2 + 1},$$

$$B_{1.4} = \frac{B_{0.4}\alpha^{1/2}}{(\alpha^{1/2} + 1)} = \frac{q_0(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha + 1)\alpha^{1/2}}{2\alpha^2 + 1}.$$

Отсюда

$$A_{0.4} = B_{0.4} = \frac{q_0(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2}{2\alpha^2 + 1}.$$

Далее можно написать

$$p_6''V_7 = (A_{2.6} + B_{2.6})RT,$$

$$p_5 \times 3V_7 = (A_{0.5} + B_{0.5})RT,$$

$$p_4' \times 2V_7 = (A_{1.4} + B_{1.4})RT,$$

где

$$3V_7 = V_5 = V_7 + 2V_7 = (V_6 + V_4)/2.$$

Отсюда

$$2p_4' + p_6'' = 3p_5$$

и

$$p_4' = \frac{p_7'(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2}{4\alpha^2 + 1} = p_4'' = p_4.$$

Перейдем теперь к расчету давления идеального газового раствора на ступенях секции извлечения симметричного каскада. Для первой ступени каскада по аналогии имеем

$$A_{2.1} + B_{2.1} = q_\omega = q_0/2,$$

$$A_{0.1} = B_{0.7}, \quad B_{0.1} = A_{0.7},$$

$$\frac{p_1''}{2p_1} = \frac{A_{2.1} + B_{2.1}}{A_{0.1} + B_{0.1}} = \frac{\alpha^2 + 1}{(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{3/2} + 1)},$$

$$p_1 = \frac{p_1''(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{3/2} + 1)}{2(\alpha^2 + 1)},$$

$$p_1' = p_1'' \frac{\alpha^{1/2}(\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1}.$$

Для второй ступени симметричного каскада по аналогии получим

$$A_{0.2} = B_{0.6}, \quad B_{0.2} = A_{0.6}$$

и

$$p_2'' = p_1 = \frac{p_1''(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{3/2} + 1)}{2(\alpha^2 + 1)} = 2p_2' \frac{A_{2.2} + B_{2.2}}{A_{0.2} + B_{0.2}} =$$

$$= 2p_2' \frac{A_{0.1} + B_{0.1}}{A_{0.2} + B_{0.2}} = 2p_2' \frac{\alpha^{3/2} + 1}{(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)},$$

$$p_2 = \frac{p_1''(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2}{4(\alpha^2 + 1)},$$

$$p_2' = \frac{p_1'' \alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + 1)^2}{2(\alpha^2 + 1)}, \quad V_2 = 2V_1.$$

Для третьей ступени симметричного каскада соответственно найдем

$$A_{0.3} = B_{0.5}, \quad B_{0.3} = A_{0.5}$$

и

$$p_3'' = \frac{p_1''(\alpha + 1)(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{3(\alpha^2 + 1)},$$

$$p_3 = \frac{p_1''(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2}{6(\alpha^2 + 1)},$$

$$p_3' = \frac{2}{3} p_1'' \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2 + 1}, \quad V_3 = 3V_1.$$

Наконец, для ступени питания будем иметь

$$p_4'' = \frac{p_1''(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2}{4(\alpha^2 + 1)} = p_4 =$$

$$= p_4' = \frac{p_1''(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2}{4(\alpha^2 + 1)},$$

$$V_4 = 4V_1 = 4V_7.$$

Следовательно,

$$p_1'' = p_7', \quad V_7 = V_1.$$

Далее можно написать (см. рисунок)

$$p_5'' \times \frac{3}{2} V_7 = (A_{2.5} + B_{2.5}) RT,$$

$$p_3' \times \frac{3}{2} V_7 = (A_{1.3} + B_{1.3}) RT,$$

$$p_4 \times 4V_7 = p_4 \times 4V_1 = (A_{0.4} + B_{0.4}) RT,$$

$$p_0 V_7 = p_0 V_1 = p_0 V_0 = q_0 RT.$$

Отсюда

$$p_5'' \times \frac{3}{2} + p_3' \times \frac{3}{2} + p_0 = 4p_4.$$

С учетом найденных значений p_5'' , p_3' и p_4 получим

$$p_0 = p_7' = p_1''.$$

Таким образом, давление исходного газового раствора равно давлению фракций, выделяемых на конечных ступенях каскада. Сравнивая уравнения для p_5'' и p_7' , p_4 и p_6'' , p_1' и p_3'' , p_2' и p_4'' , а также уравнения для p_5'' , p_3' и p_0 , видим, что $p_5'' \neq p_7'$, $p_4 \neq p_6''$, $p_1' \neq p_3''$, $p_2' \neq p_4''$ и $p_3' = p_5'' \neq p_0$. Следовательно, при равенстве концентраций фракций, составляющих питание ступеней, имеет место различие в давлении объединяемых фракций, что является источником роста энтропии при объединении фракций [8]. В общем случае $W_{T,K} - W_{T,K}^* \neq 0$, и указанную разность целесообразно интерпретировать как следствие роста энтропии при объединении фракций в узлах симметричного каскада, что можно подтвердить соответствующими расчетами с использованием данных [3, 4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П. // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114.
2. Нисельсон Л.А., Вигдорович В.Н. // Матер. Всесоюз. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХИМ, 1967. С. 48.
3. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 891.
4. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 10. С. 1874.
5. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
6. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
7. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2004. Т. 78. № 7. С. 1301.
8. Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967. С. 229–231.
9. Еремин Е.И. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974. С. 81–83.
10. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
11. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1974. С. 277.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ АНИОНОВ

© 2009 г. А. А. Курганов, А. А. Королев, Е. Н. Викторова, А. Ю. Канатьева

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 25.12.2007 г.

Исследованы физико-химические и хроматографические параметры ионных монолитных матриц и капиллярных колонок на их основе. Предложен метод получения высокоэффективных монолитных ионообменных капиллярных колонок, с оптимальной структурой монолита для проведения эффективного и селективного разделения анионов в ионной хроматографии. Изучено влияние параметров синтеза монолитов на их пористость, проницаемость и структуру монолитного слоя, а также на импеданс монолитных колонок, полученных на их основе.

Анализ природных и промышленных объектов на содержание ионных соединений – важная практическая задача, ежедневно решаемая в различных отраслях промышленности, экологии, медицины. Определение анионов в настоящее время производится преимущественно с помощью ионной хроматографии (ИХ), которая обладает хорошей воспроизводимостью и чувствительностью, однако эффективность ионохроматографического разделения не в полной мере соответствует всевозрастающим требованиям современной науки и техники.

Повышение эффективности хроматографических разделений в жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) тесно связано с улучшением характеристик сорбентов, используемых в качестве стационарных фаз. Прежде всего, это относится к размеру частиц сорбента и однородности его фракционного состава. Как известно, уменьшение размера частиц сорбента, заполняющего колонку, является традиционным методом повышения эффективности колонок в ВЭЖХ. Однако использование все более мелкодисперсных сорбентов одновременно с ростом эффективности приводит к значительному возрастанию давления, которое необходимо использовать, чтобы обеспечить оптимальную скорость подвижной фазы в колонке [1, 2].

Альтернативный путь улучшения разделительной способности хроматографического процесса предполагает использование монолитных колонок, сорбент в которых синтезируется *in situ*, а размер каналов в структуре монолита, по которым перемещается подвижная фаза (так называемые транспортные поры), не зависит от размера первичных частиц полимера (так называемые доменные частицы), формирующих монолитную матрицу [3]. Таким образом, монолитные сорбен-

ты впервые дают возможность приготовить хроматографические колонки, заполненные мелкими частицами (доменами), которые в то же время не требуют для своей работы применения высоких и сверхвысоких давлений [4–6]. Исследование физико-химических свойств монолитных капиллярных колонок в зависимости от условий их получения позволяет выявить закономерности формирования структуры этих уникальных сорбентов, оптимальной для достижения быстрых и высокоэффективных разделений.

Цель настоящей работы – создание простого и удобного метода получения анионообменных монолитных капиллярных колонок на основе органических полимерных матриц, исследование их физико-химических свойств и оптимизация их структуры для достижения оптимальных хроматографических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все хроматографические эксперименты проводили на изократическом жидкостном хроматографе фирмы “Shimadzu” (Япония), сконструированном из насоса высокого давления марки LC-10AD и УФ-детектора с переменной длиной волны SPD-10A в сочетании с капиллярной ячейкой. Пробу вводили с помощью крана-дозатора фирмы “Reodyne” (США), модель 7125, снабженного петлей на 2 мкл. Для получения расхода элюента через колонку менее 10 мкл/мин и для уменьшения объема вводимой пробы перед колонкой устанавливали делитель потока (соотношение 1:30). Сбор данных производили с помощью программного обеспечения “ChromStar” фирмы SCPA GmbH (Германия).

Все колонки приготавливали из кварцевого капилляра с внутренним диаметром 100 мкм. Методика синтеза монолитной матрицы описана на-

Таблица 1. Условия синтеза анионообменных монолитных капиллярных колонок на основе сополимера ЭДМА и ГМА

х, мас. %	Аминирующий реагент	t, мин	T, °C
5	ДМА + ПЭИ (1/1)	120	60
7.5		120	60
10	ДМА	120	60
	ПЭИ		
	ДМА + ПЭИ (1/6)		
	ДМА + ПЭИ (6/1)		
	ДМА + ПЭИ (3/1)		
	ДМА + ПЭИ (1/3)		
	ДМА + ПЭИ (1/1)	120	
		60	
		240	
		180	
		40	
		150	
15	ДМА + ПЭИ (1/1)	120	60
20	ДМА + ПЭИ (1/1)	120	57
			60
			63
			65
			67
		90	75
		60	75
	ДМА + ПЭИ (2/1)	120	60
	ДМА	120	60
30	ДМА + ПЭИ (1/1)	120	60
40		120	60
45	ПЭИ	120	60

Примечание. После аминирования проводилась обработка иодистым метилом; х – доля ГМА в полимеризационной смеси; t и T – время и температура полимеризации. При х = 20 и t = 90 мин доля мономера(ов) в полимеризационной смеси составляла 38 мас. %, в остальных случаях – 40 мас. %.

ми ранее [7–9]. Для придания монолитной матрице ионообменных свойств в полимеризационную смесь вводили некоторое количество функционального мономера и полученный монолит модифицировали аминированием диметиламином (ДМА), полиэтиленимином (ПЭИ) или их смесями с последующей кватернизацией иодистым метилом [10, 11]. Всего было приготовлено более 30 различных монолитных колонок для использования в ИХ, условия получения которых, такие как время и температура синтеза монолитной матрицы, относительное количество функционального мономера, тип и относительное количество аминирую-

ющих реагентов, варьировались в широких пределах (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [7, 8] нами были изучены монолитные капиллярные колонки в режиме обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ. Для синтеза колонок для ионной хроматографии первоначально были выбраны те же условия, которые позволяли получать колонки с оптимальными разделяющими свойствами при разделениях в режиме ОФ ВЭЖХ. Однако после введения ионогенных групп наблюдалось значительное уменьшение скорости массопереноса сорбатов между подвижной и неподвижной фазами, снижение проницаемости и ухудшение хроматографических свойств, что хорошо видно на рис. 1, где приведены кривые Ван-Деемтера, полученные на одной и той же колонке до и после проведения аминирования. Из рис. 1 видно, что введение ионогенных групп приводит к резкому снижению эффективности хроматографических колонок. Отсюда следует, что структура монолита в колонках, оптимальная с точки зрения разделения в режиме ОФ ВЭЖХ, не является таковой для разделения в режиме ИХ. Для определения условий получения монолитов со структурой, оптимальной для ионообменных разделениях, было проведено изучение влияния условий синтеза монолита на свойства ионообменных колонок.

На рис. 2 показано влияние температуры полимеризации монолита на величину параметра С уравнения Ван-Деемтера для монолитных колонок для ионной хроматографии. Последовательное повышение температуры синтеза полимерной матрицы приводит к ухудшению хроматографических характеристик колонок в режиме ИХ и быстрому росту коэффициента С и, следовательно, к замедлению массообмена для колонок, синтезированных при более высоких температурах. С понижением температуры величина С экспоненциально приближается к постоянному значению и фактически выходит на плато при температуре полимеризации, равной 60°C. Дальнейшее понижение температуры не дает улучшения формы кривой Ван-Деемтера, однако приводит к формированию механически непрочных матриц, которые разрушаются уже при ~2.0 МПа (20 атм). В качестве оптимальной температуры синтеза полимерной матрицы для ионообменных колонок выбрали 60°C, что существенно ниже оптимальной температуры синтеза монолита для использования в режиме ОФ ВЭЖХ (73°C, как было показано в [8]).

Большое влияние на свойства колонок для ИХ оказывает присутствие в полимеризационной смеси функционального сомономера, в качестве которого использовали глицидилметакрилат (ГМА).

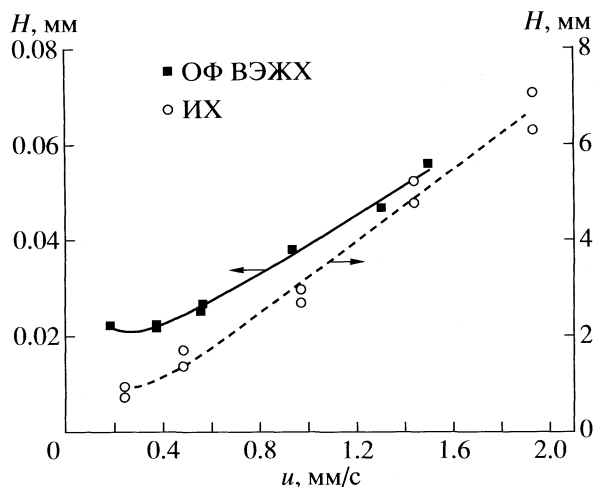


Рис. 1. Изменение хроматографической эффективности монолитной капиллярной колонки после аминирования. Матрица: доля смеси мономеров (80 мас. % ЭДМА + 20 мас. % ГМА) в исходной полимеризационной смеси 38%, температура полимеризации 73°C, время полимеризации 90 мин. Аминирование: ПЭИ + ДМА (1/1, по массе) (12 ч), иодистый метил (24 ч). Режим ОФ ВЭЖХ: элюент – ацетонитрил/вода (3/1, по объему), сорбат – бензол. Режим ИХ: элюент – 0.005 М фталат калия в дистиллированной воде, pH 4.25, сорбат – нитрат-анион.

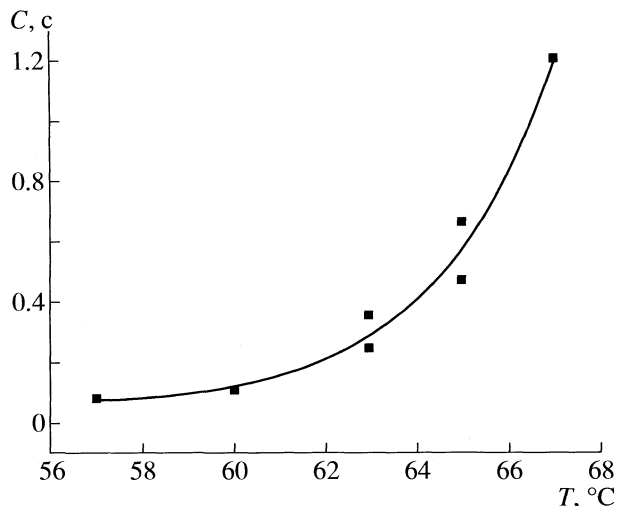


Рис. 2. Зависимость коэффициента C уравнения Ван-Деемтера от температуры синтеза полимерной матрицы для ионных колонок. Полимеризационная смесь: 40% (80% ЭДМА + 20% ГМА) + 60% (87% додеканол-1 + 13% толуола); время синтеза 60 мин; аминирование: ДМА + ПЭИ (1/1, по массе), иодистый метил. Элюент – 0.005 М фталат калия в дистиллированной воде, pH 4.25, сорбат – нитрат-анион.

Изменение доли функционального мономера не оказывает заметного влияния на минимальное достижимое значение ВЭТТ, однако сильно изменяет наклон правой ветви кривой Ван-Деемтера, т.е. значительно влияет на величину коэффициента C уравнения Ван-Деемтера. Этот эффект наглядно представлен на рис. 3, из которого видно, что изменение коэффициента C проходит через минимум при содержании 10% ГМА в полимеризационной смеси, когда скорость диффузии веществ в структуре монолита максимальна.

Оптимизация свойств монолитных колонок для ИХ, помимо оптимизации условий синтеза, включала также поиск оптимальной структуры ионогенных групп, ответственных за селективность разделения ионов. В табл. 2 приведены значения коэффициентов селективности для семи различных сорбентов, полученных с использованием двух различных аминирующих реагентов (полиэтиленimina и диметиламина) или их смесей в различных соотношениях. Как видно из табл. 2, все сорбенты способны разделить традиционно критические для ИХ пары ионов $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ и $\text{Br}^-/\text{NO}_3^-$. Однако сорбент, полученный аминированием исключительно ПЭИ, оказался неспособным разделить пару $\text{NO}_2^-/\text{Br}^-$. Кроме того, этот сорбент проявлял наименьшую селективность разделения среди изученных анионообменников, однако эффективность разделения при

этом была максимальной. Колонки, полученные аминированием с помощью ДМА, обладали слишком большой емкостью, что приводило к неоправданному увеличению времени разделения, значительному искажению формы пиков (хвостованию) и низкой эффективности. Оптималь-

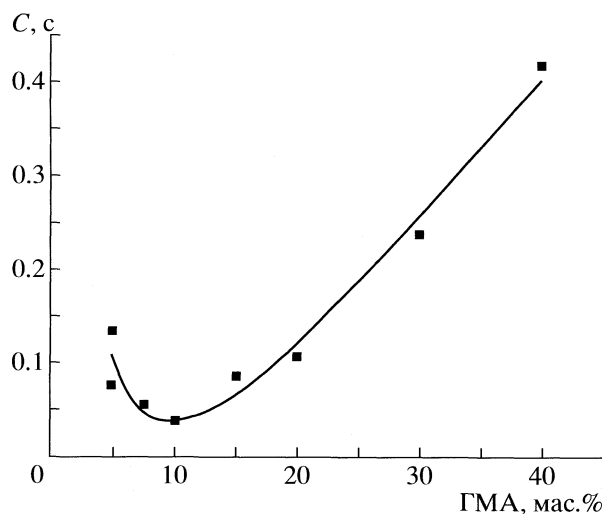


Рис. 3. Зависимость коэффициента C уравнения Ван-Деемтера от доли ГМА в полимеризационной смеси. Полимеризационная смесь: 40%[(100 - x)% ЭДМА + x % ГМА] + 60% (87% додеканол-1 + 13% толуола); температура синтеза 60°C, время синтеза 120 мин; аминирование: ДМА + ПЭИ (1/1, по массе), иодистый метил. Элюент – 0.005 М фталат калия в дистиллированной воде, pH 4.25, сорбат – нитрат-анион.

Таблица 2. Значения коэффициентов селективности $\alpha = k_{\text{An}(i+1)}/k_{\text{An}(i)}$ для сорбентов, полученных аминированием монолитной матрицы полиэтиленимином (ПЭИ), диметиламином (ДМА) или их смесью

Тип сорбента	$\text{F}^- - \text{Cl}^-$	$\text{Cl}^- - \text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^- - \text{Br}^-$	$\text{Br}^- - \text{NO}_3^-$
П(ЭДМА/ГМА) + ПЭИ	1.3	1.7	1.0	1.1
П(ЭДМА/ГМА) + (1 ДМА/6 ПЭИ)	3.0	2.3	2.1	1.3
П(ЭДМА/ГМА) + (1 ДМА/3 ПЭИ)	2.3	1.4	1.3	1.4
П(ЭДМА/ГМА) + (1 ДМА/1 ПЭИ)	5.0	1.7	1.5	1.7
П(ЭДМА/ГМА) + (3 ДМА/1 ПЭИ)	4.1	1.6	1.8	1.6
П(ЭДМА/ГМА) + (6 ДМА/1 ПЭИ)	5.6	1.6	2.0	1.6
П(ЭДМА/ГМА) + ДМА	3.5	1.5	1.6	1.5

Примечание. Колонка 100 мкм × 49 см, комнатная температура, 5×10^{-3} М фталатный буфер, pH 4.25.

ными свойствами обладал сорбент, полученный аминированием смесью ДМА и ПЭИ в равных соотношениях. Селективность разделения при использовании этого сорбента имела промежуточные значения (а в некоторых случаях даже превышала селективность сорбентов, полученных аминированием индивидуальными реагентами), время разделения по сравнению с сорбентом, полученным аминированием ДМА, сократилось, а также наблюдалось равномерное распределение пиков на хроматограмме.

Помимо свойств сорбента большое влияние на разделение оказывает и состав элюента. Так, порядок выхода анионов заметно меняется с изменением pH элюента. В частности, с понижением pH нит-

рит-анион, как анион слабой кислоты ($pK_a = 1.8 \times 10^{-4}$), переходит в недиссоциированную форму, и его удерживание уменьшается. Минимальное удерживание большинства анионов наблюдается при нейтральном значении pH. Одновременно с уменьшением удерживания с ростом pH снижается и селективность разделения, в то время как эффективность колонки при этом практически не меняется. В результате взаимодействия указанных эффектов оптимальное разделение удастся получить в слабокислой области pH, но использование подвижной фазы со значением pH, близким к нейтральному, может быть необходимым, чтобы зафиксировать анионы, неустойчивые при кислых pH, например, гидрокарбонат-анион HCO_3^- .

Добавление небольших количеств органических растворителей, таких как ацетонитрил, этанол, ацетон, также влияет и на эффективность, и на селективность разделения вследствие наложения нескольких механизмов разделения, что в наибольшей степени влияет на удерживание наиболее сильно поляризуемых анионов. На рис. 4 показано изменение селективности разделения четырех пар анионов в зависимости от относительного количества ацетонитрила в элюенте. Наибольшее влияние добавление органического растворителя оказывает на селективность разделения пары F^-/Cl^- . Это связано с тем, что удерживание фторид-аниона остается практически постоянным во всем рассматриваемом диапазоне концентраций ацетонитрила в смеси, в то время как удерживание хлорид-аниона уменьшается при относительном количестве растворителя 5–10 об. % и вновь возрастает при дальнейшем увеличении концентрации ацетонитрила.

Найденный оптимальный режим применения монолитных капиллярных колонок в ИХ позволяет проводить эффективные и селективные анализы реальных объектов (минеральная вода, соки и т.д.) на содержание анионов за приемлемое время (рис. 5). В случае разделения более сложных смесей, когда требуется повышенная эффек-

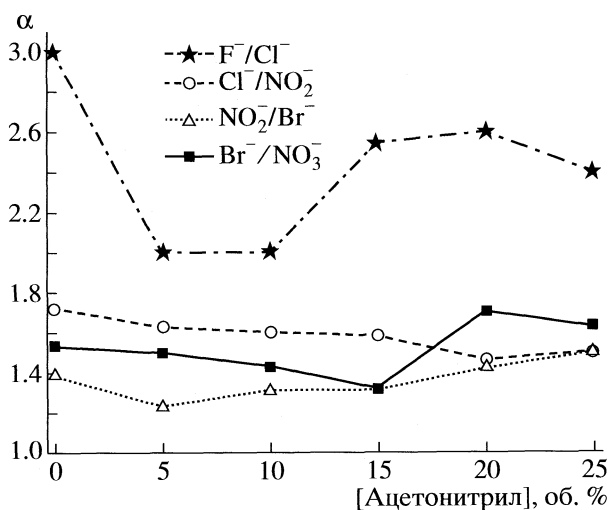


Рис. 4. Изменение коэффициентов селективности разделения четырех пар анионов в зависимости от относительного количества ацетонитрила в составе элюента. Полимеризационная смесь: 40% [80% ЭДМА + 20% ГМА] + 60% (87% додеканола-1 + 13% толуола); температура синтеза 60°C, время синтеза 120 мин; аминирование: ДМА + ПЭИ (1:1), иодистый метил. Элюент — 0.005 М фталат калия в дистиллированной воде, pH 4.25.

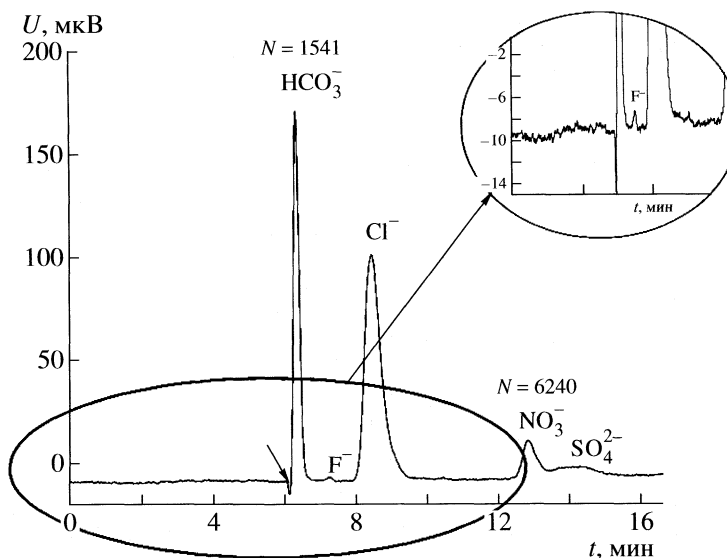


Рис. 5. Разделение анионов и анализ негазированной минеральной воды “Шишкин лес” на содержание фторид-аниона. Концентрация F^- , согласно данным производителя, 0,6 мкг/мл. Колонка: 40% [90% ЭДМА + 10% ГМА] + 60% (87% додеканол-1 + 13% толуола); температура синтеза 60°C, время синтеза 120 мин; аминирование: ДМА + ПЭИ (1:1), иодистый метил. Элюент – 0,005 М фталат калия в дистиллированной воде + гидроксид калия в дистиллированной воде, pH 6,86, давление 6 бар; U – сигнал детектора, стрелкой показан системный пик.

тивность, разделения должны проводиться при низких скоростях подвижной фазы. Это увеличивает время удерживания, но разделения высокоэффективны и селективны (рис. 6).

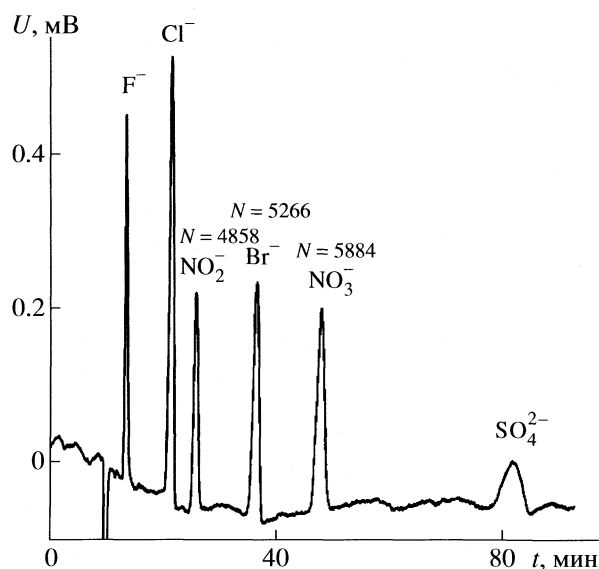


Рис. 6. Разделение смеси анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Полимеризационная смесь: 40% [90% ЭДМА + 10% ГМА] + 60% (87% додеканол-1 + 13% толуола); температура синтеза 60°C, время синтеза 120 мин. Аминирование: ДМА + ПЭИ (1/1), иодистый метил; давление 4 бар. Элюент – 0,005 М фталат калия в дистиллированной воде, pH 4,25.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blythe C., Pereira L., Hare S. Milton D. // 31st Intern. Symp. on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques. Ghent, Belgium, 17–21.06.2007. Book of Abstracts. P. 301.
2. Nguyen D. T.-T., Guillaume D., Heinisch S. et al. // J. Chromatogr. A. In press.
3. Svec F., Tennikova T.B., Deyl Z. Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications (J. Chromatography Library). Elsevier Science, 2003. 773 p.
4. Ikegami T., Horie K., Jaafar J., Hosoya K., Tanaka N. // J. Biochem. and Biophys. Methods. 2007. V. 70. P. 31.
5. Paull B., Nesterenko P. // Trends in Anal. Chem. 2005. V. 24. P. 295.
6. Ríordáin C.Ó., Gillespie E., Connolly D. et al. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1142. P. 185.
7. Викторова Е.Н., Канатьева А.Ю., Королев А.А., Курганов А.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 507.
8. Канатьева А.Ю., Королев А.А., Викторова Е.Н., Курганов А.А. // Там же. 2007. Т. 81. № 3. С. 568.
9. Kurganov A.A. // 31st Intern. Symp. on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques. Ghent, Belgium, 17–21.06.2007. Book of Abstracts. P. 201.
10. Kanatyeva A.Yu. // Ibid. P. 198.
11. Kanatyeva A. Yu., Korolev A.A., Victorova E. N., Kurganov A.A. // Ibid. P. 171.

УДК 535.37:549.242

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛОГЕНИДОВ СУРЬМЫ(III) С АНИЛИНОМ

© 2009 г. Т. В. Седакова, А. Г. Мирочник, В. Е. Карасев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: stortat@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2007 г.

Синтезированы и исследованы спектрально-люминесцентные свойства комплексных соединений хлорида и бромидов сурьмы(III) с анилином состава $(C_6H_5NH_3)_2SbCl_5 \cdot (C_6H_5NH_3)Cl \cdot H_2O$ (I) и $(C_6H_5NH_3)_2SbBr_5$ (II). Установлено, что интересная особенность исследуемых соединений I и II – возможность селективного возбуждения люминесценции π -системы внешнесферного катиона анилина $(C_6H_5NH_3)^+$ и собственной люминесценции s^2 -иона. На основе данных люминесцентной, УФ- и фотоэлектронной спектроскопии обсуждена схема заселения люминесцентного 3P_1 -уровня сурьмы(III) в соединениях I и II.

Ион сурьмы(III) с внешней электронной s^2 -оболочкой способен образовывать соединения, люминесцирующие при 77 и 300 К [1–6]. Следует отметить, что для комплексных соединений, как правило, наблюдается или люминесценция органической части молекулы [7–9], или же собственная люминесценция иона-комплексобразователя [5, 10]. В продолжение исследований взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных характеристик комплексов галогенидов s^2 -ионов(III) с азотсодержащими внешнесферными органическими катионами [11–15] в данной работе изучены люминесцентные свойства соединений $(C_6H_5NH_3)_2SbCl_5 \cdot (C_6H_5NH_3)Cl \cdot H_2O$ (I) и $(C_6H_5NH_3)_2SbBr_5$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы I и II получали при взаимодействии свежеприготовленных растворов 1 М $SbHal_3$ (марки “ос.ч.”) и 2 М свежеперегнанного анилина в концентрированной кислоте $HHal$ (марки “ос.ч.”) (где $Hal = Cl, Br$). Реакционную смесь упаривали на водяной бане, охлаждали и оставляли кристаллизоваться при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы.

Элементный анализ полученных соединений на содержание С, Н, N, Sb, Cl проводили по известным методикам: С, Н, N – полумикрометодом; Sb – методом атомно-абсорбционной спектроскопии; Cl – титриметрически – методом Фольгарда [16].

Для $C_{18}H_{26}N_3SbCl_5O$ (комплекс I)

вычислено, %: С 34.02, Н 4.10, N 6.61, Cl 33.54, Sb 19.21,

найденно, %: С 33.59, Н 4.45, N 6.83, Cl 33.28, Sb 19.15;

для $C_{12}H_{16}N_2SbBr_5$ (комплекс II)

вычислено, %: С 20.18, Н 2.25, N 3.94, Cl 56.34, Sb 17.18;

найденно, %: С 20.18, Н 2.48, N 3.81, Cl 56.43, Sb 17.24.

Спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1, источником возбуждения служила ртутная лампа ДРШ-250. Спектры люминесценции при различной длине волны возбуждающего света и спектры возбуждения люминесценции регистрировали на установке, собранной на базе спектрометра СДЛ-1 и монохроматора МДР-23, источником возбуждения служила ксеноновая лампа “Tungsram” мощностью 2500 Вт. Спектры возбуждения люминесценции снимали в спектральной области 300–500 нм, соответствующей А-полосе s^2 -иона. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции исследуемых соединений измеряли по общепринятой методике для твердых веществ с фронтальным возбуждением образца [17]. Измерения проводили как при 300, так и при 77 К (для этого кварцевую ампулу с образцом опускали в сосуд Дьюара с жидким азотом). Для оценки интенсивности люминесценции проводили интегрирование площадей полос люминесценции. Положение полос в спектрах люминесценции определяли с точностью $\pm 2\text{--}3\text{ см}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выявления природы люминесценции в исследуемых соединениях I и II был также получен бромид анилина $((C_6H_5NH_3)Br)$ и проведено сравнительное исследование их люминесцентных свойств. На рисунке а представлен спектр возбуждения люминесценции и фосфоресценции $(C_6H_5NH_3)Br$ при 77 К [18, 19]. Спектр возбуждения в области 300–

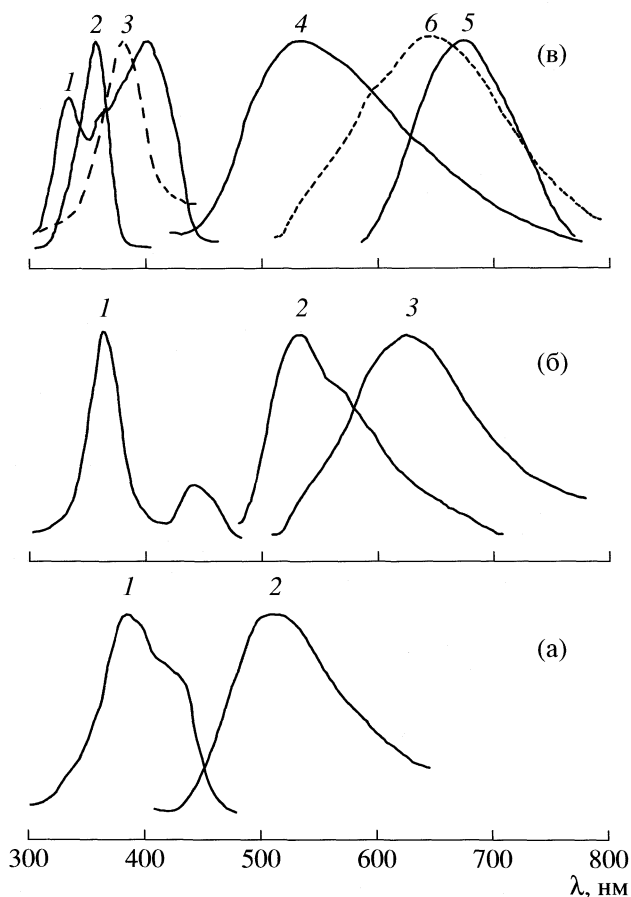
470 нм представляет собой дублет, состоящий из интенсивных коротковолновой и длинноволновой компонент с максимумами 370 и 420 нм соответственно. Спектр люминесценции представлен широкой полосой с максимумом 515 нм.

Спектр возбуждения люминесценции II при 77 К представляет собой дублет, состоящий из интенсивных коротковолновой и длинноволновой компонент $\lambda_{\text{max}} = 370$ и 440 нм соответственно (рисунок, б). Полоса при 370 нм соответствует $^3P_1 \leftarrow ^1S_0$ -переходу иона сурьмы(III) (А-полоса) [1, 2]; полоса при 440 нм – $^*T_{\text{пл}} \leftarrow S_{\text{пл}}$ -переходу протонированного анилинового кольца [18, 19]. Обнаружено, что при селективном возбуждении II наблюдаются два типа люминесценции. Как показывают данные рисунка, в, при $\lambda_{\text{возб}} = 440$ нм наблюдается зеленая люминесценция с максимумом 530 нм; при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм спектр люминесценции представляет собой дублет с $\lambda_{\text{max}} = 530$ и 625 нм (красная люминесценция). Сравнительный анализ спектров люминесценции $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)\text{Br}$ и II при 77 К показывает, что полоса с $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм в спектре II соответствует фосфоресценции протонированного анилинового цикла ($^*T_{\text{пл}} \rightarrow S_{\text{пл}}$ -переход) [18, 19], в то время как полоса с $\lambda_{\text{max}} = 620$ нм – люминесценции иона сурьмы(III) ($^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ -переход) [1–3, 13].

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции I при 77 и 300 К представлены на рисунке, в. Как и для II, при 77 К возбуждение светом с $\lambda_{\text{возб}} = 390$ нм приводит к появлению фосфоресценции протонированного анилинового цикла с $\lambda_{\text{max}} = 540$ нм ($^*T_{\text{пл}} \rightarrow S_{\text{пл}}$ -переход) [18, 19]. При $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм в спектре люминесценции наблюдается красная люминесценция иона сурьмы(III) с $\lambda_{\text{max}} = 670$ нм [4–6].

При переходе от 77 к 300 К наблюдается заметный гипсохромный сдвиг спектра люминесценции I. При 300 К спектр люминесценции I состоит из коротковолнового плеча с максимумом 540 нм, соответствующего фосфоресценции протонированного анилинового цикла, и интенсивной полосы люминесценции иона сурьмы(III) ($^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ -переход) с максимумом 640 нм (рисунок, в) [4–6]. Аналогичное коротковолновое смещение полосы люминесценции иона сурьмы(III) было обнаружено при переходе от 4.2 к 300 К в соединении $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2\text{-Sb}^{3+}$ [20]. Как известно, проявление эффект Яна–Теллера в соединениях s^2 -ионов может приводить к сильному искажению кривизны параболы поверхности потенциальной энергии возбужденного 3P -уровня s^2 -иона, что в свою очередь может приводить к большому гипсохромному сдвигу люминесценции при повышении температуры [20].

С другой стороны, компонента, соответствующая фосфоресценции анилина, в спектре люминесценции I при 300 К появляется, по-видимому, в



Спектры возбуждения люминесценции при различных $\lambda_{\text{люм}}$, нм (а: 1 – 500, б: 1 – 580, в: 1 – 560, 2 – 645, 3 – 580) и спектры люминесценции при различных $\lambda_{\text{возб}}$, нм (а: 2 – 380, б: 2 – 440, 3 – 370, в: 4 – 390, 5 – 360, 6 – 380) соединений $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)\text{Br}$ (а), II (б) и I (в); а, б – 77 К, в: 1, 2, 4, 5 – 77, 3, 6 – 300 К.

результате увеличения эффективности переноса энергии электронного возбуждения с уровней сурьмы(III) на уровни анилина, расположенные энергетически ниже уровней сурьмы(III).

Как указано выше, для исследуемых соединений в зависимости от длины волны возбуждающего света характерно наличие двух типов люминесценции (фосфоресценция протонированного анилина и иона сурьмы(III)) (рисунок, б, в). Представляло интерес проследить эволюцию спектра люминесценции при постепенном понижении энергии возбуждающего света. При возбуждении люминесценции I при 77 К коротковолновым излучением ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм) полоса в спектре люминесценции ($\lambda_{\text{max}} = 670$ нм) обусловлена $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ -переходом сурьмы(III) (рисунок, в). Постепенное понижение энергии возбуждающего света (360, 370, 380, 390 и 440 нм), с одной стороны, приводит к появлению в спектрах люминесценции соединений I и II полосы фосфоресценции анилина и увеличению ее интенсивности, одновременно с этим

Энергии ВЗМО и НВМО $C_6H_5NH_2$ и $SbHal_3$, эВ (Δ – разность энергий ВЗМО($C_6H_5NH_2$) и НВМО($SbHal_3$)) [21–27]

Соединение	ВЗМО	НВМО	Δ
$C_6H_5NH_2$	7.72 [25, 26]	3.25 [25]	
$SbCl_3$	10.73 [22–24]	6.44 [21–24]	1.26
$SbBr_3$	9.77 [22, 23]	6.22 [21–24]	1.5

уменьшается интенсивность полосы люминесценции сурьмы(III) вплоть до полного ее исчезновения (рисунок, б, в). Так, при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ (комплекс I) и 390 нм (комплекс II) в спектре люминесценции наблюдаются две компоненты: коротковолновое плечо фосфоресценции протонированного анилина с $\lambda_{\text{max}} = 530$ и 540 нм и интенсивная длинноволновая компонента $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ -перехода сурьмы(III) с $\lambda_{\text{max}} = 625$ и 640 нм соответственно в случае II (при 77 К) и I (при 300 К). При понижении энергии возбуждающего света до 390 или 440 нм в спектре люминесценции I и II при 77 К наблюдается только полоса фосфоресценции протонированного анилинового кольца с $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм (рисунок, б, в).

Дополнительную информацию дает анализ характеристик электронного строения исследуемых комплексных соединений I и II, выполненный на основе данных УФ- и фотоэлектронной спектроскопии [21–27]. Меньший энергетический зазор между ВЗМО ($C_6H_5NH_2$) и НВМО ($SbCl_3$), по сравнению с $SbBr_3$ (таблица), по-видимому, делает перенос энергии возбуждения по обменному механизму [28] с уровней сурьмы(III) на уровни анилина более эффективным и может способствовать появлению люминесценции иона сурьмы(III) в соединении I при 300 К, в то время как II при комнатной температуре не люминесцирует (рисунок).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00761).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Oldenburg K., Vogler A. // Z. Naturforsch. Teil B. 1993. B. 48. № 11. S. 1519.
- Oomen E.W.J.L., Dirksen G.J., Smit W.M.A., Blasse G. // J. Phys. C. Solid State Phys. 1987. V. 20. P. 1161.
- Blasse G. // Prog. Solid St. Chem. 1988. V. 18. № 2. P. 79.
- Blasse G., Vogler A. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 170. № 2. P. 149.
- Nikol H., Vogler A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 23. P. 8988.
- Oomen E.W.J.L., Smit W.M.A., Blasse G. // J. Phys. C. Solid State Phys. 1986. V. 19. P. 3263.
- Карасев В.Е., Коротких О.А. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 4. С. 869.
- Kunkely H., Vogler A. // J. Photochem. Photobiol. A. 2000. V. 136. P. 175.
- Kunkely H., Vogler A. // Ibid. 2001. V. 144. P. 69.
- Meshkova S.B. // J. Fluorescence. 2000. V. 10. № 4. P. 333.
- Сторожук Т.В., Удовенко А.А., Мирочник А.Г. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 3. С. 185.
- Сторожук Т.В., Мирочник А.Г., Петроченко-ва Н.В., Карасев В.Е. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94. № 6. С. 985.
- Мирочник А.Г., Удовенко А.А., Сторожук Т.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 7. С. 1067.
- Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Сторожук Т.В., Карасев В.Е. // Там же. 2003. Т. 48. № 4. С. 582.
- Сторожук Т.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 5. С. 968.
- Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1956. 618 с.
- Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. М.: Изд-во МГУ, 1989. 232 с.
- Ермолаев В.Л. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 11. № 4. С. 492.
- Gée C., Cuisset A., Divaj L., Crépin C. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 12. P. 4993.
- Oomen E.W.J.L., Smit W.M.A., Blasse G. // Mat. Chem. Phys. 1988. V. 19. P. 357.
- Божевольнов Е.А., Соловьев Е.А. // Тр. ИРЕА. 1967. В. 30. С. 202.
- Nicholson D.G., Rademacher P. // Acta Chim. Scand. A. 1974. V. 28. № 10. P. 1136.
- Lee T.H., Rabalais J.W. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 3. P. 1172.
- Grodzicki M., Walther H., Elbel S. // Z. Naturforsch. Teil B. 1984. B. 39. S. 1319.
- Debies T.P., Rabalais J.W. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 2. P. 308.
- Vaschetto M.E., Retamal B.A., Monkman A.P. // J. Molec. Struct. (Theochem). 1999. V. 468. P. 209.
- Denault J.W., Chen G., Cooks R.G. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1998. V. 175. № 1–2. P. 205.
- Dexter D.L. // J. Chem. Phys. 1953. V. 100. № 5. P. 836.

УДК 536.628.3.547.962.9

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КОЛЛАГЕНОВЫХ ВОЛОКОН В УСЛОВИЯХ НЕОДНОРОДНОГО ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА

© 2009 г. О. Л. Захаркина*, Н. Ю. Игнатьева**, Р. Р. Иксанов***, В. А. Каменский***, Э. Н. Соболев*, В. В. Лунин**

*Российская академия наук, Институт проблем лазерных и информационных технологий, Троицк Московской области

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

***Российская академия наук, Институт прикладной физики, Нижний Новгород
E-mail: olza@laser.ru

Поступила в редакцию 7.12.2007 г.

Представлены результаты исследований деградации коллагена в тканях связок под действием лазерного ИК-излучения методами термического анализа и кросс-поляризационной оптической когерентной томографии. Установлено, что при 60°C имеет место лазеро-индуцированная модификация квазикристаллической упаковки упорядоченных волокон коллагена без молекулярного конформационного перехода спираль–клубок. Показано, что при одноосном натяжении связок лазерное воздействие приводит к серьезным разрушениям структуры коллагена и возрастанию доли макромолекул в состоянии случайного клубка. Предположено, что при неоднородном лазерном нагреве значительную роль играет термомеханический эффект лазерного воздействия.

При нагревании коллагена, будь то раствор макромолекул или макромолекулы, уложенные одноосно в фибриллярное волокно, образующее квазикристаллическую упаковку, начиная с некоторой температуры (для раствора $\leq 40^\circ\text{C}$, для фибриллярного волокна $\sim 65^\circ\text{C}$) происходит так называемая денатурация, сопровождаемая тепловым эффектом $\Delta H_d = 65 \pm 5$ Дж/г коллагена [1–5]. При этом разрушается система водородных связей, стабилизирующая трехспиральные макромолекулы белка, и полипептидные цепи образуют случайный клубок. Если рассматривать фибриллярную структуру, то денатурация приводит к разрушению квазикристаллической упаковки, аморфизации и усадке ткани. Отметим, что процесс денатурации обратим, причем в растворах почти полностью [6], а в фибриллах частично [5], т.е. можно с уверенностью сказать, что ниже температуры денатурации (T_d) устойчиво упорядоченное состояние, выше T_d – аморфное. Однако для коллагена в соединительной ткани, являющейся сложной многокомпонентной системой, существуют, по крайней мере, два фактора, влияющие на состояние коллагена и определяющие его термостабильность. Одним из этих факторов являются протеогликаны, выполняющие организационную и стабилизирующую функцию в надмолекулярной структуре матрикса ткани [7]. В тканях концентрация и химическая структура протеогликанов различаются, что приводит к разнообразным взаимодействиям двух подсистем

и, как следствие к вариациям T_d в ткани [8]. Другим фактором, влияющим на состояние и термостабильность коллагена, является натяжение волокна, обусловленное как функционированием ткани, так и внешней нагрузкой [1, 9–11].

Использование локального нагрева коллаген-содержащих тканей оказалось исключительно пригодно для изменения формы и размеров ткани и достижения целевого терапевтического эффекта (термопластика). В качестве инструментов нагрева используются лазеры ИК-диапазона [12, 13], электромагнитное излучение радиочастотного диапазона [13], электротермическое воздействие [14]. Температуры, достигаемые при термопластике, обычно соответствуют температуре денатурации коллагена и сам эффект обусловлен, как правило, усадкой коллагенового волокна [13], за исключением хрящевой ткани носовой перегородки, где T_d выше температуры изменения формы хряща [12]. Проблема, связанная с использованием результатов предварительных лабораторных экспериментальных исследований в клинической практике, имеет два аспекта. Первый состоит в том, что большинство авторов проводят испытания, как правило, вырезанных образцов небольших размеров. Однако *in vivo* коллаген-содержащая ткань, основная функция которой является опорно-механической, несвободна от механических натяжений. Второй аспект связан с тем, что перспективные для клинической практики методы локального нагрева заведомо далеки

Таблица 1. Условия ИК-лазерной обработки образцов связок без нагрузки (Л) и при нагрузке (ЛТ)

Образец	P , Вт	τ , с	$\Delta\tau$, с	$t_{\max}$, °С
Л1	0.5	4	0	59 ± 1
Л2	1	2	0	65 ± 1
Л3	2	0.5	0.5	70 ± 2
ЛТ1	0.5	4	0	59 ± 1
ЛТ2	1	2	0	65 ± 1
ЛТ3	2	0.5	0.5	70 ± 2

Обозначения: P – мощность, τ – длительность облучения, $\Delta\tau$ – пауза, $t_{\max}$ – максимальная температура.

от равновесных условий. Это означает, что физико-химические изменения, происходящие при быстром (обычно менее 10 с) неоднородном нагреве, могут не совпадать с результатами гидротермального однородного нагрева до состояния термического равновесия.

Целью нашей работы является исследование особенностей поведения коллагенового волокна связок при неоднородном ИК лазерном воздействии. В качестве модельного объекта выбрана ткань связки надколенника (Patella ligament) в связи с упорядоченной одноосной укладкой макромолекул, фибрилл и волокон. Для выяснения роли натяжения волокна проведено определение деградации ткани, подвергнутой лазерной обработке в условиях натяжения. Контроль состояния коллагена осуществляли с помощью кросс-поляризационной оптической когерентной томографии (КП ОКТ – вариант поляризационно-чувствительной ОКТ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Неинвазивный перспективный метод поляризационно-чувствительной ОКТ позволяет детектировать наличие анизотропных структур и их локальных нарушений без нарушения целостности объекта. Он основан на регистрации изменений состояния поляризации зондирующего излучения под воздействием среды [15, 16]. Коллагенсодержащая ткань зачастую обладает собственным двулучепреломлением, связанным с упорядоченной упаковкой стержнеобразных молекул этого белка в фибриллы и волокна. Такая анизотропия эквивалентна наличию быстрой и медленной оптических осей в двулучепреломляющем кристалле, и по мере распространения поляризованного света в глубь ткани между ортогональными компонентами накапливается фазовый сдвиг. Картина (томограмма), полученная при интерференции опорного и обратно рассеянного зондирующего излучения, будет представлять собой чередующиеся светлые и темные полосы, вытянутые вдоль поверхности образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы образцы связки надколенника кролика в комплексе надколенник – связка надколенника – большая берцовая кость. Костные комплексы вырезали не позже 5 ч post mortem и механически отделяли от мышечной ткани. Внешняя структура связки выглядела неповрежденной. Костный комплекс закреплялся неподвижно в специальном держателе. В экспериментах с нагрузкой к кости прикладывалась растягивающая сила 5Н.

ИК-лазерная обработка

Для лазерной обработки образцов тканей использовали излучение волоконного ИК-лазера ЛС-1.56-5 (“ИРЭ-Полус”, Россия), $\lambda = 1.56$ мкм. Выходную мощность варьировали от 0.5 до 2 Вт. Излучение лазера подводилось через оптическое волокно диаметром 600 мкм к поверхности ткани под углом 90°. Расстояние между концом световода и облучаемой поверхностью образцов составляло 0.5 см, при этом диаметр облучаемой зоны равнялся 1.6 мм. Образцы тканей облучали в течение 1–4 с.

Вода является основным по массе компонентом соединительной ткани (~70%), именно ее спектральные свойства определяют поглощение излучения в ближнем ИК-диапазоне [12]. Для $\lambda = 1.56$ мкм коэффициент поглощения воды (μ_a) равен 9.65 см^{-1} [17]. Эффективная глубина проникновения излучения в ткань (σ_{ef}) определяется эффективным коэффициентом ослабления μ_{ef} , $\sigma_{\text{ef}} = 1/\mu_{\text{ef}}$. Эффективный коэффициент ослабления зависит как от μ_a , так и от рассеивающих свойств среды, т.е. от коэффициента рассеяния (μ_s) и анизотропии рассеяния g [18]:

$$\mu_{\text{ef}} = [3\mu_a(\mu_a + \mu_s(1 - g))]^{1/2}.$$

Для лазерного излучения $\lambda = 1.56$ мкм и коллагенсодержащих тканей принимаем $\mu_s = 60 \text{ см}^{-1}$, $g = 0.97$ [19] и получаем $\mu_{\text{ef}} \approx 13 \text{ см}^{-1}$ и $\sigma_{\text{ef}} \approx 0.8 \text{ мм}$.

Температуру поверхности образцов контролировали дистанционно при помощи ИК-камеры IRTIS 2000 (IRTIS Ltd, Россия), с частотой кадров 70 Гц. Диапазон спектральной чувствительности приемника составляет 3–5 мкм, в котором средний и минимальный коэффициент поглощения воды составляют 1368 и 118 см^{-1} [17], следовательно, измеряемая радиометрическая температура является средневзвешенной в приповерхностном слое, глубиной ~10 мкм, но не более 85 мкм.

В табл. 1 представлены параметры и условия ИК-лазерной обработки, а также максимальная температура ткани, регистрируемая ИК-камерой в ходе облучения. Всего исследовано шесть типов облученных образцов.

Кросс-поляризационная оптическая когерентная томография

КП ОКТ-образы и двулучепреломляющие свойства ткани получали с помощью компактного портативного оптического когерентного томографа, созданного в Институте прикладной физики РАН (Н. Новгород, Россия), оснащенного гибким многофункциональным волоконно-оптическим зондом с торцевым окном оптического сканера диаметром 2.7 мм. Разрешающая способность системы составляет 25 мкм в латеральном направлении и 15 мкм по глубине; длина волны λ от суперлюминесцентного источника – 980 нм [15]. При сканировании интересующей области зонд прикладывали к поверхности ткани.

Для получения зависимости интенсивности интерференционного сигнала от глубины для ортогонально поляризованных компонент излучения и последующего расчета Δn данные усреднялись по близлежащим А-сканам в латеральном направлении ~250 мкм с помощью оригинального программного обеспечения. Количественную характеристику анизотропной среды – двулучепреломление (Δn) рассчитывали по периоду модуляции интенсивности сигнала (z_b):

$$\Delta n = \lambda / (2z_b), \quad (1)$$

где $\lambda = 0.98$ мкм – длина волны зондирующего излучения. Отметим, что модуляция интерференционного сигнала в поляризации, ортогональной к начальному состоянию, оказывается более чувствительной к параметрам анизотропии ткани, и в работе мы анализируем только эту составляющую сигнала.

Все КП ОКТ-образы (томограммы) записаны не позднее 10–60 с после окончания лазерного воздействия на изучаемые образцы. После лазерной обработки и получения КП-ОКТ-образов облученные зоны вырезались из образца для проведения термического анализа.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Термическое поведение образцов изучали методом ДСК в ячейке DSC822° (METTLER TOLEDO, Швейцария). Образцы массой 2–4 мг герметично закрывали в стандартных алюминиевых чашках (40 мкл), образцом сравнения служила аналогичная пустая чашка. Начальная, конечная температура и скорость нагрева для калориметрического исследования хрящевой ткани составляли 25°C, 100°C, 10 К/мин соответственно. Тепловой эффект пересчитывали на сухой вес образцов. Степень денатурации коллагена α рассчитывали на основе уменьшения теплового эффекта денатурации, определяемого на основе ДСК анализа

$$\alpha = (1 - \Delta H / \Delta H_d) \times 100\%,$$

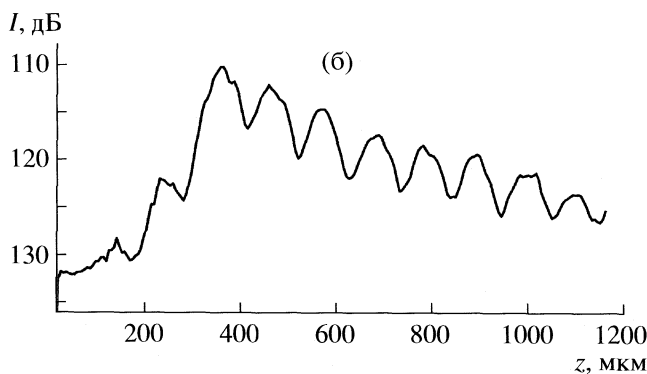
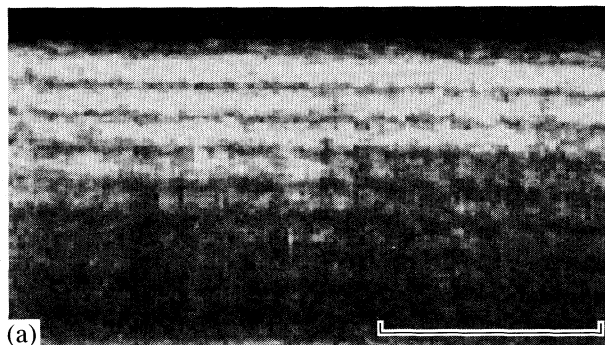


Рис. 1. Типичная томограмма интактной ткани связок (бар – 500 мкм) (а) и зависимость интенсивности (I) интерференционного сигнала рассеянного излучения от глубины проникновения в ткань (б).

где ΔH_d – энтальпия плавления коллагена в интактных образцах, ΔH – тепловой эффект эндотермического процесса денатурации коллагена в облученных образцах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интактная ткань

На рис. 1 представлены типичная томограмма ткани интактных связок и зависимость интенсивности интерференционного сигнала рассеянного излучения от глубины проникновения в ткань. Чередование ярко выраженных параллельных темных и светлых полос на томограмме свидетельствует о наличии в образцах упорядоченной структуры коллагеновых волокон. Период осцилляции интенсивности составляет 103 ± 11 мкм, что соответствует $\Delta n = (6.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$. Полученное значение двулучепреломления хорошо согласуется с литературными данными, для тканей, характеризующихся высокоупорядоченной укладкой коллагеновых волокон: сухожилий (6×10^{-3} [20]) и фиброзного кольца (5×10^{-3} [8] и 6×10^{-3} [20]). На термограммах интактной ткани наблюдается эндотермический пик $t_p = 67^\circ\text{C}$, соответствующий процессу денатурации коллагена (рис. 2). Тепловой эффект этого процесса составляет 46 ± 1 Дж/г сухой ткани. В предположении 70–80% содержания кол-

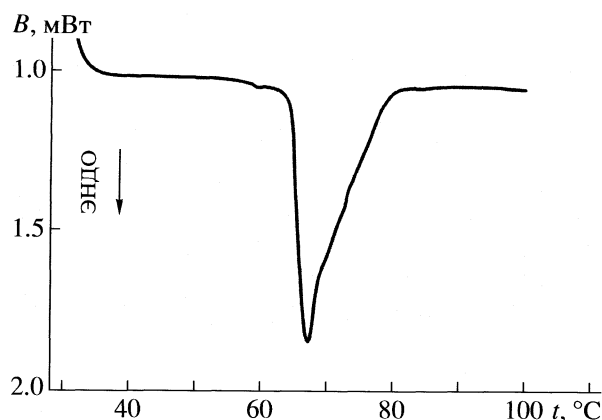


Рис. 2. Типичная термограмма интактной ткани связок; B – тепловой поток.

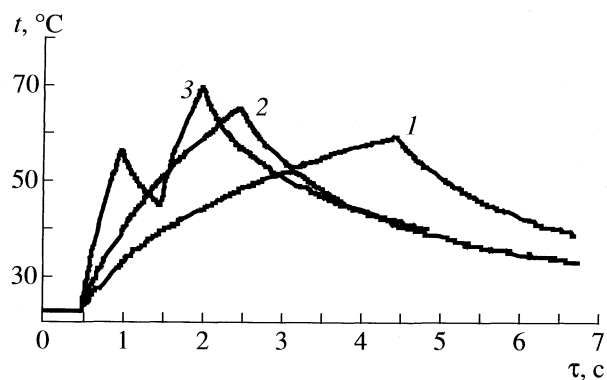


Рис. 3. Динамика приповерхностной температуры ткани в центре облучаемой области при лазерном нагреве в режимах 1–3 (кривые 1–3 соответственно).

лагена в сухом образце связок [2, 3] наблюдаемый тепловой эффект (~ 60 Дж/г коллагена) соответствует энтальпии денатурации (плавления) фибриллярного коллагена I [2–5].

Ткань, подвергнутая лазерной обработке

На рис. 3 представлены временные зависимости приповерхностной температуры в центре облучаемой области. Важно отметить, что максимальная температура лазерного нагрева в режиме 1 не достигает температуры денатурации коллагена, температура в режиме 2 соответствует ей, а в режиме 3 несколько превышает ее. Данные для тепловых эффектов денатурации и доли деградированного при облучении коллагена представлены в табл. 2. Видно, что степень денатурации зависит от условий лазерной обработки.

На КП ОКТ-томограммах облученных образцов Л1, Л2 и Л3 четко визуализируется область, которая соответствует изменению упорядоченной структуры ткани (рис. 4). Характер зависимости интенсивности интерференционного сигнала от глубины образца также меняется по сравнению с интактной тканью (рис. 5). На томограммах образцов Л2 в приповерхностной области наблюдается темная зона (рис. 4б), и отсутствуют осцилляции

интенсивности интерференционного сигнала, что позволяет охарактеризовать эту область как полностью изотропную. Для образцов Л1 и Л3 такой эффект не наблюдается, однако двулучепреломление, определенное на основе периода осцилляции (1) понижается до $3.5 \pm 0.5 \times 10^{-3}$ и $3.9 \pm 0.5 \times 10^{-3}$ соответственно.

Значительные искажения системы параллельных полос вплоть до полного разрушения и появления обширных темных областей, соответствующих изотропным зонам, наблюдаются на томограммах связок, облученных под действием растягивающей силы (рис. 6). Для всех образцов данной группы характерно практически полное отсутствие анизотропной укладки в приповерхностной зоне и ее заметные искажения в глубине ткани. Синусоидальные изменения интерференционного сигнала можно наблюдать лишь на границе зоны облучения и неповрежденной ткани (рис. 7). Результаты термического анализа указывают, что значительная часть макромолекул коллагена в образцах ЛТ1–ЛТ3 после облучения находится в состоянии случайных клубков (табл. 2).

Наличие деградированного коллагена в образцах Л2 вполне объяснимо, поскольку температура, достигаемая при лазерной обработке, соответствует T_d . Тепловой эффект, регистрируемый на термограммах образцов Л1, равен ΔH_d интактных образцов, что также неудивительно, так как максимальная температура, достигаемая при лазерном нагреве, несколько меньше температуры T_d . Интересно, что в режиме 3 температура, достигаемая при лазерном нагреве, превышает T_d , однако результаты термического анализа и томограммы образцов Л3 схожи с таковыми для образцов Л1. Этот факт требует отдельного пояснения.

Экспериментальное и теоретическое обоснование для описания денатурации коллагена в рамках модели плавления полимера (фазового перехода I рода) впервые были даны Флори [21].

Таблица 2. Тепловые эффекты денатурации (ΔH) и степень деградации коллагена (α) в облученных образцах

Образцы	ΔH , Дж/г	α , %
Л1	46 ± 0.5	0
Л2	26.5 ± 1.5	43 ± 3
Л3	45.5 ± 0.5	1 ± 1
ЛТ1	35.6 ± 2.3	27 ± 5
ЛТ2	22.1 ± 2.3	62 ± 5
ЛТ3	24.8 ± 1.5	46 ± 3

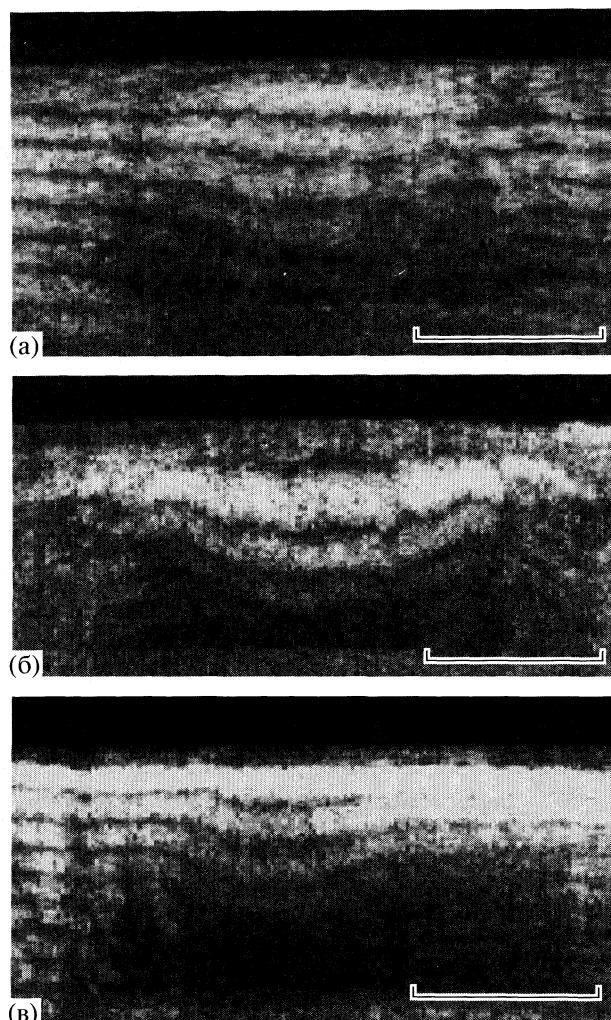


Рис. 4. Типичные томограммы ткани связок после лазерного воздействия; а – режим 1, б – режим 2, в – режим 3; бар – 500 мкм.

Предпринимаемые в настоящее время попытки описать процесс в рамках кинетической модели следует признать неудачными, по той простой причине, что единственной используемой моделью является реакция первого порядка, которая дает огромный разброс значений энергий активации (от 40 до 400 Дж/моль) и предэкспоненциального фактора (10^5 – 10^{130} с $^{-1}$) [6, 22]. Тем не менее, все процессы, в том числе и плавление коллагена (переход спираль–клубок), происходят во времени. В этом смысле импульсный режим 3 очень интересен, так как за быстрым нагревом до $T > T_d$ следует охлаждение ткани до $T < T_d$, протекающее практически с той же скоростью (см. рис. 3). Оказывается, что время, в течение которого система находится при температуре, превышающей T_d , слишком мало для осуществления процесса денатурации, включающего раскручивание тройных спиралей макромолекул, переплетение полипеп-

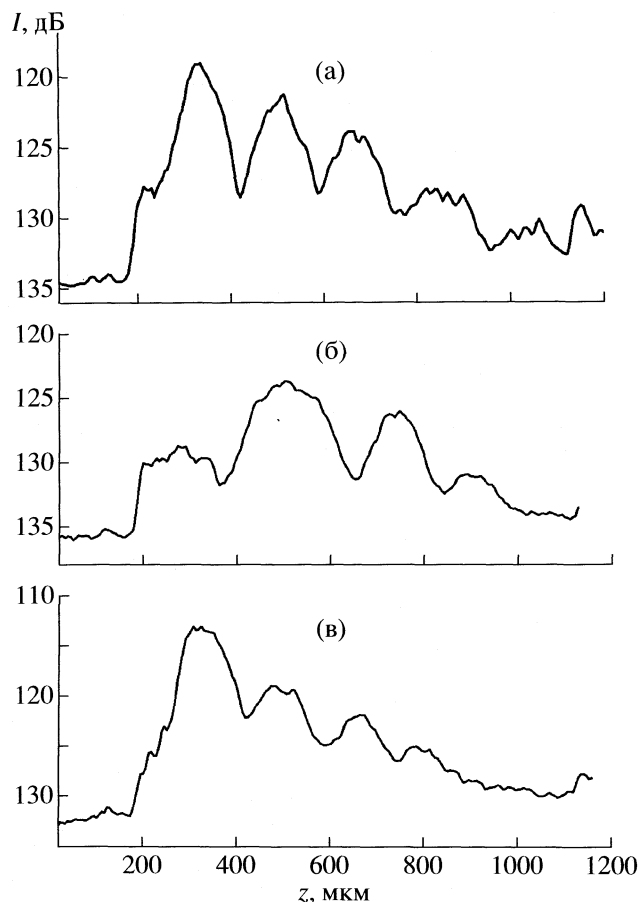


Рис. 5. Типичные зависимости интенсивности (I) интерференционного сигнала от глубины для образцов на рис. 4; а – режим 1, б – режим 2, в – режим 3.

тидных цепей случайным образом и аморфизации матрикса ткани.

Анализ КП ОКТ-образов образцов Л1 и Л3 указывает на нарушение анизотропной структуры, которая определяется одноосной (линейной) укладкой коллагеновых молекул в фибриллы, фибрилл в волокно и волокон относительно друг друга. Мы полагаем, что происходит модификация надмолекулярной организации, заключающаяся в некотором разупорядочении квазикристаллической одноосной упаковки коллагеновых субъединиц.

Полученные данные не позволяют конкретизировать характер нарушений по отношению к иерархической структуре ткани. Тем не менее, метод КП ОКТ дает дополнительную (по отношению к данным термического анализа) информацию об изменении состояния коллагеновой подсистемы после лазерной обработки ткани связок. Возможно, быстрый локальный нагрев и быстрое охлаждение позволяют получить и детектировать переходную надмолекулярную структуру, предшествующую объемному плавлению коллагеновых

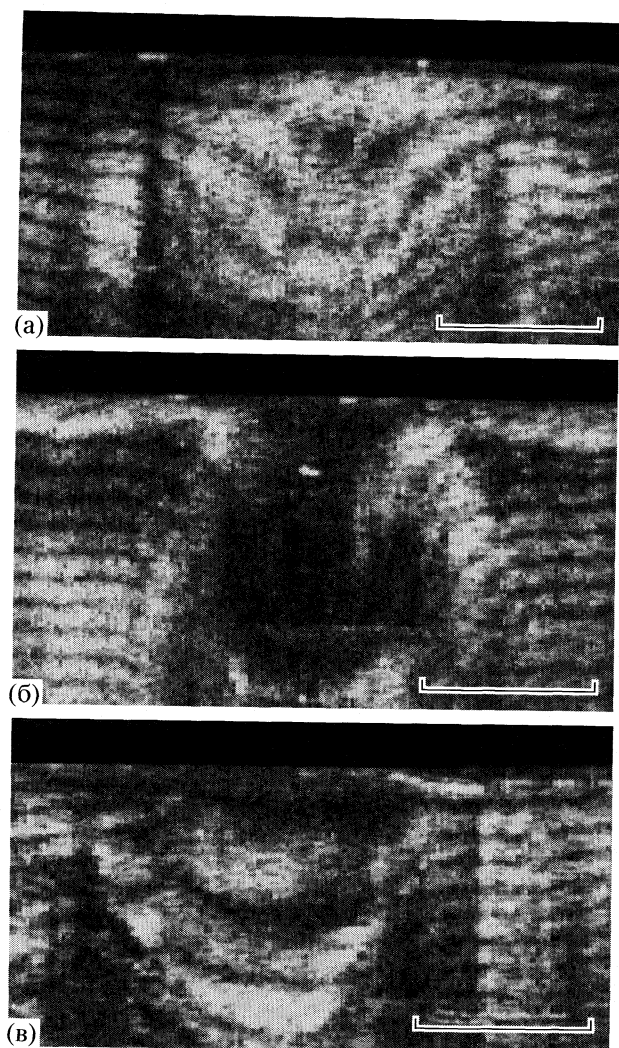


Рис. 6. Типичные томограммы ткани связок после лазерного воздействия при действии растягивающей силы; а – режим 1, б – режим 2, в – режим 3; бар – 500 мкм.

волокон. Нельзя исключить возможность изменения протеогликановых компонент, которые декорируют фибриллы коллагена и определяют их диаметр [7]. Следует подчеркнуть, что применение одного оптического метода исследования структуры ткани не может привести к детальному описанию впервые регистрируемого процесса.

В первой работе по изучению влияния нагрузки на процесс денатурации коллагена показано, что одноосное натяжение по длине волокна в условиях термического равновесия увеличивает термостабильность коллагена в ткани [23]. Теоретическое обоснование этого явления дано с позиций статистической термодинамики как уменьшение числа допустимых конформаций полипептидных цепей в состоянии случайного клубка при его натяжении и уменьшение энтропии плавления [1]. В настоящее время интерес к изучению

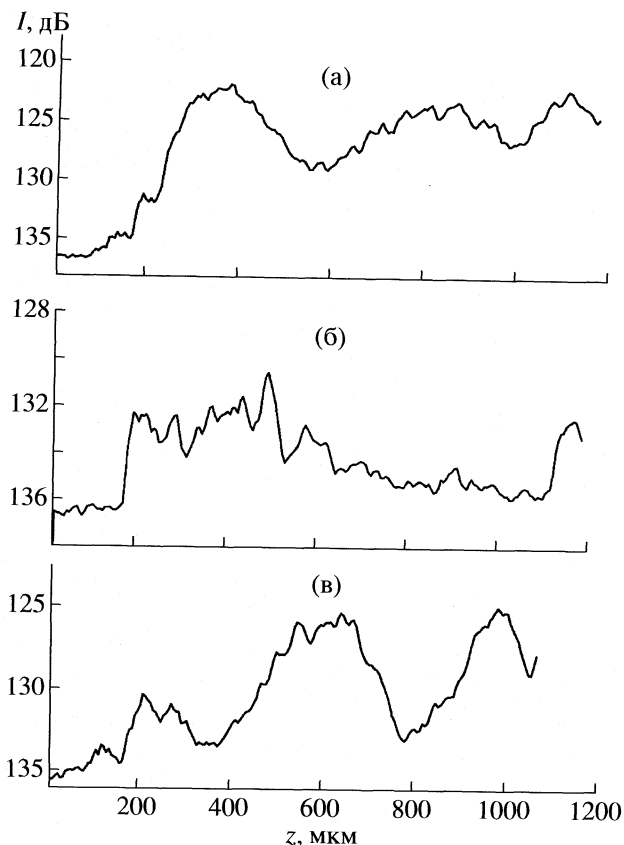


Рис. 7. Типичные зависимости интенсивности интерференционного сигнала от глубины для образцов на рис. 6; а – режим 1, б – режим 2, в – режим 3.

этого явления возрос. В частности, методом поляризационной микроскопии подтверждено, что в условиях гидротермального нагрева, не только одноосное, но и биаксиальное механическое натяжение ткани приводит к возрастанию термостабильности коллагена [11].

Поведение коллагеновой сети, подверженной действию растягивающей силы в условиях лазерного воздействия, отличается от такового при однородном нагреве. Это доказано калориметрическими измерениями и анализом КП ОКТ-томограмм нагруженных и ненагруженных образцов. Наиболее ярко явление понижения устойчивости коллагена к лазерному нагреву в нагруженных тканях наблюдается для образцов ЛТ1, когда максимальная температура $< T_d$. Если на томограммах образцов Л1 видно лишь незначительное уширение полос и $\alpha \approx 0\%$, то приложение растягивающей силы приводит к заметному уширению и искажению полос, а также визуализации области с потерей двулучепреломления, при этом степень денатурации составляет уже 27%.

Для образцов Л1 анализ КП ОКТ образцов позволяет сделать вывод лишь о некотором нарушении упорядоченной организации коллагена в тка-

ни, тогда как при облучении нагруженных образцов происходит значительная дезорганизация структуры и даже частичная аморфизация матрикса. Похожий результат наблюдается для режима 3, где вместо искажения полосатой структуры на томограммах образцов ЛЗ, при приложении растягивающей силы к облучаемым образцам (ЛТЗ) на томограммах появляются обширные темные зоны, соответствующие изотропной среде, с сохранением элементов анизотропной структуры. Термический анализ подтверждает значительную аморфизацию матрикса. Результаты, полученные при режиме облучения 2, также указывают на уменьшение стабильности коллагена в ткани к ИК-лазерному воздействию при приложении растягивающей силы.

Различия в поведении ткани при однородном и лазерном нагреве объясняются, по-видимому, неравновесным характером последнего. В результате мы имеем совокупность различных физических процессов, включая потоки тепла, вещества и сдвиги коллагеновых фибрилл, что приводит к конечным результатам, отличным от результатов однородного нагрева. Эффект лазерного воздействия на биоткань можно условно разделить на несколько составляющих: фотохимический эффект, фототермический эффект и фотомеханический эффект [24, 25].

Фотохимический эффект характерен для УФ лазерного излучения и приводит непосредственно к инициированию различных химических реакций в биотканях. Фототермический эффект заключается в преобразовании энергии поглощенного лазерного излучения E_{abs} в тепло и нагреве ткани с теплоемкостью C_p от температуры T_0 до T :

$$E_{\text{abs}} = \int_{T_0}^T C_p dT.$$

Фотомеханический эффект связан с возникновением градиента давлений, причем распределение давления внутри ткани определяется полем температур, которое меняется в ходе лазерного нагрева и последующего охлаждения и в результате может протекать как обратимая, так и к необратимой деформации вплоть до макроскопических повреждений ткани [24]. При временах лазерного воздействия 0.5–2 с развитие локальных давлений приводит к деформации коллагеновых волокон и направленным потокам воды из зоны нагрева к соседним зонам с меньшей температурой. Однако такому направленному движению препятствует плотная упаковка фибрилл коллагена (гидравлическая проницаемость ткани связок очень мала и составляет $\sim 10^{-16} \text{ м}^4 \text{ Н}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [26]), и в ткани развиваются механические перенапряжения.

Относительно высокая температура ($\geq 60^\circ\text{C}$) способствует разрыву так называемых “термола-

бильных” сшивок между макромолекулами в фибриллах [27], и тройная спираль в отдельных макромолекулах образует клубок. Это приводит к увеличению нагрузки на соседние макромолекулы в фибриллах и при накоплении таких дефектов и дополнительном механическом воздействии происходит разрыв фибриллы [11]. Если условия высокой температуры и механического воздействия сохраняются в течение некоторого времени, то процесс разрыва фибрилл продолжается, повреждения происходят на более высоком уровне иерархической организации коллагена (волокна, пучки). На макромолекулы в поврежденных волокнах уже не накладывается условие ограничения числа возможных конформаций в состоянии случайного клубка, и денатурация принимает объемный характер.

Мы полагаем, что в условиях механического натяжения денатурация коллагена вторична по отношению к термомеханическим повреждениям, и неоднородный лазерный нагрев позволяет выявить эту особенность деградации коллагена при нагреве тканей [9]. Механическое натяжение облучаемых образцов способствует усилению эффекта повреждения ткани. Это принципиально отличается от явления увеличения стабильности коллагена в нагруженных тканях при однородном гидротермальном нагреве. Неравновесная природа лазерного воздействия лежит в основе объяснение такого кажущегося противоречия.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (коды проектов № 05-02-16902-а, 07-02-00749-а, 07-02-12080-а) и МНТЦ (грант 3360) за поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966. С. 336.
2. Церетели Г.И. // Биофизика. 1982. Т. 27. Вып. 5. С. 780.
3. Miles C.A., Ghelashvili M. // Biophys. J. 1999. V. 76. P. 3243.
4. Игнатьева Н.Ю., Аверкиев С.В., Соболев Э.Н., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1505
5. Bigi A., Cojazzi G., Roveri R., Koch M.H.J. // Int. J. Biol. Macromol. 1987. V. 9. P. 363.
6. Engel J., Bachinger H.P. // Matrix Biol. 2000, V. 19. P. 235
7. Scott J.E. // J. Anat. 1995. V. 187. P. 259
8. Игнатьева Н.Ю., Аверкиев С.В., Лунин В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 11
9. Игнатьева Н.Ю., Захаркина О.Л., Соболев Э.Н. и др. // Докл. АН. 2007. Т. 413. № 6. С. 845
10. Bass E.C., E. V. Wistrom C.J., Diederich W.H. et al. // J. Biomech. 2004. V. 37. P. 233.
11. Wells P.B., Thomsen S., Jones M.A. et al. // Biomech. Model. Mechanobiol. 2005. V. 4. № 4. P. 201.

12. Лазерная инженерия хрящей / Под ред. В.Н. Баграташвили, Э.Н. Соболя, А.Б. Шехтера. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. С. 342.
13. *Arnoczky S.P., Aksan A.* // J. Am. Acad. Orthop. Surg. 2000. V. 8. P. 305
14. *Heary RF.* // J. Spinal Disord. 2001. V. 14. P. 353.
15. Руководство по оптической когерентной томографии / Под ред. Н.Д. Гладковой, Н.М. Шаховой, А.М. Сергеева. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. С. 264.
16. *Kuranov R.V., Sapozhnikova V.V., Turchin I.V. et al.* // Optics Express 2002. V. 10. P. 707.
17. *Wieliczka D.M., Weng S., Querry M.R.* // Appl. Opt. 1989. V. 28. P. 1714.
18. *Star W. M.* Diffusion Theory of Light Transport. In Optical Thermal Response of Laser-irradiated Tissue / Ed. by A.J. Welch and M.J.C. Van Gemert. N.Y.: Plenum Press, 1995. P. 131.
19. Оптическая биомедицинская диагностика. В 2 т. Пер. с англ. / Под ред. В.В. Тучина. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. Т. 1. С. 83.
20. *Matcher S.J., Winlove C.P., Gangnus S.V.* // Phys. Med. Biol. 2004. V. 49. P. 1295.
21. *Flory J.P., Carret J.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 20. P. 4836.
22. *Bischof J.C., He X.* // Ann. N.Y. Acad. Sci. 2006. V. 1066. P. 12.
23. *Flory P.J., Spurr Jr.* // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 1308.
24. *Jacques S.L.* // Surg. Clin North Am. 1992. V. 72. P. 531.
25. *Thomsen S.* // Photochem. Photobiol. 1991. V. 53. P. 825.
26. *Weiss J.A., Maakestad B.J.* // J. Biomech. 2006. V. 39. P. 276.
27. *Bailey A.J., Lister D.* // Nature. 1968. V. 220. P. 280.

УДК 577.150.3

ТЕРМОИНАКТИВАЦИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ФОСФАТАЗ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2009 г. Л. Ф. Атякшева, Б. Н. Тарасевич, Е. С. Чухрай, **О. М. Полторак**

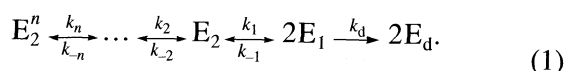
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

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

Поступила в редакцию 10.12.2007 г.

Проведено исследование термоинактивации щелочных фосфатаз из бактерий *Escherichia coli* (ЕСАР), кишечника быка (IAP быка) и кишечника цыпленка (IAP цыпленка) в различных буферных растворах и в твердом состоянии. Сделан вывод, что наиболее стабильны эти ферменты в твердом состоянии, а быстрее всего теряют активность в карбонатном буферном растворе. Установлено, что бактериальный фермент более стабилен, чем животные фосфатазы. Отмечено, что стадии потери ферментативной активности в случае ЕСАР предшествуют четыре промежуточные стадии, а в случае IAP быка и IAP цыпленка – три. Получена величина энергии активации термоинактивации ЕСАР в интервале 25–70°C, равная 80 кДж/моль, которая соответствует диссоциации активного димера на неактивные мономеры; более высокие энергии активации (~200 кДж/моль) на начальном этапе термоинактивации животных фосфатаз – следствие одновременной потери ферментативной активности в результате диссоциации димера и его денатурации. Установлено, что энергия активации денатурации мономеров животных щелочных фосфатаз в зависимости от буферной среды составляет 330–380 кДж/моль. Сделан вывод, что инактивация твердых образцов щелочных фосфатаз при 95°C сопровождается уменьшением приблизительно вдвое содержания в белковой молекуле β-структур.

Щелочные фосфатазы (ЕС 3.1.3.1) присутствуют практически во всех живых организмах [1]. По данным рентгеноструктурного анализа это – димерные ферменты [2–5], причем каталитической активностью могут обладать также тетрамерные формы щелочных фосфатаз, а их мономеры неактивны. Кинетический анализ процесса термоинактивации щелочной фосфатазы из кишечника цыпленка [6] показал, что одним из возможных механизмов процесса может быть диссоциативный со скрытыми стадиями до потери активности. При реализации этого механизма на первых этапах процесса стабильные, неспособные к диссоциации белковые комплексы превращаются в лабильные олигомеры, сохраняющие каталитическую активность и способные к диссоциации. Активность фермента в этом случае остается постоянной, и на кинетических зависимостях появляется индукционный период. На следующем этапе происходит диссоциация лабильных олигомеров на субъединицы. Все процессы на этих этапах обратимы. На последней (необратимой) стадии происходит денатурация неактивной субъединицы. Для димерных ферментов, каковыми являются щелочные фосфатазы, процесс может быть представлен в виде следующей схемы:



(Активные формы) (Неактивные формы)

В зависимости от свойств фермента и условий проведения термоинактивации может быть реализована лишь часть данной схемы. Задача данного исследования – сравнить основные закономерности термоинактивации щелочных фосфатаз из различных источников, установить общность и различие этих процессов и определить условия появления и количество скрытых стадий процесса, не сопровождающихся потерей ферментом каталитической активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали лиофилизированные препараты следующих щелочных фосфатаз: из бактерий *Escherichia coli* (ЕСАР), Sigma, 50% белка; из кишечника быка (IAP быка), Sigma, 25% белка; из кишечника цыпленка (IAP цыпленка), Reanal, 12 % белка. Содержание белка в препаратах определяли по методу Брэдфорда. Каталитическую активность щелочных фосфатаз оценивали по 4-нитрофенилфосфату, продукт гидролиза которого – 4-нитрофенол – регистрировали спектрофотометрически при 400 нм. Использовали насыщающие концентрации субстрата в буфере *трис*-HCl pH 9.0 (оптимум каталитической активности).

Термоинактивации подвергали твердые образцы фермента, а также их растворы в следующих буферных системах (pH 8.5): *трис*-(оксиметил)-аминометан-HCl (*трис*); NaHCO₃-Na₂CO₃ (карбо-

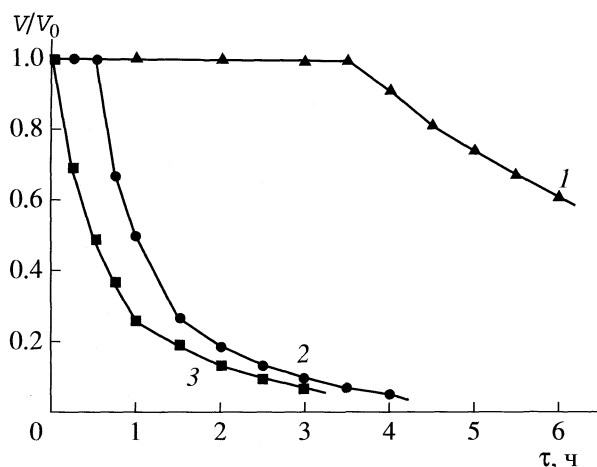


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации щелочных фосфатаз из бактерий *E. coli* (1), кишечника быка (2) и кишечника цыпленка (3) в карбонатном буферном растворе pH 8.5 при 50°C.

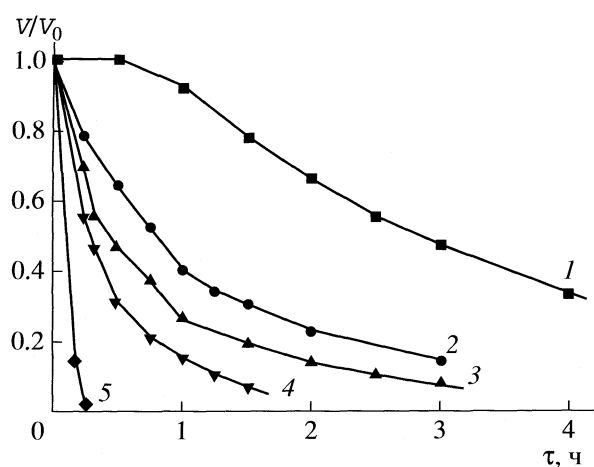


Рис. 2. Кинетические кривые термоинактивации щелочной фосфатазы из кишечника цыпленка в карбонатном буферном растворе pH 8.5 при температурах: 45 (1), 48 (2), 50 (3) 52 (4) и 60°C (5).

натный); $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{—HCl}$ (боратный). Концентрация фермента в растворе составляла 0.01–1 мг/мл. Раствор помещали в термостат с заданной температурой и через определенные промежутки времени отбирали пробы для определения ферментативной активности. Время термообработки в зависимости от скорости процесса составляло от 15 мин до 10 ч. В случае термоинактивации твердых образцов навески фермента в герметичных сосудах помещали в термостат и выдерживали определенное время при заданной температуре. После охлаждения образец растворяли в буферном растворе и определяли его активность по стандартной методике. Мерой инактивации фермента считали отношение V/V_0 , где V – начальная скорость каталитической реакции для отобранной в определенный момент времени пробы; V_0 – начальная скорость каталитической реакции в случае исходного образца.

ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре (IR200 ThermoNicolet) в диапазоне 400–4000 см^{-1} . Образцы ферментов готовили в виде таблеток с KBr.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное исследование показало, что закономерности процесса инактивации щелочных фосфатаз определяются температурой, свойствами и состоянием фермента, составом буферного раствора. В [7] установлено, что скорость инактивации щелочной фосфатазы животного происхождения зависит также от pH среды, причем оптимумы pH активности и pH стабильности фермента не совпадают. Рассмотрим основные закономерности термоинактивации щелочных фосфатаз при постоянном значении pH.

Кинетический механизм термоинактивации со скрытыми стадиями, которые не сопровождаются потерей каталитической активности (начальные стадии схемы 1), реализуется при термоинактивации всех исследованных нами щелочных фосфатаз, но в различных условиях. На рис. 1 приведены кинетические кривые термоинактивации ЕСАР, ИАР быка и ИАР цыпленка в карбонатном буферном растворе при температуре 50°C. Наиболее устойчива к воздействию температуры ЕСАР: активность фермента остается постоянной в течение 3.5 ч термообработки, затем фермент инактивируется ($k_{\text{эф}} = 5.3 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$). Индукционный период при термоинактивации ИАР быка в этих условиях составляет лишь 0.5 ч, а в случае ИАР цыпленка отсутствует вовсе. Начальные эффективные константы скорости инактивации щелочных фосфатаз животного происхождения близки по величине и составляют в данном случае $3.5\text{--}3.7 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, что в полтора раза превышает значение $k_{\text{эф}}$ для ЕСАР.

Индукционный период на кинетических кривых термоинактивации ИАР цыпленка в карбонатном буферном растворе появляется при температуре 45°C (см. рис. 2). При термообработке щелочных фосфатаз в твердом состоянии индукционный период на кинетических кривых сохраняется при значительно более высоких температурах: при 85°C в случае ИАР быка и при 95°C в случае ИАР быка (рис. 3). Температура, при которой на кинетических кривых термоинактивации появляется индукционный период, и его продолжительность зависит также от состава буферного раствора. Из исследованных нами систем более высокая температура появления индукционного периода и наибольший индукционный период при постоянной температуре соответствует боратному буфе-

ру, а минимальные величины – при термоинактивации в карбонатном буферном растворе (табл. 1).

Наличие индукционного периода на кинетических кривых может быть обусловлено многоступенчатостью начального этапа разрушения связи между доменами. В течение индукционного периода в контактном участке олигомера происходят скрытые структурные изменения, при этом в соответствии со схемой (1) возникает каталитически активный, но менее стабильный (способный к обратимой диссоциации) олигомер. Кинетический анализ кривых термоинактивации с индукционным периодом [8] позволяет оценить минимальное число стадий (n), не сопровождающихся потерей ферментом каталитической активности, при многоступенчатом разрушении конформационного замка. Определение параметра n дает информацию о свойствах ферментов, поскольку он является определенной характеристикой состояния межбелкового контакта олигомерного фермента. При хранении ферментов в них могут протекать начальные стадии инактивации, неощутимые при измерении каталитической активности препарата, но влияющие на стабильность фермента.

В табл. 1 приведены значения параметра n и продолжительности индукционного периода при термоинактивации трех щелочных фосфатаз в различных условиях. Максимальное число промежуточных стадий, не сопровождающихся потерей каталитической активности, соответствует термоинактивации ЕСАР ($n = 4$). При термоинактивации щелочных фосфатаз животного происхождения (IAP быка и IAP цыпленка) в буферных растворах (рН 8.5) $n = 3$, а в случае термоинактивации твердых образцов этих ферментов $n = 2$.

Рассмотрим, какие стадии превращения активного димера ЕСАР могут предшествовать его диссоциации на неактивные мономеры (см. схему (1)). Структура димера ЕСАР поддерживается “конформационным замком”, который формируется тремя пространственно разделенными контактами, два из которых периферические и идентичны по своим свойствам, а третий расположен вблизи активного центра [9]. Межбелковая связь между мономерами с пространственно разделенными контактами допускает ее многостадийное разрушение.

Поскольку конформационный замок в димере ЕСАР сформирован тремя комплементарными элементами, наиболее стабильным будет димер, у которого интактными являются все три элемента. При разрушении одного из контактов возникает менее стабильный интермедиат с двумя элементами связывания. Затем появляется интермедиат с одним элементом прочного связывания. После разрушения всех трех элементов возникает лабильный димер, способный к обратимой диссоциации на неактивные мономеры. Таким обра-

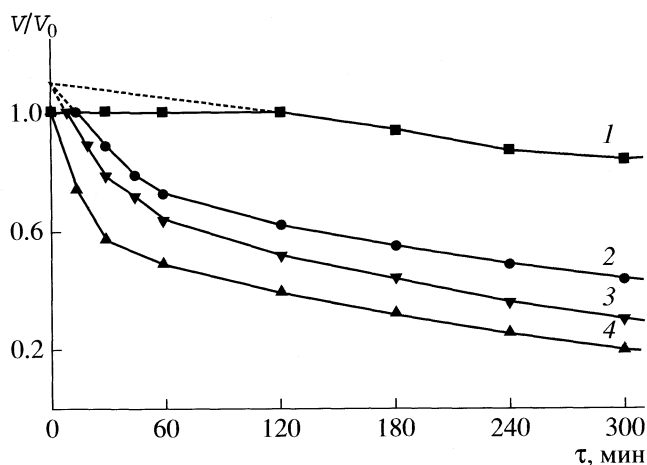


Рис. 3. Кинетические кривые термоинактивации твердых образцов щелочной фосфатазы при температурах: 75 (1), 85 (2) и 95 °C (3, 4) из кишечника цыпленка (1, 2, 4) и из кишечника быка (3). Активность определена в карбонатном буферном растворе рН 8.5. Отрезок, отсекаемый касательными от оси ординат (δ), связан с числом стадий без потери активности (n) соотношением [8]: $n = 0.13 + \delta/0.13 - 0.05 \delta$. В данном случае $\delta = 0.11$, $n \approx 2$.

зом число скрытых стадий равно четырем, что соответствует полученному из экспериментальных данных значению $n = 4$.

Строение межбелкового контакта у щелочных фосфатаз животного и бактериального происхождения несколько отличается и животные щелочные фосфатазы должны быть менее стабильны [10], что и наблюдается на опыте. Наличие индукционного периода на кинетической кривой термоинактивации твердых IAP цыпленка и быка при 75–95 °C свидетельствует о том, что и в твердых образцах может происходить неодновременное разрушение всех контактных участков в белковой глобуле. Число прединактивационных стадий при этом уменьшается до двух.

Экспериментальные кинетические зависимости при временах $\tau > \tau_{\text{инд}}$ спрямляются в координатах уравнения первого порядка (рис. 4), причем в случае животных щелочных фосфатаз в интервале 48–55 °C на кинетических зависимостях (рис. 4а) имеется точка излома, процесс характеризуется двумя эффективными константами скорости инактивации ($k_{1\text{эф}}$ и $k_{2\text{эф}}$), которые можно определить из наклона прямых до и после точки излома. При термоинактивации ЕСАР в интервале температур 50–70 °C (рис. 4б), а также IAP быка (рис. 4а) и IAP цыпленка при 60 °C кинетических зависимостей с изломом получено не было, скорость процесса характеризуется эффективной константой скорости $k_{\text{эф}}$.

Одна из причин излома на кинетических зависимостях – диссоциативный механизм инактивации.

Таблица 1. Продолжительность индукционного периода (τ) и минимальное число стадий (n), предшествующих потере активности при термоинактивации щелочных фосфатаз из бактерий *E. coli* (I), кишечника цыпленка (II) и кишечника быка (III) в разных условиях

$t, ^\circ\text{C}$	Фермент	Условия	$\tau, \text{ч}$	n
95	III	A	0.25	2
85	II	A	0.25	2
75	II	A	2.0	2
70	I	B	2.5	4
60	I	B	3.0	4
55	III	C	0.15	3
52	III	D	0.25	3
50	I	B	3.5	4
	III	C	1.25	3
	III	B	0.5	3
48	III	D	0.75	3
	III	B	1.25	3
45	III	C	4.5	3
	III	D	3.25	3
	III	B	2.5	3
	II	B	0.75	3

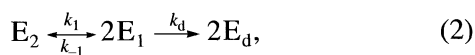
Обозначения: A – твердый образец, B – раствор в карбонатном буфере, C – раствор в боратном буфере, D – раствор в буфере *трис*-HCl.

Таблица 2. Энергии активации (E_1 и E_2 , кДж/моль) процесса термоинактивации щелочных фосфатаз

Фермент	Условия	E_1	E_2
I	B	80	
II	B	200	380
III	A	170	
	A	180	
	B	200	360
	D	190	350
	C	160	330

Примечание. Энергии активации определены из температурной зависимости начальной эффективной константы скорости инактивации $k_{1\text{эф}}$ (E_1) и константы скорости денатурации k_d (E_2). Обозначения см. табл. 1.

ции [8], протекающий в случае димерного фермента по схеме:

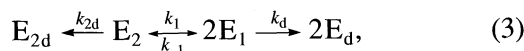


где E_1 – неактивный мономер, способный обратимо образовать каталитически активный димер E_2 , E_d – денатурированный мономер, не способный образовать комплекс E_2 при данных условиях ки-

нетического эксперимента; k_d – константа скорости денатурации мономера, k_1 – константа скорости диссоциации димера фермента, $k_1/k_{-1} = K_{\text{дис}}$ – константа равновесия диссоциации. При диссоциативном процессе из значений эффективных констант скорости инактивации $k_{1\text{эф}}$ и $k_{2\text{эф}}$ можно рассчитать k_1 и k_d схемы (2) [8].

На рис. 5 в координатах уравнения Аррениуса приведены зависимости эффективных констант скорости инактивации ($k_{1\text{эф}}$ или $k_{2\text{эф}}$) от температуры, полученные энергии активации (E_1) приведены в табл. 2. Энергия активации процесса термоинактивации ЕСАР в карбонатном буфере в интервале температур 25–70°C составляет 80 кДж/моль и соответствует стадии диссоциации активных димеров на неактивные мономеры. Проведенные эксперименты показали, что на начальных стадиях термоинактивации в данном температурном интервале процесс обратим. По данным [11] инактивация ЕСАР в этом температурном интервале полностью обратима даже при потере ферментом 50% активности. При нагревании растворов ЕСАР выше 70°C усиливается внутримолекулярная динамика, при этом происходит частичное разворачивание белковой глобулы. Необратимый конформационный переход, характеризующийся разворачиванием глобулы по типу высококооперативного перехода и утратой ферментативной активности, происходит в температурном интервале 97–100°C [11].

При термоинактивации животных щелочных фосфатаз в различных буферных растворах температурный коэффициент процесса соответствует энергии активации 190–200 кДж/моль (рис. 5 и табл. 2). Такая же величина получена авторами [12] для термоинактивации в интервале 50–80°C щелочной фосфатазы, присутствующей в натуральном коровьем молоке. Это значительно выше, чем для процесса диссоциации, но меньше энергии активации процесса денатурации различных белков, которые обычно составляют 300–600 кДж/моль [13]. Можно предположить, что на первой стадии инактивации, характеризующейся эффективной константой скорости инактивации $k_{1\text{эф}}$, возможно одновременное протекание обратимой диссоциации активного димера на неактивные мономеры и необратимой денатурации димерного фермента. Это предположение подтверждается данными работы [14], в которой было показано, что инактивированная ЕСАР является мономером, в то время как в случае IAP быка выделены также и неактивные димеры. В таком случае процесс инактивации лабильного мономера щелочной фосфатазы животного происхождения может быть представлен схемой:



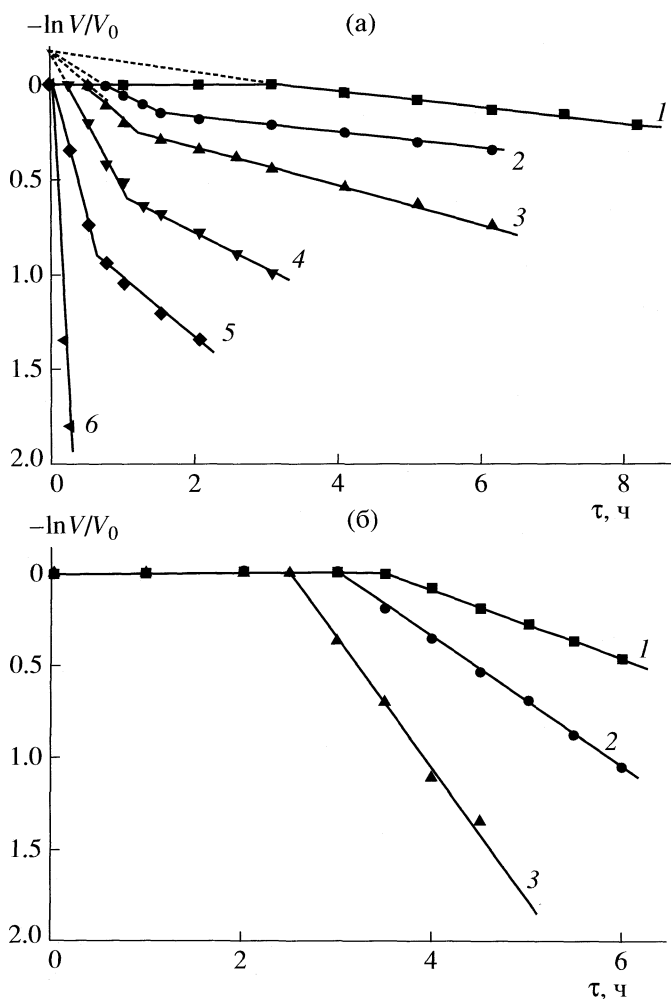


Рис. 4. Кинетические зависимости термоинактивации в карбонатном буферном растворе pH 8.5 щелочных фосфатаз из кишечника быка (а) и бактерий *E. coli* (б) в координатах уравнения первого порядка; а – температуры 45 (1), 48 (2), 50 (3), 52 (4), 55 (5) и 60°C (6); б – 50 (1), 60 (2) и 70°C (3). Из отрезков, отсекаемых от оси ординат, определено число промежуточных стадий процесса без потери активности (n): $\ln(1 + \delta) = 0.204$, $\delta = 0.226$, $n = 0.13 + \delta/0.13 - 0.05\delta = 3$.

где E_2 – активный димер, E_{2d} – денатурированный димер, E_1 – неактивный мономер, способный обратимо образовывать каталитически активный димер E_2 , E_d – денатурированный мономер; k_{2d} – константа скорости денатурации димера, k_d – константа скорости денатурации мономера, k_1 – константа скорости диссоциации димера фермента. На начальном этапе инактивации, характеризуемом эффективной константой скорости $k_{1\text{эф}}$, одновременно протекают все три процесса: обратимая диссоциация димера и необратимые процессы денатурации димера и мономера. Если $k_1 > k_{2d}$, то через определенный промежуток времени скорость денатурации димера станет такой, что ей можно бу-

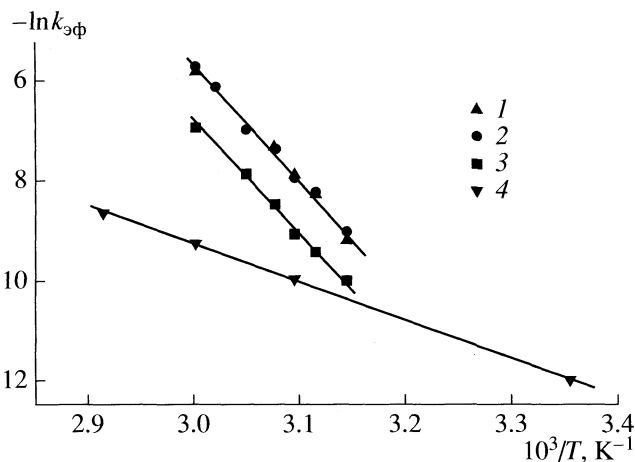


Рис. 5. Зависимости эффективных констант скорости инактивации щелочных фосфатаз из кишечника цыпленка (1), кишечника быка (2, 3) и бактерий *E. coli* (4) в карбонатном (1, 2, 4) и *трис*-HCl буферных растворах (3), pH 8.5 в координатах уравнения Аррениуса.

дет пренебречь. В этом случае можно использовать уравнение [8], полученное для диссоциативной схемы (2) для расчета константы скорости денатурации мономера:

$$k_d = \frac{k_{2\text{эф}}(V_0 + V_\tau)}{2(V_0 - V_\tau)}. \quad (4)$$

Здесь V_0 и V_τ – соответственно скорости при $t = 0$ и $t = \tau$ (“точка излома” на кинетической кривой); $k_{2\text{эф}}$ – эффективная константа скорости, определенная из наклона кинетической кривой в полулогарифмических координатах при $t \geq \tau$. Значения энергии активации (E_2), рассчитанные из температурной зависимости константы скорости денатурации мономеров фосфатаз животного происхождения, приведены в табл. 2.

Полученные значения энергии активации свидетельствуют, что в случае фосфатаз животного происхождения на начальных стадиях могут одновременно происходить процессы диссоциации димеров и их денатурация, однако в дальнейшем определяющей становится стадия потери активности, для которой свойственны более высокие значения энергии активации (330–380 кДж/моль). Основной причиной потери каталитической активности бактериальным ферментом в изученном интервале температур 25–70°C является диссоциация активных димеров на неактивные мономеры ($E_{\text{акт}} = 80$ кДж/моль).

Животные щелочные фосфатазы в растворах неустойчивы к температурному воздействию: при 50°C они теряют половину своей активности через 0.5–1 ч, а при 60°C – всего через несколько минут (рис. 1 и 2). Гораздо более устойчивы эти ферменты к температурному воздействию, если

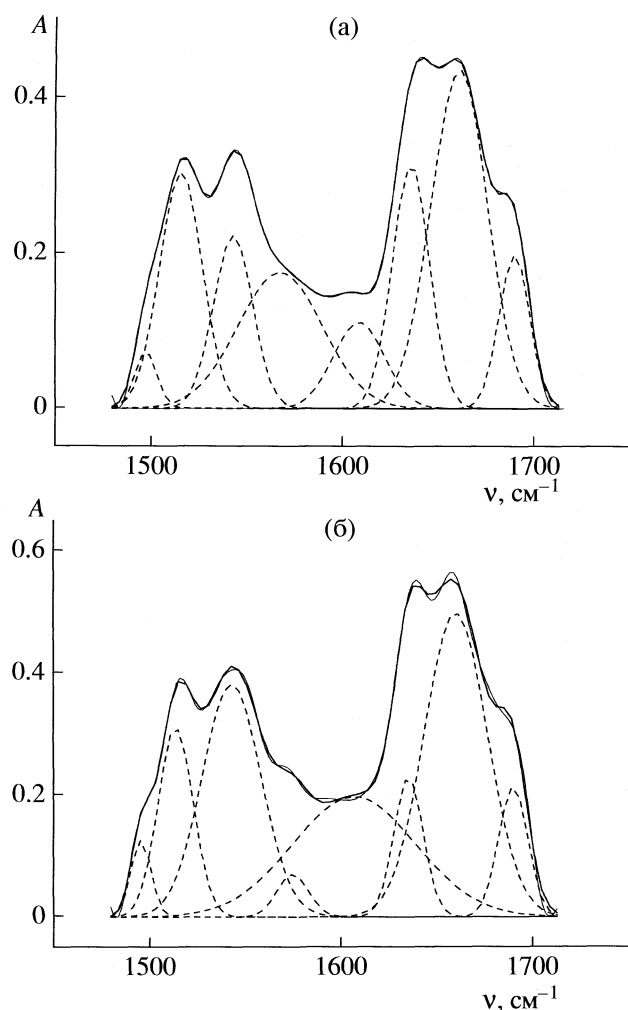


Рис. 6. Участки ИК-спектров в области полос Амид I и Амид II с разложением сложного перекрывающегося контура на гауссовы составляющие для щелочной фосфатазы из слизистой кишечника быка (а) и того же образца после термообработки в твердом состоянии (б). Температура 95°C, время обработки 5 ч.

находятся в твердом состоянии. Нагревание образцов IAP быка и IAP цыпленка при 60°C в течение 5 ч не сопровождается уменьшением их каталитической активности. Если твердые образцы этих ферментов подвергнуть термообработке при 95°C, то их ферментативная активность уменьшится вдвое через 1 ч (IAP цыпленка) или 2.5 ч (IAP быка). Такая закономерность вполне объяснима, если учесть, что присутствие молекул воды способствует разрушению гидрофобных контактов в белковой молекуле.

Образцы щелочных фосфатаз, подвергнутые температурному воздействию в твердом состоя-

нии, исследованы методом ИК-спектроскопии. На рис. 6 показаны участки ИК-спектра в области полос Амид I и Амид II (1470–1700 см⁻¹) исходного образца IAP быка и того же образца, обработанного при 95°C в течение 5 ч. Сложный контур полос в приведенных спектрах обусловлен перекрыванием ряда индивидуальных полос, которые принято относить к отдельным типам вторичной структуры белка [15, 16]. Компонента разложения с максимумом 1659 см⁻¹ отнесена нами к β-структурам, а компоненты 1635 и 1620 см⁻¹ – к α-спиральным участкам молекулы фермента. Сравнение полученных спектров показало, что в образце, подвергнутом нагреванию при 95°C в течение 5 ч, относительное содержание β-структур заметно уменьшилось (примерно в два раза), а содержание α-структур практически не изменилось. Таким образом, инактивация твердых образцов щелочных фосфатаз при температуре 95°C сопровождается изменениями во вторичной структуре молекулы белка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McComb R.B., Bowers G.N., Posen S. Alkaline phosphatases. N.Y.: Plenum Press, 1979.
2. Kim E.E., Wyckoff H.W. // Clin. Chim. Acta. 1990. V. 186. P. 175.
3. Le Du M.H., Stigbrand T., Taussig M.J. et al. // J. Biol. Chem. 2001. V. 276. P. 9158.
4. De Backer M., McSweeney S., Rasmussen H.B. et al. // J. Mol. Biol. 2002. V. 318. P. 1265.
5. Wang E., Koutsoulis D., Leiros H.-K.S. et al. // Ibid. 2007. V. 366. P. 1318.
6. Полторак О.М., Чухрай Е.С. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 330.
7. Атякшева Л.Ф., Полторак О.М., Чухрай Е.С., Федосов С.А. // Там же. 2006. Т. 80. № 4. С. 733.
8. Полторак О.М., Чухрай Е.С. // Итоги науки и техники. Биотехнол. М., 1986. Т. 5. С. 50.
9. Poltorak O.M., Chukhray E.S., Torshin I.Y. et al. // J. molecular catalysis. B: Enzymatic. 1999. V. 7. P. 165.
10. Poltorak O.M., Chukhray E.S., Kozlenkov A.A. et al. // Ibid. 1999. V. 7. P. 157.
11. Fadiloglu S., Erkmen O., Sekeroglu G. // J. Food Processing and Preservation. 2006. V. 30. Issue 3. P. 258.
12. Любарев А.Е., Курганов Б.И. // Успехи биологической химии. 2000. Т. 40. С. 43.
13. Zhang L., Buchet R., Azzar G. // Biochem. J. 2005. V. 392. P. 407.
14. Мажуль В.М., Кананович С.Ж. // Биофизика. 2006. Т. 51. С. 418.
15. Byler D.M., Susi H. // Biopolymers. 1986. V. 25. P. 469.
16. de La Fourniere L., Nosjean O., Buchet R., Roux B. // Biochim. Biophys. Acta. 1995. V. 1248. P. 186.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.74:661.185

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ НА КРИТИЧЕСКУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2009 г. И. Е. Стась, О. П. Михайлова

Алтайский государственный университет, Барнаул

E-mail: stas@chem.asu.ru

Поступила в редакцию 26.02.2008 г.

Установлено изменение критической концентрации мицеллообразования растворов додецилсульфата натрия при воздействии высокочастотного электромагнитного поля (60, 120 и 160 МГц). Рассчитаны термодинамические функции мицеллообразования.

Процессы самоорганизации мицеллярных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворах происходят при достижении предела молекулярной растворимости. Для каждого ПАВ характерна критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), при которой начинается образование мицеллярных структур [1]. Считается, что объединение молекул или ионов ПАВ в мицеллы обусловлено тем, что силы взаимодействия между полярными молекулами воды значительно выше, чем силы взаимодействия между углеводородными цепями и водой. Поэтому любые процессы, связанные с переходом углеводородных радикалов из воды в близкую по полярности фазу, энергетически выгодны [2].

Проведенные нами исследования [3] показали, что при воздействии на деионизованную воду высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля происходит значительное изменение ее свойств – в несколько раз возрастает электропроводность, увеличивается рН, изменяется интенсивность полос поглощения валентных и деформационных колебаний в ИК-спектрах. Полученные результаты были интерпретированы нами как увеличение структурированности воды, что не противоречит литературными данным [4]. Упрочнение водородных связей между молекулами воды либо увеличение их числа должно приводить к ослаблению связей между молекулами воды и углеводородными радикалами, что должно проявляться в снижении работы выхода углеводородного радикала из полярной среды в неполярную и, как следствие, приводить к облегчению процессов мицеллообразования.

В соответствии с гипотезой, нами были проведены эксперименты, показавшие, что при воздействии ВЧ-поля на растворы додецилсульфата натрия ($c < \text{ККМ}$) наблюдается изменение их свойств: снижаются светопропускание, плотность и по-

верхностное натяжение [5], возрастает электропроводность. Снижение пропускания света свидетельствует о его рассеивании вследствие того, что при ВЧ-воздействии в гомогенной ранее среде возникают зародыши новой фазы – мицеллы. Снижение поверхностного натяжения также указывает на усиление гидрофобных взаимодействий – поверхностно-активные ионы из объема водной фазы переходят на ее поверхность. Было показано, что эффективность воздействия поля зависит от времени его воздействия – изменение того или иного свойства происходит в течение 90–120 мин [5].

Цель данной работы – определение ККМ и термодинамических функций мицеллообразования при воздействии на растворы додецилсульфата натрия низкоинтенсивного высокочастотного электромагнитного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Облучение растворов ПАВ проводили в ячейке емкостного типа, изготовленной из тефлона (объем 20 мл), бесконтактным способом. Внешний ВЧ-электрод представлял собой алюминиевый цилиндр, в который вставляли ячейку, внутренний электрод – медная фольга, помещенная в тефлоновый стержень, расположенный в центре ячейки. Мощность ВЧ-генератора составляла 1 Вт, диапазон частот 30–200 МГц. Растворы готовили с использованием деионизованной воды ($R = 400 \text{ кОм}$). Очистку додецилсульфата проводили по стандартной методике [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные эксперименты показали, что максимальное изменение светопропускания и электропроводности растворов додецилсульфата натрия происходит при частотах 60, 120 и 160 МГц. При

Таблица 1. Значения $\text{KKM} \times 10^3$ (М) необлученного (I) и облученных 60 (II), 120 (III) и 160 МГц (IV) растворов додецилсульфата натрия

T, К	I	II	III	IV
279	7.8	5.5	1.6	3.2
293	7.6	5.0	1.4	3.0
313	7.4	4.5	1.2	2.8

указанных частотах было проведено определение ККМ, которая определялась по излому кривой удельной электропроводности растворов от концентрации ПАВ. Установлено существенное снижение ККМ додецилсульфата натрия при воздействии на его растворы электромагнитного поля, наиболее выраженное при 120 МГц (табл. 1). Этой же частоте соответствовало максимальное снижение светопропускания исследуемых растворов.

Таким образом, проведенные эксперименты подтвердили гипотезу о том, что в результате воздействия на исследуемые растворы ВЧ-поля происходят изменения их структуры, приводящие к снижению молекулярной растворимости ПАВ, что и способствует ассоциации его анионов в мицеллы. Растворы ПАВ избирательно поглощают энергию электромагнитного поля, что проявляется в наличии ярко выраженных максимумов на зависимостях свойство раствора – частота поля [5]. При этом система аккумулирует энергию поля, что проявляется в постепенном изменении ее свойств.

Для подтверждения того факта, что под воздействием поля высокой частоты облегчается самоорганизация водных растворов ПАВ, были рассчитаны термодинамические функции мицеллообразования (табл. 2). Определение энергии Гиббса (ΔG_m), энтропии (ΔS_m) и энтальпии (ΔH_m)

мицеллообразования растворов додецилсульфата натрия проводили исходя из найденных значений ККМ, выраженных в молярных долях, по известным формулам [6].

Анализируя значения термодинамических функций процесса мицеллообразования, можно сделать вывод, что в результате ВЧ-воздействия при изученных частотах происходит увеличение эндотермичности процесса. Как известно [2], взаимодействие отдельных частей молекулы ПАВ с растворителем характеризуется различным по знаку изменением энтальпии: лиофильная часть взаимодействует с выделением теплоты, лиофобная – с поглощением. Именно поэтому энтальпия растворения ПАВ имеет небольшие положительные или отрицательные значения. Следовательно, увеличение эндотермичности мицеллообразования при ВЧ-воздействии может быть следствием дегидратации полярных групп ПАВ и противоионов, а менее гидратированные ионы легче адсорбируются на поверхности мицелл, уменьшая тем самым силы отталкивания между соседними поверхностно-активными ионами. В результате наблюдаются уменьшение ККМ и увеличение мицеллярной массы.

Возрастание энтропии мицеллообразования, согласно литературным данным, происходит вследствие увеличения вероятности объединения ионов ПАВ в ассоциаты. Считается [7], что основную роль при мицеллообразовании играет именно энтропийный фактор, т.е. увеличение энтропии мицеллообразования – его движущая сила. Рост энтропии при мицеллообразовании обусловлен также увеличением подвижности молекул воды, высвобождающихся при ассоциации ионов ПАВ в мицеллы. Увеличение энтропии приводит к увеличению отрицательного значения энергии Гиббса, т.е. образование мицеллярных ассоциатов при ВЧ-воздействии становится более термодинамически выгодным.

Таблица 2. Термодинамические функции процесса мицеллообразования в водных растворах додецилсульфата натрия ($\Delta H_m^\circ = 2.2$ кДж/моль, $\Delta G_m^\circ = -21.7$ кДж/моль, $\Delta S_m^\circ = 80.2$ Дж/(моль К) [6])

f, МГц	$-\Delta G_m$, кДж/моль			ΔS_m , Дж/(моль К)			ΔH_m , кДж/моль
	279 К	293 К	313 К	279 К	293 К	313 К	279–313 К
0	20.6	21.7	23.2	78.8	79.0	80.1	1.87 ± 0.07
60	21.4	22.7	24.5	90.7	90.8	90.8	3.92 ± 0.09
120	24.3	25.8	27.9	107	107	107	5.62 ± 0.10
160	22.6	23.9	25.7	91.7	91.7	91.9	3.05 ± 0.05

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шукин Е.Д.* Коллоидная химия: учебник для университетов и химико-технологических вузов. М.: Высш. школа, 2004.
2. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988.
3. *Стась И.Е.* // Вестн. Томск. гос. ун-та. Бюл. оперативной научной информации № 62 “Влияние физических полей на физико-химические свойства веществ”. Томск, 2006. С. 43–51.
4. Вода – космическое явление / Под ред. Ю.А. Рахманина, В.К. Кондратова. М.: РАЕН, 2002.
5. *Стась И.Е., Михайлова О.П., Глебова О.В.* // Сб. докл. X Междунар. конф. “Физико-химические процессы в неорганических материалах”, 10–12 октября 2007 г. Кемерово. Т. 1. С. 272.
6. *Вережников В.Н.* Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984.
7. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах ПАВ. СПб: Химия, 1992.

ОЛЕСЬ МИХАЙЛОВИЧ ПОЛТОРАК (1925–2008)

19 июня 2008 г. на восемьдесят третьем году жизни скончался Олесь Михайлович Полторака – выдающийся ученый и замечательный педагог, вся научная и педагогическая деятельность которого связана с химическим факультетом МГУ.

В 1948 г., будучи студентом четвертого курса, он защитил дипломную работу и стал сотрудником вновь созданной лаборатории катализа и газовой электрохимии. В 32 года Олесь Михайлович – доктор наук, а в 36 лет – профессор кафедры физической химии. В этой должности он проработал с 1961 по 2008 год.

Необычайно широка область научных интересов О.М. Полторака – термодинамика и химия твердого тела, химическая кинетика, гетерогенный и ферментативный катализ, моделирование некоторых биологических систем и процессов. Под его руководством проведены первые в нашей стране работы по адсорбционной иммобилизации ферментов, разработаны эффективные методы получения ферментных гетерогенных катализаторов. В области механизмов катализа им предложена теория цепей перераспределения связей (применимая к гомогенным и гетерогенным каталитическим системам и ферментам), а также теория каталитического действия ферментов в адсорбционных слоях. В последние годы работы О.М. Полторака были связаны с теорией стабилизации олигомерных ферментов и исследованиями структуры межбелкового контакта – конформационного замка. Эти исследования были поддержаны российскими, европейскими и американскими грантами, а также стипендиями Президента РФ для выдающихся ученых России.

Более 25 лет О.М. Полторака был ведущим лектором по физической химии, им были прочитаны также специальные курсы лекций. В 1994 г. О.М. Полторака была присуждена Ломоносовская премия как лучшему лектору МГУ. Его лекции с восторгом слушали не только в Московском университете, но и в Индии, Бирме, Польше, Великобритании. Под руководством О.М. Полторака выполнены десятки диссертационных работ, его учениками являются ученые, успешно работающие в университетах и научных организациях России, а также Азербайджана, Гвинеи, Грузии, Израиля, Колумбии, Латвии, Сирии.

О.М. Полторака – автор нескольких учебников по различным разделам физической химии (гете-



рогенному и ферментативному катализу, термодинамике, преподаванию основ физической химии в курсе неорганической химии). Эти учебники пользуются огромной популярностью у студентов и аспирантов, научных сотрудников и преподавателей.

В течение многих лет О.М. Полторака был членом нескольких диссертационных советов и председателем одного из них, членом экспертного совета ВАК, заместителем декана по научной работе, ответственным редактором химической серии “Вестника Московского университета”, членом редакционной коллегии “Журнала физической химии”. Олесь Михайлович Полторака – Заслуженный деятель науки Российской Федерации (1996); Заслуженный Соросовский профессор (1998), Заслуженный профессор Московского университета (2001). За выдающийся вклад в развитие химической науки и подготовку специалистов в 2005 г. он награжден орденом Почета.

Светлая память о добром и порядочном человеке, выдающемся ученом и педагоге навсегда сохранится в сердцах тех, кому посчастливилось работать с Олесем Михайловичем, учиться у него.

*Коллеги, ученики,
Редколлегия и редакция
“Журнала физической химии”*