

ISSN 0044-4537

Том 84, Номер 7

Июль 2010



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 84 № 7 2010 Июль

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. 8-499-238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство “Наука”

СОДЕРЖАНИЕ

Том 84, номер 7, 2010

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Энтальпии образования твердых растворов замещения $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$
А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова, М. Л. Ковба 1205
- Термодинамические характеристики алкил- и ацилпроизводных ферроцена
В. Н. Емельяненко, О. В. Кроль, Р. М. Варущенко, А. И. Дружинина, С. П. Веревкин 1209
- Термодинамические свойства растворов хлорида натрия, воды и пропанола-1
М. Н. Мамонтов, Н. М. Константинова, Е. С. Веряева, И. А. Успенская 1218
- Полиассоциативная модель расплава и фазовые равновесия в системе Zn–Te
П. П. Москвин 1226
- Реакции термолитиза эпоксидов α -пинена и вербенона в сверхкритических растворителях
В. И. Аникеев, И. В. Ильина, К. П. Волчо, А. Ермакова, Н.Ф. Салахутдинов 1233
- Калориметрическое исследование и моделирование энтальпии смешения расплавов системы Cu–Fe–V
Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал, М. А. Турчанин 1240

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Влияние дисперсности металлов на активность Pt/C- и Pd/C-катализаторов в реакции дегидрирования пергидротерфенила
А. Л. Тарасов, О. А. Кириченко, Н. Н. Толкачев, И. В. Мишин, А. Н. Каленчук, В. И. Богдан, Л. М. Кустов 1244
- Медный катализатор на непористых носителях на основе оксидов меди в качестве прекурсора
Ю. Н. Житнев, Е. А. Тверитинова, Ф. М. Спиридонов, В. В. Лунин 1249
- Условие нижнего предела самовоспламенения водород-кислородной смеси в кинетической области с учетом модификации поверхности продуктами цепного горения
В. И. Черныш, Н. М. Рубцов 1254
- Влияние фосфатов на разложение озона в воде: ингибирование цепного процесса
П. А. Морозов, Б. Г. Ершов 1258
- Озонирование модельных соединений лигнина в водных растворах, катализируемое ионами Mn(II)
А. Н. Митрофанова, А. Г. Худошин, В. В. Лунин 1263

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Микрогетерогенное строение растворов хлорбензола с циклогексаном, 1,4-диоксаном и морфолином
А. И. Абрамович, Л. В. Ланшина 1269
- Азеотропные явления в разбавленном растворе гидрида лития в литии при фазовом равновесии жидкость–пар
К. А. Якимович 1276
- Моделирование мезогенной системы в жидком агрегатном состоянии
М. Е. Агельменев, С. М. Братухин, З. М. Мулдахметов, В. В. Поликарпов 1280
- Зависимость энтальпии растворения L-метионина от состава бинарных растворителей вода–спирты при 298.15 К
В. Г. Баделин, В. И. Смирнов 1285

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов в изоалканах
В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов 1296
- Моделирование влияния конформации, изотопного замещения и водного окружения на колебательный спектр L-глутаминовой кислоты
Г. С. Доценко, Г. М. Кураמיшина, Ю. А. Пентин 1304
- Диэлектрическое исследование структуры пропиленгликоля
Т. М. Усачева, Н. В. Лифанова, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев 1315
- Электронные и спиновые свойства возбужденных интермедиатов $\text{Se}-\text{O}_2$
Г. И. Кобзев, Д. Г. Урваев 1324
- Динамическая теория переходного состояния в фазовом пространстве. Приложение к изомеризации в молекуле $\text{LiNC}-\text{LiCN}$
А. А. Зембеков 1333

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

- Перекристаллизация в нанокompозитах металл–ионообменник
Е. В. Золотухина, Т. А. Кравченко, С. В. Пешков, С. Н. Вдовина 1339
- Микроструктура и свойства тонких пленок WO_3 модифицированных золотом
О. В. Анисимов, Н. К. Максимова, Ю. П. Найден, В. А. Новиков, Е. Ю. Севастьянов, Ф. В. Рудов, Е. В. Черников 1345

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Исследование льюисовских кислотных центров полицирконийметилсилоксанов методом ИК-спектроскопии
Л. М. Кустов, О. П. Ткаченко, Л. А. Бондарь 1351

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

- Фотоиндуцированный направленный перенос электрона в многослойных пленках Ленгмюра–Блоджетт производных порфирина и фталоцианина
А. С. Алексеев, Н. В. Ткаченко, А. В. Ефимов, Х. Лемметюйнен 1356
- Зависимость коэффициентов вязкости магнитных жидкостей от параметров состояния
С. Одинаев, К. Комилов, А. Зарипов 1368
- Фотостимулированная экзоэмиссия с поверхности оксида магния
И. В. Крылова 1372

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Состояние сольватированных ионов Cd^{3+} в N,N-диметилформамиде по данным ^{17}O ЯМР
В. Ю. Бузько, Д. В. Кашаев, И. В. Сухно, В. Т. Панюшкин 1378
- Prediction of Silver Nanoparticles Size synthesized in Microemulsion System
А. Salabat 1381
- Биоэнергетика роста культуры лактобацилл на различных питательных средах
В. Ф. Урьяш, И. С. Горлова, Н. В. Новоселова, Н. К. Конькова 1383
- Обнаружение ассоциатов тетрахлорида углерода в изооктане
В. М. Бяков, Л. В. Ланшина, О. П. Степанова, С. В. Степанов 1387

Расчет областей существования осадков в системах
ион металла–H₂O–комплексообразующий агент
с учетом растворимости интермедиатов

Р. А. Юсупов, С. А. Бахтеев, С. Г. Смердова

1391

ДИСКУССИИ

О механизме изменений работы выхода электрона
при хемосорбции воды на поверхности Si(100)

С. Н. Новиков, С. П. Тимошенко

1394

ХРОНИКА

Всероссийская школа для молодежи
“Актуальные проблемы физической химии”

1398

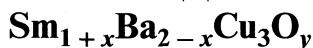
К сведению читателей и авторов

1400

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ



© 2010 г. А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова, М. Л. Ковба

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

E-mail: tiphlova@termo.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 08.06.2009 г.

В герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 К измерены энтальпии реакций твердых растворов замещения $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (где $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.7, 0.8$) с 1.07 н. НСІ и по полученным результатам с привлечением литературных данных рассчитаны их стандартные энтальпии образования из простых веществ и из бинарных оксидов ($\Delta_f H_{298.15}^\circ$ и $\Delta_{\text{ок}} H_{298.15}^\circ$). Для указанных твердых растворов выявлена зависимость энтальпии образования от x – степени замещения бария на самарий.

Среди более пятидесяти слоистых высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) купратов, известных в настоящее время, семейство $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (или RE123), где RE = PЗЭ, исторически занимает привилегированное положение. После открытия в 1987 г. керамики состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (или Y123) с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \sim 93$ К все представители указанного семейства на долгое время стали лидерами по числу посвященных им научных публикаций. При этом оказалось, что сверхпроводники RE123, где RE = La, Nd, Sm, Eu, с точки зрения практического применения являются более перспективной альтернативой по сравнению с Y123, так как они характеризуются более высокой T_c и большей плотностью критического тока при расширении диапазона магнитных полей. Исследования показали, что керамики $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, где RE = La, Nd, Sm, Eu, так же как и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, образуют твердые растворы внедрения, что связано с наличием меди в различных степенях окисления (+2 и +3) и соответственно с наличием нестехиометрии по кислороду.

Однако, в отличие от ВТСП из системы Y–Ba–Cu–O, сверхпроводники лантановой, неодимовой, самариевой и европиевой систем могут образовывать твердые растворы замещения с общей формулой $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+0.5x+\delta}$ (или RE123ss), где δ – избыточное содержание кислорода, а x – степень замещения бария на соответствующий PЗЭ. При этом фаза RE123 с точки зрения фазовых диаграмм трактуется как предельный случай RE123ss со значением $x = 0$.

Из всех вышеперечисленных представителей семейства RE123 самые высокие значения T_c и критического тока J_c получены для фазы Nd123. Керамика Sm123, являющаяся аналогом Nd123,

так же характеризуется наличием ярко выраженного “пик-эффекта”, т.е. существенным увеличением плотности критического тока. Структурные исследования показали, что одной из причин указанного эффекта является образование в матрице исходной фазы микродоменов твердых растворов, обогащенных самарием и выступающих в роли эффективных “центров пиннинга” (центров торможения магнитных вихрей) [1].

Для более глубокого понимания природы “пик-эффекта” необходимо комплексное изучение физико-химических свойств ВТСП, энтальпий образования в частности, и выявление зависимости этих свойств от катионного состава.

В литературе имеется цикл работ, посвященных термохимическому изучению основных фаз в системе Sm–Ba–Cu–O и выполненных в одной лаборатории [2–6]. В этих работах методом калориметрии растворения при температуре 323.15 К определены энтальпии образования следующих соединений: двух образцов фазы $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y = 6.92$ и 6.95) и шести твердых растворов замещения $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0.1$ ($y = 6.91$ и 6.95), $0.4, 0.6, 0.7, 0.8$). При этом фазы состава $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$, $\text{Sm}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ и $\text{Sm}_{1.7}\text{Ba}_{1.3}\text{Cu}_3\text{O}_{7.24}$ выращены в виде монокристаллов. Порошкообразные фазы Sm123ss синтезировали по керамической технологии. Фазы состава Sm123 получали двумя методами: методом золь–гель-синтеза и методом твердофазного синтеза. Монокристаллы Sm123 и Sm123ss получали методом выращивания из высокотемпературных расплавов соответствующих оксидов. Все образцы охарактеризованы методами рентгенофазового и химического анализов. Авторы утверждают, что согласно данным анализов все изученные образцы представляли собой индивидуальные фазы. Однако количественные

Таблица 1. Энтальпии образования твердых растворов $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ из бинарных оксидов при фиксированном значении кислородного индекса ($y = 7.00$) при 323.15 К

x	$-\Delta_{\text{ок}}H_{298.15}^{\circ}$, кДж/моль
0	185.03 ± 5.01
0.1	175.98 ± 4.48
0.4	157.10 ± 5.86
0.6	127.46 ± 5.80
0.8	101.31 ± 5.06
0*	223.7 ± 4.9
0.1*	164.8 ± 5.3
0.7*	116 ± 5

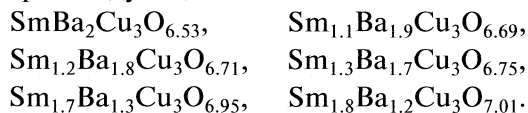
* Монокристалл.

данные проведенных анализов в работах не приводятся. В табл. 1 представлены все полученные в [2–6] значения энтальпий образования $\text{Sm}_{123\text{ss}}$ из бинарных оксидов в пересчете на один кислородный индекс ($y = 7.00$) с использованием значения парциальной энтальпии растворения кислорода $\Delta h(\text{O}_2) = -192$ кДж/моль [4].

Поскольку твердые растворы замещения $\text{Sm}_{123\text{ss}}$ исследовались только в одной лаборатории при температуре 323.15 К, мы посчитали целесообразным провести новое независимое определение энтальпий образования самарийсодержащих керамик при температуре 298.15 К. Цель работы – определение энтальпий образования из простых веществ ($\Delta_f H_{298.15}^{\circ}$) и из оксидов ($\Delta_{\text{ок}} H_{298.15}^{\circ}$) твердых растворов замещения $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, где $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.7, 0.8$ и выявление зависимости энтальпий образования от степени замещения бария на самарий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследованы твердые растворы следующего состава:



Синтез образцов проводили по керамической технологии. Исходными реагентами служили

Sm_2O_3 (99.99%), BaCO_3 (“ч.д.а.”) и CuO (“ч.д.а.”), предварительно прокаленные на воздухе для удаления адсорбированной воды и окисления следов Cu_2O соответственно. Вещества взвешивали с точностью 0.01 мг, в заданных мольных соотношениях, смешивали и перетирали в агатовой ступке в абсолютном спирте, высушивали, прессовали в таблетки и прокаливали на воздухе. Отжиг проводили в три стадии по 100 ч при температурах 850, 900 и 930°C (и заключительный отжиг – 50 ч при 950°C для образцов с $x < 0.7$ и 1000°C для $x = 0.7; 0.8$) с промежуточными перетираниями. Контроль фазового состава образцов осуществляли рентгенографически, с использованием камеры Гинье FR-552 (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$), с германием в качестве внутреннего стандарта и базы данных JCP-DS. Значения параметров кристаллических решеток исследуемых образцов (см. табл. 2) хорошо согласуются с литературными данными [7]. Содержание кислорода в полученных образцах определяли методом йодометрического титрования с точностью ± 0.01 .

Измерение энтальпий реакций $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ с 1.07 н. соляной кислотой проводили при 298.15 К в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой, подробно описанном в [8]. Калориметрический стакан объемом 112 мл и устройство для разбивания ампул изготовлены из титана. Специальными опытами показано, что материал калориметрического сосуда и держатель ампул не реагируют с используемой кислотой. Подъем температуры в опыте измеряли платиновым термометром сопротивления ($R_{298.15} = 401.32$ Ом, 1 Ом = 0.94 К), включенным в мостовую схему. В качестве нуля-инструмента использовали микровольт-микроамперметр Ф-116, к выходу которого подключали автоматический одноканальный компенсационный самопишущий потенциометр КСП-4. Термометрическая чувствительность установки при нагрузке термометра током 4.5 мА составляет 3×10^{-5} К/мм шкалы КСП-4.

Термостатирование воды в оболочке осуществляли при помощи малоинерционного нагревателя, реле и высокочувствительного ртутного контактного термометра с точностью 5×10^{-3} К. Тепловое значение калориметра определяли элек-

Таблица 2. Параметры (a, b, c) элементарных ячеек фаз $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

x	y	Сингония	a	b	c
0	6.53	Орторомбическая	3.896(1)	3.848(1)	11.757(4)
0.1	6.69	Орторомбическая	3.906(1)	3.853(1)	11.690(1)
0.2	6.71	Тетрагональная	3.896(1)	11.633(4)	
0.3	6.75	Тетрагональная	3.875(8)	11.635(3)	
0.7	6.95	Тетрагональная	3.862(1)	11.523(5)	
0.8	7.01	Тетрагональная	3.862(2)	11.510(1)	

Таблица 3. Результаты калориметрических измерений для $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

x	y	n	m , г	Q , Дж	$-\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}^{\circ}$, кДж/моль
0	6.53	3	0.01770–0.02602	73.591–81.156	778.7 ± 1.9
0.1	6.69	4	0.08508–0.11206	91.437–120.91	774.7 ± 2.9
0.2	6.71	3	0.06535–0.09960	68.926–105.44	772.1 ± 2.5
0.3	6.75	3	0.01909–0.08298	20.253–87.962	769.8 ± 1.7
0.7	6.95	4	0.02681–0.05993	27.185–61.157	740.2 ± 4.9
0.8	7.01	3	0.07146–0.12822	74.416–133.66	768.7 ± 1.8

Обозначения: n – число опытов, Q – интервал изменения тепловых эффектов, $\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}^{\circ}$ – среднее значение энтальпии реакции. В расчете использовались молекулярные массы, взятые из [9].

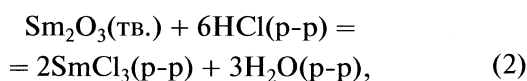
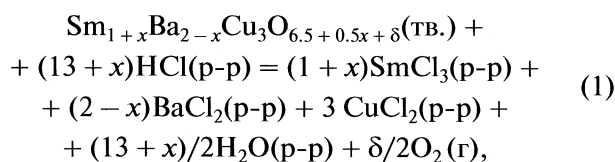
трическим способом при помощи потенциометрической схемы с точностью до нескольких сотых долей процента. Напряжение на нагревателе и образцовой катушке ($R = 1.0000_5$ Ом) измеряли высокоомным потенциометром Р362-2 класса точности 0.002%. Время пропускания тока измеряли частотомером-хронометром Ф5080. Тепловое значение калориметрической системы при наполнении калориметра 80.000 ± 0.003 г 1.07 н. соляной кислоты найдено равным (307.00 ± 0.23) Дж/Ом.

Соляную кислоту (1.07 н.), используемую в работе в качестве реакционной жидкости, готовили из концентрированной соляной кислоты марки “ос. ч.” (общее содержание примесей < 0.002 мас. %) и дистиллированной воды с удельной электропроводностью 6×10^{-6} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Концентрацию соляной кислоты определяли титрованием 0.0892 н раствором NaOH. Для предохранения от контакта с влагой воздуха и CO $_2$ все операции с исследуемыми образцами проводили в сухой камере в атмосфере азота.

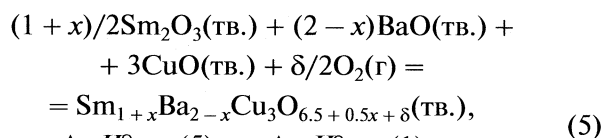
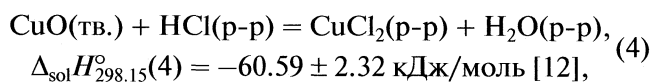
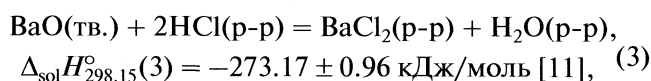
Результаты измерений энтальпий реакций фаз $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.7, 0.8$) с 1.07 н. HCl представлены в табл. 3. Все приведенные погрешности представлены в виде среднеквадратичного отклонения среднего значения. Погрешности отдельных стадий эксперимента (определение теплового значения калориметра, взвешивание образцов вещества и растворителя, анализов веществ и др.) были пренебрежимо малы по сравнению с ошибкой воспроизводимости результатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По полученным и литературным данным мы рассчитали величины энтальпий образования фаз $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ из бинарных оксидов ($\Delta_{\text{ox}}H_{298.15}^{\circ}$). Расчет проводили с помощью термодимического цикла I



$$\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}^{\circ}(2) = -417.1 \pm 1.2 \text{ кДж/моль [10],}$$



$$\Delta_{\text{ox}}H_{298.15}^{\circ}(5) = -\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}^{\circ}(1) +$$

$$+ (1+x)/2\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}^{\circ}(2) +$$

$$+ (2-x)\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}^{\circ}(3) + 3\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}^{\circ}(4).$$

На основании полученных результатов, а также надежных литературных данных по энтальпиям образования простых оксидов ($\Delta_f H_{298.15}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{O}_3) = (-1824.2 \pm 2.6)$ кДж/моль [10], $\Delta_f H_{298.15}^{\circ}(\text{BaO}) = (-548.02 \pm 1.97)$ кДж/моль [11], $\Delta_f H_{298.15}^{\circ}(\text{CuO}) = (-157.07 \pm 0.84)$ кДж/моль [13]), мы рассчитали энтальпии образования из элементов ($\Delta_f H_{298.15}^{\circ}$) фаз Sm123ss. Величина $\Delta_f H_{298.15}^{\circ}$, относящаяся к уравнению $(1+x)\text{Sm}(\text{тв.}) + (2-x)\text{Ba}(\text{тв.}) + 3\text{Cu}(\text{тв.}) + (6.5+0.5+\delta)/2\text{O}_2(\text{г}) = \text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+0.5x+\delta}$, рассчитана по закону Гесса:

$$\begin{aligned} & \Delta_f H_{298.15}^{\circ}(\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+0.5x+\delta}) = \\ & = \Delta_{\text{ox}}H_{298.15}^{\circ}(\text{Sm123ss}) + ((1+x)/2) \Delta_f H_{298.15}^{\circ}(\text{Sm}_2\text{O}_3) + \\ & + (2-x)\Delta_f H_{298.15}^{\circ}(\text{BaO}) + 3\Delta_f H_{298.15}^{\circ}(\text{CuO}). \end{aligned}$$

Расчет погрешностей окончательных величин проводили методом накопления ошибок. Все рассчитанные нами значения энтальпий образования фаз $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ из простых веществ

Таблица 4. Энтальпии образования твердых растворов $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ из простых веществ и бинарных оксидов при 298.15 К

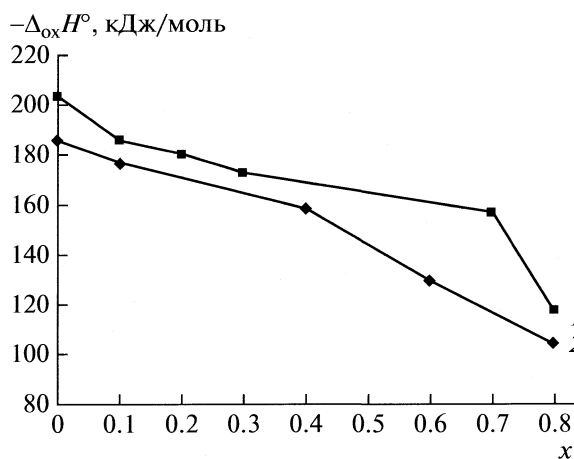
x	y	$-\Delta_f H_{298.15}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{ox}} H_{298.15}^\circ$, кДж/моль
0	6.53	2637.5 ± 9.0	158.0 ± 7.5
0.1	6.69	2671.3 ± 9.1	155.6 ± 7.8
0.2	6.71	2703.8 ± 9.0	151.6 ± 7.7
0.3	6.75	2736.0 ± 8.6	147.5 ± 7.4
0.7	6.95	2885.4 ± 9.7	151.2 ± 8.7
0.8	7.01	2654.3 ± 8.5	116.3 ± 7.4

Таблица 5. Энтальпии образования твердых растворов $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ из бинарных оксидов при фиксированном значении кислородного индекса ($y = 7.00$) при 298.15 К

x	$-\Delta_{\text{ox}} H_{298.15}^\circ$, кДж/моль
0	203.1 ± 7.5
0.1	185.3 ± 7.8
0.2	179.5 ± 7.7
0.3	171.5 ± 7.4
0.7	156.1 ± 8.7
0.8	115.3 ± 7.4

и бинарных оксидов при температуре 298.15 К приведены в табл. 4.

С целью сравнения полученных нами данных с литературными [2–6] и выявления зависимости энтальпии образования изученных фаз от степени замещения бария на самарий мы пересчитали полученные нами значения ($\Delta_{\text{ox}} H_{298.15}^\circ$) на состав с одинаковым кислородным индексом $y = 7.00$. Для расчета использовалось значение парциальной



Зависимости энтальпии образования твердых растворов $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$ из бинарных оксидов от x по данным настоящей работы при 298.15 К (1) и по литературным данным [2–6] при 323.15 К (2).

мольной энтальпии растворения кислорода — 192 кДж/моль на 1 моль O_2 , приведенное в [4]. Результаты пересчета представлены в табл. 5. На рисунке представлен график, иллюстрирующий полученную в настоящей работе для $\text{Sm}123\text{ss}$ зависимость $\Delta_{\text{ox}} H_{298.15}^\circ$ от x — степени замещения бария на самарий.

Как видно из табл. 5 и рисунка, полученная нами зависимость для самарийсодержащих фаз имеет монотонный характер: с увеличением степени замещения бария на самарий значения энтальпий образования из оксидов уменьшаются по абсолютной величине. Отметим, что характер зависимости, полученный в настоящей работе, аналогичен характеру зависимости, найденной в цикле работ [2–6], что проиллюстрировано на рисунке 1. Стоит подчеркнуть, что подобная зависимость была обнаружена для фаз $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, исследованных в [14], и для $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, изученных в [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мацкевич Н.И., Яковкина Л.В., Ануфриева О.И. и др. // Электрон. журн. “Исследовано в России”. 2003. С. 2091.
2. Мацкевич Н.И., Прохорова Е.Ю., Почивалов Ю.И., Krabbes G. // Там же. 2002. С. 1726.
3. Matskevich N.I., Krabbes G., Berastegui P. // *Thermochimica Acta*. 2003. V. 397. P. 97.
4. Matskevich N.I., Romanenko A.I., Yakovkina L.V. // *Electronic J. Condensed Matter*. 2004. (<http://arxiv.org/cond-mat/0401277>).
5. Matskevich N.I., Wolf Th. // *Thermochimica Acta*. 2004. V. 421. №. 1–2. P. 231.
6. Мацкевич Н.И., Wolf Th., Прокуда О.В. и др. // Электрон. журн. “Исследовано в России”. 2004. С. 354.
7. Asano H., Yokoyama Y., Nishino M. et al. // *Mod. Phys. Lett. B*. 1988. V. 2. Issue 2. P. 583.
8. Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Пашлова Е.Б. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
9. IUPAC Technical Report on Atomic Weights of the Elements 2005. // *Pure Appl. Chem*. 2006. V. 78. № 11. P. 2051.
10. Baker F.B., Fitzgibbon G.C., Ravone D., Holley C.E. // *J. Chem. Thermodyn*. 1972. V. 4. P. 621.
11. Fitzgibbon G.C., Huber E.Y., Holley C.E. // *Ibid*. 1973. V. 5. P. 577.
12. Монаенкова А.С., Попова А.А., Тифлова Л.А. и др. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 596.
13. Nunez L., Pilcher G., Skinner H.A. // *J. Chem. Thermodyn*. 1969. V. 1. P. 31.
14. Зеленина Л.Н., Карпова Т.Д., Стенин Ю.Г., Чусова Т.П. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. С. 97.
15. Монаенкова А.С., Попова А.А., Тифлова Л.А., Гудилин Е.А. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1442.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛКИЛ-
И АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

© 2010 г. В. Н. Емельяненко*, О. В. Кроль**, Р. М. Варущенко**,
А. И. Дружинина**, С. П. Веревкин*

*Ростокский университет, Германия

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: varusch@thermo.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 09.06.2009 г.

Методом вакуумной адиабатической калориметрии измерена теплоемкость *изо*-бутилферроцена, $C_5H_5FeC_5H_4-C_4H_9-i$ в области температур 7–372 К и определены чистота вещества и термодинамические характеристики плавления: температура, изменение энтальпии и энтропии. Динамическим методом переноса вещества в токе инертного газа определены давления насыщенных паров и энтальпии парообразования *n*-пропилферроцена, $C_5H_5FeC_5H_4-C_3H_7-n$, пропионилферроцена, $C_5H_5FeC_5H_4-COC_2H_5$ и *изо*-бутилферроцена. Рассчитаны изменения энтропии, энтальпии и энергии Гиббса исследованных веществ в состоянии идеальных газов при 298.15 К. Проведен критический анализ термодинамических величин, полученных в настоящей работе и имеющихся в литературе для алкильных и ацильных производных ферроцена. Проверена взаимная согласованность данных в обоих гомологических рядах.

Ферроцен (бис(циклопентадиенил)железо) и его производные представляют собой обширный класс сэндвичевых металлоценовых соединений, открытых в 50-е годы 20-го столетия. Ферроцен является наиболее полно изученным соединением этого класса [1]. Интерес к исследованию производных ферроцена (ПФ) обусловлен широким их применением в различных областях технологии и медицины. Благодаря благоприятному сочетанию физических и химических свойств — высокой термической стабильности, высокой летучести и низкой токсичности — производные ферроцена нашли применение в качестве электронных материалов, металлических покрытий, высокооктановых добавок к моторным топливам и антираковых и кроветворных препаратов. Литературные данные по физико-химическим и термодинамическим свойствам производных ферроцена малочисленны — ограничены сведениями для ~23 соединений. Экспериментальные определения энтальпий образования, низкотемпературных теплоемкостей и давления насыщенных паров ряда ПФ и расчеты основных термодинамических функций в идеальном газовом состоянии выполнены в НИИ Химии при Нижегородском государственном университете [2–4] и в работах [5, 6]. Критический анализ и проверка достоверности этих данных проведены в работе [7] расчетными методами групповых уравнений [8] и теории функционала плотности (ТФП) на уровне V3LYP/6-31G(d, p).

В лаборатории термохимии МГУ определены низкотемпературные теплоемкости и исследованы термодинамические характеристики твердо-

фазных переходов и плавления ряда арильных, алкильных и ацильных производных ферроцена и ферроценилметанола [9–12]. В университете г. Росток (Германия) определены давления насыщенных паров и энтальпии парообразования трех производных ферроцена [13]. Настоящая работа является продолжением совместных исследований лаборатории термохимии МГУ и университета г. Росток и посвящена определению термодинамических свойств пропионилферроцена, *n*-пропилферроцена и *изо*-бутилферроцена. Проанализированы достоверность и взаимная согласованность полученных к настоящему времени данных по термодинамическим свойствам производных ферроцена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоемкость. Температурную зависимость теплоемкости и термодинамические характеристики плавления *изо*-бутилферроцена определяли методом вакуумной адиабатической калориметрии в полностью автоматизированном калориметре, работающем под управлением компьютерно-измерительной системы АК-9.02. Устройство калориметра и методика измерений представлены в работах [9, 14].

Образец *изо*-бутилферроцена (ИБФ) синтезирован восстановлением *изо*-бутирилферроцена амальгамой цинка. Синтез ИБФ, очистка и определение чистоты методом ДСК (99.0 ± 0.4 мол. %) описаны в работе [12]. Образец вещества представляет собой темно-бурую, вязкую жидкость.

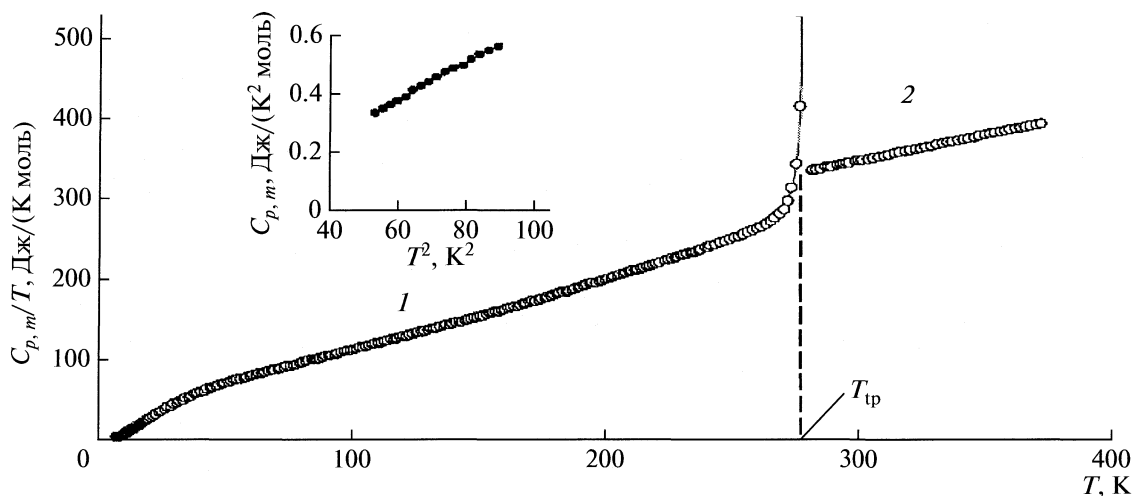


Рис. 1. Молярная теплоемкость ($C_{p,m}$) кристаллического (1) и жидкого (2) *изо*-бутилферроцена в зависимости от температуры. На вставке: зависимость $C_{p,m}/T = f(T^2)$ в гелиевой области температур.

Теплоемкость ИБФ измеряли при давлении его насыщенного пара (C_{sat}) в интервале температур 7.3–372 К с использованием хладагентов: жидких гелия и азота. Стабильную кристаллическую фазу получали при разных скоростях охлаждения вещества ($8 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-4}$ К/с) от комнатной температуры до 77.4 К. Теплоемкость образца составила 66–82% от общей теплоемкости контейнера с веществом. Температурный ход калориметра и время достижения температурного равновесия в конечном периоде составляли $(0.7-70) \times 10^{-3}$ мК/с и 60–600 с соответственно, в зависимости от исследуемого температурного интервала. Погрешности измерения теплоемкости составляли 1.5–2% в интервале температур 5–20 К, 0.5–1% от 20 до 80 К и 0.1–0.3% выше 80 К. Значения теплоемкости ИБФ, измеренные в области температур 80–85 К с использованием жидких гелия и азота, согласуются в пределах $\pm 0.5\%$, что рассматривается

как подтверждение сохранения адиабатических условий проведения калориметрического опыта.

Температурная зависимость изобарной теплоемкости ($C_{p,m}$) *изо*-бутилферроцена представлена на рис. 1. Разницу между величинами $C_{p,m}$ и C_{sat} не принимали в расчет, так как она меньше погрешности измерения C_{sat} . Кривая теплоемкости в зависимости от температуры содержит тройную точку равновесия кристалл–жидкость–насыщенный пар, $T_{tp} = 279.71$ К.

Температуру тройной точки ИБФ и молярную долю примесей N_2 определяли калориметрическим методом исследования зависимости равновесной температуры T_i от обратной величины молярной доли расплава вещества $1/F_i$ (рис. 2). Данные дробного плавления двух опытов представлены линейной зависимостью $T_i = f(1/F_i)$ на рис. 2 и для одного из опытов в табл. 1. Значения T_i и $1/F_i$ аппроксимировали методом наименьших квадратов (МНК) уравнением [16]:

$$T_i, \text{ K} = a + b(1/F_i), \quad R^2 = 0.956, \quad (1)$$

где $a(T_{tp}) = 279.96 \pm 0.10$ К, $b = (T_1 - T_{tp}) = \Delta T = -0.25$ К – депрессия тройной точки, вызванная примесями, и $T_1 = 279.71 \pm 0.10$ К – температура тройной точки для полностью расплавленного образца ($F_i = 1$), R^2 – коэффициент корреляции.

Энтальпию плавления, $\Delta_{fus}H_m$, определяли калориметрическим методом непрерывного ввода энергии, необходимой для полного плавления вещества (табл. 2). Величину $\Delta_{fus}H_m$ рассчитывали на основе изменения энтальпии в процессе плавления кристалла с учетом поправок на изменение энтальпий невозмущенного кристалла, жидкости и пустого калориметра в температурном интервале плавления.

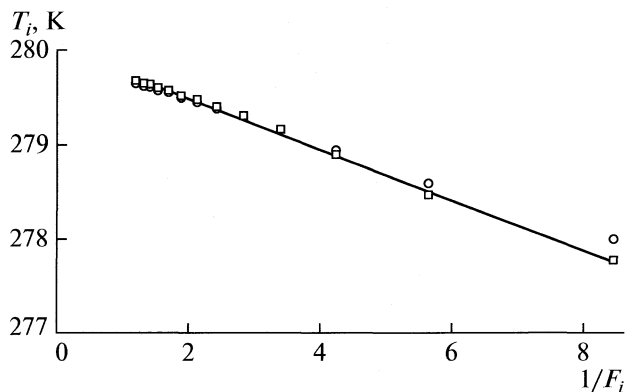


Рис. 2. Зависимость равновесной температуры (T_i) от обратной величины молярной доли расплава ($1/F_i$) *изо*-бутилферроцена в двух опытах.

Таблица 1. Равновесные температуры (T_i) в зависимости от обратной величины мольной доли расплава ($1/F_i$) *изо*-бутилферроцена

T_i , К	q_i , Дж	$1/F_i$	$T_{i(\text{расч})}$, К
277.13	4.346	17.00	276.03
278.00	4.346	8.50	277.97
278.58	4.346	5.67	278.62
278.93	4.346	4.25	278.94
279.14	4.347	3.40	279.14
279.28	4.347	2.83	279.27
279.37	4.347	2.43	279.36
279.43	4.347	2.13	279.43
279.49	4.347	1.89	279.48
279.53	4.347	1.70	279.53
279.57	4.347	1.55	279.56
279.59	4.358	1.42	279.59
279.62	4.347	1.31	279.62
279.64	4.347	1.21	279.64
279.66	4.347	1.13	279.66
279.67	4.347	1.06	279.67
279.70	4.347	1	279.69
		0	279.92

Примечание. Для расчета величины $T_{\text{тр}}$ использованы значения $1/F_i$ в области $T_i = 278.00\text{--}279.64$ К, согласно рекомендации [15].

Мольную долю фракций примесей (N), рассчитывали на основе энтальпии плавления ($\Delta_{\text{fus}}H_m$), тройной точки ($T_{\text{тр}}$), и депрессии (ΔT), тройной точки:

$$N = (\Delta_{\text{fus}}H_m \Delta T) / (RT_{\text{тр}}^2). \quad (2)$$

В табл. 3 приведены термодинамические характеристики плавления *изо*-бутилферроцена и ранее исследованных пропионилферроцена и *n*-пропилферроцена [11].

Теплоемкости $C_{p,m}$ *изо*-бутилферроцена в области температур 7.3–372 К аппроксимировали степенными полиномами:

$$C_{p,m} = \sum A_i (T - A_k) / B_k^i, \quad (3)$$

Таблица 2. Молярная энтальпия плавления ($\Delta_{\text{fus}}H_m$, Дж/моль) *изо*-бутилферроцена ($M = 242.138$ г/моль)

$T_{\text{н}}$	$T_{\text{к}}$	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4	$\Delta_{\text{fus}}H_m$
263.704	287.261	29409	4422	2545	7115	15327
257.786	282.139	29412	5982	815	7310	15305
261.881	285.647	29412	4907	1998	7164	15343

Обозначения: $T_{\text{н}}$ и $T_{\text{к}}$ – начальная и конечная температуры (К) калориметрического опыта, ΔH_1 – изменение энтальпии при плавлении вещества; ΔH_2 , ΔH_3 и ΔH_4 – изменения энтальпии невозмущенного кристалла, жидкости и пустого контейнера соответственно. Среднее значение $\Delta_{\text{fus}}H_m = 15325 \pm 40$ Дж/моль.

где A_k и B_k – масштабирующие коэффициенты, i – степени полиномов 4–12. Сглаженные значения $C_{p,m}$ и основных термодинамических функций приведены в табл. 4. Среднеквадратичные отклонения (СКО) вычисленных значений теплоемкостей от экспериментальных составляют 0.4–1.6% ниже 20 К, 0.2–0.4% в интервале температур 20–80 К и 0.1–0.2% выше 80 К, что находится в пределах погрешностей $C_{p,m}$.

Теплоемкость *изо*-бутилферроцена экстраполировали от 7.30 К к $T \rightarrow 0$ К по закону кубов Дебая:

$$C_{p,m}/T = \alpha T^2, \quad (4)$$

где коэффициент $\alpha = (6.365 \pm 0.025) \times 10^{-3}$ Дж/(К⁴ моль) рассчитан на основе теплоемкостей в интервале температур 7.30–9.46 К. Величина СКО в этом интервале (1.6%) находится в пределах экспериментальных погрешностей. Характеристическая температура Дебая (Θ_D) рассчитана по уравнению:

$$C_{p,m} = nD(\Theta_D/T), \quad (5)$$

где $n = 3$ – число степеней свободы и D – функция теплоемкости Дебая.

В табл. 5 приведены термодинамические функции исследуемых производных ферроцена и характеристические температуры Дебая.

Давление насыщенного пара. Температурную зависимость давления насыщенного пара пропионилферроцена, *n*-пропилферроцена и *изо*-бутилферроцена определяли динамическим методом переноса насыщенного пара вещества в токе инертного газа [17]. Исследуемый образец (~0.5 г), помещали в U-образную термостатируемую трубку, через которую пропускали азот. Для увеличения поверхности испарения образец вещества предварительно нанесли на стеклянные шарики. Массу перенесенного вещества, сконденсированного в охлаждаемой ловушке, определяли методом газовой хроматографии с использованием внешнего стандарта (нормальных углеводородов). Давление насыщенного пара (p_{sat}) рассчитывали по формуле Менделеева–Клапейрона в предположении, что закон Дальтона о парциальных

Таблица 3. Термодинамические характеристики плавления *изо*-бутилферроцена (ИБФ), пропионилферроцена (ПОФ) и *н*-пропилферроцена (НПФ): температуры тройной точки (T_{tp}), депрессии (ΔT), чистота (N_1), энтальпии ($\Delta_{fus}H_m$, кДж/моль) и энтропии ($\Delta_{fus}S_m$, Дж/(К моль)) плавления, криоскопические константы (A_{cr} и B_{cr})

Соединение	T_{tp} , К	$-\Delta T$, К	N_1 , мол. %	$\Delta_{fus}H_m$	$\Delta_{fus}S_m$	$A_{cr} \times 10^{-4}$, К ⁻¹	$B_{cr} \times 10^{-5}$, К ⁻¹
ИБФ	279.96 ± 0.10	0.25	99.41 ± 0.20	15.33 ± 0.04	54.76 ± 0.14	235.2 ± 0.6	198.1 ± 0.9
ПОФ	311.62 ± 0.51	0.49	99.24 ± 0.60	19.16 ± 0.12	61.48 ± 0.39	237.3 ± 1.4	184.4 ± 1.5
НПФ	276.83 ± 0.50	0.80	98.93 ± 0.10	12.74 ± 0.17	46.15 ± 0.61	199.9 ± 2.6	289.6 ± 4.3

Примечание. Криоскопические константы рассчитаны аналогично [16].

давлениях смеси газов применим к току азота, насыщенного парами вещества:

$$p_{sat,i} = (mRT_i)/(VM), \quad V = V(N_2) + V(\text{обр.}), \quad (6)$$

$$V(N_2) \gg V(\text{обр.}),$$

где m и M – масса и молярная масса образца, T_i – температура образца, $V(\text{обр.})$ и $V(N_2)$ – объемы исследуемого образца и пропущенного через U-образную трубку азота.

Объем азота определяли по скорости потока и времени протекания газа. Скорость потока контролировали прецизионным вентилем (Ноке) и измеряли “пузырьковым” расходомером. Скорость протекания азота поддерживали в пределах достижения устойчивого равновесия между конденсированной фазой и ее насыщенным паром. Параметры – pT исследованных веществ приведены в табл. 6.

Давление насыщенного пара ($p_{sat,i}$, Па), в зависимости от температуры обрабатывали уравнением [17]:

$$R \ln(p_{sat,i}) = a' + b'/(T_i) + \Delta C_{p,m} \ln(T_i/T_{станд}), \quad (7)$$

где a' и b' – коэффициенты; $\Delta C_{p,m}$ [Дж/(К моль)] = $= C_{p,m}^0(\text{г}) - C_{p,m}(\text{ж/кр.})$ – разность теплоемкостей газа и жидкости/кристалла; $T_{станд} = 298.15$ К. Энтальпию парообразования рассчитывали по формуле, полученной дифференцированием уравнения (7) по $1/T$:

$$\Delta_{vap}H_m = -b' + \Delta C_{p,m}T_i. \quad (8)$$

На основании сопоставления величин $\Delta_{sub}H_m(298.15)$ ферроцена, полученных методом переноса вещества, с данными других методов [13] погрешность расчета энтальпий парообразования по формуле (8) оценена в $\geq 1\%$. Результаты обработки pT -данных по уравнениям (7) и (8) приведены в табл. 7. Разности теплоемкостей ИБФ, НПФ и ПОФ получены на основе величин $C_{p,m}^0(\text{г})$, рассчитанных эмпирическим разностным методом групповых уравнений [18, 11] и теплоемкостей жидкостей. Теплоемкости ИБФ и НПФ приведены в табл. 4 и работе [11] соответственно. Теплоемкость жидкого ПОФ, $C_{p,m}(\text{ж}, 298.15 \text{ К}) = 339.24$ Дж/(К моль), рассчитана экстраполяци-

ей линейной зависимости $C_{p,m}(\text{ж})(T)$ в области температур 325.32–360.08 К [18] к 298.15 К.

Так как давление пара ПОФ определено только для жидкости (табл. 6), энтальпию сублимации соединения при $T = 298.15$ К рассчитали по формуле:

$$\Delta_{sub}H_m(298.15) = \Delta_{vap}H_m + \Delta_{fus}H_m. \quad (9)$$

Величина $\Delta_{fus}H_m$ при 298.15 К оценена на основании экспериментальных значений $\Delta_{fus}H_m(T_{tp})$, $C_{p,m}(\text{кр.})(298.15 \text{ К})$ [11] и расчетной величины $C_{p,m}(\text{ж}, 298.15 \text{ К})$: $\Delta_{fus}H_m(298.15 \text{ К}) = \Delta_{fus}H_m(T_{tp}) + \{C_{p,m}(\text{ж}) - C_{p,m}(\text{кр.})\}(298.15 - T_{tp}) = 18.37$ кДж/моль. Полученные значения энтальпии и энтропии сублимации ПОФ при $T = 298.15$ К приведены в табл. 7.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамические функции исследованных веществ в идеальном газовом состоянии (табл. 8) рассчитаны на основе соответствующих данных для конденсированного состояния (табл. 5), энтальпий и энтропий испарения и сублимации (табл. 7) и энтропий сжатия идеальных газов. Для проверки достоверности и взаимной согласованности данных по термодинамическим свойствам производных ферроцена проведен корреляционный анализ абсолютных энтропий в гомологических рядах алкилферроценов и ацилферроценов. В табл. 9 приведены литературные и полученные нами данные по абсолютным энтропиям для конденсированного и идеального газового состояний. Величины $S_m^0(\text{г}, \text{расч.})$ рассчитаны методом теории функционала плотности для ферроцена (Ф), этилферроцена (ЭФ) и формилферроцена (ФФ) [7] и эмпирическим методом групповых уравнений [8] для остальных соединений.

Согласование в пределах погрешностей величин $S_m^0(\text{г}, \text{экс.})$ и $S_m^0(\text{г}, \text{расч.})$ для Ф, НПФ и ИБФ доказывает достоверность этих величин и всех термодинамических данных, использованных для их расчета. Взаимная согласованность абсолютных энтропий *изо*-бутирилферроцена и *изо*-бутилферроцена в жидком состоянии выявлена с использованием аддитивного метода Бенсона [19,

Таблица 4. Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций *изо*-бутилферроцена, $C_5H_5FeC_5H_4-CH_2CH(CH_3)_2$, $M = 242.138$ г/моль

T, K	$C_{p,m}, Дж/(K моль)$	$H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0), кДж/моль$	$S_m^\circ, Дж/(K моль)$	$-[G_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)], кДж/моль$
Кристалл				
5	0.7956	0.0009945	0.26521	0.0003316
10	6.153	0.01583	2.113	0.005303
15	15.41	0.06885	6.286	0.02544
20	25.53	0.1712	12.11	0.07090
25	35.11	0.3232	18.85	0.1480
30	43.91	0.5209	26.04	0.2602
35	51.74	0.7607	33.41	0.4087
40	58.56	1.037	40.78	0.5942
45	64.61	1.345	48.03	0.8163
50	70.02	1.682	55.12	1.074
55	74.92	2.044	65.03	1.532
60	79.43	2.430	68.74	1.694
65	83.69	2.838	75.27	2.054
70	87.83	3.267	81.63	2.447
75	91.97	3.717	87.83	2.870
80	96.32	4.187	93.90	3.325
90	104.7	5.192	105.7	4.321
100	113.0	6.281	117.2	5.439
110	121.2	7.451	128.4	6.668
120	129.3	8.705	139.2	7.999
130	137.3	10.04	149.9	9.447
140	145.4	11.45	160.4	11.01
150	153.7	12.95	170.7	12.66
160	162.2	14.53	180.9	14.41
170	171.1	16.19	191.0	16.28
180	180.2	17.95	201.0	18.23
190	189.6	19.80	211.0	20.29
200	199.1	21.74	221.0	22.45
210	208.8	23.78	230.9	24.71
220	218.7	25.92	240.9	27.07
230	228.8	28.15	250.8	29.53
240	239.3	30.49	260.8	32.09
250	251.0	32.94	270.8	34.75
260	262.6	35.51	280.8	37.50
270	274.3	38.20	291.0	40.36
279.96	285.9	40.98	301.1	43.32
Жидкость				
279.96	334.5	56.31	355.9	43.32
280	334.7	56.41	356.2	43.33
290	341.5	59.79	368.1	46.96
298.15	346.9 ± 0.7	62.60 ± 0.10	377.6 ± 0.8	49.98 ± 0.27
300	348.1	63.24	379.8	50.70
310	354.6	66.75	391.3	54.55
320	361.2	70.33	402.6	58.50
330	367.9	73.98	413.9	62.61
340	374.8	77.69	424.9	66.78
350	381.7	81.47	435.9	71.10
360	388.2	85.32	446.8	75.53
370	394.0	89.23	457.5	80.04

Таблица 5. Основные термодинамические функции *изо*-бутилферроцена (ИБФ), пропионилферроцена (ПОФ) [11] и *n*-пропилферроцена (НПФ) [11] в конденсированном состоянии при 298.15 К и характеристические температуры Дебая (Θ_D)

Соединение	$C_{p,m}$	S_m	$H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)$	$-(G_m^\circ(T) - H_m^\circ(0))$	Θ_D, K
	Дж/(К моль)		кДж/моль		
ИБФ (ж)	346.9 ± 0.7	377.6 ± 0.8	62.60 ± 0.10	49.98 ± 0.27	65.2 ± 0.6
ПОФ (кр.)	280.7 ± 0.6	290.7 ± 1.2	43.01 ± 0.16	43.66 ± 0.38	71.0 ± 0.9
НПФ (ж)	319.5 ± 0.6	356.9 ± 0.9	59.67 ± 0.18	46.74 ± 0.32	76.9 ± 0.7

20]. Разность между величинами энтропий этих соединений, $\Delta S = 2$ Дж/(К моль), согласуется с инкрементом энтропии $\Delta'S = 1.4$ Дж/(К моль), который соответствует замене CH_2 -группы на CO -группу при переходе от ИБФ к ИБТФ.

Расхождения между величинами $S_m^\circ(\text{г, эксп.})$ и $S_m^\circ(\text{г})$ пропионилферроцена, превышающие пределы их погрешностей, можно объяснить ошибками определения энтропии сжатия пара над кристаллом ПОФ. Несмотря на разные наклоны pT -кривых для твердой и жидкой фаз, величину этой энтропии оценивали по данным о давлении пара над жидкостью (табл. 7), так как данные о pT -параметрах над кристаллом отсутствуют. Расхождения между абсолютными энтропиями, полученными двумя независимыми методами для ЭФ, НБФ и ФФ в состоянии идеальных газов, в 5–10 раз превышают погрешности величин $S_m^\circ(\text{г, эксп.})$ и $S_m^\circ(\text{г, расч.})$. Для выявления причин этих

расхождений проведен анализ линейных корреляций между абсолютными энтропиями и молярными массами соединений (M , г/моль) в гомологических рядах алкильных и ацильных производных ферроцена.

На рис. 3 представлены отклонения энтропий алкилферроценов (АлФ) в конденсированном состоянии относительно прямой, полученной обработкой величин $S_m^\circ(\text{конд})$ [Дж/(К моль)] методом наименьших квадратов (табл. 9):

$$S_m^\circ(\text{конд, АлФ}) = 3.250M - 377.1. \quad (10)$$

Среднеквадратичное отклонение (СКО) расчетных значений $S_m^\circ(\text{конд})$ от исходных величин равно $\sigma_s = 29$ Дж/(К моль). Соответствующее значение для энтропии ЭФ, 35.4 Дж/(К моль, в ~35 раз превышает погрешность $S_m^\circ(\text{конд})$, что можно объяснить ошибками в данных по теплоемкости ЭФ. После исключения этой величины коэффициент линейной корреляции R^2 увеличился от 0.9147 до 0.9992, а величина σ_s уменьшилась до 4 Дж/(К моль) (рис. 4). Энтропии (Дж/(К моль) Ф, НПФ и НБФ в состоянии идеальных газов, включая величину $S_m^\circ(\text{г, расч.})$ ЭФ, рассчитанную мето-

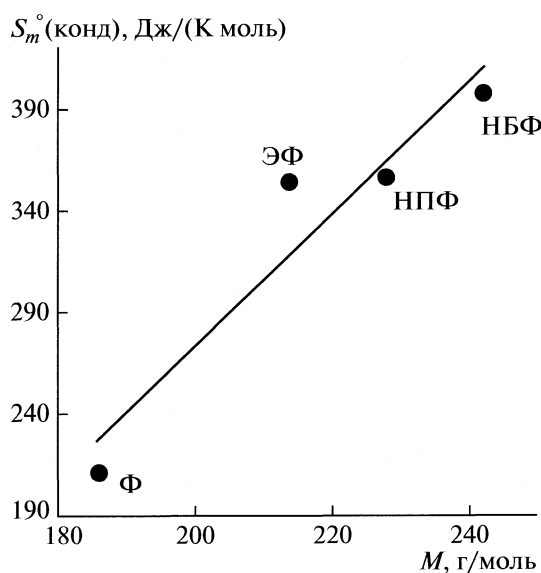


Рис. 3. Изменение абсолютных энтропий в зависимости от молярной массы (M) в ряду алкилферроценов (Ф, ЭФ, НПФ, НБФ) в конденсированном состоянии при 298.15 К. Прямая линия получена по уравнению (10).

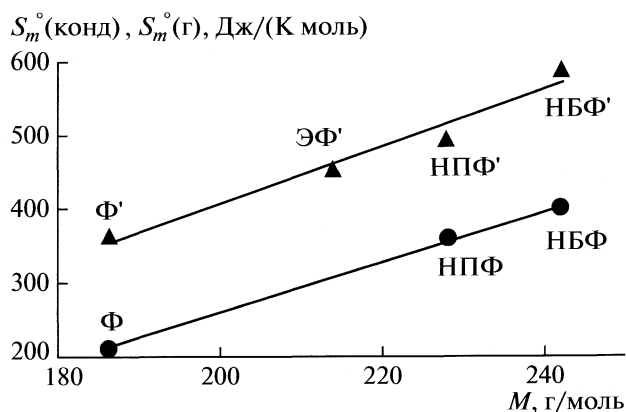


Рис. 4. Изменение абсолютных энтропий в зависимости от молярной массы (M) алкилферроценов в конденсированном (Ф, НПФ, НБФ) и идеальном газовом состоянии (Ф', ЭФ', НПФ', НБФ') при 298.15 К.

Таблица 6. Давление насыщенного пара в зависимости от температуры для пропионилферроцена (ПОФ), *n*-пропилферроцена (НПФ) и *изо*-бутилферроцена (ИБФ) в жидком состоянии

T_i , К	m , мг	V , дм ³	v , дм ³ /ч	$p_{\text{sat},i}$, Па	$(p_{\text{sat},i} - p_{\text{расч}})$, Па
ПОФ					
315.6	2.23	70.62	3.98	0.32	0.013
316.0	1.99	61.40	4.99	0.33	0.011
318.4	2.94	72.55	4.97	0.41	0.011
321.2	1.08	21.53	3.98	0.51	-0.007
323.5	0.92	14.41	4.97	0.64	0.003
326.0	1.09	13.65	3.98	0.81	0.015
328.2	1.32	13.48	4.99	0.99	0.027
330.4	1.49	12.85	5.01	1.18	0.016
333.4	0.85	5.96	4.97	1.44	-0.058
336.2	1.00	5.42	5.01	1.88	-0.008
338.2	0.88	4.06	4.97	2.17	-0.050
340.2	1.09	4.31	3.98	2.59	-0.014
343.2	0.91	2.83	4.99	3.23	-0.065
345.9	0.84	2.24	4.97	3.81	-0.245
348.2	0.71	1.53	2.25	4.65	-0.174
350.7	1.16	2.08	4.99	5.62	-0.187
355.7	0.92	1.16	4.97	7.96	-0.374
358.1	1.61	1.72	2.25	9.43	-0.439
360.7	1.22	1.08	4.99	11.33	-0.484
363.1	1.32	0.973	2.25	13.74	-0.169
363.1	0.88	0.647	1.18	13.87	-0.039
366.2	0.83	0.490	1.18	17.06	-0.045
368.1	1.06	0.562	2.25	19.05	-0.325
370.5	1.19	0.529	1.18	22.77	0.143
372.9	2.29	0.861	3.98	26.90	0.543
373.1	1.54	0.562	2.25	27.79	1.099
373.6	1.22	0.431	1.18	28.72	1.176
376.9	1.15	0.333	1.18	35.00	1.194
380.5	1.09	0.255	1.18	43.26	1.205
НПФ					
298.4	0.80	7.60	4.75	1.13	0.007
303.1	1.13	7.07	4.88	1.73	0.000
308.5	1.12	4.23	4.79	2.87	0.082
313.6	1.23	3.03	4.79	4.37	0.075
318.6	1.28	2.15	4.79	6.39	-0.067
323.6	1.25	1.44	4.79	9.39	-0.169
328.3	0.94	0.753	2.15	13.39	-0.249
333.2	1.23	0.681	2.15	19.32	-0.180
338.2	1.52	0.595	1.23	27.31	-0.406
342.9	1.63	0.452	1.23	38.49	0.362
348.0	1.64	0.329	1.23	53.49	0.242
352.8	1.92	0.287	1.23	71.58	-0.538
358.1	2.05	0.215	0.99	102.56	2.935
ИБФ					
308.0	0.83	4.498	4.15	1.87	0.054
313.0	0.73	2.630	4.15	2.79	-0.016
317.9	0.87	2.059	4.26	4.28	0.049
322.8	0.96	1.491	4.26	6.47	0.189
327.8	1.68	1.846	4.26	9.14	-0.121
332.7	1.28	0.994	4.26	12.96	-0.400
337.7	1.75	0.923	4.26	19.11	-0.045
342.6	2.82	1.065	4.26	26.82	-0.102
347.6	1.00	0.273	1.09	37.05	-0.582
352.6	2.24	0.437	1.09	51.82	-0.156
357.5	2.04	0.291	1.09	70.84	0.301
362.5	2.51	0.255	1.09	99.45	4.158

Обозначения: m – навеска вещества, V – объем пропущенного над образцом азота, $p_{\text{sat},i} - p_{\text{расч}}$ – разность давлений насыщенного пара, найденных экспериментально и рассчитанных по уравнению (7), v – скорость газа-носителя.

Таблица 7. Коэффициенты уравнений (7) и (8), теплоемкости идеального газа ($C_{p,m}^{\circ}$ (г), Дж/(К моль)), разности теплоемкостей, $\Delta C_{p,m} = C_{p,m}^{\circ}$ (г) – $C_{p,m}$ (ж), энтальпии и энтропии испарения пропионилферроцена (ПОФ), *n*-пропилферроцена (НПФ) и *изо*-бутилферроцена (ИБФ), энтальпии и энтропии сублимации ПОФ при 298.15 К (кДж/моль и Дж/(К моль) соответственно)

Соединение	a'	$-b'$	$C_{p,m}^{\circ}(T)(г)$	$-\Delta C_{p,m}(T)$	$\Delta_{\text{vap}}H_m(T)$	$\Delta_{\text{vap}}S_m(T)$	$\Delta_{\text{sub}}H_m(T)$	$\Delta_{\text{sub}}S_m(T)$
ПОФ	353.7	112812.1	232 ± 4.6 [11]	107.2	80.8 ± 0.8	271.0 ± 2.7	99.04 ± 0.9	332.2 ± 3
НПФ	320.5	95312.0	232 ± 4.6 [11]	87.5	69.2 ± 0.7	232.1 ± 2.3	–	–
ИБФ	326.6	98138.8	255 ± 5	91.9	70.7 ± 0.7	237.1 ± 2.3	–	–

Таблица 8. Термодинамические функции пропионилферроцена (ПОФ), *n*-пропилферроцена (НПФ) и *изо*-бутилферроцена (ИБФ) в состоянии идеального газа при 298.15 К

Соединение	$-S_{\text{сж}}$	$S_m^{\circ}(г)$	$(H_m^{\circ}(T) - H_m^{\circ}(0))(г)$	$-(G_m^{\circ}(T) - H_m^{\circ}(0))(г)$
	Дж/(К моль)		кДж/моль	
ПОФ	120.5	502.7 ± 5.1	142.1 ± 1.5	7.8 ± 2.1
НПФ	95.1	494.3 ± 5.0	129.1 ± 1.4	18.3 ± 2.0
ИБФ	98.4	517.3 ± 5.2	133.6 ± 1.3	20.7 ± 2.0

Примечание. Величина $S_{\text{сж}} = R \ln\{p(T)/101.325 \text{ кПа}\}$ – энтропия сжатия идеального газа от давления пара при $T = 298.15 \text{ К}$ до 101.325 кПа.

Таблица 9. Абсолютные энтропии (Дж/(К моль)) ферроцена (Ф) и некоторых алкил- и ацилферроценов: этил-Ф (ЭФ), *n*-пропил-Ф (НПФ), *изо*-бутил-Ф (ИБФ), *n*-бутил-Ф (НБФ), формил-Ф (ФФ), ацил-Ф (АФ), пропионил-Ф (ПОФ) и *изо*-бутирил-Ф (ИБТФ) в конденсированном (конд.) и идеальном газовом (г) состояниях при $T = 298.15 \text{ К}$

Соединение	Литература	S_m° (конд.)	S_m° (г) (эксп.)	S_m° (г) (расч.)	S_m° (г) (реком.)
Ф (кр.)	[20, 21]	211.85 ± 1.1	361.0 ± 3.6	362.6 ± 7	362 ± 3.1
ЭФ (ж)	[4, 7]	(354.1 ± 1.1)	(525.3 ± 2.9)	453 ± 7	453 ± 7
НПФ (ж)		356.9 ± 0.9	494.3 ± 5.0	489 ± 7	492 ± 6
ИБФ (ж)		377.6 ± 1.9	517.3 ± 5.2	513 ± 7	515 ± 6
НБФ (ж)	[4]	398.1 ± 1.2	(586.3 ± 3.4)	527 ± 7	527 ± 7
ФФ (кр.)	[4, 7]	241.3 ± 0.7	(398.1 ± 2.8)	435 ± 7	435 ± 7
АФ (кр.)	[2]	264.6 ± 0.8	478.3 ± 2.9	–	478 ± 3
ПОФ (кр.)		291.0 ± 1.2	502.7 ± 5.1	513 ± 7	507 ± 6
ИБТФ (ж)		379.6 ± 1.2	–	541 ± 7	541 ± 7

Обозначения: S_m° (г, реком.) – рекомендованные величины; S_m° (г, эксп.) для АФ; средние взвешенные значения из S_m° (г, эксп.) и S_m° (г, расч.) для Ф, НПФ, ИБФ, ПОФ, и значения S_m° (г, расч.) для ЭФ, НБФ, ФФ и ИБТФ. Энтропия ферроцена S_m° (г, эксп.) рассчитана с использованием суммарной поправки $\Delta S_m = 149.1 \text{ Дж/(К моль)}$ на энтропию сублимации и энтропию сжатия идеального газа [21]. В скобках приведены недостоверные литературные данные.

дом статистической термодинамики [7], аппроксимированы уравнением:

$$S_m^{\circ}(г, \text{АлФ}) = 3.840M - 361.8. \quad (11)$$

Значения S_m° (г, эксп.) для НПФ и НБФ отклоняются от сглаженной прямой (рис. 4) на 3.9 и 3.2% соответственно, а СКО для уравнения (11) $\sigma_s = 29 \text{ Дж/(К моль)}$ достаточно велико. После замены величины S_m° (г, эксп.) НБФ на значение S_m° (г, расч.),

рассчитанное эмпирическим методом групповых уравнений, получена более точная зависимость (12) с величиной СКО, равной $\sigma_s = 6.2 \text{ Дж/(К моль)}$:

$$S_m^{\circ}(г, \text{АлФ}) = 2.994M - 192.7. \quad (12)$$

Соответствующие отклонения величин S_m° (г) НПФ и НБФ (рис. 4) от сглаженной прямой уравнения (12) не превышают ~1%.

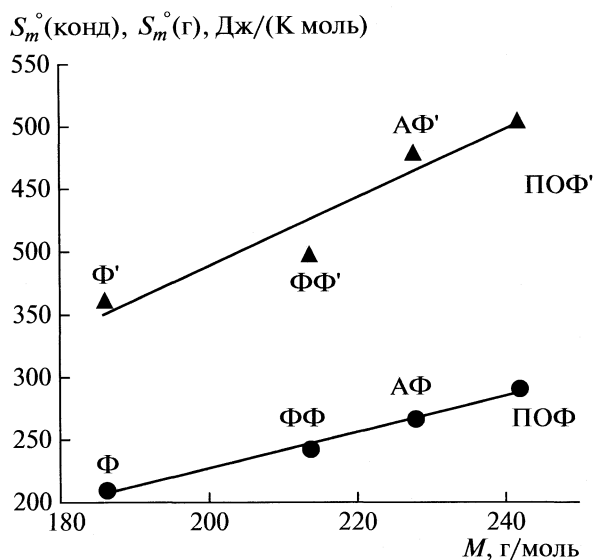


Рис. 5. Изменение абсолютных энтропий в зависимости от молярной массы (M) в ряду ацилферроценов в конденсированном (Φ , $\Phi\Phi$, $A\Phi$, $PO\Phi$) и идеальном газовом (Φ' , $\Phi\Phi'$, $A\Phi'$, $PO\Phi'$) состояниях при $T = 298.15$ К. Прямые линии получены по уравнениям (13) и (14).

На рис. 5 представлены корреляции абсолютных энтропий (Дж/(К моль)) ацилферроценов, полученные для конденсированного и идеального газового состояний (табл. 9):

$$S_m^{\circ}(\text{конд}, \text{Ац}\Phi) = 1.392M - 50.68, \quad (13)$$

$$S_m^{\circ}(\text{г}, \text{Ац}\Phi) = 2.664M - 144.6. \quad (14)$$

Величина СКО для уравнения (13) равна $\sigma_s = 6$ Дж/(К моль), что составляет ($\sim 2.5\%$) а для уравнения (14) — значительно больше, $\sigma_s = 23.4$ Дж/(К моль). Соответствующее отклонение для энтропии $\Phi\Phi$, 27.5 Дж/(К моль) в ~ 10 раз превышает экспериментальную погрешность, что можно объяснить ошибками определения давления пара и энтропий сублимации $\Phi\Phi$. После замены этой величины на значение $S_m^{\circ}(\text{г}, \text{расч.})$, рассчитанное методом статистической термодинамики (табл. 9), получена более точная линейная зависимость:

$$S_m^{\circ}(\text{г}, \text{Ац}\Phi) = 2.589M - 118.9. \quad (15)$$

Отклонения рассчитанных значений $S_m^{\circ}(\text{г})$ для Φ , $A\Phi$ и $PO\Phi$ от соответствующих исходных величин ($\leq 1.4\%$) близки к погрешностям их определения.

Критический анализ абсолютных энтропий алкильных и ацильных производных ферроцена показал, что величины $S_m^{\circ}(\text{г}, \text{конд})$ и $S_m^{\circ}(\text{г}, \text{эксп.})$ НПФ, ИБФ, АФ, ПОФ и ИБТФ достоверны в пределах их погрешностей. Значения энтропий ЭФ в конденсированном состоянии [4] и энтропий НБФ и ФФ в идеальном газовом состоянии [4] ненадежны вследствие ошибок измерения теплоемкости ЭФ и ошибок определения давле-

ния пара, энтальпий испарения и сублимации НБФ и ФФ соответственно. Погрешности литературных данных для энтропий этих соединений (табл. 9) существенно занижены.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-02-17435-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Первалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И.* // Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983. 544 с.
2. *Домрачева Л.Г., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. С. 1668.
3. *Домрачева Л.Г., Шейман М.С., Карякин Н.В., Суворова О.Н.* // Вестн. Нижегород. универ. Сер. хим. 1998. Вып. 1. С. 141.
4. *Карякин Н.В., Козлова М.С., Шейман М.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1375.
5. *Pelino M., Tomassetti M., Piacente V., Ascezo G.D.* // Termoch. Acta. 1981. V. 44. P. 89.
6. *Pelino M., Gigli R., Tomassetti M.* // Ibid. 1983. V. 61. P. 301.
7. *Дорофеева О.В., Варущенко Р.М.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 1955.
8. *Cohen N., Benson S.W.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 2419.
9. *Krol O.V., Druzhinina A.I., Varushchenko R.M. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. P. 549.
10. *Кроль О.В., Дружинина А.И., Варущенко Р.М. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2007. Т. 48. № 6. 372.
11. *Krol O.V., Druzhinina A.I., Varushchenko R.M. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. № 2. С. 263.
12. *Кроль О.В., Дружинина А.И., Варущенко Р.М. и др.* // Журн. физ. химии. 2010. В печати.
13. *Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P., Krol O.V. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 39. P. 594.
14. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
15. *Александров Ю.А.* // Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1965. 160 с.
16. *Mair B.J., Glasgow Jr. A.R., Rossini F.D.* // J. Research Nat. Bur. Standards. US. 1941. V. 26. P. 591.
17. *Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A.* // Fluid Phase Equilibria. 2001. V. 192. P. 187.
18. *Кроль О.В.* Термодинамические свойства некоторых производных ферроцена и перфтороктаоксано-октадекана: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2007. 187 с.
19. *Domalski E.S., Hearing E.D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 22. № 4. P. 805.
20. *Ogasahara K., Sorai M., Suga H.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 77. P. 189.
21. *Рабинович И.Б., Нустратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С.* // Термодинамика металлорганических соединений. Н. Новгород: ННГУ, 1969.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ,
ВОДЫ И ПРОПАНОЛА-1

© 2010 г. М. Н. Мамонтов, Н. М. Константинова, Е. С. Веряева, И. А. Успенская

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

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

Поступила в редакцию 09.06.2009 г.

Методом электродвижущих сил с ион-селективными электродами определены температурно-концентрационные зависимости коэффициента активности NaCl в водных растворах 1-пропанола при температурах 298 и 318 К, ионной силе раствора до 3м и содержании спирта 10–40 мас. %. На основе полученных результатов оценены параметры взаимодействия в модели Питцера. Методом Даркена выполнен расчет интегральной энергии Гиббса растворов.

Информация о растворимости солей в водно-органических растворителях является необходимой при разработке новых технологических процессов разделения веществ. Так, например, при совмещении экстракции с кристаллизацией удалось создать эффективные энергосберегающие методы выделения солей из маточных растворов [1, 2], а при сочетании экстракции с высаливанием и дистилляцией – новый метод разделения воды и изопропанола [3]. Оптимизация условий проведения таких процессов невозможна без построения термодинамических моделей фаз рассматриваемых систем, для чего, в свою очередь, нужны сведения о парциальных и интегральных свойствах компонентов жидких растворов. Одним из наиболее надежных методов определения коэффициентов активности солей в растворах является метод электродвижущих сил (ЭДС).

Настоящая работа является частью систематических исследований водно-органических растворов солей щелочных и щелочно-земельных металлов, выполняемых в лаборатории химической термодинамики МГУ. В ней представлены результаты измерений ЭДС концентрационных элементов с ионоселективными электродами на натрий и хлор в растворах системы $H_2O-1-C_3H_7OH-NaCl$ при 298 и 318 К. В работе [4] аналогичным методом определены стандартные энергии Гиббса переноса NaCl из воды в водно-спиртовые смеси и с помощью литературных данных о значениях $\Delta_r H$ [5] оценены энтропии переноса. Энтальпии смешения трехкомпонентных растворов хлорида натрия, 1-пропанола и воды измерялись в работе [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В опытах использовался хлорид натрия марки “х.ч.” (99.8 мас. %). Так как тестовые эксперименты показали, что дополнительная

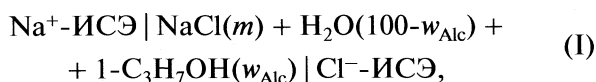
очистка NaCl перекристаллизацией не оказывает заметного влияния на результаты измерений ЭДС, для приготовления растворов использовали соль без дополнительной очистки. Реактив высушивался в течение 50 ч при температуре 120°C под вакуумом и далее хранился в плотно закрытом стеклянном контейнере. Для уменьшения растворения электрода сравнения в процессе измерений в каждый исследуемый раствор добавляли по 1 мг хлорида серебра марки “ч”. В качестве органической компоненты использовали спирт 1- C_3H_7OH марки “х.ч.” (99.94 мас. %). Содержание воды в нем определяли по методу Фишера и учитывали при расчете конечного состава смесей. Поправка для массового процента спирта в растворителе (w_{Alc}), в среднем составляла 0.32 мас. %. Растворы готовили из деионизованной воды с удельной электропроводностью <0.2 мкСм/см, полученной при помощи фильтрующей системы “Elix Millipore”.

Методика электрохимических измерений. Исследуемые растворы получали смешением компонентов (хлорида натрия и водно-спиртовых смесей), взвешенных на весах Sartorius с точностью ± 1 мг. Для каждой серии образцов с фиксированным содержанием спирта использовался один и тот же смешанный растворитель заданного состава. Неопределенность в моляльной концентрации растворов составляла не более 3×10^{-4} моль/кг. Исследуемые растворы, содержащие требуемое количество хлорида натрия, имели объем ~ 30 мл и находились в отдельных стеклянных стаканчиках, плотно закрытых пробкой из поропласта для предотвращения испарения летучих компонентов.

В опытах использовали стеклянный электрод селективный по ионам Na^+ (Na^+ -ИСЭ): “ЭСЛ-51-07СР” производства “Гомель ЗИП” (Беларусь), а также селективный к ионам Cl^- электрод (Cl^- -ИСЭ)

марки “OP-Cl-0711P”, изготовленный “Radelkis” (Венгрия). Сопротивление Na⁺-ИСЭ составляло не более 200 мОм, а Cl⁻-ИСЭ не более 50 мОм. Мембрана у электрода, чувствительного к ионам хлора, представляла собой твердофазный слой, нанесенный на серебряную подложку.

Исследования проводились в электрохимических ячейках без жидкостного соединения:



где m – моляльность раствора. Измерительные электроды и ртутный термометр плотно фиксировались в поропластовой пробке. О неизменности состава смешанного растворителя после опытов судили по близости значений показателя преломления раствора, измеренного и рассчитанного по калибровочной кривой $n^D = f(m, w_{\text{Alc}})$. Содержание спирта в смешанном растворителе оставалось неизменным с точностью ± 0.05 мас. %. Измерения ЭДС ячейки осуществляли с помощью иономера “Мультитест ИПЛ 103” производства НПО “Семико” (РФ) с точностью ± 0.1 мВ. Входное электросопротивление прибора было не ниже 10^{12} Ом. Полученные значения ЭДС автоматически сохранялись в виде электронных таблиц на персональном компьютере.

Для термостатирования раствора в ходе измерений стаканчик помещался в стеклянный двухстенный кожух, через который пропусклась вода, нагреваемая ультра-термостатом типа NBE (Германия). Температура раствора поддерживалась постоянной с точностью 0.05 К. Раствор в процессе измерений непрерывно перемешивался с помощью магнитной мешалки со скоростью примерно 1 об/с.

Для создания сольватированного поверхностного слоя в стеклянной мембране натриевый электрод перед каждой серией измерений не менее 12 ч выдерживался в рекомендуемом производителем водно-солевом растворе. В одной серии последовательно измерялись образцы разной моляльности, начиная с максимально разбавленного и заканчивая наиболее концентрированным раствором. Измеряемые значения ЭДС ячейки считались равновесными, если скорость их изменения не превышала 0.01 мВ/мин. Как правило, на установление равновесия требовалось менее 30 мин. При смене образцов раствор с мембраны электрода сравнения не удалялся фильтровальной бумагой, чтобы избежать попадания кислорода воздуха и возможного подкисления поверхности.

Рабочий диапазон концентраций изучаемых растворов определялся двумя факторами. По информации производителя натриевый электрод примерно в 1000 раз более чувствителен к протонам, чем к ионам натрия. Поэтому в растворе для

измерения активности ионов натрия необходимо было соблюдать условие $\text{pH} - \text{pNa} > 3.5$. Так как по нашим данным водородный показатель смешанного растворителя, содержащего 1-пропанол в количестве от 10 до 40 мас. %, лежит в пределах 5.1–5.4, то нижний предел моляльности в каждой серии растворов должен составлять не менее 0.03 моль/кг. Для соблюдения условия гомогенности раствора максимальная по NaCl концентрация не должна была превышать растворимости соли в смешанном растворителе. Сведения о границе области растворимости изучаемых тройных растворов были взяты из работ [7–9].

Измерения ЭДС ячейки (I) проводились при температурах 298 и 318 К. Первичные результаты измерений приведены в табл. 1.

Обработка результатов измерений. Измеряемые значения ЭДС концентрационной ячейки (I) связаны со среднеионным коэффициентом активности уравнением Нернста:

$$E = E_0 - \frac{2RT}{F} \ln(\gamma_{\pm}^{(m)} m), \quad (1)$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, $\gamma_{\pm}^{(m)}$ – среднеионный коэффициент активности NaCl для шкалы моляльности. При расчетах коэффициента активности использовалась так называемая асимметричная нормировка; в качестве стандартного состояния компонентов раствора использовали смешанный растворитель и бесконечно разбавленный раствор соли в этом растворителе. Температурно-концентрационную зависимость среднеионного коэффициента активности NaCl аппроксимировали с помощью модели Питцера [10] для 1 : 1 электролитов:

$$\ln(\gamma_{\pm}^{(m)}) = f^{\gamma} + B_{\text{NaCl}}^{\gamma} m + \frac{3}{2} C_{\text{NaCl}}^{\gamma} m^2. \quad (2)$$

Параметры уравнения (2) рассчитывали по формулам

$$f^{\gamma} = -A^{\phi} \left[\frac{m^{1/2}}{1 + 1.2m^{1/2}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2m^{1/2}) \right],$$

$$A^{\phi} = \frac{1}{3} (2\pi N_A \rho_s)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{3/2},$$

$$B_{\text{NaCl}}^{\gamma} = 2\beta_{\text{NaCl}}^{(0)} +$$

$$+ \frac{\beta_{\text{NaCl}}^{(1)}}{2m} \left[1 - (1 + 2m^{1/2} - 2m) \exp(-2m^{1/2}) \right],$$

$$C_{\text{NaCl}}^{\gamma} = \text{const},$$

где A^{ϕ} – коэффициент Дебая–Хюккеля для осмотической функции, ϵ , ρ_s – относительная диэлектрическая проницаемость и плотность растворителя, ϵ_0 – электрическая постоянная, N_A – число Авогадро, k_B – постоянная Больцмана, e – заряд

Таблица 1. Значения ЭДС ячейки (I)

№	m_{NaCl} , моль/кг	$-E$, мВ (298.15 К)	$-E$, мВ (318.15 К)	m_{NaCl} , моль/кг	$-E$, мВ (298.15 К)	$-E$, мВ (318.15 К)
9.82 мас. % 1-С ₃ Н ₇ ОН			19.70 мас. % 1-С ₃ Н ₇ ОН			
1	0.0485	-15.0	-19.0	0.0507	4.6	-0.4
2	0.0995	18.0	16.1	0.0994	35.7	32.5
3	0.2004	50.3	50.5	0.1998	66.8	66.3
4	0.2997	69.0	70.3	0.2983	84.8	85.1
5	0.3997	82.5	84.5	0.3987	97.7	99.0
6	0.5	92.6	95.5	0.4996	107.9	110.1
7	0.7502	111.6	115.9	0.6011	116.3	119.1
8	0.9999	125.7	131.0	0.7001	123.2	126.4
9	1.2498	136.9	143.0	0.7981	129.2	132.9
10	1.5000		152.9	0.8994	134.8	138.9
11	1.7496	154.8	162.2	1.0001	139.9	144.6
12	2.0012	162.2	170.1	1.2497	150.4	156.0
13	2.5	174.9	184.3	1.4988	159.4	165.9
14	3.0015	186.0	196.2	1.6996	165.5	172.1
29.62 мас. % 1-С ₃ Н ₇ ОН			39.56 мас. % 1-С ₃ Н ₇ ОН			
1	0.0493	19.8	14.9	0.0512	34.2	32.1
2	0.0972	49.7	46.7	0.0759	51.7	50.5
3	0.1988	81.0	80.5	0.0986	63.1	63.0
4	0.2985	98.5	99.2	0.1493	81.0	82.0
5	0.3996	111.1	112.8	0.1979	93.2	95.1
6	0.4986	120.7	123.5	0.2468	102.6	104.8
7	0.5969	128.6	131.9	0.3002	110.6	113.4
8	0.6964	135.5	139.5	0.3992	123.0	126.7
9	0.7995	141.3	146.0	0.4971	132.3	136.9
10	0.8993	146.9	151.9	0.5991	140.2	145.3
11	0.9982	151.6	157.0	0.6986	147.0	152.8
12	1.1003	157.0	161.7	0.7994	153.0	159.2
13	1.1986	159.9		0.8499	155.4	161.9

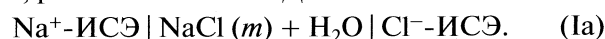
электрона, $\beta_{\text{NaCl}}^{(0)}$, $\beta_{\text{NaCl}}^{(1)}$, C_{NaCl}^{γ} — варьируемые параметры. Все физические константы выражены в единицах СИ. Аналитические выражения для T - x -за-

Таблица 2. Коэффициент Дебая–Хюккеля для осмотической функции в системе H₂O–1-С₃Н₇ОН–NaCl

w_{Alc} , мас. %	A^{ϕ}	
	298.15 К	318.15 К
0	0.39029	0.40421
9.82	0.44373	0.46312
19.70	0.51211	0.53661
29.62	0.60214	0.63392
39.56	0.72309	0.76635

висимостей диэлектрической проницаемости и плотностей получены в результате аппроксимации экспериментальных данных работ [11, 12] с использованием выражения для молярного объема воды из [13]. Рассчитанные по ним значения коэффициентов A^{ϕ} приведены в табл. 2.

Правильность работы ионоселективных электродов оценивалась по совпадению с литературными данными [14, 15] значений $\gamma_{\pm}^{(m)}$ хлорида натрия, рассчитанных из ЭДС ячейки



Экспериментальные результаты, полученные в каждой серии измерений с постоянным соотношением количеств воды и спирта, обрабатывались отдельно. Величина стандартного электродного потенциала (E_0) зависела от температуры и

Таблица 3. Параметры уравнения (2) для расчета среднеионного коэффициента активности хлорида натрия в растворах H₂O–1–C₃H₇OH–NaCl при C_{NaCl}^γ = 0

w _{Alc} , мас. %	E ₀ , В	β _{NaCl} ⁽⁰⁾	β _{NaCl} ⁽¹⁾	s ₀ (E) × 10 ⁴ , В
T = 298.15 K				
0	-0.1295 ± 4 × 10 ⁻⁴	0.0824 ± 0.003	0.2168 ± 0.03	2
9.82	-0.1519 ± 4 × 10 ⁻⁴	0.0877 ± 0.003	0.2352 ± 0.03	2
19.70	-0.1716 ± 2 × 10 ⁻⁴	0.0818 ± 0.003	0.2818 ± 0.02	1
29.62	-0.1905 ± 2 × 10 ⁻⁴	0.0955 ± 0.007	0.2703 ± 0.04	1
39.56	-0.2059 ± 3 × 10 ⁻⁴	0.0911 ± 0.01	0.5852 ± 0.04	1
T = 318.15 K				
0	-0.1364 ± 4 × 10 ⁻⁴	0.0874 ± 0.002	0.2435 ± 0.03	2
9.82	-0.1596 ± 3 × 10 ⁻⁴	0.0955 ± 0.002	0.2432 ± 0.03	2
19.70	-0.1783 ± 4 × 10 ⁻⁴	0.0906 ± 0.006	0.3442 ± 0.04	2
29.62	-0.1974 ± 4 × 10 ⁻⁴	0.1073 ± 0.01	0.3955 ± 0.06	2
39.56	-0.2164 ± 5 × 10 ⁻⁴	0.1120 ± 0.02	0.6472 ± 0.09	2

от состава смешанного растворителя. Численные значения E₀ и β_{NaCl}⁽⁰⁾ β_{NaCl}⁽¹⁾ C_{NaCl}^γ находили при аппроксимации массива экспериментальных значений ЭДС для каждой серии измерений.

Аналогичный способ обработки данных по ЭДС для водно-спиртовых растворов соли применялся ранее, например, в [16]. При описании данных с помощью зависимости (2), учитывающей все параметры, включая C_{NaCl}^γ, оказалось, что ошибка определения C_{NaCl}^γ превышала значение этого коэффициента. Для некоторых составов превышение было десятикратным. Абсолютные значения C_{NaCl}^γ для всех составов лежали в пределах от 10⁻³ до 0.07. Из-за большой погрешности коэффициента C_{NaCl}^γ его можно считать незначимым и проводить описание только с учетом параметров E₀, β_{NaCl}⁽⁰⁾ β_{NaCl}⁽¹⁾. Стандартные ошибки аппроксимации s₀(E), полученные при таких расчетах, изменяются менее чем на 5%, а доверительные интервалы параметров становятся меньше по сравнению с аналогичными величинами для полного набора параметров. Поэтому в табл. 3 приведены коэффициенты зависимости (2), рассчитанные для случая C_{NaCl}^γ = 0. Все коэффициенты в табл. 3 даны с избыточным числом значащих цифр для того, чтобы избежать в дальнейшем дополнительной ошибки, связанной с арифметическими операциями с округленными цифрами. Рассчитанные значения среднеионных коэффициентов активности представлены на рис. 1. Результаты настоящей работы обозначены графическими символами, сплошные линии соответствуют концентрационным зависимостям среднеионного ко-

эффициента активности хлорида натрия в растворах, не содержащих спирта [14].

Расчет интегральных свойств – энергии Гиббса и энтальпии образования раствора – проводился по методу Даркена. Все изученные растворы принадлежали к квазибинарным разрезам NaCl–[Alc + H₂O]_{x_{Alc}/x_{H₂O}} с фиксированным соотношением спирта и воды, что позволило воспользоваться формулой

$$G_x^{ex} = (1 - x_{NaCl}) \times \left[G_{x_{NaCl}=0}^{ex} + \int_0^{x_{NaCl}} \frac{\mu_{NaCl}^{ex}}{(1 - x_{NaCl})^2} dx_{NaCl} \right]_{x_{Alc}/x_{H_2O}} \quad (3)$$

где G_x^{ex}, G_{x_{NaCl}=0}^{ex} – избыточная интегральная энергия Гиббса раствора при мольной доле хлорида натрия, равной x_{NaCl} или 0 соответственно, μ_{NaCl}^{ex} = RT ln γ^(x) – избыточный химический потенциал NaCl. Мольные доли компонентов связаны соотношением x_{H₂O} + x_{Alc} + x_{NaCl} = 1. Температурно-концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса бинарных водно-пропанольных растворов (G_{x_{NaCl}=0}^{ex}) рассчитывалась нами с помощью параметров модели NRTL, приведенных в работе [17]:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}), \tau_{12} = 2.1939 + \frac{55.927}{T},$$

$$\tau_{21} = -1.2526 + \frac{695.06}{T}, \alpha_{12} = \alpha_{21} = 0.5,$$

$$G_{x_{NaCl}=0}^{ex} = RTx_1x_2 \frac{x_2G_{21}\tau_{21} + x_1G_{12}\tau_{12} + G_{12}G_{21}(x_1\tau_{21} + x_2\tau_{12})}{(x_1 + x_2G_{21})(x_2 + x_1G_{12})}$$

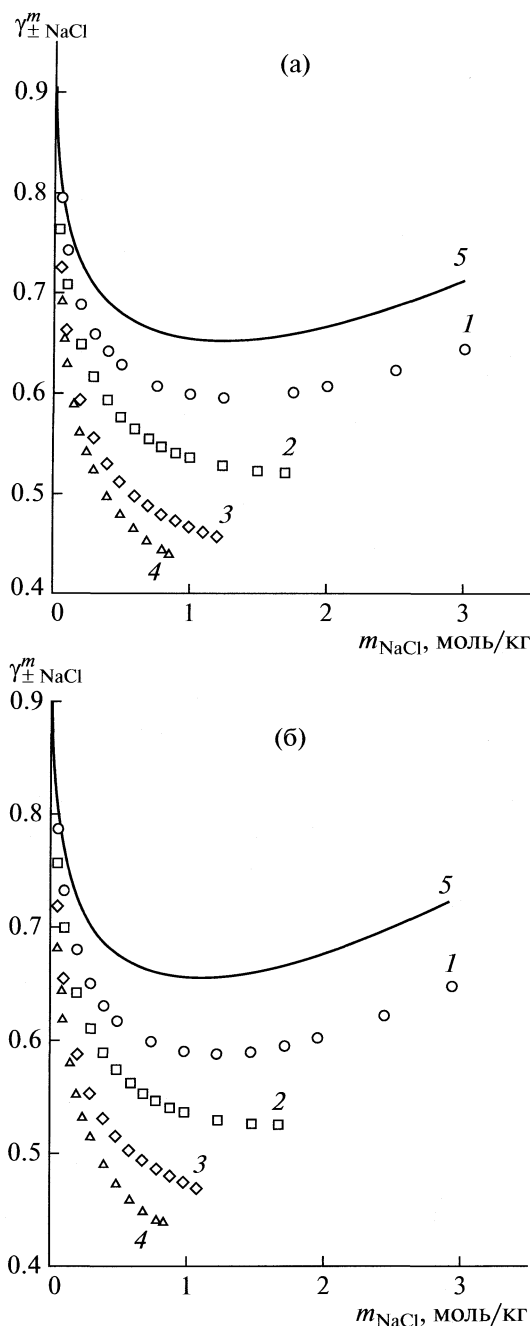


Рис. 1. Среднеионные коэффициенты активности NaCl в растворах системы $H_2O-1-C_3H_7OH-NaCl$ при 298.15 (а) и 318.15 К (б); 1, 2, 3, 4 – эксперимент соответственно для 9.82, 19.70, 29.62, 39.56 мас. % $1-C_3H_7OH$ в растворителе, 5 – 0 мас. % $1-C_3H_7OH$ [14].

Для корректного применения формулы Даркена следовало преобразовать экспериментальные значения среднеионного коэффициента активности хлорида натрия для шкалы моляльности γ_{\pm}^m в величины коэффициента активности соли для шкалы мольных долей $\gamma^{(x)}$. Это можно сде-

лать, используя различные формы записи выражения для химического потенциала:

$$\begin{aligned}\mu_{NaCl} &= \mu^{(m)} + 2RT \ln(\gamma_{\pm}^m), \\ \mu_{NaCl} &= \mu^{(m)} + RT \ln(\gamma^m m), \\ \mu_{NaCl} &= \mu^{(x)} + RT \ln(\gamma^{(x)} x_{NaCl}).\end{aligned}\quad (4)$$

После арифметических преобразований искомая формула запишется так:

$$\ln \gamma^{(x)} = 2 \ln \gamma_{\pm}^m + \ln(m(1 + 0.001mM)), \quad (5)$$

где M – молярная масса смешанного растворителя, вычисляемая через молярные массы воды и спирта (M_w , M_{Alc}) и мольную долю спирта (y_{Alc}^∞) в растворителе:

$$M = (1 - y_{Alc}^\infty)M_w + y_{Alc}^\infty M_{Alc}.$$

Аналитическое интегрирование в (3), выполненное после подстановки соотношений (2) и (5), позволило получить выражение для избыточной энергии Гиббса раствора, включающее только физические константы и варьируемые параметры, значения которых представлены в табл. 3:

$$\begin{aligned}G_x^{ex} &= \frac{G_{x_{NaCl}=0}^{ex}}{(1 + 0.001mM)} + \\ &+ \frac{2RTM}{(10^3 + mM)} \left[-\frac{2}{1.2} A^0 m \ln(1 + 1.2m^{1/2}) + \right. \\ &+ \beta_{NaCl}^{(0)} m^2 + \frac{\beta_{NaCl}^{(1)} m}{2} (1 - (1 + 2m^{1/2}) \exp(-2m^{1/2}) + \\ &+ \frac{C_{NaCl}^\gamma}{2} m^3 + \frac{1}{2} [m \ln(m) - 2m + \\ &\left. + 10^3/M(1 + 0.001mM) \ln(1 + 0.001mM) \right].\end{aligned}$$

За стандартные состояния компонентов растворов выбраны гипотетический бесконечно разбавленный раствор NaCl в смешанном растворителе при $x_{NaCl} = 1$, чистые спирт и вода.

Для перехода к единой системе сравнения – чистым растворителям и бесконечно разбавленному раствору соли в воде – достаточно учесть, так называемый, “борновский” вклад в энергию Гиббса [18]:

$$g_{Born}^{ex} = RTBrx_{NaCl} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \left(\frac{1}{r_{Na^+}} + \frac{1}{r_{Cl^-}} \right), \quad Br = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 k_B T},$$

где ϵ_w – относительная диэлектрическая проницаемость воды, через r_{Na^+} , r_{Cl^-} обозначены борновские радиусы ионов, равные соответственно 1.68×10^{-10} и 1.937×10^{-10} м [19]. Для новой системы сравнения энергия Гиббса записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}G_{sol} &= G_x^{ex} + g_{Born}^{ex} + RT(x_{H_2O} \ln x_{H_2O} + \\ &+ x_{Alc} \ln x_{Alc} + x_{NaCl} \ln x_{NaCl})\end{aligned}$$

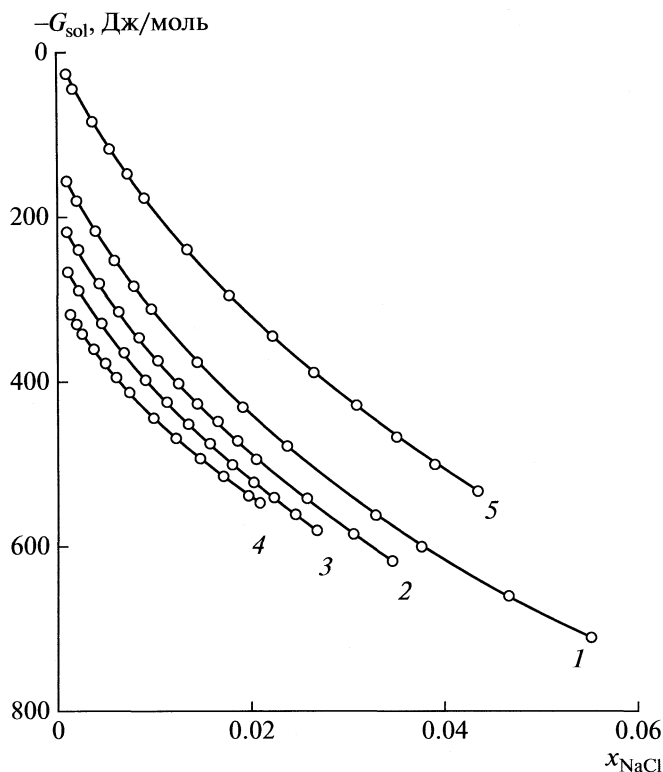


Рис. 2. Сечения поверхности энергии Гиббса растворов системы $\text{H}_2\text{O}-1\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{NaCl}$ вдоль квазибинарных разрезов $\text{NaCl}-[\text{Alc} + \text{H}_2\text{O}]_{x_{\text{Alc}}/x_{\text{H}_2\text{O}}}$ при $T = 298.15 \text{ K}$; 1, 2, 3, 4 – для 9.82, 19.70, 29.62, 39.56 мас. % $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в растворителе соответственно, 5 – 0 мас. % $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Точки каждого сечения соединены линией.

Сечения поверхности энергии Гиббса образования тройных растворов при 298.15 K представлены на рис. 2. Точки соответствуют составам растворов, изученных экспериментально.

Энтальпию смешения тройных растворов рассчитывали дифференцированием по температуре функции G_{sol}/T ; результаты расчета представлены на рис. 3. Так как температурный интервал исследований составлял 20 K, энтальпию смешения принимали не зависящей от температуры. Для сравнения на рис. 3 показаны энтальпии смешения, рассчитанные по компилированным данным из [15]. Пересчет функции ϕL – относительной моляльной энтальпии, приходящейся на моль соли, для которой в [15] приведена аналитическая температурно-концентрационная зависимость, в H_{sol} проводили по формуле:

$$H_{\text{sol}} = \phi L x_{\text{NaCl}}.$$

Полученные экспериментальные данные позволили определить энергию Гиббса переноса соли из воды в смешанный растворитель:

$$\Delta_{\text{tr}} G_T^{\circ(m)} = {}_s \mu_{\text{NaCl}}^{\circ(m)} - {}_w \mu_{\text{NaCl}}^{\circ(m)},$$

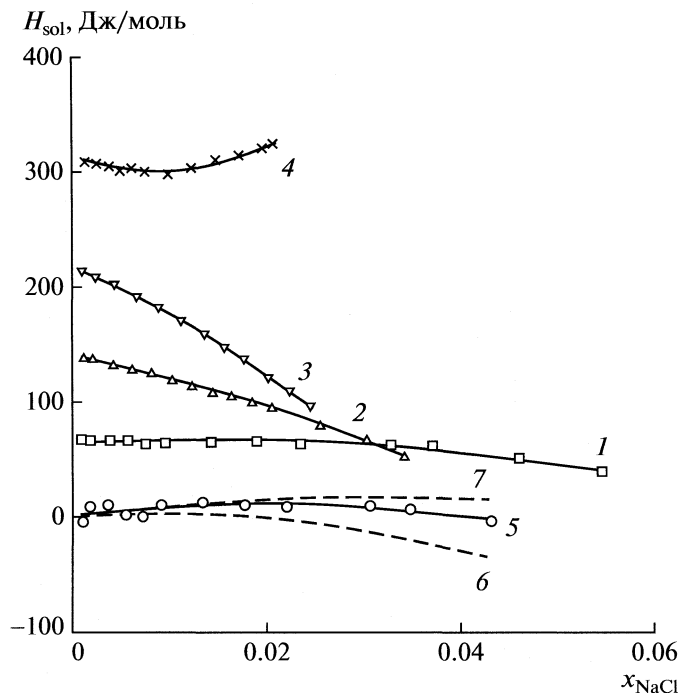


Рис. 3. Сечения поверхности энтальпии смешения растворов системы $\text{H}_2\text{O}-1\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{NaCl}$ вдоль квазибинарных разрезов $\text{NaCl}-[\text{Alc} + \text{H}_2\text{O}]_{x_{\text{Alc}}/x_{\text{H}_2\text{O}}}$ при 298.15–318.15 K; 1, 2, 3, 4 – для 9.82, 19.70, 29.62, 39.56 мас. % $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в растворителе соответственно, 5 – 0 мас. %, 6, 7 – 0 мас. % при 298.15, 318.15 K соответственно, рассчитанные по [15]. Линии 1–5 получены в результате аппроксимации точек для каждого сечения.

где индексы s, w означают, что свойство относится к смешанному растворителю или воде. Величины $\Delta_{\text{tr}} G_T^{\circ(m)}$ рассчитывались нами для каждого состава растворителя на основании данных табл. 3 по формуле

$$\Delta_{\text{tr}} G_T^{\circ(m)} = -F(E_0^s - E_0^w), \quad (6)$$

и представлены в табл. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе проведенных нами исследований экспериментально получены парциальные свойства хлорида натрия и по методу Даркена рассчитаны интегральные термодинамические функции растворов системы $\text{H}_2\text{O}-1\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}-\text{NaCl}$ при 298.15 и 318.15 K. Так как основным источником ошибок в измерениях с ион-селективным электродом является воспроизводимость характеристик электродов, максимальную погрешность определения коэффициентов активности мы оценивали по расхождению измеренных нами и известных в литературе значений $\gamma_{\pm}^{(m)}$ хлорида на-

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции переноса NaCl из H₂O в смешанный растворитель (100 – w_{Alc})H₂O + w_{Alc} 1-C₃H₇OH

w _{Alc} , мас. %	E ₀ ^s – E ₀ ^w , мВ		Δ _{tr} G _{298.15} ^{o(m)}	Δ _{tr} G _{298.15} ^{o(m)} [4]	Δ _{tr} G _{318.15} ^{o(m)}	Δ _{tr} H _T ^o
	298.15 К	318.15 К				
9.82	–22.4 ± 0.7	–23.2 ± 0.8	2161 ± 70	2036 ± 80	2238 ± 80	864 4971 [5] 2524 [6] 3478 [21]
19.70	–42.1 ± 0.6	–41.9 ± 0.7	4062 ± 60	3908 ± 80	4042 ± 70	4354 8610 [5] 4597 [6] 6109 [21]
29.62	–61.0 ± 0.6	–61.0 ± 0.7	5885 ± 60	5649 ± 80	5885 ± 70	5895 9802 [5] 5579 [6] 7007 [21]
39.56	–76.4 ± 0.7	–80.0 ± 0.8	7371 ± 70	7451 ± 80	7718 ± 80	2208 9121 [5] 5347 [6] 5902 [21]

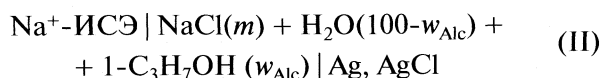
трия в водных и водно-этанольных растворах. Подробное описание соответствующих экспериментов и их результатов дано в работе [20]. Показано, что отличие измеренных нами и справочных данных для растворов системы H₂O–NaCl при 298.15 К в интервале концентраций до 3 *m* не превышает 0.5% [14]. Если же сравнивать полученные значения среднеионных активностей при 318.15 К с результатами компиляции [15], то в этом случае максимальное расхождение составило 2%.

Учитывая, что рекомендуемые в работе [15] параметры получены при совместной обработке термодинамических свойств водных растворов хлорида натрия, полученных разными методами в широком интервале температур (273–573 К) и концентраций (от чистой воды до насыщенного раствора), можно принять, что максимальная погрешность рекомендуемых нами значений $\gamma_{\pm}^{(m)}$ не превышает 2%. Такая ошибка при измерении коэффициента активности приводит к погрешности в значении химического потенциала NaCl примерно 100 Дж/моль, а для G_{sol} примерно 20 Дж/моль. При этом измерения ЭДС ячеек с растворами, моляльность которых меньше единицы, выполнены с большей точностью по сравнению с концентрированными растворами. Такое разграничение связано с электрофизическими характеристиками использованных в опытах электродов. Их верхний предел по концентрации, при котором электродная функция является линейной функцией логарифма активности, равен 1 моль/л. В силу этого обстоятельства измерения коэффициентов активности при концентрациях >1 моль/кг

могут быть отягощены систематической погрешностью.

Положительность значений энтальпии смешения для раствора H₂O–1-C₃H₇OH–NaCl, показанных на рис. 3, согласуется с близостью изученных составов к области расслаивания в этой системе. Вычисленные избыточные энергии Гиббса (не нанесены на рисунок) в этой концентрационной области также положительны. Как видно из рис. 3, измеренные данные по энтальпии для раствора соли в воде (кривая 5) располагаются между результатами компиляции из [15] для системы NaCl–H₂O, построенными для 25 и 45°С. Незакономерное по сравнению с другими кривыми поведение зависимости № 4 для образца, содержащего 39.56 мас. % спирта, требует дальнейшего уточнения.

Изучению термодинамических свойств растворов галогенидов щелочных металлов в водно-спиртовых растворителях посвящен цикл работ польских исследователей группы А. Bald. В их работе [4] по результатам измерений электропроводности растворов и ЭДС электрохимической ячейки



в рамках второго приближения теории Дебая–Хюккеля с учетом поправки на ассоциацию ионов рассчитаны стандартные ЭДС ячейки (II), пропорциональные стандартной энергии Гиббса переноса NaCl из воды в смешанный растворитель. Расчет осуществлялся по формуле (6).

Эксперименты проводились при 298.15 К в диапазоне от 0 до 90 мас. % 1-пропанола. Резуль-

таты расчета $\Delta_{tr}G_{298.15}^{\circ}$, интерполированные к концентрациям спирта, исследованным в настоящей работе, приведены в табл. 4. Для сравнения в этой же таблице даны и соответствующие величины, рассчитанные по результатам проведенных нами измерений. Как видно из табл. 4, значения $\Delta_{tr}G_{298.15}^{\circ}$ близки друг к другу, но доверительные интервалы перекрываются только для составов 9.82 и 39.56 мас. %, максимальное расхождение в данных составляет ~5%. Так как в работе [4] не приводятся результаты измерений ЭДС, а только их обработка, невозможно выяснить, что является основной причиной такого расхождения – несогласованность первичных данных или использование разных моделей при их аппроксимации. По-видимому, второй фактор является основным, так как значение E_0 получается при экстраполяции к нулевой молярности нелинейной функции $f(m\alpha)$. Принимая во внимание, что за счет учета ассоциации авторам [4] удалось линеаризовать график функции

$$f(m\alpha) = E + \frac{2RT}{F} \ln(m\alpha) - \frac{2RT}{F} \frac{A(\rho_s m\alpha)^{1/2}}{1 + Br(\rho_s m\alpha)^{1/2}} - \frac{2RT}{F} \ln(1 + 0.002m\alpha M) \quad (7)$$

при $m < 0.15$, полученные ими значения E_0 следует считать более точными. В выражении (7) α – степень ассоциации, A , B – коэффициенты уравнения Дебая–Хюккеля, r – расстояние между ионами, M , ρ_s – молярная масса и плотность смешанного растворителя.

Так как в настоящей работе термодинамические функции определены при двух температурах 298.15 и 318.15 К, с помощью уравнения Гиббса–Гельмгольца можно также оценить стандартную энтальпию переноса NaCl из воды в смешанный растворитель. Соответствующие величины приведены в предпоследнем столбце табл. 4. Данные, относящиеся к работам [5, 6], взяты из обзорной статьи [21]. Энтальпии трех последних работ интерполированы к исследованным нами составам. Как видно, наблюдается качественное согласие между результатами калориметрических измерений [6] и данными настоящего исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-01066-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weingaertner D., Lynn S., Hanson D. // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. P. 490.
2. Taboada M.E., Graber T.A., Cisternas L.A. // Ibid. 2004. V. 43. P. 835.
3. Tang Zhigang, Zhou Rongqi, Duan Zhanting // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2001. V. 76. P. 757.
4. Gregorowicz J., Szejgis A., Bald A. // Polish J. Chem. 1995. V. 69. P. 931.
5. Соломатина Н.А., Соловьев С.Н., Воробьев А.Ф. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2151.
6. Jozwiak M., Taniewska-Osinska S. // Acta Univ. Lodz. Folia Chim. 1993. V. 10. P. 3.
7. Santis R.D., L., M., Muscetta P.N. // Chem. Eng. J. 1976. V. 11. № 3. С. 207.
8. Gomis V., Ruiz F., Vera G. et al. // Fluid Phase Equilibria. 1994. V. 98. P. 141.
9. Chou T.-J., Tanioka A., Tseng H.-C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. № 5. С. 2039.
10. Pitzer K.S., Mayorga G. // J. Phys. Chem., 1973. V. 77. № 19. P. 2300.
11. Akerlof G. // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 5. № 11. P. 4125.
12. Goffredi M., Shedlovsky T. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 7. P. 2176.
13. Lopes A., Farelo F., Ferra M.I.A. // J. Sol. Chem. 2001. V. 30. № 9. P. 757.
14. Lide D.R. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. 84th edition, 2003–2004.
15. Silvester L.F., Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 19. P. 1822.
16. Lopes A., Farelo F., Ferra M.I.A. // J. Sol. Chem. 1999. V. 28. № 2. P. 117.
17. Шущин Д.И. // Журн. физ. химии. В печати.
18. Balaban A., Kuranov G., Smirnova N. // Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 194–197, P. 717.
19. Rashin A.A., Honig B. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 26. P. 5588.
20. Веряева Е.С. // Вестн. Казанского ун-та. В печати.
21. Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 8. P. 2773.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 621.315:548.52:541.123

ПОЛИАССОЦИАТИВНАЯ МОДЕЛЬ РАСПЛАВА И ФАЗОВЫЕ
РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Zn–Te

© 2010 г. П. П. Москвин

Житомирский государственный технологический университет, Украина

E-mail: moskvin@us.ztu.edu.ua

Поступила в редакцию 22.06.2009 г.

В рамках модели полиассоциированных растворов проанализированы фазовые равновесия в системе цинк–теллур. Путем обработки экспериментальных данных найдены термодинамические функции образования жидкофазных ассоциатов. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по p – T – x -равновесиям в системе.

В наших работах по моделированию фазовых равновесий в системе Cd–Hg–Te [1–3] показано, что характеристические линии фазовой диаграммы могут быть описаны моделью полиассоциированных растворов. Согласно этой модели жидкая фаза соединений класса A^2B^6 может быть представлена набором ассоциатов разного состава и свободными атомами исходных компонентов. Именно преобладанием разных наборов ассоциатов в различных температурных интервалах в расплавах разного валового состава удается описать сложную форму ликвидуса указанной системы. При этом, если полагать, что связанные в ассоциаты атомы не отвечают за величину давления в системе и концентрация таких комплексов велика, а давление определяется только свободными, не ассоциированными атомами вещества, то такая модель позволяет объяснить незначительное общее давление летучих компонентов над расплавом, по сравнению с давлением, рассчитанным в приближении полной диссоциации соединения при плавлении.

В настоящей работе модель полиассоциированной жидкой фазы применяется к анализу p – T – x -равновесий в системе Zn–Te. Теллурид цинка и твердые растворы $Zn_xCd_{1-x}Te$ служат активной средой при формировании гетеропереходов для датчиков рентгеновского и ядерного излучения [4, 5]. Последний из указанных материалов, также необходим для компенсации незначительного различия в периодах кристаллических решеток подложки и твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ при формировании гетерокомпозиций со свойствами идеального контакта в высоко эффективных приборах инфракрасной техники [3–5].

Применение модели полиассоциированных растворов к анализу фазовых равновесий в системе Zn–Te представляется полезным и исходя из следующих теоретических соображений. Диа-

граммы состояния двухкомпонентных полупроводниковых систем A^2B^6 , содержащих цинк, характеризуются значительной асимметрией ликвидуса относительно линии, соответствующей образованию соединения или, что то же самое, относительно эквиатомного состава расплава. Отметим, что указанная асимметрия ликвидуса в родственных системах Hg–Te и Cd–Te также присутствует. При этом она возрастает в ряду от Hg–Te через Cd–Te к Zn–Te. Это означает, что широко применяемая на практике и вполне строго теоретически обоснованная модель регулярной жидкой фазы [6], оказывается неспособной удовлетворительно описать ликвидус таких систем.

Использование в расчетах модели регулярного раствора приводит к симметрично расположенным относительно эквиатомного состава линиям ликвидуса [6]. Обычно используют зависящие от состава фазы избыточные энергии смешения компонентов. Это соответствует переходу к субрегулярной модели в описании термодинамического состояния расплава. Такой подход с успехом применен авторами [7–9] для теоретического описания диаграмм состояния целого ряда двух и трехкомпонентных систем A^2B^6 . При этом хорошее соответствие эксперименту достигалось не только введением зависящих от концентраций параметров смешения компонентов [5], но даже допускалось существование различных термодинамических функций для описания состояния многокомпонентного расплава в различных концентрационных областях диаграммы составов [4]. Последний подход представляется не корректным способом описания состояния жидкой фазы, в котором при определенных концентрациях возникают разрывы в ее описывающих термодинамических функциях.

Согласно разрабатываемому представлению полиассоциативных растворов параметры комплексообразования в расплаве являются функциями только температуры, а сложная форма ликвидуса является отражением изменения концентраций различных ассоциатов в расплаве с температурой. Положительной стороной такого подхода следует признать возможность использования найденных параметров комплексообразования для последующего анализа фазовых равновесий в многокомпонентных системах без различного рода их корректировок. Необходимо также отметить, что в работах [4, 7, 8] при термодинамическом описании фазовых равновесий в рассматриваемых системах по не указанным причинам проанализированы только T - x -равновесия, тогда как состояние газовой фазы исключено из рассмотрения. Очевидно, что такой подход существенно упрощает задачу, и дает возможность достаточно эффективно доказать применимость субрегулярной ассоциированной модели расплава с одним ассоциатом в жидкой фазе. Однако игнорирование в анализе состояния газовой фазы не может рассматриваться как окончательное доказательство применимости выбранной авторами [4, 7, 8] модели растворов для описания фазовых равновесий в системах.

Успешное описание p - T - x -равновесий в системе Zn–Te получено в работе [9]. Авторы [9] предположили существование в жидкой фазе системы одного простейшего комплекса $ZnTe$ и, уточнив параметры взаимодействия между свободными компонентами материала и комплексом, добились хорошего соответствия расчетов экспериментам. В то же время расчет величин параметров использованной модели для предельного случая бесконечно разбавленных растворов по методике авторов [9] показывает, что величина энергии смешения, в частности, комплекса $ZnTe$ со свободным цинком оказывается соизмеримой с энергией образования Гиббса самого комплекса, а сама величина этого параметра находится на уровне $\approx 3RT$, что достаточно много.

Отметим [6], что модель регулярных растворов применима, когда отклонение системы от состояния, предполагаемого моделью идеальных растворов, не слишком велико и не превышает единиц RT . Можно предположить, что такая значительная величина избыточной энергии смешения, которая потребовалась для соответствия расчетов эксперименту, явилась следствием проявления еще не учтенных в модели [9] взаимодействий. Такое взаимодействие, в частности, может быть связано и с существованием в расплаве комплексов более сложного состава. Указанная ситуация также стимулирует попытку применения модели полиассоциированных растворов к описанию фазовых равновесий в рассматриваемой системе.

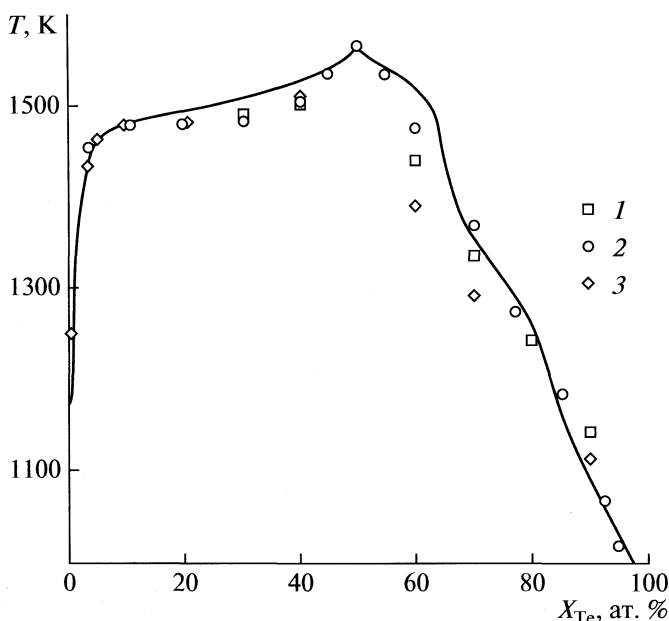


Рис. 1. Ликвидус системы Zn–Te. Сплошная линия – расчет настоящей работы; 1, 2 – экспериментальные данные работы [5], заимствованные из таблицы и снятые с графика соответственно, 3 – данные [10, 14].

Экспериментально фазовые равновесия в системе Zn–Te изучались в работах [5, 10–15]. Отличительной особенностью рассматриваемой системы следует признать специфическую форму ее линии ликвидуса. Действительно линии ликвидуса оказываются асимметричными относительно эквиатомного состава жидкой фазы (вертикальная линия $X_{Zn} = X_{Te} = 0.5$ ат.доли). При этом температурный интервал существенной растворимости теллура в расплаве цинка существенно меньше по сравнению с растворимостью цинка в жидком теллуре. На рис. 1 представлены экспериментальные данные [5, 10, 14] по ликвидусу системы Zn–Te, где видны указанные особенности поведения системы. Необходимые для дальнейшего анализа экспериментальные данные [11–13, 15] по давлениям паров цинка и теллура в системе так же представлены на рис. 2.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Согласно модели полиассоциированных растворов T - x -фазовое равновесие в системе Zn–Te описывается следующими уравнениями [1–3, 6]:

$$\Delta S_{ZnTe}^F (T_{ZnTe}^F - T) / RT + \ln \left(\frac{x_{Zn} x_{Te}}{x_{Zn} x_{Te}} \right) = 0, \quad (1)$$

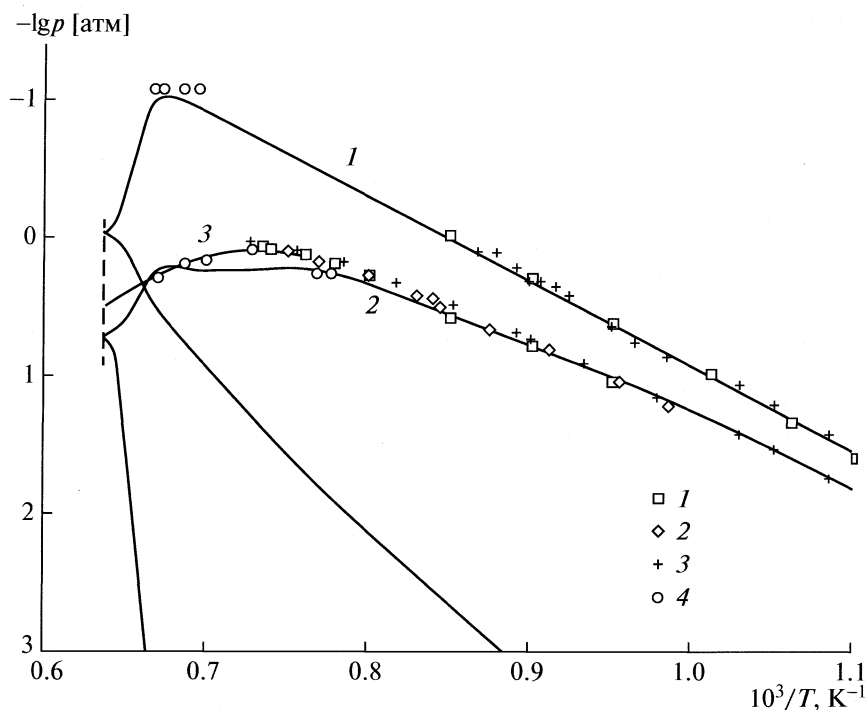


Рис. 2. Давление паров цинка (1) и теллура (2, 3) над насыщенным расплавом системы Zn–Te; 1, 2 – расчет в соответствии с моделью полиассоциированных растворов; 3 – экстраполированная к температуре плавления теллурида цинка зависимость давления пара теллура над насыщенным расплавом Zn–Te от температуры; 1, 2 – данные [11], заимствованные из таблицы и снятые с графика, 3 – данные [12, 13]; 4 – данные [15]. Вертикальная пунктирная линия соответствует температуре плавления теллурида цинка.

где $\Delta S_{\text{ZnTe}}^{\text{F}}$, $T_{\text{ZnTe}}^{\text{F}}$ – энтропия и температура плавления теллурида цинка; x_{Zn} , x_{Te} – концентрации свободных, неассоциированных атомов цинка и теллура; T , R – абсолютная температура и газовая постоянная; индекс Sl обозначает жидкую фазу стехиометрического состава.

Концентрации комплексов в расплаве связаны с валовым содержанием компонента в жидкой фазе уравнениями баланса вещества:

$$\begin{aligned} X_{\text{Zn}}G - x_{\text{ZnTe}} - 2(x_{\text{Zn}_2\text{Te}} + x_{\text{Zn}_2\text{Te}_3}) - x_{\text{ZnTe}_2} - x_{\text{Zn}} &= 0, \\ X_{\text{Te}}G - x_{\text{ZnTe}} - x_{\text{Zn}_2\text{Te}} - 2x_{\text{ZnTe}_2} - 3x_{\text{Zn}_2\text{Te}_3} - x_{\text{Te}} &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где $G = 1 + 2(x_{\text{Zn}_2\text{Te}} + x_{\text{ZnTe}_2}) + x_{\text{ZnTe}} + 4x_{\text{Zn}_2\text{Te}_3}$.

Для квазихимической реакции образования жидкофазовых ассоциатов справедливы следующие уравнения закона действующих масс:

$$x_{\text{Zn}}^p x_{\text{Te}}^q / x_{\text{Zn}_p\text{Te}_q} = K_{pq}(T), \quad (3)$$

где K_{pq} – константа диссоциации комплекса состава Zn_pTe_q .

В выражениях (2) уже учтено, что жидкая фаза системы Zn–Te может быть представлена набором комплексов ZnTe , Zn_2Te , Zn_2Te_3 , ZnTe_2 , а также свободными атомами Zn и Te. Именно такой ассоциативный состав расплава полупровод-

ников A^2B^6 был нами обоснован в [1–3], где и показана эффективность его применения при описании фазовых равновесий в родственных системах Cd–Te, Hg–Te.

Для расчета парциальных давлений паров компонентов над расплавом предполагалось, что давления паров в системе определяется только свободными, неассоциированными атомами цинка и теллура. Тогда в соответствии с законом Рауля–Генри оценки этих параметров равновесия могут быть выполнены по формулам:

$$p_{\text{Zn}} = x_{\text{Zn}} p_{\text{Zn}}^{\circ}(T); \quad p_{\text{Te}_2} = x_{\text{Te}_2}^2 p_{\text{Te}_2}^{\circ}(T), \quad (4)$$

где $p_{\text{Zn}}^{\circ}(T)$, $p_{\text{Te}_2}^{\circ}(T)$ – давления насыщенных паров чистого цинка и чистого теллура при заданной температуре. В последнем выражении учтено, что теллур в газовой фазе находится в основном в двухатомном состоянии [5, 16]. Данные по давлению насыщенного пара чистого теллура при высоких температурах были заимствованы из работы [5]:

$$\lg p_{\text{Te}_2}^{\circ} [\text{атм}] = -5960.2/T + 4.7191, \quad T > 723 \text{ K}. \quad (5)$$

Приведенная температурная функция с успехом применялась ранее [1–3, 5] для описания состояния газовой фазы в родственных системах Cd–Te, Hg–Te.

Давление насыщения паров чистого цинка при относительно низких температурах экспериментально изучено достаточно тщательно. В то же время для температурного интервала, где рассматриваются фазовые равновесия в системе Zn–Te, данные по давлению паров не столь многочисленны [5, 16]. Среди представленных в справочной литературе данных приоритет в выборе температурной зависимости давления насыщенного пара чистого цинка был отдан следующему функционалу [16]:

$$\lg p_{\text{Te}_2}^{\circ} [\text{атм}] = 12.301 - 6967/T - 2.162 \lg T + 2.298 \times 10^{-4} T. \quad (6)$$

Данные по температуре и энтропии плавления теллурида цинка: $T_{\text{ZnTe}}^{\text{F}} = 1563 \text{ K}$, $\Delta S_{\text{ZnTe}}^{\text{F}} = 44.33 \text{ Дж/(моль K)}$ заимствованы из работы [5].

Таким образом, совокупность представленных выше выражений (1)–(6) полностью описывает p – T – x -равновесия в рассматриваемой системе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поиск необходимых для расчетов температурных зависимостей констант диссоциации, которые являются фундаментальными параметрами модели, осуществлялся с использованием следующих физических соображений и особенностей моделируемой диаграммы состояния. Первой принципиальной трудностью в реализации данной модели расчетов является отсутствие экспериментальных результатов по давлению паров компонентов в точке конгруэнтного плавления соединения ZnTe. Эти данные являются входной информацией при расчетах концентрации свободных атомов цинка и теллура при указанной температуре. В формуле (1) эти величины обозначены как $x_{\text{Zn}}^{\text{Sl}}$, $x_{\text{Te}}^{\text{Sl}}$. Отметим, что такого рода трудностей не возникало при моделировании фазовой диаграммы систем Cd–Te, Hg–Te [1–3], когда указанные давления экспериментально определены достаточно точно.

Имеющиеся экспериментальные данные по давлению паров над насыщенным расплавом Zn–Te ограничены, как правило, областями относительно низких температур и не дают точной информации о ходе зависимости давления от температуры вблизи температуры плавления соединения. Исходя из вышеизложенного, обсуждаемые параметры системы в работе все же рассматривались как подгоночные. Однако для предварительной оценки давления пара теллура при температуре конгруэнтного плавления соединения была использована следующая процедура. Для высокотемпературной зависимости давления пара теллура над насыщенным расплавом Zn–Te имеются пять экспериментальных точек [15], которые, в

целом, неплохо коррелируют с более низкотемпературными и достаточно надежными данными [11–13]. Через эти экспериментальные точки [15] методом наименьших квадратов в переменных $\lg p_{\text{Te}_2}$ и $1/T$ проводился аппроксимирующий полином вида:

$$\lg p_{\text{Te}_2} = \sum_{i=0}^K C_i (1/T)^i,$$

где C_i – искомые коэффициенты регрессионной зависимости.

Зависимость давления пара теллура от температуры над расплавом Zn–Te, рассчитанная с использованием полученного полинома пятой степени ($K = 5$), представлена на рис. 2. Отметим, что результаты расчетов с использованием полинома с $K = 4$ практически совпадают с подобным расчетом в случае применения полинома пятой степени. Из рис. 2 видно, что полученная полиномиальная функция пересекает вертикальную асимптоту, которая соответствует температуре плавления материала. Естественно, что истинная зависимость давления пара теллура должна существенно резче уменьшаться при приближении к температуре плавления соединения и лишь касаться вертикальной асимптоты в точке, соответствующей температуре плавления соединения. Этот эффект можно было бы достичь, увеличивая степень аппроксимирующего полинома. Однако это сделать не удалось из-за малого количества экспериментальных данных по давлению паров теллура вблизи температуры плавления. На основе полученной аналитической зависимости давления пара теллура от температуры было рассчитано давление теллура при температуре плавления соединения. Найденное таким способом значение давления оказалось равным: $p_{\text{Te}_2}^{\text{Sl}} = 0.29 \text{ атм}$. Ввиду выше сказанного относительно хода аппроксимирующей зависимости, представляется естественным, считать указанную величину только как максимальную оценку искомого параметра.

Что касается давления паров цинка при температуре плавления соединения, то эта ситуация оказывается еще более неопределенной. Ход ликвидуса системы Zn–Te в области, обогащенной металлом таков, что существенная растворимость теллура в жидком цинке начинает проявляться при высоких температурах, когда само давление паров цинка достаточно высоко (5–12 атм) и трудно экспериментально определяемо. Это объясняет незначительное количество экспериментальных данных, которые сообщаются для температур выше 1175 K. В то же время малая растворимость теллура в цинке при температурах ниже 1100 K приводит к тому, что данные по давлению паров цинка с растворенным в нем теллуром практически совпадают с температурной зависи-

Параметры температурных зависимостей констант диссоциации комплексов в системе Zn–Te ($K_{nm} = \exp(A - B/T + C/T^2)$)

Комплекс	A	B, K	C, K^2
ZnTe	1551.201	4.759×10^6	3.641×10^9
Zn ₂ Te	1169.506	3.712×10^6	2.929×10^9
Zn ₂ Te ₃	106.034	3.30×10^5	2.337×10^8
ZnTe ₂	32.446	8.753×10^4	5.09×10^7

мостью давления насыщения паров цинка над собственным расплавом. Естественно, что такие данные оказываются мало информативными при поиске термодинамических функций системы. В такой ситуации давление паров цинка при температуре плавления теллурида цинка рассматривалось, все-таки, как подгоночный параметр к экспериментальным результатам [11–13]. Высказанные физические соображения относительно значений давлений паров компонентов системы при температуре плавления позволили существенно ограничить интервалы их поиска при окончательном решении поставленной задачи.

Опыт расчетов температурных зависимостей констант диссоциации в расплавах Cd–Te, Hg–Te [1–3], а так же теоретические выводы о ходе линий ликвидуса в зависимости от концентрации комплексов в расплаве [6], позволили перед выполнением численных процедур высказать ряд соображений о поведении искомых функций. Первое, основным комплексом в расплаве в интервале температур близким к температуре плавления теллурида цинка должен быть ассоциат ZnTe, тогда как более сложные многоатомные комплексы должны сказываться на положении ликвидуса при понижении температуры. Отметим, что в рамках модели идеальных ассоциированных растворов присутствие в расплаве только простейшего комплекса Zn–Te не может стать причиной асимметричной формы диаграммы состояния. Это означает, что многоатомные комплексы должны появляться в существенных концентрациях уже при достаточно высоких температурах. При этом, как и ранее [1–3], полагалось, что с понижением температуры концентрации многоатомных комплексов системы должны возрастать тогда, как содержание ассоциата ZnTe должно уменьшаться.

Высказанные физические соображения позволили в настоящей работе найти температурные зависимости констант диссоциации без привлечения типовых, достаточно громоздких математических процедур поиска параметров математических моделей. Кроме того, использованный подход заведомо предполагает получение термо-

динамических функций расплава, которые не противоречат физическому смыслу модели полиассоциированных растворов.

Результаты обработки экспериментальных результатов по ликвидусу системы и давлений паров компонентов позволили получить параметры температурных зависимостей констант диссоциации, которые систематизированы в таблице. Приведенные константы диссоциации позволили рассчитать концентрации свободного теллура и цинка в расплаве, состав которого по общему (валовому) содержанию компонентов соответствует условию стехиометрии при температуре плавления соединения. Эти концентрации оказались равными: $x_{Zn}^{SI} = 0.0564$, $x_{Te}^{SI} = 0.1715$. Они обеспечивают следующие давления компонентов при температуре конгруэнтного плавления теллурида цинка: $p_{Zn}^{SI} = 1.12$ атм., $p_{Te}^{SI} = 0.237$ атм.

Результаты расчетов ликвидуса системы и давлений паров цинка и теллура над насыщенным расплавом Zn–Te представлены на рис. 1, 2.

Необходимо отметить, существующую возможность повышения точности описания в отдельности, как ликвидуса системы, так и убрать волнообразный характер зависимости давления теллура над расплавом при высоких температурах (рис. 2). Однако такой подход, по своей сути, сводится к игнорированию взаимосвязанного описания состояния газовой и жидкой фаз при смещении акцента в расчетах на точное описание ликвидуса. Как уже отмечалось, по этому пути следовали авторы работ [4, 8]. Однако такой подход нельзя признать обоснованным, так как любая термодинамическая модель предполагает использование для описания p – T – x -равновесия единых параметров.

Что касается появления волнообразного хода зависимости давления пара теллура от температуры (рис. 2), то он является прямым следствием специфического хода расчетного ликвидуса системы в окрестности температуры плавления соединения (точки перегиба линии растворимостей в зависимости от температуры). Сказанное относится к ликвидусу системы в интервале $X_{Te} = 0.6$ – 0.7 , тогда как для этого же интервала температур в обогащенной цинком части диаграммы растворимость теллура снижается очень быстро (рис. 1).

Необходимо отметить, что выше отмеченные трудности в описании фазовых равновесий на участке $X_{Te} = 0.6$ – 0.7 (рис. 1, 2), характерны только для использованной модели полиассоциированных растворов. Увеличить точность описания ликвидуса в этом интервале составов расплава вполне возможно, если в модели учесть наличие в жидкой фазе ассоциата состава Zn₃Te₄. Наиболее благоприятные условия его образования наступают при концентрации теллура в расплаве

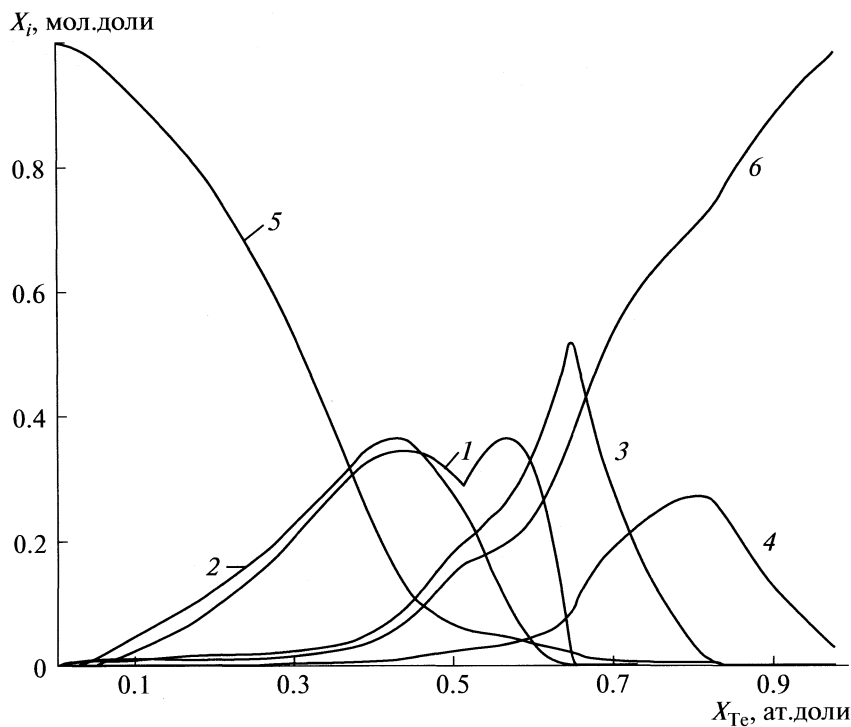


Рис. 3. Зависимости концентрации ассоциатов вдоль ликвидуса системы Zn–Te: 1 – ZnTe, 2 – Zn₂Te, 3 – Zn₂Te₃, 4 – ZnTe₂, 5, 6 – концентрации свободных атомов цинка и теллура соответственно.

$X_{\text{Te}} = 4/7$ ат.доли, т.е. попадают в интересующий диапазон составов. Это открывает возможность эффективного управления положением расчетного ликвидуса за счет изменения концентрации этого комплекса в расплаве. Однако введение в рассмотрение еще одного комплекса на данном этапе термодинамического анализа представляется не целесообразным из-за неизбежного усложнения модели.

На рис. 3 представлены расчетные зависимости концентраций ассоциатов вдоль линии трехфазного равновесия системы Zn–Te. На рис. 3 видно сложное поведение комплексов с изменением состава расплава вдоль ликвидуса системы, которое обеспечивает соответствие расчетов экспериментам по p – T – x -равновесиям. Такую ситуацию нельзя признать неожиданной из-за сложной формы ликвидуса системы. Обращает на себя внимание экстремальный характер расчетной зависимости содержания комплекса ZnTe от валового состава расплава вблизи температуры плавления соединения. Расчеты показывают, что для обеспечения достаточно резкого максимума линии ликвидуса в окрестности температуры плавления соединения, с понижением температуры от точки плавления концентрация ассоциата долж-

на расти. При дальнейшем понижении температуры концентрация его падает, а форму ликвидуса начинают определять концентрации более сложных трехатомных комплексов в жидкой фазе.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность применения модели полиассоциированных растворов для оценки положения линий фазовых равновесий в системе Zn–Te.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвин П.П., Рашковецкий Л.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1562.
2. Москвин П.П., Рашковецкий Л.В. // Там же. 2006. Т. 80. № 9. С. 1568.
3. Moskvin P.P., Khodakovskiy V., Rashkovetskii L., Stron'ski A.J. // Crystal Growth. 2008. V. 310. № 10. P. 2617.
4. Андрухив А.М., Литвак А.М., Миронов К.Е. // Неорг. матер. материалы. 1993. Т. 29. № 4. С.492.
5. Steininger J., Strauss A.J., Brebrick R.F. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 116–117. № 10. P. 1305.
6. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988. 559 с.

7. *Marbeuf A., Druilhe R., Triboulet R., Patriarhe G.* // J. Crystal Growth. 1992. V. 117. P. 10.
8. *Szapiro S.* // J. Electronic Mat. 1976. V. 5. № 2. P. 223.
9. *Sharma R.C., Chang Y.A.* // Crystal Growth. 1988. V. 88. P. 193.
10. *Haloui A., Feutelais Y., Legendre B.* // J. Alloys and Compounds. 1997. V. 260. P. 179.
11. *Brebrick R.F.* // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 12. P. 2014.
12. *Гуськов В.Н., Нипан Г.Д., Кольцова Т.Н.* // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 4. С. 415.
13. *Guskov V.N., Greenberg J.H., Alikhanyan A.S., Natarovsky A.M. et. al.* // Phys. Stat. Sol. (b). 2002. V. 229. № 1. P. 137.
14. *Carides J., Fischer A.G.* // Solid State Communication. 1964. V. 2. P. 217.
15. *Jordan A.S., Zupp R.R.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. P. 1264.
16. *Несмеянов А.Н.* Давление паров химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 66.011

РЕАКЦИИ ТЕРМОЛИЗА ЭПОКСИДОВ α -ПИНЕНА И ВЕРБЕНОНА
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2010 г. В. И. Аникеев*, И. В. Ильина**, К. П. Волчо**,
А. Ермакова*, Н.Ф. Салахутдинов**

Российская академия наук, Сибирское отделение

**Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

***Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова*

E-mail: anik@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 03.07.2009 г.

Изучены термические превращения эпоксидов α -пинена и вербенона в сверхкритических растворителях сложного состава, включающих CO_2 , низшие спирты (этиловый спирт, изопропанол), воду, в интервале температуры 387–575 К и давления 135–215 атм. Показано, что основными продуктами реакции эпоксидов α -пинена в сверхкритическом растворителе, содержащем воду, являются камфоленовый альдегид и карвеол. Установлено, что термолит эпоксидов α -пинена в сверхкритическом растворителе в отсутствие воды приводит к образованию камфоленового альдегида и пинокамфона, суммарное содержание которых в реакционной смеси составляет до 80%. Сделаны предположения о механизме термической изомеризации эпоксидов α -пинена в зависимости от кислотности сверхкритического растворителя. Показано, что направление превращений эпоксидов вербенона не зависит от присутствия воды в смеси, основными идентифицированными продуктами являются кетоспирты с *para*-ментановым и камфановым остовами.

Монотерпеноиды широко распространены в природе и являются ценным возобновляемым сырьем для фармацевтической и косметической промышленности, в производстве вкусовых добавок, пестицидов и т.д. [1, 2]. Значительная часть превращений, ведущих к получению из монотерпенов и их производных ценных веществ, связана с кислотно-катализируемыми скелетными перегруппировками [3]. В то же время в кислых средах монотерпеноиды, как правило, подвергаются многочисленным превращениям, давая сложные смеси продуктов, что с одной стороны, снижает эффективность технологического применения данных веществ, а с другой — накладывает жесткие требования к созданию селективных катализаторов. Например, при превращениях эпоксидов α -пинена в кислых средах помимо целевого камфоленового альдегида, ключевого соединения в синтезе ряда душистых веществ [4], может образовываться еще до 200 различных соединений [5].

В качестве альтернативы уже применяющимся методам можно рассматривать реакции, основанные на превращениях терпеноидов в сверхкритических растворителях. Так, исследования термолита монотерпенов α - и β -пиненов, а также сульфатного скипидара в сверхкритических низших спиртах показали, что осуществление реакций монотерпенов в сверхкритических растворителях значительно увеличивает скорость их превращений по сравнению с аналогичными в газовой или

жидкой фазах [6–10]. В то же время реакционная способность таких лабильных соединений, как эпоксиды терпеноидов, в сверхкритических растворителях до сих пор не исследована.

В настоящей работе впервые исследуются превращения эпоксидов α -пинена и вербенона в сверхкритических двухкомпонентных растворителях, содержащих CO_2 и этиловый или изопропиловый спирт, а также, при необходимости добавку воды. Использование сверхкритического CO_2 дало возможность снизить критическую температуру растворителя, по сравнению с таковой, например, для воды или низших спиртов, то есть проводить реакцию в сверхкритической области при более низкой температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения настоящих исследований использовался (-)- α -пинена эпоксид (ACROS ORGANICS), содержащий 95.0% основного вещества. Эпоксид вербенона синтезировали эпоксидированием вербенона пероксидом водорода в присутствии NaOH в соответствии с методикой [11], содержание основного вещества не менее 98.0%.

Экспериментальные исследования превращений эпоксидов α -пинена и вербенона проводились на лабораторной установке [6–10, 12] с использованием трубчатых реакторов длиной 3 и 6 м с внутренним диаметром 1.75 мм (объем реактора составлял 7.2 и 14.4 см³). Реакционная смесь пода-

Таблица 1. Критические параметры исследуемых смесей

Компонент	Содержание, мол. %					$T_{кр}$, К	$p_{кр}$, атм
	CO ₂	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	H ₂ O	C ₁₀ H ₁₆ O		
1	71.3	24.0	0	4.2	0.5	413.4	169.7
2	81.8	15.4	0	2.6	0.2	372.8	152.3
3	77.2	0	20.5	2.2	0.28	399.6	146.9
4	78.55	0	20.95	0	0.5	396.8	145.8

валась в реактор двумя потоками. Первый поток – сверхкритический CO₂ – при помощи шприцевого насоса подавался в смеситель, расположенный на входе в реактор, через теплообменник, где нагревался до температуры реакции. Расход CO₂ менялся от 2.5 до 4.0 мл/мин. Второй поток – смесь эпоксидов α -пинена или вербенена с растворителем (спирт) подавался в тот же смеситель при помощи поршневого насоса. Молярное соотношение эпоксидов α -пинена или вербенена, спирта и воды составляло ~ 1 : 89.4 : 9.6 соответственно. Смесь подавалась в реактор с расходом 1 мл/мин. В итоге, в реактор поступала смесь, например, при расходе CO₂ равном 2.5 мл/мин, в молярном процентном отношении CO₂ : эпоксид α -пинена (вербенена) : спирт : вода = 77 : 0.3 : 20.5 : 2.2.

Реакционная смесь на выходе реактора охлаждалась и направлялась на анализ. Состав продуктов реакции в жидкой фазе анализировался методом хроматомасс-спектрометрии на газовом хроматографе Hewlett-Packard 5890/II с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5971) в качестве детектора. Для анализа использовалась кварцевая колонка HP-5 (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм.

Время контакта реакционной смеси (τ) рассчитывалось как отношение объема реактора V_R (см³) к суммарному расходу смеси на входе в реактор Q (см³/с). Термолиз эпоксидов проводился в интервале температур от 160–250°C и давления $p = 135$ –215 атм.

Для нахождения критических параметров исследуемой смеси, а также условий – температуры и давления, обеспечивающих однофазное сверхкритическое состояние исследуемой реакционной смеси в реакторе, были проведены термодинамические расчеты, построены фазовые диаграммы для известных начальных составов компонентов в смеси и найдены критические значения $T_{кр}$ и $p_{кр}$ (табл. 1). Поскольку суммарная доля CO₂ и спирта в исходной смеси составляет более 0.95 и практически не меняется в процессе реакции, можно

предположить, что положение критической точки будет меняться незначительно в процессе термолиза эпоксидов α -пинена или вербенена.

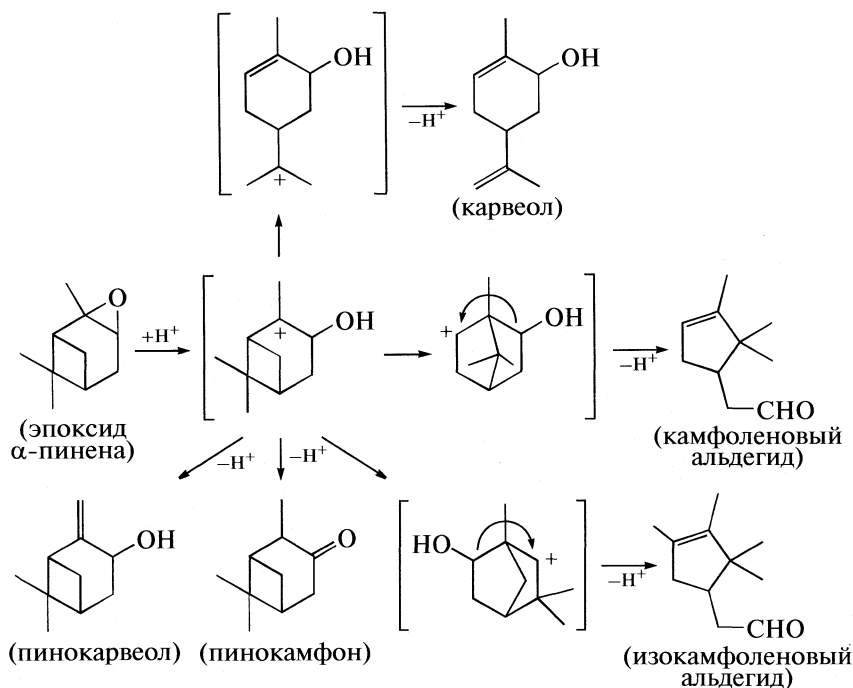
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что вода в критической области своих параметров находится в сильно диссоциированном состоянии [12, 13] и может проявлять свойства кислотного или основного катализатора, что дает преимущества при проведении ряда химических превращений [14, 15]. В случае перегруппировки эпоксидов α -пинена или эпоксидов вербенена использование добавки воды в сверхкритический растворитель позволит создать кислотные свойства у системы и, тем самым, рассчитывать на образование продуктов кислотно-катализируемых превращений эпоксидов.

Изомеризация эпоксидов α -пинена

На первом этапе исследований изучалась изомеризация эпоксидов α -пинена в растворителе, содержащем CO₂, этанол и воду, находящемся в сверхкритическом состоянии.

Основные результаты экспериментов по изомеризации эпоксидов α -пинена с участием этилового спирта в сверхкритическом растворителе приведены в табл. 2, опыты № 1–5. Данные табл. 2 демонстрируют, что увеличение температуры реакции при постоянном времени контакта и давлении, как и следовало ожидать, приводит к увеличению степени превращения эпоксидов α -пинена. В качестве основных идентифицированных продуктов образовывались камфоленовый альдегид и карвеол, и, в меньших количествах, пинокамфон и изокамфоленовый альдегид. Реакция сопровождалась образованием других веществ – высокомолекулярных олигомеров, содержание которых увеличивалось в продуктах реакции с ростом температуры. Образование всех идентифицированных соединений хорошо согласуется с современными представлениями о направлениях превращений эпоксидов α -пинена в присутствии кислот [3].



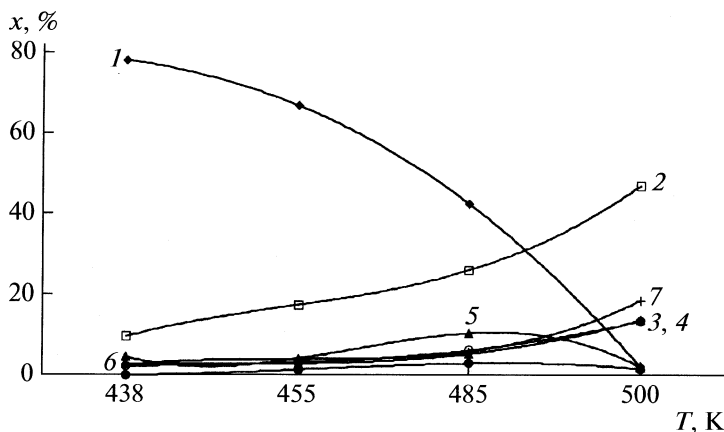
Как и в случае реакций термической изомеризации монотерпеноидов [7–9] в сверхкритических низших спиртах, этиловый спирт не вступает в реакцию и остается устойчивым, т.е. не на-

блюдается образование продуктов присоединения спирта или воды. Следует также отметить, что в продуктах реакции не обнаружен соберол, который, как известно [16], образуется в реакции

Таблица 2. Результаты термолитического разложения эпоксидов α -пинена в сверхкритическом растворителе

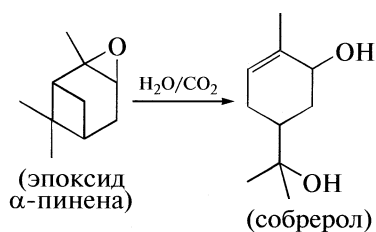
№	T, К	p, атм	Состав продуктов, мол. %							
			Эпоксид α -пинена	Камфолоновый альдегид	Пинокамфон	Изокамфолоновый альдегид	Карвеол	Пинокарвеол	Другие продукты	
Этанол, H ₂ O										
1	387	140	87.5	3.7	0.8	0.6	2.4	—	5.0	
2	420	140	78.5	7.5	0.7	0.8	5.0	—	7.5	
3	453	140	68.2	7.1	0.8	0.7	3.1	—	20.1	
4	453	140	63.3	8.5	0.6	0.9	3.5	—	23.2	
5	453	140	85.1	4.9	0.8	0.7	1.1	—	7.4	
Изопропанол, H ₂ O										
6	486	175	80.8	9.9	1.6	3.1	1.7	—	2.9	
7	513	180	80.1	10.6	2.5	3.2	1.7	—	1.9	
8	513	215	75.9	13.1	3.2	3.8	2.0	—	2.0	
9	438	140	78.6	9.6	2.7	2.3	4.5	—	2.3	
10	455	140	67.2	17.6	2.8	3.1	4.1	1.3	3.9	
11	485	140	42.9	26.3	5.3	6.2	10.5	2.9	5.9	
12	500	140	2.2	47.5	14.0	13.7	2.1	1.6	18.9	
Изопропанол										
13	465	135	51.6	28.7	10.3	5.2	—	2.5	1.7	
14	520	135	—	54.1	25.5	8.3	4.0	4.6	3.5	
15	575	135	—	37.1	20.2	11.9	5.2	1.4	24.2	

Примечание. В опытах 1–8 величина $\tau = 120$ с, в остальных – 240 с. В опытах 4 и 5 скорость потока CO₂ составляла 3.5 и 4.5 мл/мин соответственно, в остальных случаях – 25 мл/мин; скорость потока смеси 1 мл/мин.



Изменение содержания (x) эпоксиды α -пинена и продуктов реакции от температуры; 1 – эпоксид α -пинена, 2 – камфоленовый альдегид, 3 – пинокамфон, 4 – изокамфоленовый альдегид, 5 – карвеол, 6 – пинокарвеол, 7 – другие продукты. Условия реакции: смесь изопропанол– CO_2 –вода, давление 140 атм, время контакта – 240 с.

эпоксиды α -пинена с водой, насыщенным углекислым газом при нормальном давлении и температуре 16–25°C.



Увеличение расхода сверхкритического CO_2 с 2.5 до 3.5 мл/мин при прочих равных параметрах приводит к незначительному увеличению конверсии эпоксиды α -пинена, (табл. 2, № 3, 4). Дальнейшее увеличение расхода CO_2 до 4.5 мл/мин вызывает уже значительное снижение степени превращения эпоксиды α -пинена (табл. 2, № 4, 5) вследствие уменьшения времени контакта реакционной смеси.

Замена этанола, используемого в качестве растворителя в предыдущих экспериментах, на изопропанол позволила существенно увеличить селективность процесса по камфоленовому альдегиду (табл. 2, № 6 и 7), однако степень превращения эпоксиды α -пинена при том же времени контакта и даже более высокой температуре реакции оказалась значительно ниже. Следует обратить внимание, что в случае термической изомеризации α -пинена в различных сверхкритических низших спиртах [6], его конверсия наоборот увеличивается с удлинением углеводородной цепочки в спирте.

Специальных исследований влияния давления сверхкритического растворителя на скорость и селективность реакции превращения эпоксиды α -пинена не проводилось, тем не менее из сравнения данных двух экспериментов (табл. 2, № 7 и 8) при одной температуре, но разных давлениях, равных 180 и 215 атм, видно, что увеличение дав-

ления приводит к небольшому росту степени превращения исходного эпоксиды α -пинена.

Увеличение времени контакта реакционной смеси в два раза, вследствие увеличения длины реактора, с одной стороны, позволило добиться почти полной степени превращения эпоксиды α -пинена в том же интервале температур (табл. 2, № 9–12), с другой – дало основание говорить о существенной необратимости реакции. Более того, селективность по целевому продукту – камфоленовому альдегиду, в результате этого приблизилась почти к 50% (табл. 2, № 12). В существенных количествах (~14%) образовывались, также, пинокамфон и изокамфоленовый альдегид. Отметим, что в реакционной смеси был идентифицирован также пинокарвеол, не наблюдавшийся при меньших временах контакта.

Из приведенных на рисунке зависимостей мольных долей эпоксиды α -пинена и продуктов реакции от температуры видно, что степень превращения эпоксиды α -пинена резко увеличивается с ростом температуры с 438 до 500 К. В то же время, варьирование температуры не оказывает значительного влияния на селективность основных продуктов превращения, за исключением уменьшения относительного содержания карвеола при повышении температуры реакции с 485 до 500 К. Возможно, что снижение доли карвеола объясняется протеканием вторичных реакций его изомеризации, что подтверждается увеличением содержания в реакционной смеси других, неидентифицированных продуктов.

С целью установления влияния воды на механизм исследуемой реакции, изучались превращения эпоксиды α -пинена в сверхкритическом растворителе, состоящем только из CO_2 и изопропанола, и полученные результаты сравнивались с выше приведенными. Обнаружено, что в отсутствие воды, ответственной, как полагалось ранее,

за появление кислотных свойств у применяемого сверхкритического растворителя, образуются те же продукты изомеризации, что и в ее присутствии (табл. 2, № 13, 14). Единственным и значительным отличием стало резкое увеличение содержания в реакционной смеси соединений с нераскрывшимся пинановым остовом — пинокамфона и пинокарвеола, суммарное содержание которых превысило 30%. Отметим, что пинокамфон является ценным исходным веществом для получения хиральных лигандов [17, 18], а также обладает заметной биологической активностью [19].

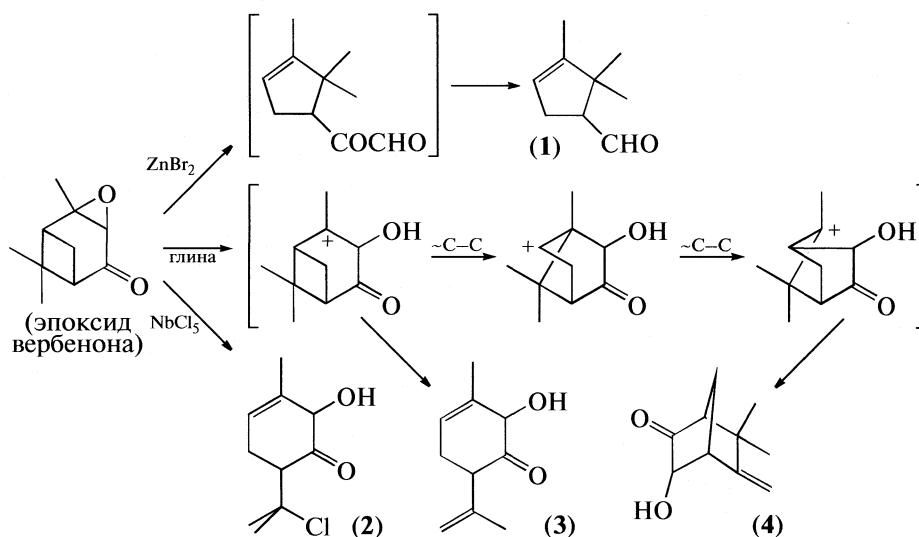
Увеличение температуры реакции с 520 до 575 К привело к снижению доли и камфоленового альдегида, и пинокамфона, возможно, из-за их дальнейших превращений в другие продукты (табл. 1, № 15).

Ранее в работе [20] изучалась термическая изомеризация эпоксида α -пинена в автоклаве при температурах 533–567 К и времени реакции 8–16 ч и показано, что при этом в качестве основного низкомолекулярного продукта образуется пи-

нокамфон, выход которого составляет до 14%, реакция сопровождалась значительным осмолением (до 33 мас. %). Таким образом, судя по строению полученных продуктов превращения эпоксида α -пинена в сверхкритическом растворителе и с учетом литературных данных по реакционной способности эпоксида α -пинена в “обычных” условиях [3, 20], можно предположить, что в отсутствие воды в системе изопропанол — CO_2 параллельно протекают два типа процессов — термическая изомеризация эпоксида α -пинена в пинокамфон и кислотно-катализируемая изомеризация в камфоленовый альдегид, пинокамфон и другие вещества. Именно в этой серии опытов (см. табл. 2, № 14, 15) наблюдалось наибольшее содержание камфоленового альдегида в реакционной смеси, достигавшее 54.1%.

Изомеризация эпоксида вербенаона

Эпоксид вербенаона (схема 3) отличается от эпоксида α -пинена наличием оксогруппы.



В кислых средах направление его превращений в значительной степени зависит от природы кислотного катализатора. Например, в присутствии ZnBr_2 эпоксид вербенаона превращался в альдегид 1, образующийся в результате выброса молекулы CO из промежуточно получающегося аналога камфоленового альдегида [21], с NbCl_5 наблюдалось образование хлорсодержащего соединения 2 с *para*-ментановым остовом [22], а выдерживание в присутствии монтмориллонитовой глины приводило к α -кетоспиртам 3 и 4 [11].

Превращения эпоксида вербенаона проводились в сверхкритическом растворителе, содержащем CO_2 , изопропанол и воду при постоянном давлении и переменной температуре. Результаты исследований представлены двумя сериями экс-

периментов (табл. 3), в первой из которых термолиз эпоксида вербенаона проводился с участием воды в растворителе, во второй — без воды.

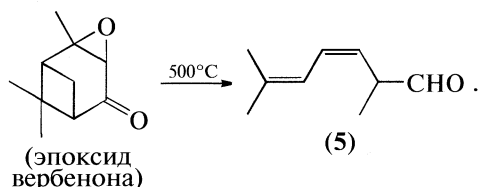
Во всех случаях основными идентифицированными продуктами являются кетоспирты с *para*-ментановым и камфановым остовами — 2-гидрокси-6-изопропенил-3-метил-циклогекс-3-енон (3) и 3-гидрокси-6,6-диметил-5-метиленилбицикло[2,2,1]гептан-2-он (4). Неожиданным оказалось отсутствие в реакционных смесях соединения 1 с циклопентановым остовом, так как в превращениях эпоксида α -пинена в сверхкритических растворителях именно образование веществ с циклопентановым остовом (камфоленовый и изокамфоленовый альдегиды) являлось основным процессом (табл. 2).

Таблица 3. Содержание продуктов термолитического разложения эпоксида вербенона в сверхкритическом растворителе при различных температурах, $p = 140$ атм (по данным ХМС)

№	T, К	Содержание компонентов смеси, мол. %			
		эпоксид вербенона	3	4	другие продукты
1	462	90.87	1.06	2.83	5.24
2	513	36.56	6.18	14.20	43.06
3	468	82.48	1.32	4.15	12.05
4	513	34.46	7.15	15.95	42.44

Примечание. В случае опытов № 1 и 2 реакция проводилась в растворителе, содержащем CO_2 и изопропанол; в № 3 и 4 – в растворителе, содержащем CO_2 , изопропанол и воду.

Отметим, также, что в продуктах реакции не обнаружен 2,6-диметил-3,5-гептадиеналь (5), являющийся основным продуктом ранее изученного [23] пиролиза эпоксида вербенона (773 К, время контакта 0.5 с, остаточное давление 200 Торр)



Из данных табл. 3 следует, что наличие воды в сверхкритическом растворителе не оказывает существенного влияния на количественный и качественный состав продуктов. Наблюдается лишь некоторое увеличение выхода продуктов при сохранении селективности. Подчеркнем, что отсутствие заметного влияния воды на направление превращений столь лабильного в кислых условиях соединения, каким является эпоксид вербенона, весьма неожиданно.

Превращения эпоксида вербенона сопровождались образованием “других продуктов” – неидентифицированных соединений, доля которых в реакционных смесях превышала суммарное количество соединений 3 и 4. Хотя количество неидентифицированных продуктов достигало восьми, основными являлись только три, молекулярная масса у всех этих трех веществ равняется 166, т.е. они, также как соединения 3 и 4, являются продуктами изомеризации эпоксида вербенона, а не олигомерами.

Таким образом, в настоящих исследованиях впервые изучены термические превращения эпоксидов α -пинена и вербенона в сверхкритических растворителях сложного состава, включающих CO_2 , низшие спирты, воду в интервале температуры 387–575 К и давления 135–215 атм. Показано, что в присутствии в сверхкритическом растворителе этилового спирта (CO_2 , спирт, вода), степень превращения эпоксида α -пинена выше,

чем в случае изопропанола, однако селективность по целевому продукту – камфолоновому альдегиду, существенно ниже. В обеих системах, содержащих воду, в качестве основных идентифицированных продуктов образовывались камфолоновый альдегид и карвеол.

При проведении термолитического разложения эпоксида α -пинена в изопропаноле в отсутствие воды наблюдалось его селективное превращение в камфолоновый альдегид, являющийся основным продуктом, и пинокамфон; их суммарное содержание в реакционной смеси составляло до 80%. Исходя из состава образующихся продуктов, сделано предположение, что в этом случае параллельно протекают и термическая изомеризация эпоксида α -пинена, и его кислотно-катализируемая изомеризация.

В отличие от эпоксида α -пинена, превращения эпоксида вербенона в сверхкритических растворителях протекают практически одинаково независимо от наличия воды, давая в качестве идентифицированных продуктов соединения с *para*-ментановым и камфановым остовами.

Таким образом, показано, что превращения эпоксидов α -пинена и вербенона в сверхкритических растворителях различного состава могут рассматриваться в качестве новых методов получения целевых продуктов изомеризации за короткие (до 4 мин) времена контакта в непрерывном режиме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Monteiro J.L.F., Veloso C.O. // Topics in Catalysis 2004. V. 27. P. 169.
2. Swift K.A.D. // Ibid. 2004. V. 27. P. 143.
3. Ильина И.В., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф. // Журн. орган. химии. 2008. Т. 44. № 1. С. 11.
4. Schulte-Elite K.-H., Muller B.L., Pamingle H. Hydroxylic Campholenic Aldehyde Derivatives, their Utilization as Perfume Ingredients and Perfuming Compositions Containing Same. US Patent 4 610 813. 1986.
5. Volcho K.P., Salakhutdinov N.F. // Mini Reviews in Organic Chemistry. 2008. V. 5. P. 345.
6. Аникеев В.И., Ермакова А., Чибиряев А.М., Микенин П.Е. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 711.
7. Yermakova A., Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V. et al. // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 62. P. 2414.
8. Аникеев В.И. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 284.
9. Yermakova A., Chibiryayev A.M., Mikenin P.E. et al. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 62.
10. Yermakova A., Chibiryayev A.M., Kozhevnikova I.V., Anikeev V.I. // J. Supercritical Fluids. 2009. V. 48. P. 139.
11. Il'ina I.V., Volcho K.P., Korchagina D.V. et al. // Helv. Chim. Acta. 2006. V. 89. P. 507.
12. Franck E.U., Weingartner H. // Chemical Thermodynamic. A Chemistry for the 21st Century monograph.

- Ch. 9. /Ed by T.M. Leetcher. UK: Blackwell Science, 1999. 348 p.
13. *Marshall W.L., Franck E.U.* // J. Phys. Chem. Ref. Data 1981. V. 10. P. 295.
14. *Jessop P.G., Leitner W.* Chemical Synthesis using Supercritical Fluids. Wiley-VCH, 1999.
15. *Аникеев В.И., Ермакова А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 265.
16. *Durbetaki A.J., Linder S.M.* Preparation of Sobrerol. US Patent 2 949 489. 1960.
17. *Kwong H.-L., Wong W.-L., Lee W.-S. et al.* // Tetrahedron. Asymmetry. 2001. V. 12. P. 2683.
18. *Gladiali S., Chelucci G., Mudadu M.S. et al.* // J. Org. Chem. 2001. V. 66. P. 400.
19. *Hold K.M., Sirisoma N.S., Sparks S.E., Casida J.E.* // Xenobiotica. 2002. V. 32. P. 251.
20. *Исаева З.Г., Арбузов Б.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1959. P. 1049.
21. *Bessiere-Chretien Y., Montheard J.P., El Gaid M.M., Bras J.P.* // Comp. rend. Acad. Sci. Ser C. 1971. V. 273. P. 272.
22. *Constantino M.G., Junior V.L., Invernize P.R. et al.* // Synthetic Communications. 2007. V. 37. № 20. P. 3529.
23. *Retamar J.A.* // Essenze Deriv. Agrum. 1989. V. 59 (2). P. 170.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 669.5.017.11:546.56'72'881

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Fe–V

© 2010 г. Л. А. Древаль, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал, М. А. Турчанин

Донбасская государственная машиностроительная академия, Краматорск, Украина

E-mail: phch@dgma.donetsk.ua

Поступила в редакцию 05.08.2009 г.

Парциальная энтальпия смешения ванадия в трехкомпонентных жидких сплавах системы Cu–Fe–V исследована при 1873 К вдоль разрезов с постоянным соотношением $x_{Cu}/x_{Fe} = 3, 1$ и $1/3$ в области составов $x_V = 0–0.55$ методом высокотемпературной изопериболической калориметрии. С использованием уравнения Муджиану–Редлиха–Кистера описана концентрационная зависимость интегральной энтальпии смешения расплавов системы Cu–Fe–V во всем концентрационном треугольнике. Рассчитан вклад тройного взаимодействия в интегральную энтальпию смешения расплавов системы Cu–Fe–V.

Система Cu–Fe–V представляет несомненный интерес с точки зрения получения на ее основе объемных композиционных материалов со специфической макроструктурой – сердцевинной структурой и сегрегационной структурой, которые образуются в результате расслоения расплавов. Такие композиционные материалы, содержащие фазу, богатую медью, обладающую высокой электропроводностью, и фазу, богатую железом, обладающую высокой прочностью, имеют очевидные достоинства при применении в различных отраслях техники [1]. Экспериментальное исследование характера взаимодействия компонентов данной системы важно также для решения проблем связанных с образованием поверхностных трещин при горячей прокатке в медьсодержащих сталях [2] и для разработки процессов извлечения остаточной меди из стального скрапа [3].

Исследование фазовых равновесий в системе было выполнено в работах [2, 3]. Согласно результатам [2], в интервале температур 1373–1573 К жидкость находится в равновесии с α -фазой (ОЦК-раствор на основе железа и ванадия) и γ -фазой (ГЦК-раствор на основе железа). Данные [3] показывают, что в твердом состоянии для компонентов системы характерна ограниченная взаимная растворимость. Результаты [1] дают прямое указание на существование области несмешиваемости жидких сплавов.

Для термодинамических функций смешения расплавов граничных систем установлены различные по характеру отклонения от идеальности: значительные положительные для систем Cu–Fe [4], Cu–V [5] и отрицательные для системы Fe–V [6]. В то же время экспериментальная информация о термодинамических свойствах тройных жидких сплавов отсутствует. Цель настоящей работы – экспериментальное исследование парциальной

энтальпии смешения ванадия в тройных жидких сплавах и моделирование энтальпий смешения расплавов во всей концентрационной области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении эксперимента использовали материалы следующих марок: электролитическую медь (99.99 мас. %), металлический ванадий (99.7 мас. %), железо карбонильное класса А-2 (99.95 мас. %) и вольфрам марки А-2 (99.96 мас. %) в качестве калибровочного материала. Калориметрические исследования проводили в защитной атмосфере спектрально-чистого аргона (99.997 об. %). Тигли, содержавшие расплав, выполнены из стабилизированного диоксида циркония.

Парциальные энтальпии смешения ванадия в трехкомпонентных расплавах системы Cu–Fe–V исследовали вдоль трех лучевых разрезов с соотношением $x_{Cu}/x_{Fe} = 3, 1$ и $1/3$ в области составов $x_V = 0–0.55$ при температуре 1873 К методом высокотемпературной изопериболической калориметрии. Конструкция установки, методики проведения эксперимента и обработки его результатов были описаны ранее в [7, 8]. Парциальную энтальпию смешения ванадия $\Delta \bar{H}_V$ в трехкомпонентных расплавах рассчитывали согласно методике [9]. Поскольку температура опытов была ниже температуры плавления ванадия, для него в качестве стандартного состояния принимали чистый жидкий переохлажденный металл.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Парциальные энтальпии смешения ванадия. Экспериментальные значения парциальной энтальпии смешения ванадия для трех исследован-

ных разрезов, представлены в виде символов на рис. 1. Концентрационные зависимости функции $\Delta\bar{H}_V$ (кДж/моль) вдоль соответствующих разрезов были описаны следующими уравнениями:

разрез $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$

$$\Delta\bar{H}_V = (1 - x_V)^2(-27.93 + 147.84x_V), \quad (1)$$

разрез $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$

$$\Delta\bar{H}_V = (1 - x_V)^2(-30.68 + 51.75x_V), \quad (2)$$

разрез $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$

$$\Delta\bar{H}_V = (1 - x_V)^2(-24.66 - 24.77x_V). \quad (3)$$

В таблице приведены значения функции $\Delta\bar{H}_V$, рассчитанные для соответствующих разрезов согласно уравнениям (1)–(3). Парциальная энтальпия смешения ванадия разрезов $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$ и $1/3$ демонстрирует отрицательные значения во всем исследованном интервале, а функция $\Delta\bar{H}_V$ разреза $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$ является знакопеременной.

Интегральные энтальпии смешения. Интегральные энтальпии смешения вдоль исследованных разрезов рассчитывали путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема

$$\Delta H = (1 - x_V) \left[\Delta H_{x_V=0} + \int_0^{x_V} \frac{\Delta\bar{H}_V}{(1 - x_V)^2} dx_V \right]_{x_{Cu}/x_{Fe}}, \quad (4)$$

где ΔH – интегральная энтальпия смешения вдоль разреза с постоянным отношением мольных долей меди и железа; $\Delta\bar{H}_V$ – парциальная энтальпия смешения ванадия при его содержании в расплаве x_V ; $\Delta H_{x_V=0}$ – интегральная энтальпия смешения в системе Cu–Fe при данном отношении x_{Cu}/x_{Fe} . Значения $\Delta H_{x_V=0}$ были приняты в соответствии с термодинамическим описанием системы Cu–Fe [4]. Интегральная энтальпия смешения, рассчитанная по формуле (4) вдоль исследованных разрезов, приведена в виде символов на рис. 2 с шагом $x_V = 0.05$. Вдоль разрезов $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$ и 1 функция ΔH демонстрирует поло-

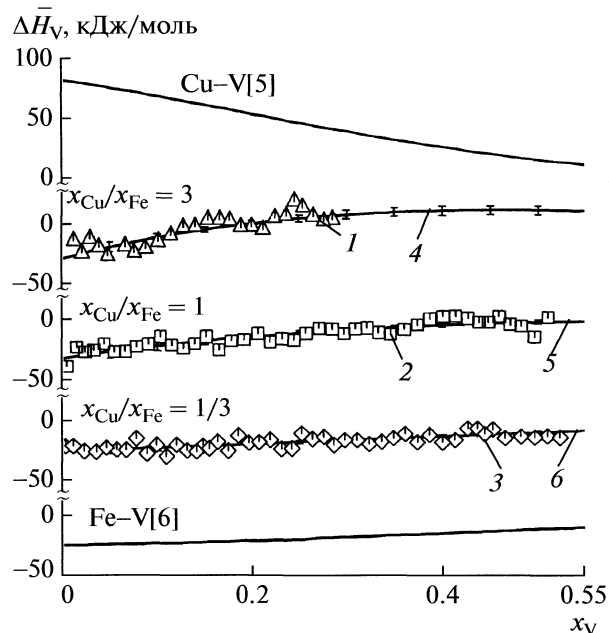


Рис. 1. Парциальная энтальпия смешения ванадия $\Delta\bar{H}_V$ в жидких сплавах системы Cu–Fe–V и в граничных системах Cu–V и Fe–V при 1873 К; 1–3 – результаты экспериментальных исследований; 4, 5, 6 – расчет по уравнениям (1), (2) и (3) соответственно.

жительные значения во всем исследованном интервале составов. Для ΔH разреза $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$ характерны как положительные, так и отрицательные значения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет интегральной энтальпии смешения тройных расплавов во всем концентрационном треугольнике был выполнен с использованием уравнения Муджиану–Редлиха–Кистера [10]. Параметры модели, учитывающие двойные взаимодействия в граничных системах, были приняты со-

Парциальная энтальпия смешения ванадия и интегральная энтальпия смешения жидких сплавов в системе Cu–Fe–V при 1873 К, кДж/моль

x_V	$\Delta\bar{H}_V \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta\bar{H}_V \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$	$\Delta\bar{H}_V \pm 2\sigma$	$\Delta H \pm 2\sigma$
	Разрез $x_{Cu}/x_{Fe} = 3$		Разрез $x_{Cu}/x_{Fe} = 1$		Разрез $x_{Cu}/x_{Fe} = 1/3$	
0	-27.9 ± 6.0	9.2 ± 0.4	-30.7 ± 6.8	10.9 ± 0.6	-24.7 ± 4.5	7.5 ± 0.5
0.1	-10.7 ± 2.8	6.4 ± 0.6	-20.7 ± 4.0	7.3 ± 1.0	-22.0 ± 2.6	4.4 ± 0.7
0.2	1.1 ± 2.6	5.2 ± 0.9	-13.0 ± 2.4	4.7 ± 1.1	-19.0 ± 1.5	1.6 ± 0.8
0.3	8.0 ± 3.4	5.2 ± 1.7	-7.4 ± 1.8	2.8 ± 1.3	-15.7 ± 1.3	-0.7 ± 0.9
0.4	11.2 ± 3.8	5.9 ± 2.8	-3.6 ± 1.8	1.7 ± 1.6	-12.4 ± 1.4	-2.6 ± 1.2
0.5	11.5 ± 3.5	6.8 ± 3.8	-1.2 ± 1.7	1.0 ± 2.1	-9.3 ± 1.3	-4.0 ± 1.6

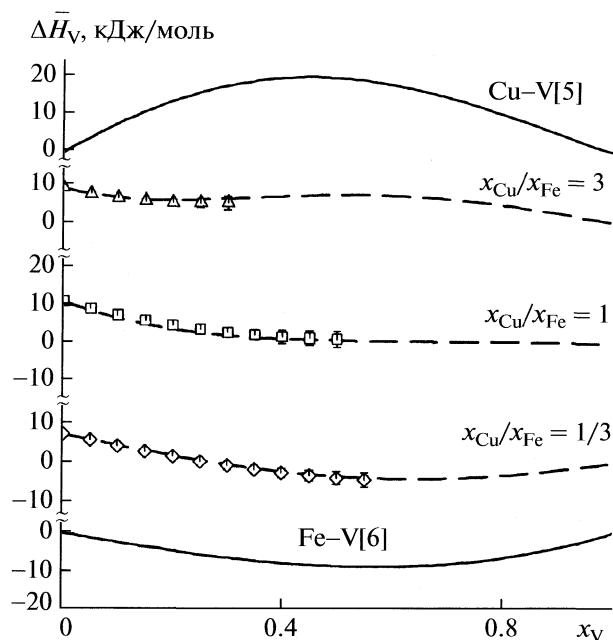


Рис. 2. Интегральная энтальпия смешения ΔH жидких сплавов системы Cu–Fe–V и граничных систем Cu–V и Fe–V при 1873 К. Различные символы соответствуют результатам расчета по уравнению (4), штриховыми линиями показан расчет по уравнению (5).

гласно термодинамическим описаниям: Cu–Fe [4], Cu–V [5], Fe–V [6]. Параметры модели, учитывающие тройное взаимодействие в системе, были найдены по методу наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных об энтальпиях смешения расплавов, полученных в настоящей работе.

Уравнение, описывающее интегральную энтальпию смешения расплавов, имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta H, \text{ Дж/моль} = & x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}(73316.72 - 15.82T + \\ & + 9100.15(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}}) + 2428.96(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^2 - \\ & - 233.62(x_{\text{Cu}} - x_{\text{Fe}})^3) + x_{\text{Cu}}x_{\text{V}}(121287.28 - 22.65T + \\ & + 18829.20(x_{\text{Cu}} - x_{\text{V}}) - 15156.60(x_{\text{Cu}} - x_{\text{V}})^2 + \\ & + x_{\text{Fe}}x_{\text{V}}(-34679.00 + 10209.00(x_{\text{Fe}} - x_{\text{V}})) + \\ & + x_{\text{Cu}}x_{\text{Fe}}x_{\text{V}}(-550602.24x_{\text{Cu}} + 73474.79x_{\text{Fe}} - \\ & - 182499.29x_{\text{V}}). \end{aligned} \quad (5)$$

Значения ΔH , рассчитанные согласно (5) вдоль соответствующих разрезов для 1873 К, показаны на рис. 2 штриховыми линиями. Как следует из рис. 2, значения функции ΔH , рассчитанные согласно уравнениям (4) и (5), согласуются друг с другом в пределах погрешности эксперимента.

На рис. 3а поверхность интегральной энтальпии смешения жидких сплавов Cu–Fe–V при 1873 К, рассчитанная согласно (5), приведена в виде набора изоэнтальпийных линий. Положительные значения данной функции, которые наблюдаются в большей части концентрационного треугольника, обусловлены взаимодействием компонентов в граничных системах Cu–Fe и Cu–V. Максимум функции ΔH расположен в бинарной системе Cu–V и составляет ~ 19.9 кДж/моль при $x_{\text{V}} = 0.45$. Отрицательные значения интегральной энтальпии смешения, характерные для области составов с $x_{\text{Cu}} < 0.1$, связаны с граничной системой Fe–V, в которой функция ΔH принимает минимальное значение, равное -9.7 кДж/моль при $x_{\text{V}} = 0.57$.

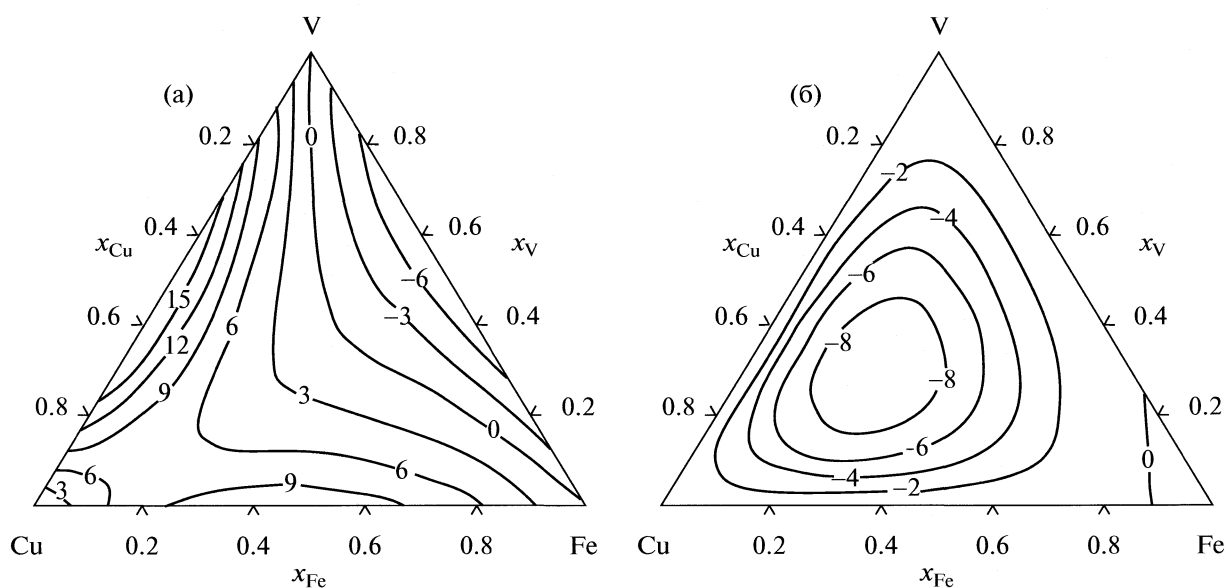


Рис. 3. Изотерма интегральной энтальпии смешения (ΔH , кДж/моль) жидких сплавов системы Cu–Fe–V при 1873 К (а) и вклад тройного взаимодействия в интегральную энтальпию смешения (б).

Подобный характер концентрационной зависимости ΔH указывает на, безусловно, важную роль взаимодействий медь–ванадий и медь–железо при образовании тройных расплавов. С другой стороны, расчеты, проведенные в настоящей работе, показали, что вклад тройного взаимодействия в ΔH является существенным и сопоставимым по величине с вкладами от взаимодействия компонентов в граничных системах. Как видно из рис. 3б, вклад от тройного взаимодействия отрицателен в большей части концентрационного треугольника и достигает минимума, равного -9.6 кДж/моль, для сплава $\text{Cu}_{0.47}\text{Fe}_{0.23}\text{V}_{0.30}$. Значительный отрицательный вклад от тройного взаимодействия ослабляет положительные отклонения от идеальности функции ΔH , связанные со взаимодействиями в системах Cu-Fe и Cu-V , и приводит к образованию на ее изотерме седловины. Согласно (5), вклад от тройного взаимодействия положителен в узкой области составов, прилегающей к железному углу концентрационного треугольника. В этой области величина вклада от тройного взаимодействия не превышает 0.5 кДж/моль. Принимая во внимание экспериментальную погрешность в определении энтальпии смешения и точность ее описания, можно утверждать, что вклад тройного взаимодействия в энтальпию смешения расплавов системы Cu-Fe-V отрицателен.

На рис. 4 представлена изотерма парциальной энтальпии смешения ванадия, рассчитанная с использованием уравнения (5). Функция $\Delta \bar{H}_V$ в области составов с $x_{\text{Fe}} > 0.2$ отрицательна. Минимальное значение $\Delta \bar{H}_V$ связано с бинарной системой Cu-Fe и составляет -45 кДж/моль при $x_{\text{Fe}} = 0.45$. Обращает на себя внимание тот факт, что это значение оказывается меньше, чем парциальная энтальпия смешения ванадия с железом при бесконечном разбавлении, которая составляет -30 кДж/моль [6]. Это указывает на более интенсивное аттрактивное взаимодействие ванадия с двухкомпонентным сплавом Cu-Fe (предположительно, с железом, входящим в его состав), чем с чистым железом. В остальной части концентрационного треугольника парциальная энтальпия смешения ванадия имеет положительные значения. В медном углу концентрационного треугольника эта функция интенсивно убывает от величины 82.5 кДж/моль [5], равной энтальпии смешения ванадия с медью при бесконечном разбавлении.

Таким образом, парциальная энтальпия смешения ванадия в расплавах Cu-Fe-V отрицательна для разрезов $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1$ и $1/3$ и знакопеременна для разреза $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$; для интегральной энтальпии смешения разрезов $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 3$ и 1 в исследованной области составов характерны положительные значения, для разреза $x_{\text{Cu}}/x_{\text{Fe}} = 1/3$ — знакопеременные. С использованием уравнения Муджиану–Редлиха–Кистера интегральная энтальпия смешения

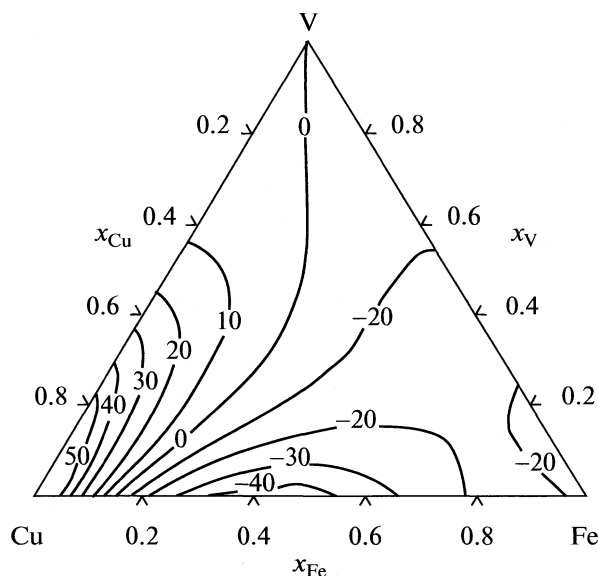


Рис. 4. Изотерма парциальной энтальпии смешения ванадия ($\Delta \bar{H}_V$, кДж/моль) в жидких сплавах системы Cu-Fe-V при 1873 К.

и парциальная энтальпия смешения ванадия в расплавах системы Cu-Fe-V описана во всей концентрационной области при 1873 К. Знак и диапазон значений энтальпий смешения тройной системы определяется как парными взаимодействиями компонентов граничных бинарных систем, так и тройным взаимодействием компонентов в расплаве. Вклад тройного взаимодействия компонентов в энтальпию смешения является преимущественно отрицательным. Действие этого вклада приводит к ослаблению положительных отклонений от идеальности в тройной области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang C.P., Liu X.J., Takaku Y. et al. // Metall. Mater. Trans. A. 2004. V. 35A. № 4. P. 1243.
2. Ohtani H., Suda H., Ishida K. // ISIJ Int. 1997. V. 37. № 3. P. 207.
3. Wang C.P., Liu X.J., Ohnuma I. et al. // J. Phase Equilib. 2002. V. 23. № 3. P. 236.
4. Turchanin M.A., Agraval P.G., Nikolaenko I.V. // Ibid. 2003. V. 24. № 4. P. 307.
5. Turchanin M.A. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2006. V. 45. № 5–6. P. 272.
6. Huang W. // Z. Metallkd. 1991. B. 82. № 5. P. 391.
7. Nikolaenko I.V., Turchanin M.A. // Metall. Mater. Trans. B. 1997. V. 28B. № 6. P. 1119.
8. Turchanin M.A., Nikolaenko I.V. // Ebid. 1997. V. 28B. № 3. P. 473–478.
9. Turchanin M.A., Abdulov A.R., Agraval P.G., Dreval' L.A. // Russ. Metallurgy (Metally). 2006. V. 2006. № 6. P. 500.
10. Muggianu Y.M., Gambino M., Bros J.P. // J. Chim. Phys. 1975. V. 72. № 1. P. 83.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛОВ НА АКТИВНОСТЬ
Pt/C- И Pd/C-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ
ПЕРГИДРОТЕРФЕНИЛА

© 2010 г. А. Л. Тарасов, О. А. Кириченко, Н. Н. Толкачев, И. В. Мишин,
А. Н. Каленчук, В. И. Богдан, Л. М. Кустов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва
E-mail: lmk@ioc.ac.ru, bogdan@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 12.05.2009 г.

Исследована активность Pt/C- и Pd/C-катализаторов в реакции дегидрирования пергидротерфенила при степенях превращения ниже 30% в зависимости от дисперсности металлических платины и палладия, которая была оценена двумя независимыми методами – адсорбцией СО и методом рентгенофазового анализа.

Водород и системы для его хранения привлекают все больший интерес в связи с проблемами поисков новых источников энергии, создания экологически чистого транспорта и топливных элементов. Один из способов хранения водорода [1] основан на проведении обратимых реакций гидрирования – дегидрирования конденсированных ароматических соединений в каталитических композитных системах. В качестве субстрата для реакций можно использовать доступные химические соединения, содержащие ароматические ядра (конденсированные и полициклические, ароматические полимеры, например полифенилены), способные обратимо и многократно гидрироваться–дегидрироваться. Пергидротерфенил (ПГТ) является наиболее перспективным в ряду этих соединений [2]. Эти материалы имеют исключительно высокую емкость по водороду – ~6–8 мас. %.

В [3] показано, что наибольший интерес для хранения водорода в каталитических композиционных материалах представляют катализаторы, содержащие благородные металлы (Pt, Pd и др.) на углеродных носителях с высокой удельной поверхностью (например, сибуните, активированном угле). Важнейшим показателем является высокая активность катализаторов, которая обеспечит короткое время разрядки водорода из устройств его хранения и возможность снижения температуры процесса. Высокая селективность является условием возможности многократного использования этих систем без потерь субстрата, который возможен в случае протекания побочных реакций крекинга, гидрогенолиза и коксообразования. Каталитическая активность Pt- и Pd-катализаторов в реакциях гидрирования [3] и дегидрирования [4] некоторых субстратов зависит от дисперсности нанесенного металла. В связи с этим, вопрос о влиянии размера наночастиц металла на

его каталитическую активность в реакции дегидрирования полициклических нафтеновых углеводородов представляет значительный интерес как с фундаментальной точки зрения (для выяснения механизма реакции), так и в прикладном аспекте, поскольку данная зависимость является одним из основных параметров, определяющих эффективность работы катализатора в устройствах хранения водорода, и должна учитываться при его разработке.

Для металлических нанесенных катализаторов удельная каталитическая активность (УКА) может радикально меняться при изменении размера наночастиц металла в зависимости от типа проводимой реакции. Для структурно-чувствительных реакций, которые, как предполагается, протекают на ансамбле атомов на поверхности металла, и к которым относятся реакции гидрирования–дегидрирования ароматических соединений, активность катализатора зависит от структуры поверхности металла и определяется не только общим количеством доступных для реакции поверхностных атомов металла.

Цель работы – сопоставление каталитической активности в реакции дегидрирования пергидротерфенила с результатами физико-химических исследований катализаторов, выявление закономерностей связанных с влиянием размера наночастиц на удельную каталитическую активность. Для синтеза катализаторов использованы оригинальные методики, разработанные авторами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы и их приготовление

Для изучения влияния дисперсности платины и палладия на процесс дегидрирования ПГТ при-

Таблица 1. Условия приготовления катализаторов

Образец	Метод нанесения прекурсора	Концентрация, состав и pH исходных рабочих растворов	Предварительное восстановление
1%Pt/C			
1	Осаждение на поверхности носителя	0.001 М H_2PtCl_6 , pH 6.9 ($Na_2CO_3 : H_2PtCl_6 = 2.1$)	Газофазное, 180°C, 1 ч,
2	Адсорбция из разбавленных растворов	0.0004 М H_2PtCl_6	Газофазное, ступенчатое: 150°C, 1 ч; 250°C, 2 ч
1%Pd/C			
3	Пропитка по влагоемкости	0.145 М $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, pH 6.9	Прокаливание в токе воздуха при 350°C, 2 ч
4	Пропитка в избытке раствора	0.012 М H_2PdCl_4 , pH 1.97	Жидкофазное
5	Осаждение на поверхности носителя	Раствор ПГК, pH 7.0 ($Na_2CO_3 : H_2PtCl_6 = 2.2$), концентрация Pd 0.004 моль/л	Жидкофазное
6	Пропитка по влагоемкости	0.145 М $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, pH 6.9	Газофазное, при 150°C, 4 ч
7	Осаждение на поверхности носителя	Раствор ПГК, pH 10.2 ($Na_2CO_3 : H_2PdCl_4 = 10$), концентрация Pd 0.004 моль/л	Жидкофазное

готовлена серия катализаторов, содержащих 1 мас. % платины или палладия на углеродном носителе Сибунит. Все использованные способы нанесения палладия и платины основаны на нанесении предшественников металлов из водных растворов хлоридных комплексов с последующим восстановлением водородом. Дисперсность металла варьировалась методом и условиями нанесения соответствующих солей металлов (табл. 1). Исходными реактивами служили $PdCl_2$ и раствор H_2PtCl_6 ($\omega(Pt) = 36.3\%$) квалификации "ч.". Растворы H_2PdCl_4 готовили растворением $PdCl_2$ в 4.6 М HCl , взятых в мольном соотношении 1 : 2.55 с последующим доведением до требуемой концентрации. Раствор $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ получали способом, аналогичным описанному в [5], путем добавления 1 М раствора аммиака к 0.146 М раствору H_2PdCl_4 при нагревании до 40–78°C.

При приготовлении катализаторов методом осаждения на поверхности носителя порошок Сибунита (фракция 0.1–0.25 мм) высыпали в исходный рабочий раствор, приготовленный добавлением 1 М раствора Na_2CO_3 к раствору H_2PtCl_6 при 19°C или к раствору H_2PdCl_4 при 4°C. Концентрация и значения pH раствора H_2PdCl_4 выбраны на основании работы [6]. Величина pH растворов и суспензий контролировалась pH-метром. Суспензию интенсивно перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 ч при тех же температурах, а затем при 80°C (Pt) и 60°C (Pd) также в течение 1 ч. Полноту осаждения (или адсорбции) проверяли качественными реакциями с KI (Pt, чувствительность 2 мкг/мл) или с диметилглиоксимом (Pd, чувствительность 0.2 мкг/мл) [5].

Для жидкофазного восстановления колбу с полученной суспензией продували водородом, затем включали перемешивание и выдерживали при слабом токе водорода ~1 ч до прекращения поглощения водорода. Газофазное восстановление проводили в U-образной трубке пропусканием водорода (0.7 см/с) над тонким слоем предварительно высушенного катализатора. Скорость нагрева порядка 10 К/мин.

Приготовление образца 2 методом адсорбции из разбавленных растворов, включая предварительную обработку Сибунита и ступенчатое восстановление образца после нанесения соединения платины, проводили по методике, аналогичной использованной ранее в работе [3].

После фильтрования суспензии образца 1, 2, 4, 5, 7 многократно промывали на фильтре дистиллированной водой, затем выдерживали в воде в течение 12 ч для более полного удаления ионов из порового пространства. Образец 6, полученный пропиткой по влагоемкости, отмывали от ионов после газофазного восстановления. Все катализаторы сушили в сушильном шкафу при 115°C.

Определение каталитической активности

Образец катализатора (100 мг) и пергидротерфенил (400 мг) загружали в реактор – кварцевую ампулу диаметром 9 мм и длиной 100 мм (рис. 1). Массовое отношение субстрат/катализатор составляет 4. Используемый пергидротерфенил получен полным гидрированием терфенила марки Santowax-R (Solutia). Состав исходного терфенила приведен в табл. 2.

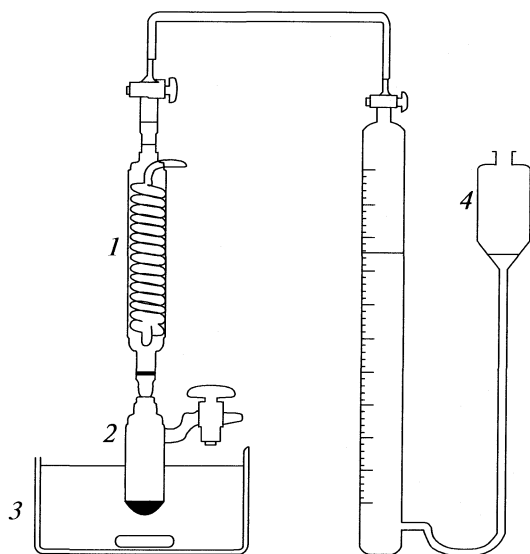


Рис. 1. Схема каталитической установки: 1 – обратный холодильник, 2 – реактор, 3 – печь-нагреватель, 4 – газовая бюретка.

Внутри реактора в слой субстрата в токонстенном кварцевом стакане помещали термопару, которая регистрировала температуру реакционной смеси. Реактор помещали в печь и нагревали до температуры 350°C. Вверху реактора смонтирован обратный холодильник для предотвращения уноса органических субстратов с потоком водорода. Профиль температуры реакционной массы (T) в ходе нагрева реактора представлен на рис. 2. Такой способ позволяет проводить реакцию дегидрирования при изменяющейся по ходу протекания реакции температуре кипения многокомпонентной смеси органических субстратов (изомеры пергидротерфенила и образующиеся в реакции изомеры частично гидрированных терфенилов). Объем выделившегося водорода определяли с помощью газовой бюретки (рис. 1). За условную меру активности катализаторов можно принять количество водорода в мл, выделившегося за первые 10 мин реакции при конверсии ПГТ менее 5% (см. табл. 2). При использованной нагрузке в реактор и при полной конверсии пергид-

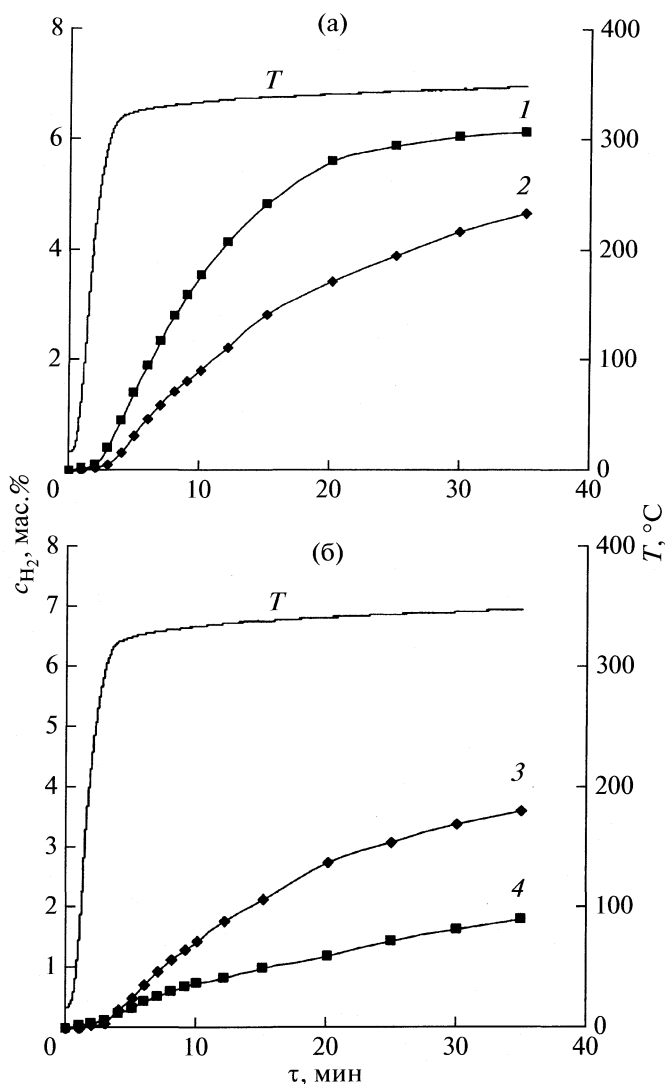


Рис. 2. Кинетические кривые выделения водорода при дегидрировании терциклогексана для катализаторов: 1% Pt/C (1, 2), 1% Pd/C (3, 4).

ротерфенила в терфенил количество выделившегося водорода должно составить 340 мл, что соответствует емкости использованного нефтяного субстрата 7.25 мас. % по водороду.

Определение дисперсности металлов

Адсорбционный метод. Для измерения дисперсности металлов в катализаторах использовали прием титрования катализаторов при температуре ~22°C импульсами оксида углерода (объем петли соответствует подаче 3.2×10^{17} молекул CO в импульсе). Образец катализатора (200 мг) помещали в реактор, на выходе из которого неадсорбированный CO в токе газа носителя (He) попадает в ячейку анализатора – катарометра. Периодичность подачи импульсов – 10 с.

Таблица 2. Состав смеси терфенилов (t – температура кипения)

Соединение	Содержание, мас. %	Формула	t , °C
Бифенил	4	$C_{12}H_{10}$	
<i>o</i> -Терфенил	23	$C_{18}H_{14}$	337
<i>m</i> -Терфенил	35		379
<i>n</i> -Терфенил	20		389
Полифенилены	18	–	–

Содержание металлов в образцах составило 6.14×10^{18} атомов Pt и 1.13×10^{19} атомов Pd. Перед титрованием катализаторы проходили стандартную обработку:

– восстановление в токе смеси 5% H_2/Ag (нагрев до $300^\circ C$, 30 К/мин, 10 мин при $300^\circ C$)

– отдув в токе гелия при $300^\circ C$ (5 мин) и далее охлаждение в токе гелия до температуры $\sim 22^\circ C$ в течение 20 мин.

Выбор температуры предварительного восстановления в H_2 – $300^\circ C$ обусловлен тем, что активность катализаторов в реакции дегидрирования ПГТ сравнивали в диапазоне температур 300 – $350^\circ C$.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 в диапазоне 6 – 60 град по 2θ при скорости вращения гониометра 0.5 град/мин, используя CuK_α -излучение. Размер кристаллитов платины рассчитывали по уширению дифракционных линий, используя формулу Дебая–Шерера и наиболее сильные отражения при 39.8 град от плоскости Pt [111] и 40.1 град от плоскости Pd [100].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активность катализаторов. На рис. 2 представлены кинетические кривые выделения водорода в ходе реакции дегидрирования пергидротерфенила. Видно, что на начальных участках кривых как для двух Pt/C-образцов, так и для Pd/C-образцов, скорости выделения водорода существенно различаются (\sim в 2 раза). Для всех образцов значения, принятые за условную меру активности (мл H_2 за 10 мин реакции), приведены в табл. 2. Очевидно, что различная активность образцов в данном случае связана только с дисперсностью платины и палладия в катализаторах, поскольку при их приготвлении был использован один и тот же углеродный носитель – Сибунит.

Следует отметить, что некоторое перемешивание катализатора в слое органических субстратов в данной конструкции микрореактора обеспечивается конвекцией субстратов при их кипении, а также дополнительно интенсивным выделением водорода. В течение короткого времени проведения эксперимента (40 – 60 мин) добиться полного выделения водорода (7.25 мас. %) без использования механического перемешивания реакционной массы невозможно.

В табл. 3 приведены результаты титрования оксидом углерода предварительно восстановленных в H_2 образцов Pt/C – 1 и 2, а также образцов Pd/C – 3 и 4, максимально отличающихся актив-

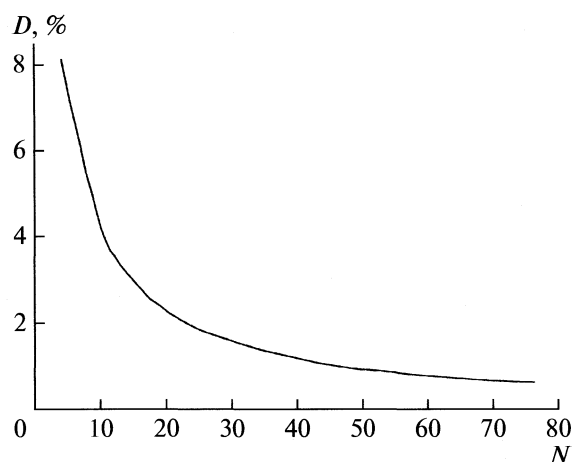


Рис. 3. Отношение доли поверхностных (доступных для адсорбции CO) атомов к общему количеству атомов металлов в кубической частице в зависимости от ее размера.

ностью в реакции дегидрирования пергидротерфенила (см. рис. 2 и 3).

Для оценки среднего размера металлических частиц в катализаторах наиболее просто представить частицы на поверхности носителя в виде кубов с пятью доступными гранями и одной в контакте с поверхностью носителя. Согласно такой простой модели рассчитывается отношение доли поверхностных атомов (S) к общему количеству (V) атомов металла в зависимости от ее размера. Расчетная кривая приведена на рис. 3. Согласно [7], размер атомов использованных в работе благородных металлов: $R_{ат}(Pt) = 1.39 \text{ \AA}$ и $R_{ат}(Pd) = 1.37 \text{ \AA}$, а кристаллическая структура металлических платины и палладия кубическая гранцентрированная.

На основании данных по адсорбции CO и модели построения частиц на поверхности носителя с некоторой незначительной погрешностью рассчитан средний размер частиц металлов в исследованных катализаторах и полученные значения дисперсности частиц Pt и Pd сопоставлены с результатами каталитических испытаний образцов в реакции дегидрирования ПГТ (см. табл. 3).

Следует отметить, что в отличие от платины, где образуются только линейные формы адсорбции CO (Pt–CO), для палладия возможно и, согласно данным работы [8], является преобладающим образование мостиковых форм адсорбции CO (Pd–CO–Pd). С учетом этого, в случае палладиевых катализаторов, расчет дисперсности проводился исходя из представления о том, что CO адсорбируется на частицах металлического Pd только в виде мостиковых форм.

Как видно из табл. 3, результаты определения дисперсности металлов по адсорбции CO хорошо согласуются с данными по каталитической активности. Так, среди платиновых катализаторов об-

Таблица 3. Сопоставление активности Pt, Pd катализаторов с дисперсностью активной фазы

Образец	<i>A</i>	<i>D</i>	<i>N</i>	σ_{ad} , нм	σ_{XRD} , нм
1%Pt/C					
1	147	0.66	7	2	A
2	75	0.24	20	6	7.5
1%Pd/C					
3	60	0.10	25*	7.5*	A
4	31	0.063	40*	12*	9
5	41				6
6	36				8
7	55				A

Обозначения: *A* – активность на H_2 (H_2 (мл), выделенный за 10 мин реакции), *D* – дисперсность молекул $\text{CO}/\text{ат.}-\text{Pt}$ (Pd), *N* – количество атомов в основании частицы в виде куба, σ_{ad} – средний размер частиц по адсорбции CO , σ_{XRD} – размер частиц по данным РФА, А – аморфное состояние вещества. Звездочкой отмечены величины, рассчитанные в предположении, что палладий преимущественно образует мостиковые формы адсорбции CO .

разец 1, обладающий наибольшей активностью, имеет максимальную дисперсность Pt (размер частиц ~2 нм). Аналогичная закономерность наблюдается и для палладиевых катализаторов. Наиболее активным является образец 3 (см. табл. 3), в котором Pd имеет максимальную дисперсность. Более того, численные значения активности и дисперсности всех отдельно рассмотренных образцов Pt/C или Pd/C хорошо согласуются в пределах погрешности.

Следует отметить (см. табл. 1), что в отличие от несколько менее активного образца 6, приготовленного по аналогичной методике, образец 3 не подвергался предварительному длительному (в течение 4 ч при 150°C) восстановлению в токе водорода. Образец 3 перед измерением дисперсности Pd был лишь кратковременно восстановлен в токе разбавленной смеси 5% H_2/Ar (10 мин при 300°C). Возможно, несколько меньшая активность образца № 6 обусловлена частичным спеканием частиц металлического Pd.

Исследования катализаторов методом РФА также позволили по уширению линий Pt и Pd оценить дисперсность металлических частиц в катализаторах и сравнить эти данные с размером частиц активных компонентов, полученных из данных по адсорбции CO . Анализ РФА данных показал, что металлическая фаза (Pt и Pd) в трех исследованных образцах 1, 3 и 7 находится в рентгеноаморфном состоянии, что свидетельствует о том, что частицы металла в них имеют размер <5 Å. Высокая дисперсность металлов в этих образцах обуславливает максимальную активность этих катализаторов в реакции дегидрирования ПГТ.

Таким образом, наблюдается прямая корреляция активности Pt/C- и Pd/C-катализаторов в реакции дегидрирования пергидротерфенила при степенях превращения ниже 30% и дисперсности металлических платины и палладия, которая была оценена двумя независимыми методами – адсорбцией CO и методом РФА-анализа.

Использованный в работе метод определения дисперсности металлов в катализаторах на углеродном носителе по адсорбции CO показал достаточно высокую сходимость результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Богдан В.И., Кустов А.Л. Каталитический композитный материал для хранения водорода и способ хранения водорода в каталитических системах на основе реакций гидрирования–дегидрирования органических соединений. Патент РФ № 2281154.
2. Sung J.S., Choo Ko Y., Kim T.H., Tarasov A.L. et al. // International J. of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 2721.
3. Okhlopko L.B., Lisitsyn A.S., Likhobov V.A. et al. // Applied Catalysis A: General 204 (2000) 229–240.
4. Rochefort A., Le Peltier F., Voitiaux J.P. // J. Catal. 1992. V. 138. P. 482.
5. Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М.: Наука, 1965.
6. Семиколенов В.А., Лавренко С.П., Зайковский В.И. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 622.
7. Перельман В.И. Краткий справочник химика. М.: Химия, 1964.
8. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов. Новосибирск: Наука, 1984.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

МЕДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА НЕПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ
НА ОСНОВЕ ОКСАЛАТА МЕДИ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА

© 2010 г. Ю. Н. Житнев, Е. А. Тверитинова, Ф. М. Спиридонов, В. В. Луний

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

E-mail: zhitnevyun@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2009 г.

Предложен метод получения медного катализатора на непористых носителях путем термического разложения оксалата меди в отсутствие кислорода. Исследованы его каталитические свойства на модельной реакции конверсии пропанола-2 в ацетон и пропилен. Изучено влияние содержания меди в катализаторе, температуры реакции и условий разложения оксалата на степень конверсии спирта и на соотношение каналов реакции. Получены электронные микрофотографии, измерены удельные поверхности и сняты рентгенограммы катализаторов.

В последние годы в связи с развитием новых технологий возросла потребность в создании методов получения наноразмерных частиц переходных металлов, в том числе наночастиц меди, которые используются в электронной технике и в производстве композиционных материалов. Перспективно применение наночастиц меди в катализе.

Медьсодержащие катализаторы широко используются как в промышленных, так и в лабораторных синтезах. Они ведут такие важные процессы, как гидрогенизация и дегидрогенизация, гидратация, окисление, конверсия водяного газа, нейтрализация токсичных газов. Методы и условия приготовления оказывают существенное влияние на их каталитическую активность. Традиционными методами нанесения металла на поверхность носителя являются: пропитка носителя раствором соли меди с последующим отжигом и восстановлением [1–9], ионный обмен – при нанесении меди на поверхность носителя в виде различных комплексов, также с последующим отжигом и восстановлением [8–10] и метод соосаждения, в котором получают медный катализатор из нерастворимых солей меди (оксалатов и карбонатов) и другого металла (Zn, Al) с последующим промыванием, высушиванием и разложением осадка [11, 12]. Известен также метод химического восстановления, включающий предварительную сенсбилизацию поверхности солями олова, нанесение платины в качестве катализатора восстановления меди на поверхности и последующий отжиг [13–15].

К нетрадиционным методам получения медьсодержащих катализаторов следует отнести парофазное осаждение меди на активированный уголь, когда прекурсором является ацетилацетонат меди [16]. В [17] предложен метод получения медноу-

гольного катализатора в неравновесных условиях взрывным разложением ацетиленида меди в вакууме. Медные катализаторы в виде композитных пленок были получены совместным низкотемпературным осаждением паров металла и мономера на подложку с последующей низкотемпературной твердофазной полимеризацией [18]. В [19] эффективный медный катализатор готовили методом осаждения атомных слоев.

Сторонники нетрадиционных методов получения медьсодержащих катализаторов считают, что традиционная многоступенчатая схема синтеза, включающая в себя адсорбцию, высушивание, отжиг и восстановление, существенно влияет на структуру катализатора и приводит к снижению каталитической активности, тогда как прямое нанесение на подложку частиц металла в большей степени способствует образованию и сохранению активных каталитических центров.

Подложкой для медных катализаторов чаще всего служат пористые соединения с развитой поверхностью, главным образом, оксиды кремния [5, 7, 9, 10, 12], алюминия [11, 13, 14], цинка [6, 11], а также активированный уголь [15, 16] и другие углеродные формы [1–4]. Оксид кремния в качестве носителя для синтеза медных катализаторов используется в самых разнообразных формах: силикагель [6, 7, 9, 10], аэросил [8, 21] и его разновидности: sab-o-sil [21], zeosil [5], оксид кремния, полученный при сжигании рисовой шелухи [22]. Оксалат меди широко используется в исследованиях как прекурсор малоразмерных частиц меди [23, 24]. Анализ работ показывает, что условия разложения оксалата (температура, газовая атмосфера, скорость нагрева и т.д.) могут влиять на состав продуктов разложения и размер частиц меди.

В настоящей работе исследовано каталитическое поведение частиц меди, полученных при

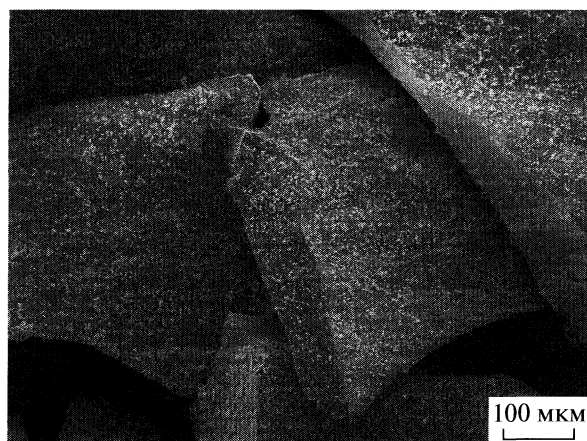


Рис. 1. Микрофотография продуктов разложения оксалата меди на поверхности частиц лампового стекла.

термическом разложении оксалата меди, осажденного на непористые материалы: кристаллический кварц, кварцевое стекло и обычное стекло люминесцентных ламп (в состав последнего, кроме оксида кремния, входят оксиды К, Na, Mg). Такой способ нанесения меди позволяет варьировать содержание меди в широком диапазоне. Применение непористых носителей минимизировало роль подложки в каталитической реакции, позволяя полнее исследовать каталитическое поведение самой меди. Каталитическая активность полученных продуктов исследовалась на примере конверсии пропанола-2 в пропилен и ацетон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы носителей без предварительной химической обработки готовили измельчением в фарфоровой ступке. Для проведения эксперимента отбирали фракции 0.5–1.0 мм. Осаждение оксалата меди на поверхности непористого носителя осуществляли сливанием эквимольных растворов сульфата меди и щавелевой кислоты. Полученный осадок центрифугировали и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ион. После высушивания на воздухе осажденный на поверхности носителя оксалат меди загружали в ампулу для вакуумирования, помещенную в электрическую печь с регулируемой температурой. Вакуумирование проводили сначала при комнатной температуре до давления 7 Па, затем устанавливали выбранную температуру разложения и откачку продолжали до полного разложения оксалата меди (~2 Па). Смеси оксалат меди + носитель имели состав 0.5, 1.0, 5.0 и 10.0% (в пересчете на свободную медь). Температура разложения варьировалась от 280 до 450°C. Оксалат меди, осажденный на эти поверхности, а также продукты термического разложения оксалата, достаточно прочно удерживаются поверхно-

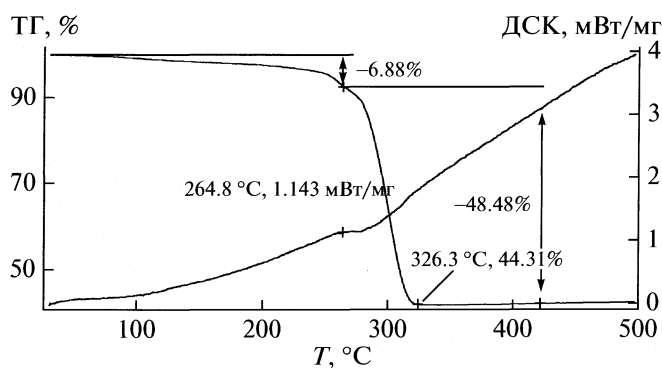


Рис. 2. Термограмма оксалата меди (в атмосфере аргона).

стью. На микроэлектронной фотографии (рис. 1) видно, что поверхность лампового стекла довольно равномерно заполнена частицами меди.

Рентгенофазовый анализ образцов катализаторов проводили на дифрактометре TROE. Удельную поверхность носителей и полученных катализаторов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на газометре ГХ-1. Микроэлектрофотографии образцов катализаторов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LA IEOL.

Каталитическую активность медных катализаторов исследовали импульсным микрокаталитическим методом [17] в реакции дегидрогенизации и дегидратации пропанола-2. Температуру каталитической реакции поддерживали с точностью до 1 К и варьировали от 120 до 350°C. Продукты каталитического превращения определяли хроматографически на хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором и колонкой с Porapak-N. Термограмму разложения оксалата меди снимали на термоанализаторе марки NETZSCH STA 409 PC/PG.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительную оценку полученных катализаторов проводили по двум параметрам — степени конверсии исходного спирта и селективности реакции по отношению к выходу ацетона (канал дегидрирования). Удельная поверхность использованных непористых материалов практически совпала и равнялась $0.15 \pm 0.03 \text{ м}^2/\text{г}$, что позволяло использовать их как достаточно инертные разбавители. Оценка эффективности образцов катализаторов на этих носителях в сравнимых условиях, показала отсутствие влияния природы носителей. Поэтому в дальнейшем все исследования проводились с катализаторами, приготовленными с использованием стекла люминесцентных ламп.

На рис. 2 приведена кривая ТГА оксалата меди, на основании которой был выбран интервал тем-

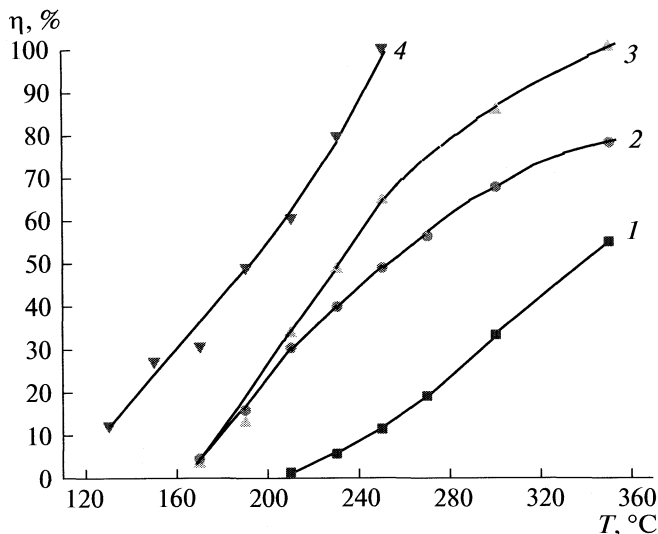


Рис. 3. Зависимости степени конверсии (η) пропанола-2 от температуры на катализаторах с различным содержанием меди: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 5, 4 – 10%.

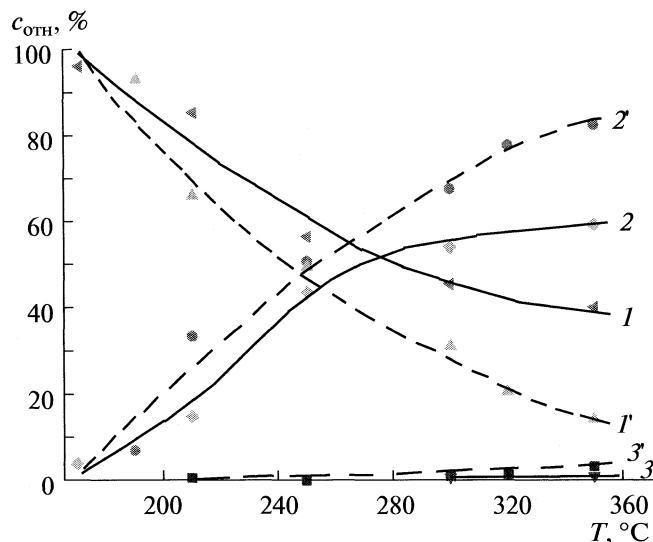


Рис. 4. Зависимости относительного содержания реагентов ($c_{отн}$) в реакционной среде от температуры реакции для 1% (1–3) и 5%-ных (1'–3') катализаторов; 1, 1' – пропанол-2; 2, 2' – ацетон; 3, 3' – пропилен.

ператур для разложения (250–450°C). На образцах катализаторов с 1%-ным содержанием меди было изучено влияние температуры разложения ($T_{разл}$) прекурсора (оксалата меди) на конверсию спирта (η) при температуре реакции 250°C:

$T_{разл}, ^\circ\text{C}$	280	330	360	450
$\eta, \%$	25	44	37	0

Видно, что максимальное превращение спирта наблюдалось при применении катализаторов, полученных разложением оксалата меди при 330°C.

Из серии экспериментов по каталитической конверсии пропанола-2 с образцами катализаторов с содержанием меди 0,5, 1,0, 5,0 и 10,0% в сравнимых условиях (рис. 3) видно, что конверсия с увеличением содержания меди растет. При 250°C для образца с 1%-ным содержанием меди конверсия спирта достигает ~50% (при 100%-ной селективности по каналу дегидрирования).

На рис. 4 приведены типичные зависимости выхода продуктов и степени конверсии спирта от температуры реакции для катализаторов с 1%-(и 5%)-ным содержанием меди. Видно, что каталитическая конверсия спирта наблюдается уже при 170°C, а при 250°C достигает 50% (75%) при высокой селективности реакции по ацетону (канал дегидрирования). В реакции с 1%-ным катализатором по меди в области температур от 210 до 330°C пропилен не обнаружен (канал дегидратации). На электронных микрофотографиях видно, что медь образуется, в основном, в виде частиц с пористой структурой размером от 150 нм до нескольких мкм (рис. 5).

Эффективная энергия активации, рассчитанная из температурной зависимости степени конверсии пропанола-2 для катализаторов с различным содержанием меди, составила ~28 и 82 кДж/моль. На этой зависимости виден переход из кинетической области протекания реакции в диффузионную, что может быть обусловлено пористой структурой образующихся кристаллитов меди.

Сравнение доли остаточной массы оксалата меди из термограммы (рис. 2), полученной в атмосфере аргона (44,31%), с теоретически рассчитанной для оксалата меди в предположении, что в отсутствие кислорода оксалат термически разлагается только на свободную медь и углекислый газ, (41,91%) показывает, что в реальных продук-

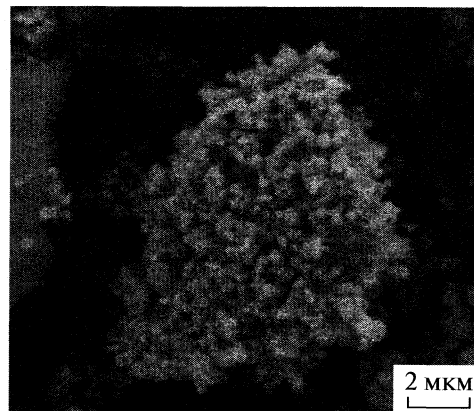


Рис. 5. Микроэлектронная фотография кристаллита меди.

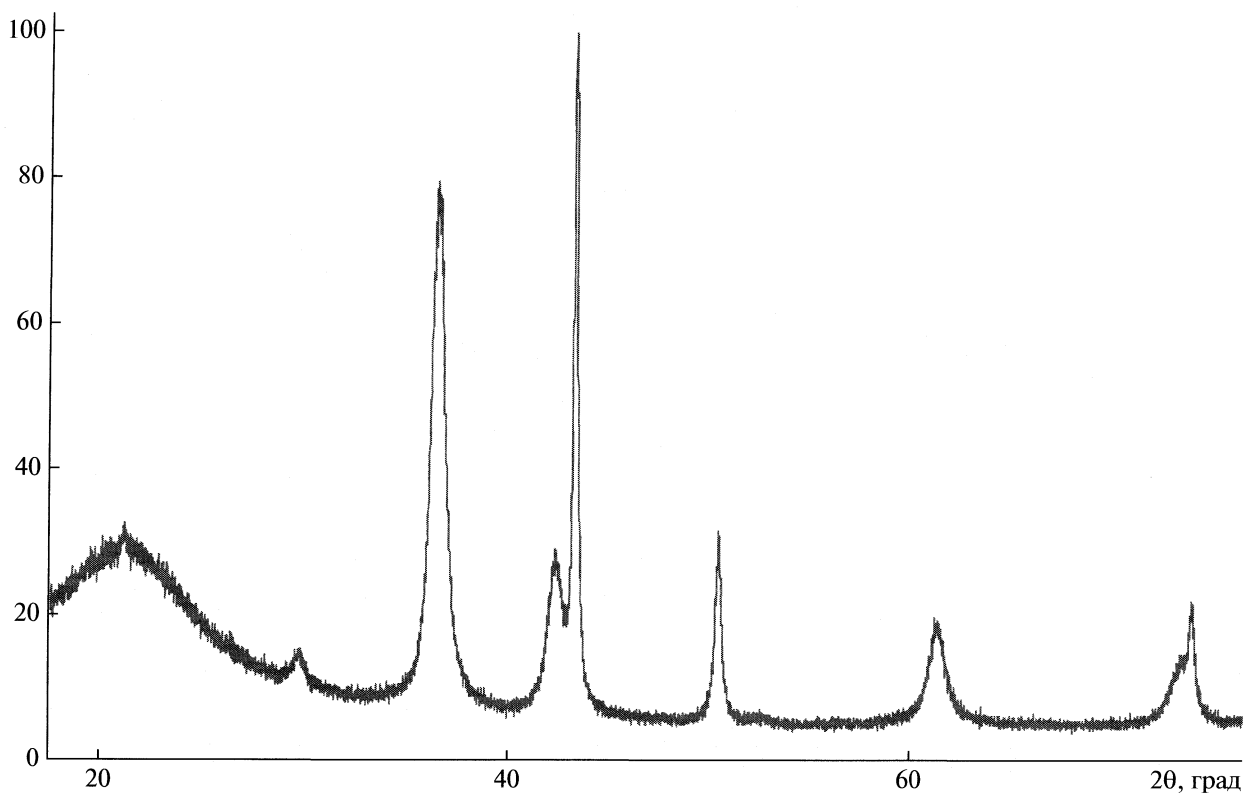


Рис. 6. Рентгенограмма продуктов пиролиза оксалата меди в условиях динамического вакуума (остаточное давление ~2 Па).

тах разложения оксалата кроме свободной меди имеются и ее оксиды. Наличие оксидов также видно на рентгенограмме продуктов пиролиза оксалата меди (рис. 6).

Проведенная по рентгенограммам оценка размеров элементарных частиц кристаллитов дала значения для меди ~40–60 нм, для оксида меди ~40 нм. Показано, что продукты термического разложения оксалата меди, осажденные на поверхности непористого носителя, проявляют достаточно высокую каталитическую активность и селективность (по каналу дегидрирования) уже при невысоких температурах (200–250°C) в реакции дегидрирования и дегидратации пропанола-2. Эффективность этих катализаторов сильно зависит от условий термического разложения оксалата меди.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении измерений Е.П. Чиненниковой и Е.А. Нестеровой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marquez-Alvarez C., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A.* // *Carbon*. 1996. V. 34. P. 339.
2. *Marquez-Alvarez C., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A.* // *Ibid.* 1996. V. 34. P. 1509.
3. *Rao R.S., K.Baker R.T., Vannice M.A.* // *Catal. Lett.* 1999. V. 60. P. 51.
4. *Ma J., Rodriguez N.M, Vannice M.A., Baker R.T.K.* // *Topics Catal.* 2000. V. 10. P. 27.
5. *Gyung Soo Jeon, Gon Seo, Jong Shik Chung* // *Korean J. Chem. Eng.* 1996. V. 13. № 4. P. 412.
6. *Zhenlu Wang, Hongchao Ma, Wanchun Zhu, Guojia Wang* // *Reakt. Cinet. Catal. Lett.* 2000. V. 769. № 2. P. 271.
7. *Rong Zhang, Yuhan Sun, Shaoyi Peng* // *Fuel*. 2002. V. 81. P. 1619.
8. *Toupance T., Kermarec M., Louis C.* // *J. Phys. Chem.* 2000. B. V. 104. P. 965.
9. *Guerreiro E.D., Gorrioz O.F., Rivarolla J.B., Arrua L.A.* // *Appl. Catal. A: General*. 1997. V. 165. P. 259.
10. *Guerreiro E.D, Gorrioz O.F., Larsen G., Arrua L.A.* // *Ibid.* 2000. V. 204. P. 33.
11. *Deng Jingfa, Sun Qi, Zhang Yulong, Chen Songying, Wu Dong* // *Ibid.* 1996. V. 139. P. 75.
12. *Zhifei Wang, Weiping Wang, Gongxuan Lu* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2003. V. 28. P. 151.
13. *Hsin-Fu Chang, M. Abu Saleque, Wen-Su Hsu, Wen-Hsiung Lin* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996. V. 109. P. 249.
14. *Wen-Hsiung Lin, Chien-Yao Hwang, Hsin-Fu Chang* // *Appl. Catal. A: General*. 1997. V. 162. P. 71.
15. *Soo-Jin Park, Jun-Sik Shin* // *J. Porous Materials*. 2004. V. 11. P. 15.

16. *Lam Frank L.Y., Xijun Hu* // Chem. Eng. Sci. 2003. V. 58. P. 687.
17. *Житнев Ю.Н., Тверитинова Е.А., Лунин В.В.* // Журн. физич. химии. 2008. Т. 82. №1. С.157.
18. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. С. 325.
19. *Ching-Shiun Chen, Jarrn-Horng Lin, Tzu-Wen Lai, Bao-Hui Li* // J. Catal. 2009. V. 263. P. 155.
20. *Ravasio N., Zaccheria F., Gargano M. et al.* // Appl. Catal. A: General 2002. V. 233. P. 1.
21. *Yuwang Han, Jianyi Shen, Yi Chen* // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 205. P. 79.
22. *Feg-Wen Chang, Wen-Yao Kuo, Kuen-Chan Lee* // Ibid 2003. V. 246. P. 253.
23. *Masound Salavati-Niasari, Fatemeh Davar, Noshin Mir* // Polyhedron. 2008. V. 27. P. 3514.
24. *Romann J., Chevallier V., Merlen A., Valmalette J.-Ch.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 5068.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.124

**УСЛОВИЕ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ
ВОДОРОД-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ В КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ
С УЧЕТОМ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПРОДУКТАМИ
ЦЕПНОГО ГОРЕНИЯ**

© 2010 г. В. И. Черныш, Н. М. Рубцов

*Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
Черноголовка, Московская область
E-mail: nmrubtss@mtu-net.ru*

Поступила в редакцию 09.06.2009 г.

Классическое условие нижнего предела самовоспламенения в кинетической области для постоянного коэффициента гетерогенной гибели ε_0 модифицировано путем учета степени заполнения поверхности атомами водорода H_s и эффективного коэффициента гетерогенной гибели $\varepsilon_{эф}$. Показано, что эти величины определяются соотношением коэффициентов прилипания χ и рекомбинации γ , при этом всегда выполняется равенство $\gamma = \varepsilon_0/2$.

Теория разветвлено-цепных процессов (РЦП) [1] количественно описывает закономерности модельного процесса горения водорода вблизи нижнего предела самовоспламенения (P_1) в кинетической области в диапазоне начальных температур T_0 (600–900 К) и начальных давлений 0.095–1.2 Торр в изотермических условиях. Согласно [1], значение P_1 определяется соотношением:

$$\phi = 2k_2[O_2]_{01} - k_{гет} = 0, \quad (1)$$

где ϕ – фактор разветвления, k_2 – константа скорости реакции разветвления, $[O_2]_{01}$ – начальная концентрация кислорода на P_1 , $k_{гет}$ – константа скорости гетерогенной гибели атомов H:

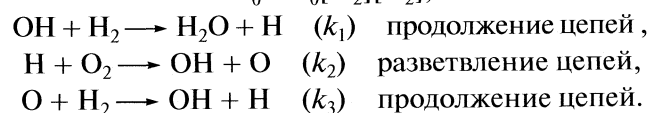
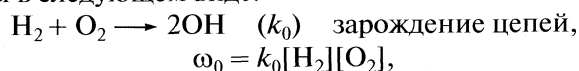
$$k_{гет} = \varepsilon_0 C/d = \text{const}, \quad (2)$$

где ε_0 – вероятность гетерогенной гибели атомов H, C – тепловая скорость атомов H, d – диаметр реакционного сосуда.

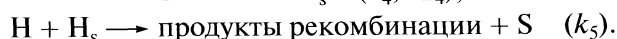
Условие (1) было получено на основании следующих предположений [1]: адсорбция атомов и радикалов равносильна обрыву цепей; гетерогенная гибель протекает по первому кинетическому порядку по их концентрации; состояние поверхности не изменяется в течение всего процесса самовоспламенения. Однако в [2–6] было показано, что в ходе цепного горения происходит обратное изменение состояния поверхности, при этом адсорбция активных частиц способна приводить не только к обрыву реакционных цепей, но и к их развитию с участием адсорбированного радикала $HO_{2,s}$ [7, 8]. Этот подход был применен в [2–6] для объяснения причин резкого увеличения скорости разветвленно-цепного горения водород-кислородных смесей вблизи P_1 [9]. При этом авторы [2–5] исходили из того, что вне области

самовоспламенения и в периоде индукции концентрация атомов водорода крайне низка и реакциями отрицательного взаимодействия цепей можно пренебречь: в этих условиях $k_{гет} = \text{const}$; эта величина и определяет P_1 .

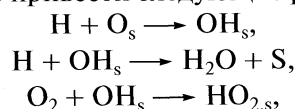
В настоящей работе указанный подход модифицирован путем учета кинетики процессов адсорбции, десорбции и рекомбинации (АДР) атомов H в периоде индукции вблизи P_1 в кинетической области обрыва реакционных цепей. Вычислим P_1 и выгорание на пределе η_1 . Согласно [1], основные газофазные реакции вблизи P_1 могут быть записаны в следующем виде:

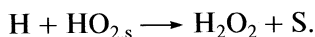


Взаимодействие атомов H с поверхностью S_0 представляется в виде одностадийного процесса: $H + S_0 \longrightarrow$ гибель. Представим процесс гибели атомов H в виде двухстадийного процесса по Ленгмюру:



Следует отметить, что продуктами рекомбинации активных частиц являются валентно насыщенные молекулы H_2 , O_2 , H_2O , H_2O_2 и гидроксидные радикалы HO_2 [2–5]. В качестве примеров можно привести следующие реакции:





С учетом этого обстоятельства константа скорости рекомбинации k_5 отражает суммарный процесс гибели атомов водорода при взаимодействии их с поверхностью.

При описании процессов в области P_1 выполняется соотношение [1]:

$$[\text{H}] \gg [\text{OH}], [\text{O}]. \quad (3)$$

Положим, что подобное соотношение выполняется и для частиц, адсорбированных на поверхности

$$[\text{H}_s] \gg [\text{OH}_s], [\text{O}_s]. \quad (4)$$

Справедливость соотношения (4) основана на том, что значения ε_0 , полученные с использованием метода пределов самовоспламенения для водород-кислородной смеси [1, 10] близки к значениям коэффициента гетерогенной рекомбинации γ атомов H, полученных прямыми методами [11–14].

Отметим, что прямыми опытами [13] было показано, что рекомбинация атомов водорода при высоких температурах происходит по ударному механизму (Ридила–Или). С учетом этого примем, что вблизи P_1 основными активными частицами являются атомы H, гибель которых осуществляется в последовательности процессов (k_4 , k_{-4} , k_5), при этом выполняется

$$[\text{H}_s] + [\text{S}] = [\text{S}]_0, \quad (5)$$

где H_s – поверхность, занятая адсорбированными атомами H, S – незанятая поверхность [см²].

С учетом приведенного кинетического механизма и условий (3)–(5) получаем

$$V_0 d[\text{H}]/dt = 2w_0 V_0 + 2k_2[\text{H}][\text{O}_2]V_0 - k_4[\text{H}][\text{S}] + k_{-4}[\text{H}_s]/\tau - k_5[\text{H}][\text{H}_s], \quad (6)$$

$$V_0 d[\text{O}_2]/dt = -w_0 V_0 - k_2[\text{H}][\text{O}_2]V_0, \quad (7)$$

$$(1/\tau)d[\text{H}_s]/dt = k_4[\text{H}][\text{S}] - k_{-4}[\text{H}_s]/\tau - k_5[\text{H}][\text{H}_s]. \quad (8)$$

Здесь V_0 – объем реактора, τ – площадь поверхности, занимаемая одним центром адсорбции ($\sim 10^{-15}$ см²); величина $[\text{H}_s]/\tau$ определяет полное число адсорбированных атомов водорода,

$$k_4 = C\chi/4, \quad (9)$$

$$k_{-4} = k_d, \quad (10)$$

$$k_5 = C\gamma/4, \quad (11)$$

где k_d – константа скорости десорбции [с⁻¹], определяемая формулой Френкеля [15]; χ и γ – коэффициенты прилипания и рекомбинации соответственно, т.е. $\chi \geq \gamma$. Для однородной поверхности величины χ и γ представляют собой вероятности прилипания и рекомбинации на один удар о поверхность.

В классической модели [1] гибель атомов водорода, определяемая процессом $\text{H} + \text{S} \rightarrow$ гибель, требует в 2 раза меньше ударов о поверхность, чем

гибель в результате рекомбинации по стадиям k_4 и k_5 , это означает, что

$$\gamma = \varepsilon_0/2, \quad (12)$$

т.е. гибель атомов водорода по рассматриваемой в данной работе модели происходит на доле поверхности, уже занятой атомами водорода.

Складывая уравнения (6) и (8), получаем

$$d[\text{H}]/dt = 2\omega_0 + 2k_2[\text{H}][\text{O}_2] - (1/\tau V_0)d[\text{H}_s]/dt - (2k_5/V_0)[\text{H}][\text{H}_s]. \quad (13)$$

Сравнивая соотношения (1) и (13), можем обозначить:

$$\phi = 2k_2[\text{O}_2] - \{(1/V_0[\text{H}]\tau)d[\text{H}_s]/dt + (2k_5/V_0)[\text{H}_s]\}, \quad (14)$$

$$k_{\text{тер}} = (1/V_0[\text{H}]\tau)d[\text{H}_s]/dt + (2k_5/V_0)[\text{H}_s]. \quad (15)$$

Вычислим условие предела самовоспламенения P_1 с учетом уравнений (13)–(15), полагая $d[\text{H}]/dt = 0$ и $d[\text{H}_s]/dt = 0$. Из последнего соотношения с учетом (8) имеем

$$[\text{H}_s] = k_4[\text{H}][\text{S}]_0 / \{(k_4 + k_5)[\text{H}] + k_{-4}/\tau\}. \quad (16)$$

Из уравнений (13) и (16) получаем

$$\omega_0 + k_2[\text{H}][\text{O}_2] - (1/V_0)k_4k_5[\text{H}]^2[\text{S}]_0 / \{(k_4 + k_5)[\text{H}] + k_{-4}/\tau\} = 0. \quad (17)$$

Из уравнения (17) получаем критическое условие существования стационарной концентрации $[\text{H}]$:

$$2k_2[\text{O}_2]_1 - (2[\text{S}]_0/V_0)k_4k_5/(k_4 + k_5) = 0, \quad (18)$$

где $[\text{O}_2]_1$ – концентрация кислорода на нижнем пределе P_1 непосредственно перед самовоспламенением. Соотношение (18) легко получить также из уравнения (14), полагая $\phi = 0$, $d[\text{H}_s]/dt = 0$ и $[\text{H}] \rightarrow \infty$ в уравнении (16). В этом случае из (16) получаем также величину стационарной поверхности $[\text{H}_s]_1$, определяющую предельное покрытие доли поверхности $[\text{S}]_0$ адсорбированными атомами водорода:

$$[\text{H}_s]_1 = k_4[\text{S}]_0 / (k_4 + k_5). \quad (19)$$

Из уравнения (18) следует, что заданному давлению P_1 соответствует эффективная вероятность гибели атомов водорода, с учетом соотношений (9), (10), (12) представляемая в виде:

$$\varepsilon_{\text{эф}} = \varepsilon_0\chi / (\chi + \gamma), \quad (20)$$

где множитель $\chi / (\chi + \gamma)$ определяет относительную долю поверхности, заполненную адсорбированными атомами водорода и не зависит от скорости десорбции на пределе P_1 . Из уравнения (20) следует также, что при $0 \leq \gamma \leq \chi$ выполняется соотношение $\varepsilon_0/2 \leq \varepsilon_{\text{эф}} \leq \varepsilon_0$.

Сопоставим соотношения (1) и (18). Вычтем эти равенства одно из другого:

$$2k_2([\text{O}_2]_{01} - [\text{O}_2]_1) = \varepsilon_0(1 - \chi/(\chi + \gamma))(C/d) = \varepsilon_0\gamma/(\chi + \gamma)(C/d). \quad (21)$$

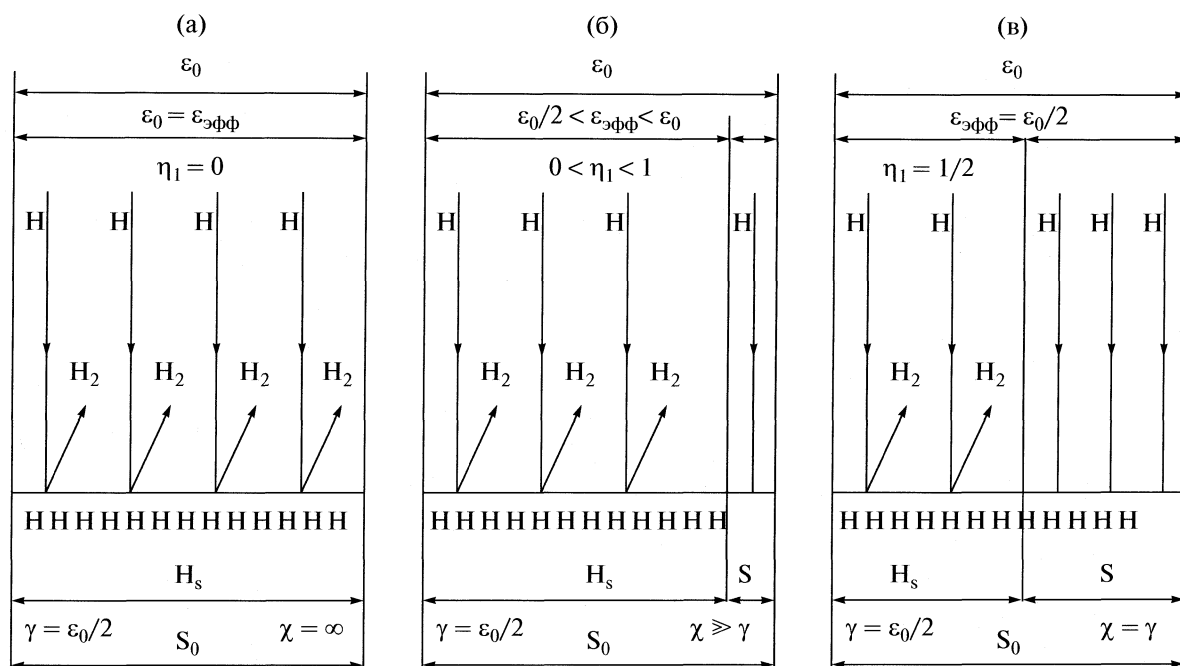


Иллюстрация сравнительного вклада адсорбции и рекомбинации атомов водорода при их взаимодействии со стенкой реактора (пояснения см. текст).

Обозначая величину выгорания на пределе самовоспламенения P_1 как η_1 , имеем $\eta_1 = ([O_2]_{01} - [O_2]_{11})/[O_2]_{01}$ и с учетом соотношения (21) получаем

$$\eta_1 = \gamma / (\chi + \gamma). \quad (22)$$

Отсюда при сильной рекомбинации $\chi = \gamma$ значение $\eta_1 = 0.5$, а в общем случае $0 \leq \eta_1 \leq 0.5$.

Схематично взаимосвязь ε_0 , $\varepsilon_{эф}$ и η_1 представлена на рисунке. Очевидно, ε_0 можно определить из эксперимента по соотношению (1). Рисунок, а соответствует классическому подходу [1]. Поверхность мгновенно заполняется адсорбированными атомами водорода, при этом $\varepsilon_0 = 2\gamma$, а выгорание на P_1 составляет $\eta_1 = 0$, величине χ соответствует “эффективное” значение $\chi = \infty$. Рисунок, б соответствует сильной адсорбции и слабой рекомбинации. Поверхность модифицируется атомами водорода в течение периода индукции, $\chi > \gamma$. Рисунок, в соответствует равенству скоростей адсорбции и рекомбинации. И в этом случае условие самовоспламенения соответствует модифицированной поверхности. При этом $\varepsilon_0 = 2\gamma$, $\chi = \gamma$, $\eta_1 = 0.5$.

В работах [2, 16] при использовании классической методики постановки экспериментов [1] было получено $\eta_1 = 0.4$. Согласно приведенному анализу, этот случай близок к условиям рисунка, в. Используя соотношение (22) и то, что $\varepsilon_0 = 2\gamma$, по известной величине $\eta_1 = 0.4$ и $\varepsilon_0 = 10^{-4}$ [1] можно определить коэффициент прилипания $\chi = 1.5 \times 10^{-4}$.

В [17–19] поверхность реактора обрабатывали сотнями самовоспламенений. После такой обработки была экспериментально получена величина $\eta_1 \approx 0$. Это послужило основанием для авторов [17–19] сделать вывод о том, что “аномально глубоких” выгораний не существуют. На самом деле, обработка поверхности сотнями вспышек приводила фактически к “пассивации” поверхности (рисунок, а). Действительно, учитывая то, что в [17–19] было получено значение $\varepsilon_0 = 10^{-6}$, а также $\chi = 1.5 \times 10^{-4}$, $\varepsilon_0 = 2\gamma$, из уравнения (22) получаем $\eta_1 = 0.006$, т.е. близкое к нулю значение.

Результаты приведенного анализа согласуются с подходом авторов [2, 4–6, 16] объясняющих причины наблюдаемых на опыте “аномально глубоких” выгораний модификацией поверхности промежуточными продуктами цепного горения и влиянием этого процесса на величину коэффициента гетерогенной гибели. Показано, что величина выгорания η_1 на первом пределе в кинетической области определяется процессом модифицирования поверхности реактора активными центрами цепного горения.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 08-03-01034-а и № 10-08-00305).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.

2. *Азатян В.В., Вагнер Г.Г.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 2. С. 165.
3. *Азатян В.В.* Новые закономерности в газофазных разветвлено-цепных процессах: Дис....докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978. 370 с.
4. *Азатян В.В., Арутюнян Г.А., Дзоценидзе З.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3151.
5. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 6. С. 1301.
6. *Поморцев В.В., Азатян В.В., Александров И.В.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 1. С. 95.
7. *Азатян В.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 391.
8. *Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И. и др.* // Там же. 2005. Т. 79. № 3. С. 397.
9. *Азатян В.В., Семенов Н.Н.* // Кинетика и катализ. 1972. Т.13. № 1. С. 17.
10. *Кислюк М.У., Крылов О.В.* // Там же. 1970. Т. 11. № 5. С. 1200.
11. *Smith W.V.* // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 1. P. 110.
12. *Лавренко В.А.* Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел. Киев.: Наукова думка, 1973. 24 с.
13. *Азатян В.В., Григорян Ф.А., Филиппов С.Б.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 6. С. 1389.
14. *Беркут В.Д., Кудрявцев Н.Н., Новиков С.С.* Теплофизические свойства поверхностей, обусловленные аккомодацией химической энергии сверхзвукового потока диссоциированного газа // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, 1986. № 2. 140 с.
15. *Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Пер. с англ. Г.Л. Агафонова. Под ред. П.А. Власова. М.: Физматлит, 2003. 352 с.
16. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 2. С. 180.
17. *Александров Е.Н., Козлов С.Н., Кузнецов Н.М.* // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 2. С. 32.
18. *Александров Е.Н., Арутюнов В.С., Дубровина И.В. и др.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 5. С. 765.
19. *Александров Е.Н.* // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 2. С. 10.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:546.214

ВЛИЯНИЕ ФОСФАТОВ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА В ВОДЕ:
ИНГИБИРОВАНИЕ ЦЕПНОГО ПРОЦЕССА

© 2010 г. П. А. Морозов, Б. Г. Ершов

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва
E-mail: ershov@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 10.06.2009 г.

Установлено, что добавки фосфатов уменьшают скорость разложения озона в воде: они акцептируют гидроксильные радикалы и вследствие этого ингибируют цепной процесс разложения озона. Показано, что присутствие фосфатов приводит к снижению порядка реакции от второго для чистой воды к полуторному; константы скорости разложения озона в присутствии различных концентраций фосфата возрастают при увеличении значения рН (4–9).

Озон находит широкое применение для дезинфекции и подготовки питьевой воды, разложения органических загрязнителей в сточных водах и технологических растворах, для отбеливания бумаги и для решения других промышленных задач. Скорость протекающих процессов в воде в определяющей степени зависит от значения рН, природы присутствующих примесей и особенностей механизма их взаимодействия с озоном. Процесс разложения озона в чистой воде достаточно сложен и на первой стадии при $\text{pH} \geq 5$ включает его взаимодействие с гидроксильным ионом OH^- , что в конечном итоге приводит к образованию H_2O_2 , O_3^- , радикалов $\cdot\text{OH}$ и $\text{HO}_2\cdot$ [1–4]. Эти продукты, в свою очередь, реагируют с озоном, иницируя, процесс его цепного распада. Разложение органических и неорганических соединений в воде может осуществляться в результате “прямого окисления” их озоном или/и “непрямого окисления” продуктами его распада, в первую очередь, гидроксильными радикалами [5–7].

Процесс “непрямого окисления” интенсифицируется при добавлении в воду пероксида водорода или/и использовании ультрафиолетового излучения и ультразвукового воздействия, которые ускоряют разложение озона и приводят к дополнительному образованию радикалов $\cdot\text{OH}$. Природа соединения в определяющей степени влияет на преобладание типа окислительной реакции. Так, например, константы скорости прямого окисления органических соединений озоном, как правило, относительно невысоки (10^{-5} – 10^3 л моль $^{-1}$ с $^{-1}$) [8]. Исключение составляют амины, аминокислоты, олефины, некоторые ароматические соединения (для них значение k может достигать 10^5 – 10^6 л моль $^{-1}$ с $^{-1}$) [8].

Гидроксильные радикалы, в отличие от озона, реагируют практически со всеми органическими соединениями с очень высокими константами

скорости (10^8 – 10^{10} л моль $^{-1}$ с $^{-1}$) [8]. Конечно, необходимо учитывать то, что концентрация озона всегда превышает концентрацию гидроксильных радикалов. Сходная картина наблюдается и для многих неорганических соединений. Это становится особенно важным для некоторых из них, например, фосфатов, которые широко использовались в качестве буферизирующей добавки при изучении кинетики саморазложения озона в “чистой” воде [9–12]. При этом исходили из того, что озон практически не реагирует с фосфат-ионами. В результате в работах, выполненных с применением фосфатов, сообщались порядки реакции разложения озона в воде от первого до второго, а также приводились заметно отличающиеся значения констант скорости. Так, в работе [9] было выявлено 30-кратное снижение константы скорости реакции разложения озона по второму порядку при повышении концентрации фосфата от 0.1 до 1.0 моль/л. В [10, 11] для описания разложения озона была использована кинетика полуторного порядка. В работе [12] приводится 2-ой порядок реакции разложения озона и утверждается отсутствие влияния фосфатного буфера на скорость разложения озона. Однако, на наш взгляд, использование относительно низкой концентрации фосфата (всего 1 ммоль/л) недостаточно для последнего вывода. Совокупность приведенных результатов свидетельствует в пользу того, что присутствие фосфат-ионов оказывает непосредственное влияние на разложение озона в воде.

Цель настоящей работы – систематическое исследование разложения озона в растворах, содержащих фосфат-ионы, и оценка их роли в ингибировании цепного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали трижды дистиллированную воду, которую подвергали предварительной обработке озоном для разложения возможно присутствующих в ней органических примесей. Удельное сопротивление составляло 2 МОм/см. Величины pH регулировали применением растворов Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 ("ч.д.а.") установленной концентрации. Для варьирования ионной силы растворов с установленной величиной pH и концентрацией фосфат-ионов использовали NaClO_4 ("ч.д.а.").

Для получения озона применяли озонатор с капиллярной разрядной камерой, обеспечивающий создание озono-кислородной смеси (ОКС) с высокой концентрацией озона (вплоть до 200 мг л^{-1}). Определение $[\text{O}_3]$ в ОКС проводили с помощью оптического УФ-анализатора. Небольшой объем исследуемого раствора (40–50 мл) с установленным составом и величиной pH, через который при перемешивании пропускали озono-кислородную смесь с содержанием O_3 до 160 мг/л , после озонирования помещали в ячейку. Она представляла собой герметично закрываемую спектрофотометрическую кювету с длиной оптического пути 1 см. Концентрацию озона определялась спектрофотометрически по поглощению при 260 нм (величина коэффициента экстинкции $2950 \text{ моль л}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [13].

Оптические спектры озона в водных растворах записывали на спектрофотометре Specord M40. Во избежание воздействия внешнего освещения или фотохимического разложения озона регистрирующим пучком УФ-света в спектрофотометре измерительные ячейки покрывали алюминиевой фольгой, а между измерениями хранили в темноте. Опыты проводили при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены кинетические кривые разложения озона в воде в присутствии NaH_2PO_4 . Кривая 1 соответствует кинетике распада озона в растворе с величиной pH 4.4, установленной 0.001 М растворами хлорной кислоты и гидроксида натрия. При этом значении pH фосфат-ион практически полностью находится в форме H_2PO_4^- . Видно, что увеличение содержания соли приводит к замедлению разложения озона. Отметим, что кинетика разложения озона в чистой воде хорошо описывается уравнением реакции второго порядка по концентрации озона и катализируется гидроксильными ионами OH^- в диапазоне pH примерно от ~4 до 8 [14]. Как показывают результаты настоящих исследований, при внесении NaH_2PO_4 наблюдается отчетливая тенденция снижения порядка реакции от второго к полупорядковому в тем большей степени, чем выше концен-

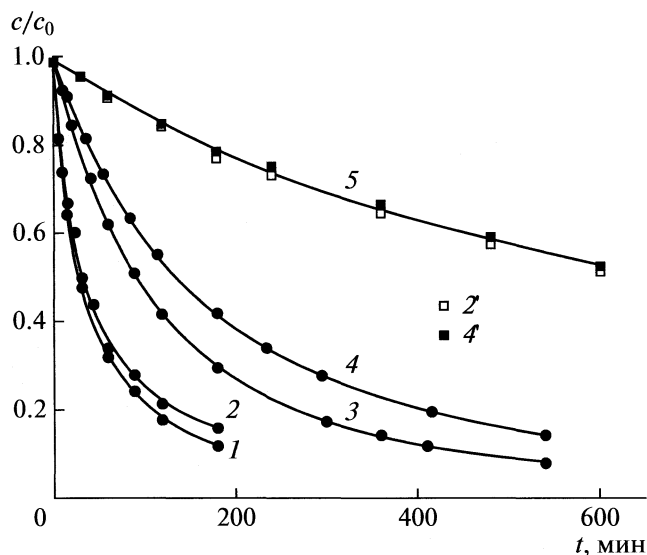
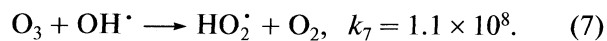
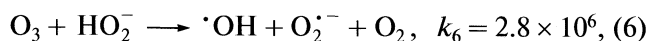
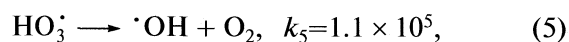
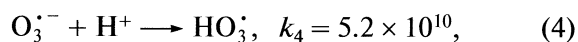
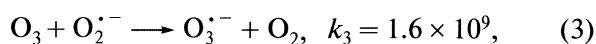
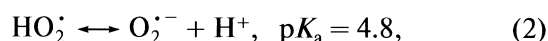
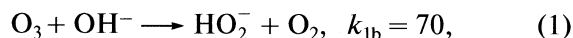


Рис. 1. Влияние NaH_2PO_4 на процесс разложения озона в водном растворе. $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ (1 — 0, 2, 2' — 50, 3 — 100, 4, 4' — 250 ммоль/л); 2' и 4' в присутствии (5 ммоль/л) трет-бутанола. Значение pH 4.4, исходная концентрация озона в растворе $c_0 = 0.4 \text{ ммоль/л}$.

трация введенной соли. Константа скорости реакции полупорядкового порядка по озону не зависит от его начальной концентрации в диапазоне 0.1–0.4 ммоль/л. Это наблюдение, как мы уже указывали, соответствует результатам работ [9–12], авторы которых преимущественно связывали кинетику полупорядкового порядка с особенностями механизма разложения озона в чистой воде. Фосфатам при этом отводилась роль инертных буферующих добавок.

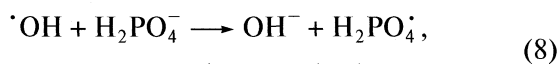
Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что фосфат не является инертным компонентом и оказывает непосредственное влияние на процесс разложения озона в воде. Разложение озона происходит по цепному механизму и катализируется присутствием ионов OH^- [1–4]. Ниже приведены основные реакции этого сложного процесса (величины констант скорости реакций (k_i , $\text{л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$) приводятся по данным [8]):



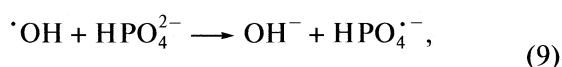
Быстрые реакции свободных радикалов и пероксида водорода, образующихся в первичном акте

разложения озона в воде (1), приводят к формированию радикалов $\cdot\text{OH}$ и $\text{HO}_2\cdot$ (реакции (5), (6) и (7)) и развитию цепного механизма разложения озона. Обрыв цепи происходит при их рекомбинации. В [15] отмечается, что фосфат-ионы практически не взаимодействуют с озоном. В частности, для иона H_2PO_4^- приводится значение константы, ограниченной чувствительностью метода, использованного для её определения ($< 2 \times 10^{-4}$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$). В действительности, если мы обратимся к нашим результатам, представленным на рис. 1, то придем к заключению о том, что присутствие H_2PO_4^- , напротив, увеличивает устойчивость озона в воде.

В то же время известно [16], что гидро- и дигидрофосфат-ионы реагируют с гидроксильными радикалами:

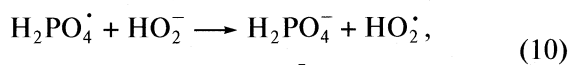


$$k_8 = 2 \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1},$$



$$k_9 = 1.5 \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

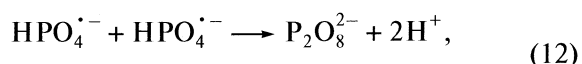
Однако к настоящему моменту не сообщалось о взаимодействии фосфатных радикалов с $\text{HO}_2\cdot$ и $\text{O}_2\cdot^-$. В результате акцептирования радикалов $\cdot\text{OH}$ снижается скорость разложения озона в воде вследствие ингибирования цепного процесса. Основными реакциями исчезновения образующихся фосфатных радикалов являются их взаимодействие с пероксидом водорода и их рекомбинация (k , л моль $^{-1}$ с $^{-1}$):



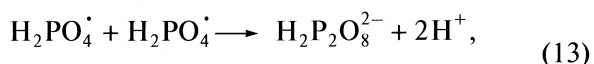
$$k_{10} = 5.5 \times 10^7,$$



$$k_{11} = 2.7 \times 10^7,$$



$$k_{12} = 1.5 \times 10^8,$$



$$k_{13} = 1 \times 10^9.$$

Нельзя также исключить возможные реакции с радикалами $\text{HO}_2\cdot$ и $\text{O}_2\cdot^-$:



Таким образом, в результате образования и гибели фосфатного радикала расходуются две ча-

стицы, обладающие высокой реакционной способностью по отношению к озону: $\cdot\text{OH}$ и $\text{HO}_2\cdot$, а образуется одна — пероксильный радикал $\text{HO}_2\cdot$. Это приводит к ингибированию цепного процесса разложения озона в воде в присутствии фосфат-ионов и снижению скорости его распада.

Небольшая добавка *трет*-бутанола, являющегося гораздо более активным акцептором радикалов $\cdot\text{OH}$ ($k = 6 \times 10^8$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$) по сравнению с фосфатами, и отличающегося одновременно сравнительно низкой скоростью взаимодействия с озоном ($k = 0.003$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$) [17], приводит к еще большему снижению скорости разложения O_3 . При этом разложение озона в присутствии 5 ммоль/л $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ не зависит от концентрации присутствующего фосфата (рис. 1, кривая 4). Это вызвано тем, что спирт захватывает практически все радикалы $\cdot\text{OH}$, и поэтому фосфаты на этот процесс заметным образом не влияют. Обращает также на себя внимание тот факт, что кинетика процесса достаточно хорошо описывается уравнением реакции первого порядка по концентрации озона. Установлено, что константа скорости изменяется пропорционально концентрации добавленного спирта, т.е. этот процесс является реакцией псевдопервого порядка и связан со взаимодействием озона непосредственно со спиртом. Рассчитанная нами величина константы скорости оказалась равной 0.003 ± 0.001 л моль $^{-1}$ с $^{-1}$, что совпадает с приводимой в работе [17].

Долю гидроксильных радикалов $f_{\cdot\text{OH}}$, которые не были захвачены фосфат-ионами в реакциях (8) и (9) и вследствие этого приняли участие в реакции (7) разложения озона, можно оценить, используя следующее выражение:

$$f_{\cdot\text{OH}} = k_7[\text{O}_3] / (k_7[\text{O}_3] + k_8[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + k_9[\text{HPO}_4^{2-}]).$$

При pH 4.4 практически единственной формой фосфат-иона, существующей в растворе, является моногидрофосфат-ион. В присутствии 0.4 ммоль/л озона величина $f_{\cdot\text{OH}}$ составляет 0.90, 0.95 и 0.98 для растворов с концентраций NaH_2PO_4 , равной 0.250, 0.100 и 0.050 моль/л соответственно. Сравнение кривых разложения озона (см. рис. 1) показывает, что в присутствии 0.250 моль/л NaH_2PO_4 акцептирование фосфатом всего 10% радикалов $\cdot\text{OH}$, образующихся на начальной стадии процесса разложения озона, уже заметно влияет на скорость процесса. Концентрация фосфата обычно на несколько порядков превышает концентрацию растворенного озона и практически не изменяется в ходе его исчезновения. Поэтому фактор $f_{\cdot\text{OH}}$, характеризующий долю радикалов $\cdot\text{OH}$, захваченных озоном, в процессе его разложения уменьшается, а влияние фосфата на ингибирование цепного процесса на-

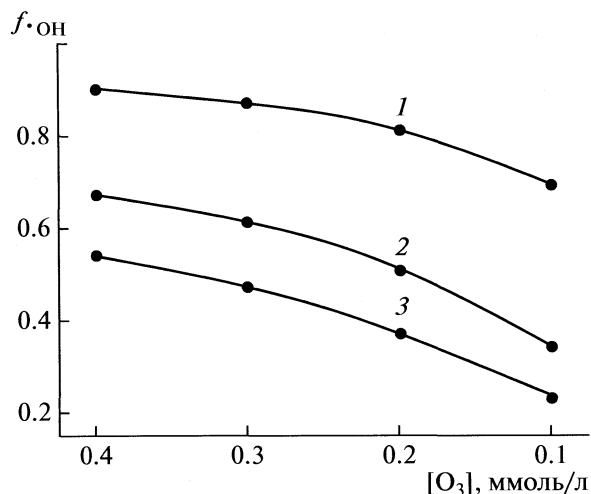
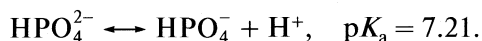


Рис. 2. Зависимость $f \cdot \text{OH}$ от концентрации озона в растворе, содержащем 250 ммоль/л NaH_2PO_4 . Значения pH растворов: 1 – 4.4, 2 – 6.8, 3 – 9.2.

против возрастает. На рис. 2 отражена динамика изменения фактора $f \cdot \text{OH}$ для раствора, содержащего 250 ммоль/л NaH_2PO_4 , в водных растворах при различных значениях pH. Расчеты проводились по вышеприведенному уравнению с учетом следующего равновесия:



Как следует из данных рис. 2, с ростом pH влияние фосфата на ингибирование цепного разложения озона увеличивается, что объясняется увеличением содержания ионов H_2PO_4^- по сравнению с H_2PO_4^- и их более высокой реакционной способностью по отношению к радикалам $\cdot\text{OH}$ ($k_9/k_8 = 7.5$). Влияние фосфата тем значительнее, чем меньше содержание озона в растворе. Роль больших концентраций фосфата как акцепторной добавки в значительной степени проявляется лишь при малом содержании озона в нейтральной и слабощелочной среде.

Для определения роли ионной силы в процессе разложения озона нами был проведен ряд опытов с растворами, содержащими соль NaClO_4 . Видно (рис. 3), что в присутствии 0.100 моль/л NaH_2PO_4 кинетика процесса разложения озона, как мы уже указывали, описывается достаточно хорошо в координатах уравнения реакции полуторного порядка. Наличие в растворе высоких концентраций NaClO_4 (от 0.250 до 0.750 моль/л) инертного по отношению к озону и радикальным продуктам его разложения, не приводит ни к ускорению, ни к замедлению процесса.

На рис. 4 приведена зависимость константы скорости разложения озона от величины pH для

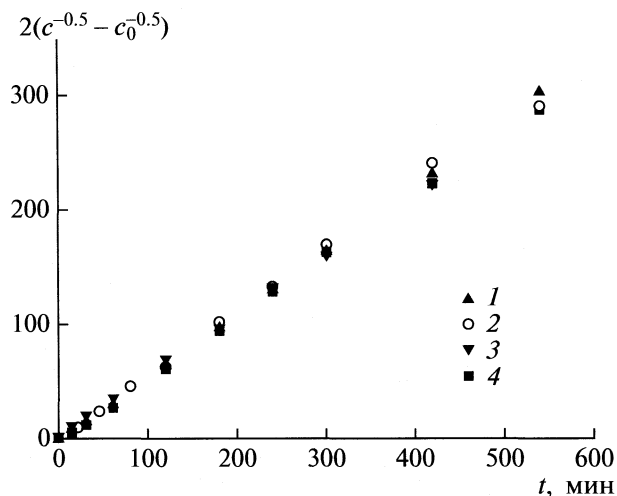


Рис. 3. Влияние содержания NaClO_4 на кинетику разложения озона в координатах реакции полуторного порядка. Раствор: 100 ммоль/л $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$, $[\text{O}_3]_0 = 0.4$ ммоль/л; pH 4.4; $[\text{NaClO}_4]$: 1 – 0, 2 – 250, 3 – 500, 4 – 750 ммоль/л.

растворов с различным содержанием фосфатов. Здесь же приведены значения констант, взятых нами из работы [11], в которой кинетика разложения озона в воде в присутствии 20 ммоль/л также описывается уравнением полуторного порядка. Видно, что при всех фиксированных значениях pH константа скорости разложения озона уменьшается при увеличении содержания фосфата в растворе. На отрезке pH 6–7 наблюдается излом примерно линейной зависимости величины k от значения pH для растворов с разными концентрациями фосфатов. По-видимому, это объясняется ростом доли моногидрофосфата, который явля-

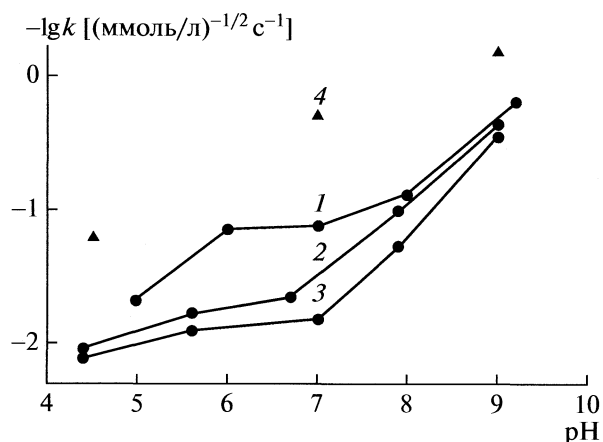


Рис. 4. Зависимости константы скорости полуторного порядка от величины pH. Концентрация NaH_2PO_4 : 1 – 50, 2 – 100, 3 – 250, 4 – 20 ммоль/л [11]; $[\text{O}_3]_0 = 0.10\text{--}0.40$ ммоль/л.

ется более активным акцептором радикалов $\cdot\text{OH}$, чем двухзамещенный анион. Дальнейшее увеличение концентрации гидроксильных ионов и образование радикалов в заметно меньшей степени компенсируются ростом “акцепторной емкости” раствора. Однако на всем интервале pH сохраняется тенденция к увеличению устойчивости озона с ростом $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] + [\text{NaH}_2\text{PO}_4]$.

Таким образом, присутствие фосфата заметно влияет на кинетику разложения озона в воде. Это вызвано его взаимодействием с образующимися гидроксильными радикалами, что приводит к ингибированию цепного процесса. Степень влияния зависит от концентрации добавки, величины pH и концентрации озона. Сложный характер влияния указанных факторов в значительной мере объясняет разногласия в трактовке экспериментальных данных, полученных разными исследователями [9–12]. Различия в наблюдаемом порядке реакции разложения озона, значениях измеряемой константы скорости и других параметров, как мы видим, вызваны присутствием фосфатов (или других “буферирующих” добавок, например, боратов, сульфатов и др.). Изменение наблюдаемого порядка (в сторону уменьшения от второго) вызвано тем, что количество образующихся в каждый момент времени радикалов уменьшается вслед за падением концентрации озона при неизменном содержании в растворе акцептирующих добавок. Вследствие этого для водных растворов, компоненты которых не индифферентны как к озону, так и к радикальным продуктам его разложения, наблюдаемый порядок является величиной, сложным образом зависящей от различных факторов. При полном акцептировании гидроксильных радикалов растворенным соединением, как это имело место в настоящей работе при использовании *трет*-бутанола, удается полностью подавить цепной процесс разложения озона и наблюдать реакцию взаимодей-

ствия озона с указанным соединением по первому порядку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Staehelin J., Hoigne J.* // Environ. Sci. Technol. 1982. V. 16. № 10. P. 676.
2. *Forni L., Bahnemann D., Hart E.J.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 2. P. 255.
3. *Staehelin J., Buhler R.E., Hoigne J.* // Ibid. 1984. V. 88. № 24. P. 5999.
4. *Sehested K., Corfitzen H., Holeman J., Hart E.J.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 16. P. 2667.
5. *Garoma T., Gurol M.D.* // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38, № 19. P. 5246.
6. *Destailats H., Colussi A.J., Joseph J.M., Hoffmann M.R.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 39. P. 8930.
7. *Kuo C.-H., Chen S.-M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 11. P. 3973.
8. *Neta R., Huie R.E.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 3. P. 1027.
9. *Gurol M.D., Singer P.C.* // Environ. Sci. Technol. 1982. V. 16. № 7. P. 377.
10. *Sotelo J.L., Beltran F.J., Benitez F.J., Beltran-Heredia J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. № 10. P. 39.
11. *Vandersmissen K., De Smedt F., Vinckier C.* // Ozone Sci. Eng. 2008. V. 30. № 4. P. 300.
12. *Mizuno T., Tsuno H., Yamada H.* // Ozone Sci. Eng. 2007. V. 29. № 1. P. 55.
13. АРНА, АWWA, WEF // Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1988. P. 4-137-4-139.
14. *Ершов Б.Г., Морозов П.А.* // Журн. физ. химии. В печати.
15. *Hoigne J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J.* // Water Res. 1985. V. 19. № 8. P. 993.
16. *Maruthamuthu P., Neta P.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 82. № 6. P. 710.
17. *Hoigne J., Bader H.* // Water Res. 1983. V. 17. P. 173.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:628.3

ОЗОНИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ИОНАМИ Mn(II)

© 2010 г. А. Н. Митрофанова, А. Г. Худошин, В. В. Лунин

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

E-mail: khudoshin@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 26.06.2009 г.

Изучено влияние ионов Mn(II) на скорость реакции озона с модельными соединениями лигнина – гваяколом и вератролом. Найдено, что в кислой среде катализатор не влияет на скорость деструкции ароматического кольца и промежуточных продуктов озонлиза – соединений, содержащих сопряженные двойные связи, но значительно увеличивает скорость окисления образующихся в результате озонлиза насыщенных карбоновых кислот, кетокислот и альдегидов. Показано, что при этом расход озона возрастает с 2 до 5 молей на моль превращаемого субстрата. Предложен механизм каталитического действия ионов Mn(II) в реакциях озона с исследованными соединениями.

В последние годы получили развитие новые методы химической технологии, основанные на совместном действии озона и катализаторов. Известно, что озон является эффективным агентом для окислительной деструкции широкого круга органических соединений, а использование катализаторов дает возможность повысить скорость и изменить селективность процессов озонирования [1, 2]. В области переработки лигноцеллюлозных материалов озонкаталитические методы открывают перспективы для решения проблем делигнификации, получения из лигнина полезных продуктов, а также очистки сточных вод от трудноокисляемых поллютантов [3, 4].

Изучение озонлиза лигнина в присутствии катализаторов и выяснение механизма их действия связано с определенными трудностями, обусловленными, с одной стороны, сложностью природы самой макромолекулы лигнина, поливариантностью его структурных звеньев и связей между ними, с другой – сложностью химии процессов озонирования. Поэтому часто для изучения реакций озона с лигнином используют соединения, моделирующие его структурные фрагменты.

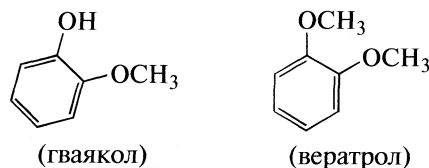
В качестве модельных соединений обычно рассматривают соединения гваяцильного, сирингильного и вератрильного рядов, содержащие различные группы и заместители. В настоящей работе исследованы гваякол (фрагмент макромолекулы лигнина, содержащий свободную фенольную группу) и вератрол (имеющий в своей структуре этерифицированные фенольные группы). В качестве катализаторов часто используют ионы переходных металлов, их комплексы с различными лигандами, а также гетерогенные катализаторы на основе оксидов металлов и самих металлов, нанесенных на твердые носители [5, 6].

В природе окисление лигнина происходит под действием лигнолитических ферментов. Особый интерес представляет Mn-пероксидаза, которая в присутствии пероксида водорода и Mn(II) окисляет лигнин [7]. Известны работы [8] по окислению модельных соединений лигнина (гваякол, вератровый спирт, 2,6-диметоксифенол, вератровый альдегид) Mn-пероксидазой. Выбор катализаторов на основе ионов Mn(II) обусловлен также их высокой каталитической активностью в реакциях окисления трудноокисляемых соединений – карбоновых кислот и альдегидов, которые являются промежуточными продуктами при озонировании лигнина и его модельных соединений [9, 10].

В литературе практически отсутствуют данные об озонкаталитических реакциях с лигнином и его модельными соединениями. Поэтому представляло интерес исследование кинетических закономерностей и механизма превращения лигнина и ряда его модельных соединений в реакциях с озоном в присутствии Mn(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве соединений, моделирующих структурные фрагменты лигнина, использовали 2-метоксифенол (гваякол, 1×10^{-4} – 4×10^{-3} моль/л), 1,2-диметоксибензол (вератрол, 2×10^{-4} – 4×10^{-2} моль/л):



Для изучения влияния ионов Mn(II) применяли $MnSO_4 \cdot H_2O$ (Химмед). Концентрацию соли ме-

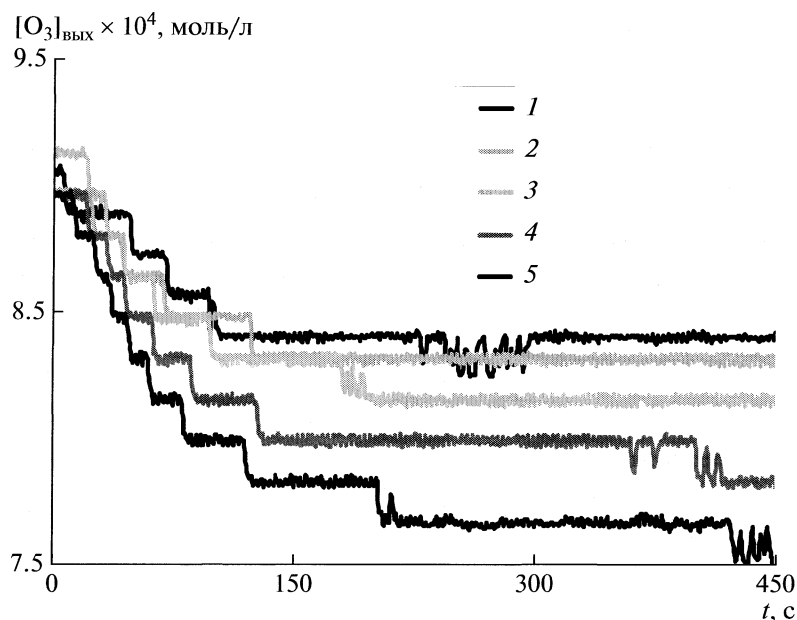


Рис. 1. Изменение концентрации озона на выходе из реактора при озонировании растворов $MnSO_4$ при различных концентрациях $Mn(II)$: 1 — 2.1×10^{-4} , 2 — 7.5×10^{-4} , 3 — 2.2×10^{-3} , 4 — 7.9×10^{-3} , 5 — 1.5×10^{-2} М; $[O_3]_{\text{вх}} = 1.3 \times 10^{-3}$ М; $W = 25$ л/ч.

талла в растворе варьировали в диапазоне 2.0×10^{-4} – 1.0×10^{-2} М. Озонирование проводили на установке, схема которой приведена в [11]. Озон получали из воздуха в лабораторном стеклянном озонаторе. Воздух компрессором подавали через осушительные колонки в озонатор, где в тихом электрическом разряде происходил синтез озона. Скорость подачи воздушного потока в озонатор регистрировали ротаметром.

Концентрацию озона в газовой смеси на входе и выходе из реактора определяли с помощью озонметра по оптическому поглощению озона при 254 нм (молярная экстинкция $3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Сигнал с озонметра подавался на компьютер. Окончанием реакции считали совпадение концентраций озона на входе и выходе из реактора. Озонирование проводили при 298 К, начальной концентрации озона $(0.9\text{--}1.1) \times 10^{-3}$ моль/л и объемной скорости потока газовой смеси $w = 9\text{--}25$ л/ч. Объем реакционной смеси составлял 0.55 л. Использовали реактор с естественной циркуляцией жидкой фазы [12]. Реакцию озонирования проводили следующим образом. Раствор в реакторе насыщали озоном до тех пор, пока в нем не установится стационарная концентрация озона, затем вводили озонируемое вещество.

Кинетические кривые представляли собой зависимости концентрации озона в газовой фазе на выходе из реактора от времени озонирования. Для приготовления растворов с рН 1.5 использовали серную кислоту. УФ-спектры получали на

спектрофотометре Cary 3E, Varian (США). Длина оптического пути составляла 1 см.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение кинетических параметров реакции озона с вератролом, гваяколом и ионами $Mn(II)$

На рис. 1 приведены зависимости концентрации озона на выходе из реактора от времени озонирования ионов $Mn(II)$. Скорость абсорбции рассчитывали из кинетических кривых, приведенных на рис. 1, в момент времени $t = 150$ с, когда установится стационарное значение концентрации озона, по уравнению [13]:

$$\bar{V} = ([O_3]_{\text{вх}} - [O_3]_{\text{вых}})w', \quad (1)$$

где w' — удельная скорость подачи газовой смеси в 1 л раствора в 1 с. На рис. 2 приведена зависимость скорости абсорбции озона от концентрации ионов $Mn(II)$ в растворе.

Для описания газожидкостных процессов в барботажном реакторе и нахождения констант скорости реакции использовали пленочную модель [14]. Из данных рис. 2 видно, что в широком интервале концентраций ($[B]_0 = 10^{-4}\text{--}10^{-3}$ моль/л) скорость абсорбции \bar{V} не зависит от концентрации субстрата. Это означает, что скорость реакции лимитируется массопереносом, и процесс протекает в диффузионной области. При увеличении концентрации ионов $Mn(II)$ скорость аб-

сорбции \bar{V} возрастает, что свидетельствует об изменении режима протекания реакции.

Для обработки экспериментальных данных, используя уравнение Ван-Кревелен и Хофтайзера [14, 15] для реакций, протекающих в пленке, определяя параметр E , который называют коэффициентом ускорения. По физическому смыслу он показывает, во сколько раз увеличилась скорость абсорбции при протекании химической реакции по сравнению со скоростью абсорбции в ее отсутствие.

$$\bar{V} = k_L a [O_3] * E, \quad (2)$$

$$E = \left(M \frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{1/2} / \text{th} \left(M \frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

$$E_i = 1 + D_B [B]_0 / D_{O_3} [O_3] *, \quad (4)$$

$$M = \frac{k' D_{O_3}}{k_L^2} = \frac{k D_{O_3} [B]_0}{k_L^2}, \quad (5)$$

где E_i – коэффициент ускорения мгновенной реакции, k_L – коэффициент массообмена, $k_L a$ – удельная поверхность раздела фаз, $[O_3] *$ – концентрация озона на поверхности раздела фаз, $[B]_0$ – начальная концентрация субстрата, k – константа скорости реакции, D_{O_3} и D_B – коэффициенты диффузии озона и субстрата.

По уравнениям (2)–(5) определяли коэффициент ускорения E , E_i , число Хатта $M^{1/2}$ и константы скорости реакции k , которые представлены в табл. 1. Среднее значение константы скорости реакции сульфата марганца с озоном при pH = 1.5 составляет $k = 1.1 \times 10^4$ л/(моль с). Аналогичным образом определены константы скорости реакций озона с вератролом и его производными [15]. Значение k для вератрола составляет 1.5×10^4 л/(моль с).

Скорость абсорбции может лимитироваться диффузией не только озона, но и субстрата к поверхности пленки. При этом наблюдается так называемая “мгновенная” реакция. Скорость реакции в этом случае может быть записана в виде:

$$\bar{V} = k_L a [O_3] * E_i = k_L a \left(1 + \frac{D_B [B]_0}{D_{O_3} [O_3] *} \right). \quad (6)$$

Критерием “мгновенности” реакции является неравенство:

$$\left(1 + \frac{D_{O_3} k [B]}{k_L^2} \right)^{1/2} \ll 1 + [B] / A [O_3] *, \quad (7)$$

где A – расход озона (количество озона, расходуемое на окисление одного моля субстрата).

Ранее [15] было показано, что озонирование гваякола протекает в режиме “мгновенной” реакции. Поэтому определить точное значение константы скорости реакции гваякола с озоном не удалось. Однако приближенные оценки величин

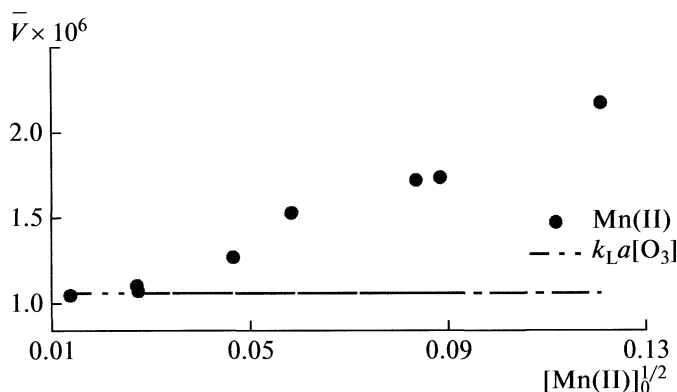
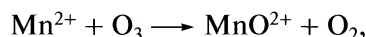


Рис. 2. Зависимость скорости абсорбции озона \bar{V} от $[Mn(II)]_0$. ($[O_3]_{вх} = 1.3 \times 10^{-3}$ М; $W = 25$ л/ч).

ны константы дают $k > 5 \times 10^5$ л/(моль с). В табл. 2 приведены данные по изменению общего расхода озона A , который определяли интегрированием кинетических кривых. Как видно из табл. 2, при $[MnSO_4] < 1 \times 10^{-3}$ моль/л расход озона составляет $A \sim 1.5 \pm 0.3$, при этих концентрациях металла в результате озонирования образуются перманганат-ионы. С ростом концентрации $[MnSO_4] \geq 2 \times 10^{-3}$ моль/л стехиометрический коэффициент составляет $\sim 0.75 \pm 0.1$, и образуется нерастворимый коричневатый осадок MnO_2 .

Согласно литературным данным, окисление озоном $Mn(II)$ происходит с образованием в качестве промежуточного продукта ионов $Mn(III)$. Один из возможных механизмов образования $Mn(III)$ представлен уравнениями [16]:



Расход озона на окисление $Mn(II)$ в $Mn(III)$ составляет 0.5 моль озона на моль ионов металла.

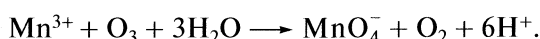
Таблица 1. Значения констант скорости (k , л/(моль с)), коэффициента ускорения E , числа M в реакциях Mn^{2+} с озоном

$[MnSO_4]_0$, моль/л	$V \times 10^{-6}$, моль/(л с)	E_i	E	$M^{1/2}$	$k \times 10^4$
2.1×10^{-4}	1.0	1.30	0.82		
7.5×10^{-4}	1.1	2.16	0.90		
7.8×10^{-4}	1.0	2.19	0.88		
2.2×10^{-3}	1.2	4.42	1.05		
3.4×10^{-3}	1.5	6.39	1.29	0.99	1.2
7.0×10^{-3}	1.7	12.33	1.50	1.31	1.1
7.9×10^{-3}	1.7	13.43	1.49	1.29	0.94
1.5×10^{-2}	2.1	24.92	1.92	1.86	1.0

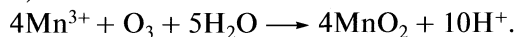
Таблица 2. Расход озона (A , моль O_3 /моль $Mn(II)$) в реакциях с $Mn(II)$

$[O_3]$, моль/л	$[Mn(II)]_0 \times 10^4$, моль/л	A
1.3×10^{-3}	20	0.60 ± 0.2
1.3×10^{-3}	39	0.77 ± 0.2
1.3×10^{-3}	57	0.79 ± 0.2
1.3×10^{-3}	100	0.69 ± 0.2
1.0×10^{-3}	2	1.61 ± 0.3
7.0×10^{-4}	2	1.3 ± 0.3
7.0×10^{-4}	4.9	1.5 ± 0.3
7.0×10^{-4}	20	0.73 ± 0.2
7.0×10^{-4}	39	0.84 ± 0.2

При концентрации соли марганца ниже $PR(MnO_2)$ происходит окисление $Mn(III)$ до MnO_4^- :



При озонировании растворов с высокими концентрациями марганца $Mn(III)$ окисляется до $Mn(IV)$:



Понимание механизма реакции марганца с озоном играет важную роль для интерпретации данных по каталитическому озонолузу лигнина и других органических соединений в присутствии ионов металла. Как показано выше, при озонировании ионов $Mn(II)$ образуются формы с различной степенью окисления, которые могут принимать участие в окислении органических соединений. Анализ данных [8, 9] показывает, что в

процессах окисления различных органических соединений важную роль играют ионы $Mn(III)$, образующиеся в качестве промежуточных продуктов при озонировании ионов $Mn(II)$.

Озонирование вератрола и гваякола в присутствии ионов $Mn(II)$

На рис. 3 приведены зависимости количества поглощенного озона $A_{уд} = f(t)$ от времени ($A_{уд}$ — количество озона, поглощенного к моменту времени t , отнесенное к исходной концентрации субстратов), рассчитанные из кинетических кривых. Как видно из данных, представленных на рис. 3, ионы металла не влияют на скорость реакции на начальных участках кинетических кривых, и общий расход озона в реакции с вератролом в отсутствие катализатора составляет ~ 2.0 – 2.5 М. В присутствии марганца на глубоких стадиях озонирования вератрола $A_{уд} > 2$ скорость реакции возрастает. Увеличение расхода и скорости реакции свидетельствует о том, что ионы марганца катализируют окисление промежуточных продуктов озонирования вератрола, которые практически не реагируют с озоном без катализатора. При этом расход озона увеличивается с 2 до 5 М.

Для изучения влияния ионов $Mn(II)$ на состав продуктов озонирования вератрола снимали УФ-спектры вератрола в ходе реакции (рис. 4). Характерный пик вератрола с максимумом поглощения $\lambda = 272$ нм, обусловленный поглощением ароматического кольца, в процессе озонирования уширяется, и максимум поглощения смещается в коротковолновую область ($\lambda = 264$ нм). Интенсивность поглощения при этом сначала возрастает, а затем уменьшается. Такие изменения в УФ-спек-

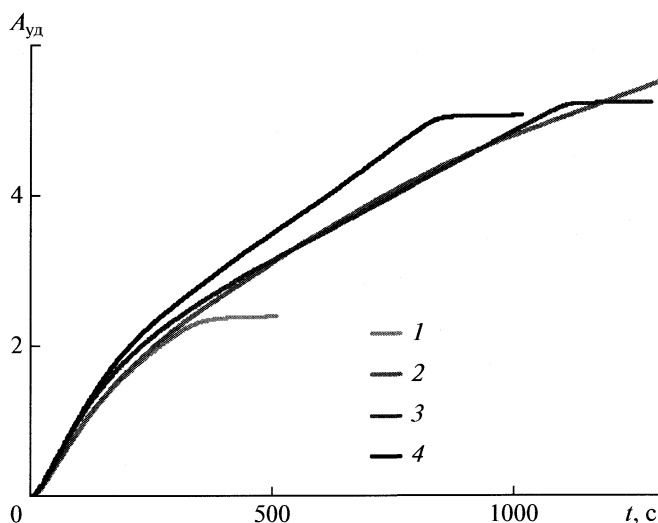


Рис. 3. Зависимости количества поглощенного озона $A_{уд}$ от времени озонирования вератрола при разных отношениях $[Mn(II)]:[Ver]$: 1 — 0 : 1, 2 — 0.02 : 1, 3 — 0.06 : 1, 4 — 0.1 : 1; $[Ver]_0 = 4.7 \times 10^{-3}$ М, $[O_3]_{вх} = 1.3 \times 10^{-3}$ М; $W = 10$ л/ч.

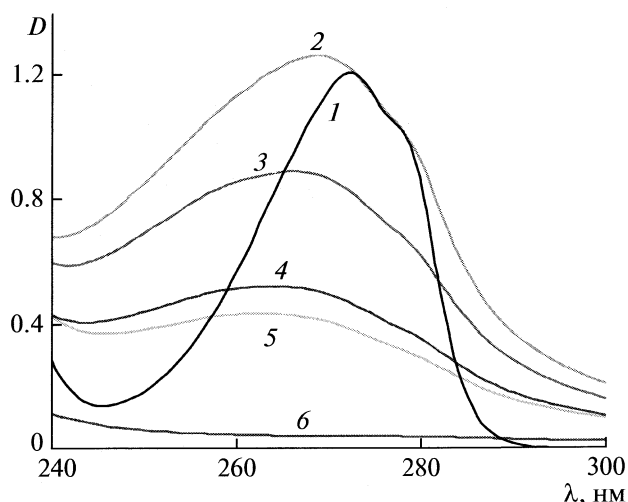


Рис. 4. Изменения УФ-спектров раствора вератрола в ходе озонирования при pH 1.5, $[Ver]_0 = 5 \times 10^{-4}$ М; $A_{уд} = 0$ (1), 0.3 (2), 1 (3), 1.8 (4), 2.2 (5) и 2.7 (6).

трах свидетельствуют о разрушении ароматической структуры и появлении промежуточных продуктов, таких как производные муконовой кислоты ($\lambda_{\max} \sim 264$ нм). Образование производных муконовой кислоты показано нами методом ВЭЖХ [17]

Подобные кривые были получены и при озонлизе вератрола, катализируемом ионами Mn(II). На основании спектральных данных построена зависимость оптической плотности в максимуме поглощения вератрола D_{270} от времени озонирования в присутствии ионов марганца (рис. 5). Из данных рис. 5 видно, что ионы Mn(II) не оказывают влияния на разрушение ароматического кольца вератрола и образующихся в результате его деструкции производных муконовой кислоты под действием озона. Озонолиз вератрола является многостадийным процессом, и озон расходуется на разрыв C—C-связей ароматического кольца и промежуточных интермедиатов, таких как муконовая, малеиновая кислоты и их производные, которые с большими скоростями превращаются в низкомолекулярные трудно-окисляемые соединения — глиоксальную, щавелевую, муравьиную кислоты. Таким образом, можно предположить, что возрастание расхода озона в присутствии ионов Mn(II) связано с тем, что ионы металла проявляют активность в реакциях окисления насыщенных карбоновых кислот.

Аналогичные закономерности наблюдали и в реакции озона с гваяколом (фенольным фрагментом макромолекулы лигнина) в присутствии ионов Mn(II). Установлено, что на начальных стадиях реакции, когда удельный расход озона составляет 2.5 моля на моль гваякола скорость реакции не изменяется с ростом концентрации металла. Как и в случае вератрола, ионы Mn(II) не влияют на деструкцию ароматического кольца гваякола и образующихся в результате озонлиза производных муконовой кислоты, что подтверждают результаты ^{13}C ЯМР- и УФ-спектрального анализов [18].

Увеличение удельного расхода озона до 5 М и скорости реакции в присутствии ионов Mn(II), по-видимому, связаны с тем, что ионы металла катализируют превращение промежуточных продуктов более глубокого окисления гваякола.

На основании полученных экспериментальных данных сделаны предположения о роли Mn(II) в механизме каталитического превращения модельных соединений лигнина под действием озона. Озон, являясь сильным электрофильным агентом, легко атакует места с повышенной электронной плотностью — ароматические структуры и соединения, содержащие двойные связи. Одновременно происходит окисление озном и ионов Mn(II). Как показано выше, окисление ионов марганца происходит через стадию образо-

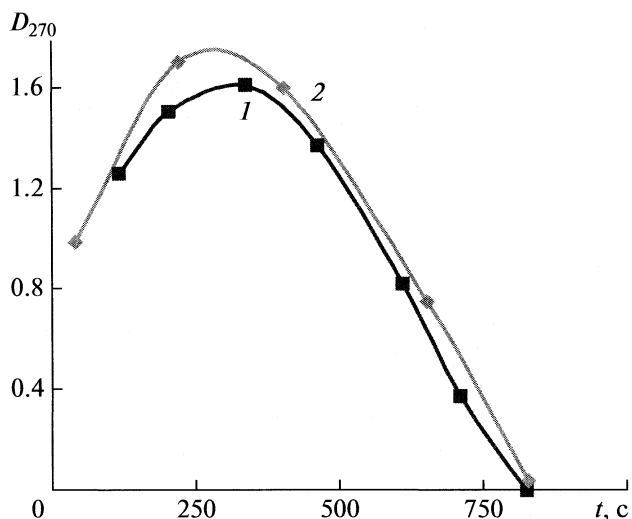


Рис. 5. Зависимости оптической плотности D_{270} от времени озонирования вератрола; $[\text{Ver}]_0 = 6 \times 10^{-4}$ М; $[\text{O}_3]_{\text{вх}} = 1.3 \times 10^{-3}$ М; $[\text{Mn(II)}] = 0$ (1) и 3.4×10^{-5} М (2).

вания ионов Mn(III), которые стабилизируются низкомолекулярными продуктами окисления ароматических соединений — кислотами, кетокислотами с образованием хелатных комплексов. Редокс-потенциал и стабильность Mn(III) определяются типом и концентрацией органической кислоты, выступающей в качестве хелатирующего агента. Являясь сильными окислителями, эти комплексы могут принимать участие в реакциях превращения различных органических соединений, при этом за счет внутримолекулярного переноса Mn(III) превращается в Mn(II).

В [7, 8] обсуждается механизм действия ионов Mn(III), образующихся при действии Mn-пероксидазы, на лигнин. Согласно этому механизму, хелатный комплекс Mn(III) с низкомолекулярными кислотами атакует фенольное кольцо лигнина, инициируя радикальные процессы, играющие важную роль в разрушении ароматической структуры лигнина. Нефенольные ароматические структуры, присутствующие в лигнине, не подвергаются атаке хелатным комплексом Mn(III) [7, 8].

Приведенные выше данные позволяют предположить гипотетическую схему деструкции ароматических структур модельных соединений лигнина. Согласно этой схеме, при окислении озном вератрола и гваякола образующиеся хелатные комплексы Mn(III) не участвуют в разрушении ароматической структуры исследованных соединений. Следует отметить, что в случае вератрола константы скорости озонирования субстрата и катализатора близки, однако в отличие от гваякола у вератрола отсутствует OH-группа, по которой может протекать взаимодействие с хелатными комплексами Mn(III). Для гваякола константа

скорости озонирования на порядок выше константы скорости окисления ионов Mn(II). Поэтому нельзя исключить, что хелатные комплексы Mn(III) не оказывают влияния на деструкцию ароматического кольца гваякола по кинетическим причинам.

Таким образом, механизм действия ионов Mn(II) в озоноталитическом окислении фенольных и нефенольных структурных звеньев лигнина не противоречит механизмам, обсуждаемым в литературе при действии лигнолитических ферментов на лигнин и его модельные соединения.

Научно-исследовательская работа проводится в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gross Z., Nimri S., Simkhovich L. // J. Mol. Catalysis A: Chemical. 1996. V. 113, № 1–2. P. 231.
2. Потапенко Э.В., Галстян Г.А., Галстян А.Г., Кудюков Ю.П. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 6. С. 872.
3. Gracia R., Aragues J.L., Ovelleiro J.L. // Water Research. 1998. V. 32. № 1. P. 57.
4. Медведев М.И., Зульфигаров О.С., Гречко А.В. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 4. С. 858.
5. Capanema E.A., Alves V.L., Chen C-L. J.S. et al. // Proc. 11th ISWPC, Nica, France, 2001. V. I. P. 223.
6. Tong S.-p., Liu W.-p., Leng W.-h., Zhang Q.-q. // Chemosphere. 2003. V. 50. № 10. P. 1359.
7. Hofrichter M. // Enzyme and Microbial Technology. 2002. V. 30. P. 454.
8. Crestini C., D'Annibale A., Sermanni G.G., Saladino R. // Bioorganic & Medical Chem., 2000. V. 8. № 2. P. 433.
9. Andreatti R., Marotta R., Sanchirico R. // J. Chem. Technology and Biotechnology. 2000. V. 75. № 1. P. 59.
10. Ahmed A. Abd El-Raady, Tsuyoshi Nakajima // Ozone: Sci. Eng. 2005. V. 27. P. 11.
11. Бенько Е.М., Бокова М.Н., Митрофанова А.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 663.
12. Соколов В.Н., Доманский И.В. / Газожидкостные реакторы. Л.: Машиностроение, 1976. 214 с.
13. Якоби В.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 867.
14. Данквертс П.В. / Газожидкостные реакции. М.: Химия, 1973, 296 с.
15. Худошин А.Г., Митрофанова А.Н., Лунин В.В. // Изв. АН. Сер. хим., 2007. № 10. С. 1941.
16. Jacobsen F., Holcman J., Sehested K. // Intern. J. Chem. Kinetics. 1998. V. 30. P. 207.
17. Худошин А.Г., Митрофанова А.Н., Лунин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 2. С. 276.
18. Ксенофонтова М.М. Окисление лигнина озоном в присутствии ионов переходных металлов и перекиси водорода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2003. 24 с.

МИКРОГЕТЕРОГЕННОЕ СТРОЕНИЕ РАСТВОРОВ ХЛОРБЕНЗОЛА С ЦИКЛОГЕКСАНОМ, 1,4-ДИОКСАНОМ И МОРФОЛИНОМ

© 2010 г. А. И. Абрамович, Л. В. Ланшина

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

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

Поступила в редакцию 08.04.2009 г.

На основе анализа данных о молекулярном рассеянии света, адиабатической сжимаемости и молярном объеме выявлены особенности микрогетерогенного строения хлорбензольных растворов циклогексана, 1,4-диоксана и морфолина при 25°C. Обнаружено, что во всех трех системах вблизи концентрации 0.03 мол. доли растворенного вещества происходит перестройка локальной структуры хлорбензола и до концентрации 0.1 мол. доли структура раствора определяется сольватацией молекул растворенного вещества. В области средних концентраций микрогетерогенность обусловлена агломератами в первой системе и агломератами и конгломератами в двух последних.

Экспериментальные результаты и результаты компьютерного моделирования показывают, что большинство растворов органических веществ имеет микрогетерогенное строение, обусловленное молекулярной агломерацией [1, 2]. Одним из первых представление о микрогетерогенной структуре растворов сформулировал Ю.И. Наберухин [3] на основе анализа концентрационных зависимостей колебательных спектров молекул воды в водных растворах неэлектролитов, рентгеновского рассеяния и теплоты смешения. В 2006 году М. Седлак [4] опубликовал серию статей, развивающих идею Ю.И. Наберухина. Автор [4] исследовал водные растворы глюкозы, мочевины, уксусной кислоты, этанола и хлорида натрия методами статического и динамического рассеяния света и показал существование тотальной супрамолекулярной структуры в водных растворах веществ с низкой молекулярной массой. В неводных системах, например, таких как диметилсульфоксид–ацетонитрил, М. Седлак не обнаружил какой-либо упорядоченности. К сожалению, эти исследования он проводил только при одной концентрации растворенного вещества (≈ 20 мас. %). Однако дифракционные исследования чистых жидкостей и неводных растворов свидетельствуют о наличии микрогетерогенности [5, 6].

В настоящее время при изучении строения растворов остаются открытыми такие вопросы: а) в какой области концентраций наиболее четко проявляется микрогетерогенность системы; б) как молекулярные взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества и их структура влияют на микрогетерогенную структуру раствора.

В последние годы, изучая молекулярное светорассеяние (МС), адиабатическую сжимаемость,

молярный объем, аннигиляцию позитрония в неводных растворах органических соединений (растворителем, как правило, был бензол) мы показали [7–9], что эти методы дают ценную информацию о микрогетерогенности растворов, вследствие агломерации и конгломерации молекул¹.

Чтобы выяснить, насколько электрооптические свойства молекул растворителя влияют на микрогетерогенность растворов в качестве растворителя нами был взят хлорбензол, а растворенные вещества те же, что и в работе [9], т.е. циклогексан, 1,4-диоксан, морфолин. Молекулы первых двух растворенных жидкостей имеют небольшие дипольные моменты, а дипольный момент молекул морфолина сравним с дипольным моментом молекул хлорбензола [10]. Вместе с тем молярный объем и средняя поляризуемость молекул циклогексана больше, чем 1,4-диоксана и морфолина, и эти величины сравнимы с аналогичными параметрами молекул растворителя — хлорбензола, (см. табл. 1) [11]. В отличие от бензола молекула хлорбензола имеет большую анизотропию поляризуемости. Следует ожидать, что эти особенности молекул растворенных веществ тоже должны влиять на процессы агломерации в указанных системах. Для выявления этого влияния, как и ранее в [9], анализировались концентрационные зависимости параметров МС, адиабатической сжимаемости (β_S) и молярного объема (V), избыточной адиабатической сжимаемости β_S^E и избыточного молярного объема V^E растворов.

¹ Определенная совокупность молекул разными авторами определяется различными терминами. Это — кластеры, домены, агломераты, если это совокупность молекул одного сорта; конгломераты, если в эту совокупность входят молекулы разного сорта.

Таблица 1. Молекулярные параметры исследуемых веществ

Вещество	M , г/моль	$P \times 10^{-24}$, см ³ [11]	$D \times 10^{30}$, Кл м [10]	V , см ³ /моль
Хлорбензол	112.56	12.34	5.63	102.23
Морфолин	87.12	9.71	5.17	87.09
1,4-Диоксан	88.10	9.44	1.50	85.60
Циклогексан	84.16	10.87	0.67	108.75
Бензол	78.12	10.32	0	89.41

Обозначения: M – молярная масса, P – средняя поляризуемость, D – дипольный момент, V – молярный объем при 25°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения степени деполяризации Δ_U и коэффициента молекулярного светорассеяния R_0 проводились для падающего излучения $\lambda = 632.8$ нм. Условия эксперимента и установка описаны в работах [12, 13]. Измерения R_0 проводились относительно эталонного бензола, для которого $R_0 = 11.84 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ на длине волны $\lambda = 632.8$ нм при 25°C [14]. Отметим, что R_0 слабо рассеивающих жидкостей (циклогексан, 1,4-диоксан, морфолин) определялся с погрешностью 4–5%, а степень деполяризации $\Delta_U \sim 2$ –3%; для растворов с

большим содержанием хлорбензола величины R_0 и Δ_U определялись с гораздо лучшей точностью. Результаты измерений показателя преломления n_λ для $\lambda = 632.8$ нм, степени деполяризации и общего коэффициента молекулярного светорассеяния приведены в табл. 2. Измерения n_λ необходимы для учета поправки на показатель преломления при определении общего коэффициента МС.

В отличие от большинства работ (см., например, обзор [15]), где измерения интенсивности МС проводились, начиная с концентрации 0.1 мол. доли, в данной работе, как и в [7, 9], измерения R_0 и Δ_U были нами выполнены, начиная с концентрации 0.03 мол. доли растворенного вещества.

Скорость ультразвука измерялась импульсным методом на частоте 5.5 МГц с погрешностью ± 0.1 м/с с помощью измерителя преобразователя скорости звука (ИПСЗ), созданного сотрудниками ФГУП “ВНИИФТРИ” под руководством В.А. Белогольского. Адиабатическая сжимаемость β_S растворов определялась по формуле Лапласа:

$$\beta_S = 1/\rho v^2,$$

где v – скорость ультразвука, ρ – плотность. Плотность измерялась пикнометрическим методом с точностью $\pm 4 \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$. Результаты измерений параметров ρ , v и β_S представлены в табл. 3. Измерения параметров МС, скорости звука и плотности выполнены при 25°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулярное рассеяние света. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости общего коэффициента молекулярного светорассеяния $R_0(x_2)$ при 25°C для растворов хлорбензол–циклогексан, хлорбензол–1,4-диоксан и хлорбензол–морфолин (x_2 – мольная доля растворенного вещества). Видно, что в области 0.03–0.05 мол. доли растворенного вещества наблюдается резкое уменьшение интенсивности МС по сравнению с чистым растворителем. Этот эффект уменьшается в ряду морфолин – 1,4-диоксан – циклогексан и коррелирует с уменьшением дипольного момента (см. табл. 1). Аналогичное поведение МС наблюдалось и при исследовании некоторых бензольных растворов [7, 9]. Такой же эффект наблюдается и в чистом хлорбензоле при повышении температуры до 40–50°C [16], следовательно можно заключить, что добавление второго компонента в хлорбензол влияет на его локальную структуру также, как и повышение температуры.

Согласно данным молекулярно-динамического моделирования в ближайшем окружении молекул жидкого хлорбензола в основном реализуются стопочные конфигурации бензольных цик-

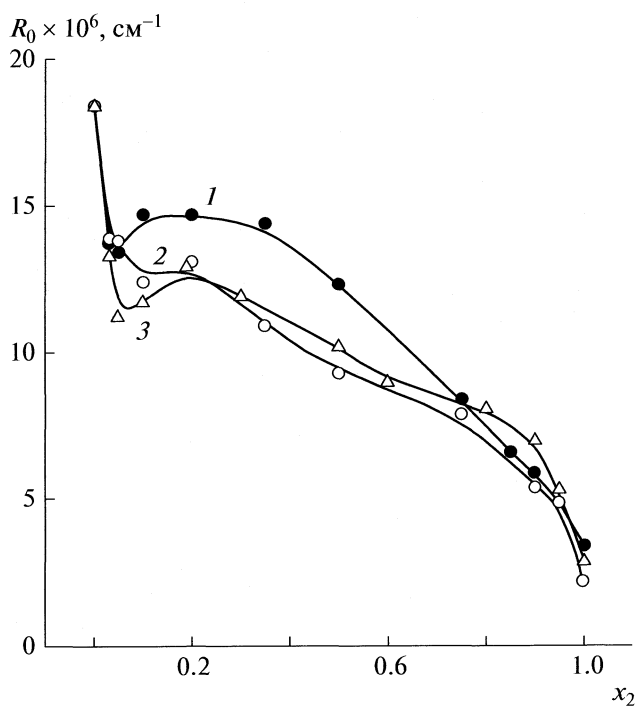


Рис. 1. Концентрационные зависимости общего коэффициента молекулярного светорассеяния (R_0) в растворах хлорбензол–циклогексан (1), хлорбензол–1,4-диоксан (2), хлорбензол–морфолин (3) при 25°C.

лов, тогда как доля ортогональных конфигураций невелика [17]. Вероятно, при добавлении в хлорбензол второго компонента происходит разрушение стопочных конфигураций, т.е. при сольватации молекул растворенного вещества происходит значительное изменение локальной структуры хлорбензола. Число появившихся сольватных ячеек сначала растет до концентрации $x_2 \approx 0.1$ мол. доли (этому росту соответствует линейное увеличение интенсивности светорассеяния в области концентраций 0.03–0.1 мол. доли), а затем возникают агрегаты и агломераты из молекул растворенного вещества и конгломераты.

В диапазоне $0.1 < x_2 < 0.7$ мол. доли величины R_0 и характер зависимостей $R_0(x_2)$ одинаковы для систем хлорбензол–1,4-диоксан и хлорбензол–морфолин; для растворов хлорбензол–циклогексан величины R_0 больше, чем в первых двух системах, и максимум на зависимости $R_0(x_2)$ более ярко выражен. При больших концентрациях растворенного вещества ($0.8 < x_2 < 1$) ход зависимости $R_0(x_2)$ для всех трех систем одинаков.

Чтобы выяснить, какими процессами обусловлена такая зависимость: взаимными ориентационными корреляциями молекул (анизотропная часть рассеяния R_α) или размерами агломератов и конгломератов (изотропная часть рассеяния R_{is}), были рассчитаны параметры R_α и R_{is} с помощью формул:

$$R_\alpha = 13R_0\Delta_U/(1 + \Delta_U),$$

$$R_{is} = R_0 - R_\alpha,$$

где Δ_U – степень деполяризации МС. Концентрационные зависимости R_α и R_{is} представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

Сравнение зависимостей $R_0(x_2)$, $R_\alpha(x_2)$ и $R_{is}(x_2)$ для изученных систем растворов показывает, что, по крайней мере, до 0.8 мол. доли растворенного вещества молекулярное рассеяние света обусловлено в основном анизотропным деполяризованным рассеянием, которое связано с межмолекулярными ориентационными корреляциями в агломератах различного типа, время жизни таких корреляций находится в пикосекундном диапазоне. Минимум интенсивности МС в окрестности $x_2 \approx 0.03$ мол. доли наблюдается как в анизотропной части рассеяния, так и в изотропной (сравнить рис. 2а и б). Этот факт свидетельствует о том, что хотя времена жизни анизотропных и изотропных флуктуаций отличаются на три порядка (для изотропных флуктуаций это наносекундный диапазон), тем не менее, эти два процесса нельзя считать независимыми, как это принято в классической теории Эйнштейна.

В области большого содержания второго компонента $0.9 < x_2 < 1$ должно наблюдаться появление агрегатов, а затем агломератов первого компонента (хлорбензола). Это особенно хорошо

Таблица 2. Показатель преломления n_λ , степень деполяризации Δ_U и общий коэффициент молекулярного светорассеяния R_0 растворов хлорбензол–циклогексан, хлорбензол–1,4-диоксан и хлорбензол–морфолин при 25°C, x_2 – мол. доля второго компонента

x_2	n_λ	Δ_U	$R_0 \times 10^6, \text{ см}^{-1}$
хлорбензол–циклогексан			
0	1.5170	0.57	18.4
0.03	1.5041	0.55	13.7
0.05	1.4683	0.55	13.4
0.10	1.4979	0.53	14.6
0.20	1.4886	0.51	14.7
0.35	1.4762	0.42	14.4
0.50	1.4633	0.36	12.3
0.75	1.4424	0.27	8.4
0.85	1.4338	0.17	6.6
0.90	1.4303	0.14	5.9
0.95	1.4263	0.08	4.9
1.00	1.4213	0.06	3.4
хлорбензол–1,4-диоксан			
0	1.5170	0.57	18.4
0.03	1.5027	0.57	13.9
0.05	1.5014	0.58	13.8
0.10	1.4981	0.53	12.4
0.20	1.4908	0.52	13.1
0.35	1.4793	0.46	10.9
0.50	1.4671	0.43	9.3
0.75	1.4443	0.35	7.9
0.90	1.4293	0.27	5.4
0.95	1.4238	0.25	4.9
1.00	1.4182	0.12	2.2
хлорбензол–морфолин			
0	1.5170	0.57	18.4
0.03	1.5076	0.61	13.3
0.05	1.5019	0.53	11.2
0.10	1.5023	0.58	11.7
0.19	1.4972	0.59	12.9
0.30	1.4911	0.52	11.9
0.50	1.4642	0.43	10.2
0.60	1.4575	0.42	9.0
0.80	1.4530	0.32	8.1
0.90	1.4521	0.22	7.0
0.95	1.4520	0.16	5.3
1.00	1.4517	0.08	2.9

Таблица 3. Плотность ρ , скорость звука v и адиабатическая сжимаемость β_S растворов хлорбензол–циклогексан, хлорбензол–1,4-диоксан и хлорбензол–морфолин при 25°C, x_2 – мол. доля второго компонента

x_2	ρ , г/см ³	v , м/с	$\beta_S \times 10^{-10}$, Па ⁻¹
хлорбензол–циклогексан			
0	1.1013	1266.79	5.66
0.03	1.0908	1264.66	5.73
0.05	1.0834	1263.47	5.78
0.10	1.0658	1260.52	5.91
0.20	1.0312	1254.88	6.16
0.35	0.9814	1248.36	6.50
0.50	0.9297	1243.16	6.96
0.60	0.8978	1241.46	7.23
0.75	0.8498	1241.83	7.63
0.85	0.8185	1244.16	7.89
0.90	0.8043	1246.54	8.00
0.95	0.7890	1248.79	8.13
1.00	0.7740	1253.66	8.22
хлорбензол–1,4-диоксан			
0	1.1013	1266.79	5.66
0.05	1.0984	1270.75	5.64
0.10	1.0955	1274.16	5.62
0.20	1.0896	1281.17	5.59
0.50	1.0703	1304.11	5.49
0.75	1.0526	1325.75	5.41
0.95	1.0375	1345.97	5.32
1.00	1.0328	1350.45	5.32
хлорбензол–морфолин			
0	1.1013	1266.79	5.66
0.03	1.1001	1272.64	5.61
0.05	1.0978	1275.84	5.60
0.10	1.0935	1283.94	5.55
0.19	1.0854	1299.01	5.46
0.30	1.0752	1317.54	5.36
0.50	1.0546	1351.38	5.19
0.60	1.0438	1369.2	5.11
0.80	1.0212	1405.98	4.95
0.90	1.0093	1426.36	4.87
0.95	1.0028	1435.58	4.84
1.00	0.9970	1445.65	4.80

видно на зависимости $R_{is}(x_2)$ для растворов системы хлорбензол–морфолин. Таким образом, специфичность молекулярных взаимодействий и надмолекулярной структуры в системах хлорбензол–циклогексан, хлорбензол–1,4-диоксан, хлорбензол–морфолин особенно четко проявляется на концентрационной зависимости изотропной части молекулярного светорассеяния $R_{is}(x_2)$ (рис. 2б).

Значительный максимум на кривой $R_{is}(x_2)$ в области средних концентраций $0.3 < x_2 < 0.6$ в системе хлорбензол–циклогексан свидетельствует о наибольшей степени микрогетерогенности, создаваемой, по-видимому, агломератами из молекул хлорбензола и агломератами из молекул циклогексана. Такое предположение подтверждается тем, что в районе $0.2 < x_2 < 0.8$ величина R_{is} даже несколько выше, чем в чистом хлорбензоле. Для системы хлорбензол–1,4-диоксан в области концентраций $0.1 < x_2 < 0.8$ величина R_{is} изменяется в пределах $(3-3.5) \times 10^{-6}$ см³, т.е. распределение по размерам неоднородностей, на которых происходит рассеяние света здесь невелико. Этими неоднородностями могут быть как агломераты первого и второго компонентов, так и конгломераты, создаваемые за счет гетеромолекулярных взаимодействий. Они могут быть различными по структуре, в зависимости от состава смеси, но близкими по размеру.

Наблюдаемый минимум $R_{is}(x_2)$ в окрестности $x \approx 0.18$ мол. доли для системы хлорбензол–морфолин может быть объяснен активным внедрением молекул морфолина в структуру хлорбензола, уже при этих концентрациях величина R_{is} растворов примерно такая же, как и для чистого морфолина. Вероятно, при добавлении морфолина в хлорбензол образуются конгломераты, как и при добавлении 1,4-диоксана, однако эти конгломераты должны иметь меньшие размеры, поскольку молярные объемы морфолина и 1,4-диоксана значительно меньше молярного объема хлорбензола, но гетеромолекулярные взаимодействия более прочны в системе хлорбензол–морфолин, чем в системе хлорбензол–1,4-диоксан, поскольку в первой – дипольные моменты обоих компонентов сравнимы по величине.

Таким образом, на основе изучения молекулярного рассеяния света в хлорбензольных растворах циклогексана, 1,4-диоксана и морфолина можно заключить, что в растворах хлорбензол–циклогексан микрогетерогенность обусловлена образованием агломератов, в двух других случаях структура растворов определяется как агломератами, так и конгломератами, возникающими за счет гетеромолекулярных взаимодействий.

Молярный объем и адиабатическая сжимаемость растворов. Информацию о молекулярных взаимодействиях в растворах можно получить из анализа избыточного молярного объема, адиабатической сжимаемости и ее избыточной части. На

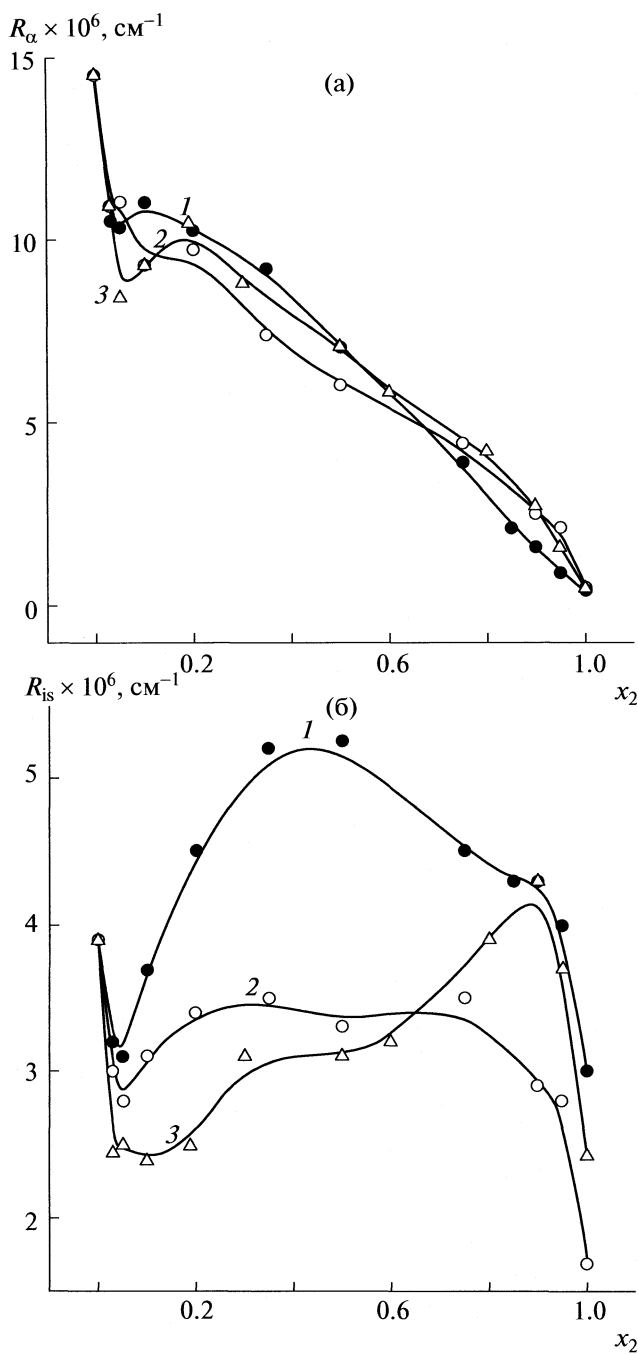


Рис. 2. Концентрационные зависимости: а – анизотропной части (R_α), б – изотропной части (R_{is}) молекулярного светорассеяния в растворах хлорбензол–циклогексан (1), хлорбензол–1,4-диоксан (2), хлорбензол–морфолин (3) при 25°C.

рис. 3 для изученных хлорбензольных растворов представлены концентрационные зависимости избыточного молярного объема V^E , который рассчитывался по формуле:

$$V^E = V - [xM_1/\rho_1 + (1 - x_2)M_2/\rho_2],$$

где V – молярный объем раствора, ρ_1 и ρ_2 – плотности чистых компонентов, M_1 и M_2 – их молеку-

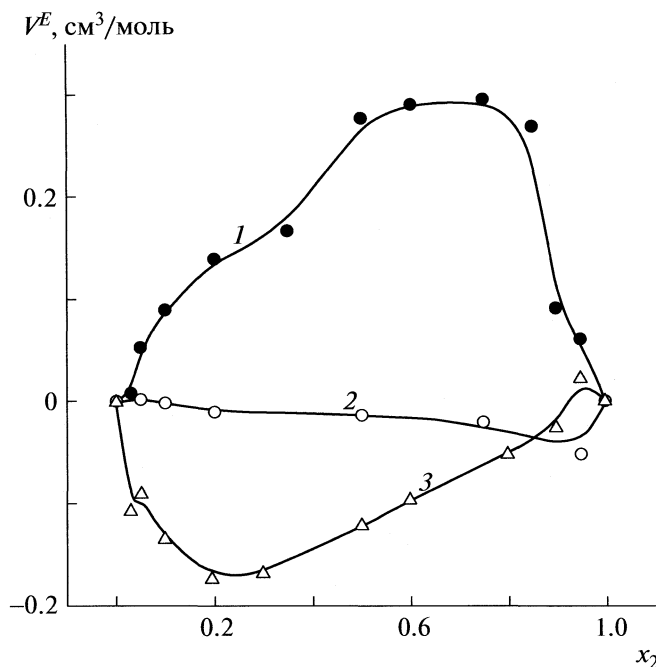


Рис. 3. Концентрационные зависимости избыточной части молярного объема (V^E) растворов хлорбензол–циклогексан (1), хлорбензол–1,4-диоксан (2), хлорбензол–морфолин (3) при 25°C.

лярные массы, x_2 – молярная доля растворенного вещества. Из рис. 3 видно, что для растворов хлорбензол–1,4-диоксан и хлорбензол–морфолин $V^E < 0$ во всей области концентраций, причем абсолютная величина V^E больше для растворов с морфолином.

Отрицательные значения $V^E(x_2)$ вполне объяснимы различием молярных объемов первого и второго компонентов и величиной диполь-дипольных взаимодействий (см. табл. 1). Эти два фактора инициируют образование конгломератов. Однако для растворов хлорбензол–циклогексан величина V^E положительна во всей области концентраций, а в области концентраций $0.35 < x_2 < 0.6$, где наблюдался максимум изотропного молекулярного светорассеяния, кривая $V^E(x_2)$ имеет область перегиба, и максимум $V^E(x_2)$ попадает в область концентраций $0.6 < x_2 < 0.9$ мол. доли. Таким образом, и эти данные подтверждают, что до 0.6 мол. доли циклогексана структура растворов определяется агрегатами молекул хлорбензола, имеющими большой дипольный момент. При увеличении доли циклогексана до концентрации, когда на одну молекулу хлорбензола приходится более 10 молекул циклогексана, агрегаты представляют собой одиночные молекулы хлорбензола, сольватированные молекулами циклогексана.

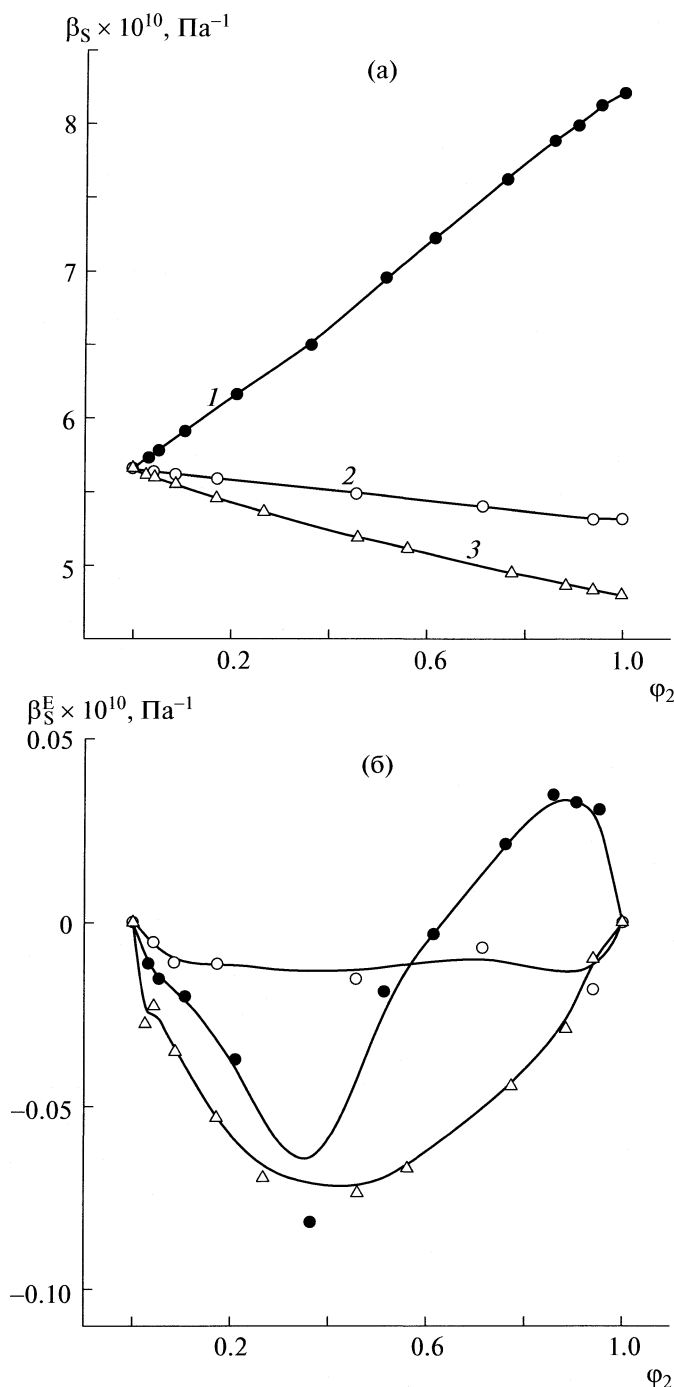


Рис. 4. Концентрационные зависимости: а – адиабатической сжимаемости (β_S), б – избыточной адиабатической сжимаемости (β_S^E) растворов хлорбензол–циклогексан (1), хлорбензол–1,4-диоксан (2), хлорбензол–морфолин (3) при 25°C, ϕ_2 – объемная доля второго компонента.

Концентрационные зависимости $\beta_S(\phi_2)$ для растворов хлорбензол–циклогексан, хлорбензол–1,4-диоксан и хлорбензол–морфолин представлены на рис. 4а (ϕ_2 – объемная доля раство-

ренного вещества). Как и в аналогичных растворах на основе бензола [6], для двух последних систем β_S линейно уменьшается с ростом концентрации растворенного вещества, и это уменьшение происходит быстрее для растворов хлорбензол–морфолин. Для растворов хлорбензол–циклогексан, наоборот, β_S увеличивается с увеличением концентрации циклогексана почти линейно, и на зависимости $\beta_S(\phi_2)$ примерно при 0.35 наблюдается небольшой перегиб. Подчеркнем, что вблизи этой концентрации наблюдается и максимум на зависимости $R_{is}(x_2)$ для этой системы растворов и перегиб на $V^E(x_2)$.

Более детальную информацию об изменении структуры растворов с увеличением концентрации растворенного вещества дает анализ избыточной части адиабатической сжимаемости β_S^E . Величина β_S^E определялась по формуле:

$$\beta_S^E = \beta_S - (\phi_1\beta_{S_1} + \phi_2\beta_{S_2}),$$

где β_S – адиабатическая сжимаемость раствора, β_{S_1} и β_{S_2} – адиабатические сжимаемости чистых компонентов, ϕ_1 и ϕ_2 – их объемные доли. Из рис. 4б видно, что зависимость $\beta_S^E(\phi_2)$ растворов хлорбензол–циклогексан существенно отличается от аналогичной зависимости для двух других систем. Если для растворов хлорбензол–1,4-диоксан и хлорбензол–морфолин β_S^E отрицательна во всей области концентраций, то для хлорбензол–циклогексан зависимость $\beta_S^E(\phi_2)$ довольно сложная: до $\phi_2 \approx 0.55$ объемных долей циклогексана $\beta_S^E < 0$ и проходит через глубокий минимум вблизи $\phi_2 \approx 0.35$, при $\phi_2 > 0.55$ величина $\beta_S^E > 0$. Этот факт подтверждает выводы, сделанные нами при анализе данных молекулярного рассеяния света и избыточного молярного объема, т.е. до концентрации циклогексана $\phi_2 \approx 0.55$ микрогетерогенность определяется агрегатами, структура которых обусловлена взаимными ориентационными корреляциями молекул хлорбензола.

При увеличении доли циклогексана агрегаты представляют собой одиночные молекулы хлорбензола, сольватированные молекулами циклогексана. Взаимодействие между собой этих сольватированных групп слабое, и поэтому в области большего содержания циклогексана $\beta_S^E < 0$. Что касается систем хлорбензол–морфолин и хлорбензол–1,4-диоксан, то отрицательные значения β_S^E свидетельствуют о том, что в этих системах образуются конгломераты за счет гетеромолекулярных взаимодействий, которые являются более сильными для растворов морфолина, поскольку во всей области концентраций абсолютная величина β_S^E для растворов морфолина больше, чем

для растворов 1,4-диоксана. Отметим, что существенная перестройка надмолекулярной структуры растворов проявляется небольшим изломом на зависимостях $\beta_S^E(\varphi_2)$ в области малых концентраций.

Таким образом, на основе изучения концентрационных зависимостей параметров молекулярного светорассеяния, избыточной части молярного объема, адиабатической сжимаемости и ее избыточной части для бинарных растворов хлорбензола с циклогексаном, 1,4-диоксаном и морфолином сделаны следующие выводы об особенностях структуры этих систем:

1. В окрестности концентрации $x_2 \approx 0.03$ мол. доли происходит перестройка локальной структуры хлорбензола и до $x_2 \approx 0.1$ мол. доли структура раствора определяется сольватацией молекул растворенного вещества. Этим процессом объясняется минимум на концентрационных зависимостях $R_0(x_2)$, $R_\alpha(x_2)$, $R_{is}(x_2)$;

2. Наиболее ярко микрогетерогенность выражена в растворах хлорбензол–циклогексан в области эквимольных концентраций, где она обусловлена агломератами, возникающими за счет гомолекулярных взаимодействий. Об этом свидетельствует большой максимум $R_{is}(x_2)$ в этой концентрационной области.

3. Несимметричные зависимости $R_{is}(x_2)$ для систем хлорбензол–морфолин и хлорбензол–1,4-диоксан указывают на то, что надмолекулярная структура в этих растворах, в основном, обусловлена конгломератами. О преобладании гетеромолекулярных взаимодействий над гомомолекулярными говорят отрицательные значения параметров V^E и β_S^E в этих системах.

Авторы выражают благодарность А.Н. Захарову и Т.В. Богдан за обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00571а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бяков В.М., Степанов С.В., Зоркий П.М. и др. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 739.
2. Зоркий П.М., Ланшина Л.В., Богдан Т.В. // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. С. 541.
3. Наберухин Ю.И., Рогов В.А. // Успехи химии. 1971. Т. 60. В. 3. С. 369.
4. Sedlak M. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 4329, 4339, 13976.
5. Chelli R., Cardini G., Procassi P. et al. // J. Chem. Phys. B. 2000. V. 113. P.6851.
6. Chelli R., Cardini G., Ricci M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 2803.
7. Ланшина Л.В., Абрамович А.И. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 711.
8. Бяков В.М., Степанов С.В., Зоркий П.М. и др. // Там же. 2006. Т. 80. С. 816.
9. Ланшина Л.В., Абрамович А.И. // Там же. 2007. Т. 81. С. 239.
10. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971.
11. Верецагин А.Н. Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980.
12. Ланшина Л.В., Сивакова С.И. // Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 1219.
13. Ланшина Л.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 2180.
14. Poterooy P., Vaughon D. // J. Chem. Phys. 1975. V 62. P. 3189.
15. Wahid H. // J. Mol. Liq. 1993. V. 55. P. 73.
16. Ланшина Л.В. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. С. 1084.
17. Богдан Т.В., Исаева Е.В. // Там же. 2009. Т. 50. С. 669.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 536.7; 541.44

**АЗЕОТРОПНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ ГИДРИДА
ЛИТИЯ В ЛИТИИ ПРИ ФАЗОВОМ РАВНОВЕСИИ ЖИДКОСТЬ–ПАР**

© 2010 г. К. А. Якимович

*Российская академия наук, Институт физико-технических проблем энергетики
Объединенного института высоких температур, Москва*

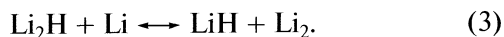
E-mail: teplo1930@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2009 г.

Рассмотрена система типа Li–LiH в условиях фазового равновесия жидкость–пар. Показано, что жидкость представляет собой бинарный бесконечно разбавленный раствор гидрида лития в литии, сосуществующая паровая фаза – многокомпонентную химически реагирующую идеальную смесь газовых компонентов. Установлено ранее неизвестное существование азеотропии в подобных системах при выражении концентрации компонентов в атомных долях водорода в обеих фазах и найдены температурные и концентрационные границы азеотропной зоны. Отмечено практическое значение найденных закономерностей.

Интерес к теплофизическим и физико-химическим свойствам изотопных соединений лития с водородом обусловлен, в частности, тем, что в системе литий–водород возникает явление азеотропии при фазовом равновесии жидкость–пар в зоне весьма малых концентраций растворенного в жидком литии водорода. Данную особенность удалось обнаружить после проведения серии экспериментов [1], в результате которых было подтверждено наличие в паровой фазе, сосуществующей с жидким раствором Li–LiH, помимо уже известных компонентов Li, LiH, H₂, Li₂ также в заметном количестве и молекул Li₂H. Это относится и к другим изотопным модификациям гидрида лития. Например, в системе Li–LiD при фазовом равновесии жидкость–пар по данным Иле и Ву [2] при температуре 700°С отношение парциальных давлений LiD, Li₂D и D₂ составляет соответственно 80 : 30 : 1 при атомной доле дейтерия в жидкой фазе 10⁻⁶.

Рассмотрим этот вопрос подробнее в следующей постановке. Имеется термодинамически равновесная двухфазная система жидкость–пар. Жидкая фаза представляет собой бесконечно разбавленный раствор водорода в виде гидрида лития в литии, а сосуществующая газовая фаза представляет идеальную смесь химически взаимодействующих между собой компонентов по реакциям:



Реакция (3) детально исследована в работе [3] с определением структуры молекулы, термодинамических параметров, константы равновесия и др.

Исходя из условия, что паровая фаза представляет собой идеальную газовую смесь, полное давление смеси запишется как

$$p = \sum p_i, \quad (4)$$

где p_i – парциальное давление компонентов газовой смеси.

Проведем анализ этого уравнения для системы Li–LiH. Парциальное давление паров лития p_{Li} можно найти из закона Рауля для бесконечно разбавленного раствора, в котором литий является растворителем. В последующем анализе необходимые данные по давлению насыщения чистого лития p_s , необходимые для расчета, принимались по [4].

Парциальное давление молекулярного водорода в паре определено по формуле Сивертса, в которой константа Сивертса “С” находится из эксперимента [5]. Парциальное давление пара LiH можно найти из константы равновесия реакции (1) K_{p1} . Температурная зависимость K_{p1} получена из данных справочника [6]. Из [7] взята зависимость от температуры константы равновесия реакции (2) K_{p2} для вычисления парциального давления паров Li₂.

Для определения парциального давления паров Li₂H использованы экспериментальные данные [3] по константе равновесия реакции (3) K_{p3} . В работе [3] приводится таблица данных по величине $\ln K_{p3}$, полученных на основании эксперимента, проведенного эффузионным методом Кнудсена при масс-спектрометрических измерениях. В результате можно получить полное давление пара, равновесного с жидким раствором Li–LiH,

как сумму парциальных давлений компонентов Li , LiH , H_2 , Li_2 , Li_2H :

$$p = p_s(1-x') + \frac{p_s C}{K_{P1}} x'(1-x') + C^2 x'^2 + \frac{p_s^2}{K_{P2}} (1-x')^2 + \frac{p_s^2 C}{K_{P1} K_{P2} K_{P3}} x'(1-x')^2, \quad (5)$$

где x' – мольная доля растворенного гидрида лития в жидком растворе.

Анализ уравнения (5) показывает наличие в некоторой зоне температур и в интервале концентраций $x' = 0-0.003$ минимума функции $p = f(x')$, положение которого определяется производной

$$(\partial p / \partial x')_{T=\text{const}} = 0. \quad (6)$$

Наличие минимума функции $p = f(x')$ в двухфазной системе раствора предопределяет возникновение азеотропа, в котором составы сосуществующих в равновесии жидкой и паровой фаз должны быть одинаковы. Однако сложность интерпретации этого явления возникает в связи с тем, что в рассматриваемой системе в жидкой фазе имеет место двухкомпонентный раствор, а в равновесной паровой – многокомпонентная химически реагирующая газовая смесь.

Устранить эту сложность можно, выразив составы обеих фаз не через мольные доли компонентов, а через атомные доли (атомные концентрации), как отношение числа грамм-атомов водорода к общему числу грамм-атомов компонентов в каждой фазе [8]. Тогда состав жидкой фазы выразится в виде

$$a' = \frac{n'_{\text{LiH}}}{n'_{\text{Li}} + 2n'_{\text{LiH}}}, \quad (7)$$

а паровой

$$a'' = \frac{n''_{\text{LiH}} + 2n''_{\text{H}_2} + n''_{\text{Li}_2\text{H}}}{n''_{\text{Li}} + 2n''_{\text{LiH}} + 2n''_{\text{H}_2} + 2n''_{\text{Li}_2} + 3n''_{\text{Li}_2\text{H}}}, \quad (8)$$

где n_i, n_i'' – число молей компонентов в жидкой и паровой фазах, соответственно.

В такой постановке азеотропия будет относиться к равенству в сосуществующих жидкой и паровой фазах составов в атомных долях водорода

$$a' = a''. \quad (9)$$

Связь между составом в мольных долях и в атомных долях компонентов будет выражаться следующим образом:

в жидкой фазе

$$a' = x' / (1 + x') \quad (10)$$

и в паровой фазе

$$a'' = (x''_{\text{LiH}} + 2x''_{\text{H}_2} + x''_{\text{Li}_2\text{H}}) / (2 - x''_{\text{Li}} + x''_{\text{Li}_2\text{H}}), \quad (11)$$

где

$$x_i'' = p_i / p. \quad (12)$$

Уравнение (5) в новых координатах примет вид:

$$p = f_1 \frac{1-2a'}{1-a'} + f_2 \frac{a'(1-2a')}{(1-a')^2} + f_3 \left(\frac{a'}{1-a'} \right)^2 + f_4 \left(\frac{1-2a'}{1-a'} \right)^2 + f_5 \frac{a'(1-2a')^2}{(1-a')^3}, \quad (13)$$

где скомпонованы температурные функции

$$f_1(T) = p_s, \quad f_2(T) = \frac{p_s C}{K_{P1}}, \quad f_3(T) = C^2, \quad (14)$$

$$f_4(T) = \frac{p_s^2}{K_{P2}}, \quad f_5(T) = \frac{p_s^2 C}{K_{P1} K_{P2} K_{P3}}.$$

Уравнение (13) позволяет провести анализ поведения этой функции. Прежде всего следует найти положение азеотропных точек. Для этого продифференцируем уравнение (13) и приравняем производную нулю:

$$(\partial P / \partial a')_{T=\text{const}} = 0 \quad (15)$$

или

$$-f_1 \frac{1}{(1-a')^2} + f_2 \frac{1-3a'}{(1-a')^3} + 2f_3 \frac{a'}{(1-a')^3} - 2f_4 \frac{1-2a'}{(1-a')^3} + f_5 \frac{1-6a'+8a'^2}{(1-a')^4} = 0. \quad (16)$$

После незначительных упрощений с учетом того, что $a' \ll 1$, получается выражение для температурной зависимости атомарной концентрации азеотропной точки раствора $\text{Li}-\text{LiH}$:

$$a^* = \frac{f_1 - f_2 + 2f_4 - f_5}{2f_3 - 3f_2 + 4f_4 - 6f_5}. \quad (17)$$

Форма этой зависимости представлена на рис. 1.

Анализ уравнения (17) приводит к двум важным следствиям. Во-первых, при определенной температуре точка a^* смещается к нулю, т.е. существует предельная температура, выше которой в системе азеотропные явления не наблюдаются. Значение этой предельной температуры определяется соотношением $f_1 - f_2 + 2f_4 - f_5 = 0$. И, во-вторых, существует температура, при которой $da^*/dT = 0$ и атомарная азеотропная концентрация в системе достигает максимума.

Из уравнения (11) и формул для расчета полного давления смеси (13) и парциальных давлений компонентов можно установить связь между составами жидкой и паровой фаз в атомных долях:

$$a'' = \left[f_2 \frac{a'(1-2a')}{(1-a')^2} + 2f_3 \left(\frac{a'}{1-a'} \right)^2 + f_5 \frac{a'(1-2a')^2}{(1-a')^3} \right] / \left[2p - f_1 \left(\frac{1-2a'}{1-a'} \right) + f_5 \frac{a'(1-2a')^2}{(1-a')^3} \right]. \quad (18)$$

Отношение составов фаз в атомных долях представляет интерес прежде всего с точки зрения содержания водорода в каждой из фаз. Это отношение при фазовом равновесии и при $a' = \text{const}$ иллюстрирует рис. 2. Ордината $a''/a' = 1$ отвечает азеотропному состоянию системы.

На рис. 3 схематически представлена левая часть диаграммы $p - a$ системы рассматриваемого типа при фазовом равновесии жидкость – пар. На диаграмме изображен ряд характерных изотерм. Сплошные линии – зависимость полного давления насыщенного пара на изотермах от a' , а пунктирные – от a'' .

Изотерма T_2 изображает поведение давления при предельной температуре существования азеотропии. При более высокой температуре (изотерма T_1) азеотропные явления в системе исчезают. Изотерма T_3 характерна максимальным значением a^* , а изотермы T_4 и T_5 характеризуют поведение $p(a')$ и $p(a'')$ при дальнейшем понижении температуры. Как видно, использование атомных концентраций при рассмотрении подобных систем позволяет наглядно представить на диаграмме область жидкого раствора, область перегретого пара и двухфазную область жидкость–пар. Линия, соединяющая азеотропные точки, описывается уравнением (17). Кривая очерчивает область, вне которой равновесный пар оказыва-

ется более обогащенным водородом по сравнению с жидким раствором.

Рассмотрим процесс парообразования в такой системе в соответствии с теорией термодинамики растворов. Предположим, что начальный состав жидкого раствора равен $a_0 = a'$. Если фазовое равновесие наступает при температуре T_5 , то пар оказывается обогащенным водородом по сравнению с равновесным жидким раствором. При температуре T_3 ситуация противоположна – в этом случае в жидкости концентрация водорода больше, чем в равновесном паре. При температуре T_4 в равновесном состоянии атомные концентрации водорода в жидкости и в паре одинаковы (азеотропная точка), а при температуре T_2 концентрация водорода в равновесном паре опять становится больше, чем в жидкости.

Полученные результаты имеют конкретное практическое значение. Отметим два момента. В технологии ядерных реакторов, где можно применить в качестве теплоносителя литий, большое внимание уделяется очистке лития от растворенных газов, и, в частности, водорода [9]. При этом используются различные методы, в том числе и дистилляция лития. Выводы данной работы показывают, что, во-первых, в системе литий – водород есть область температур и концентраций, в которой путем дистилляции нельзя добиться уменьшения содержания водорода в жидком ли-

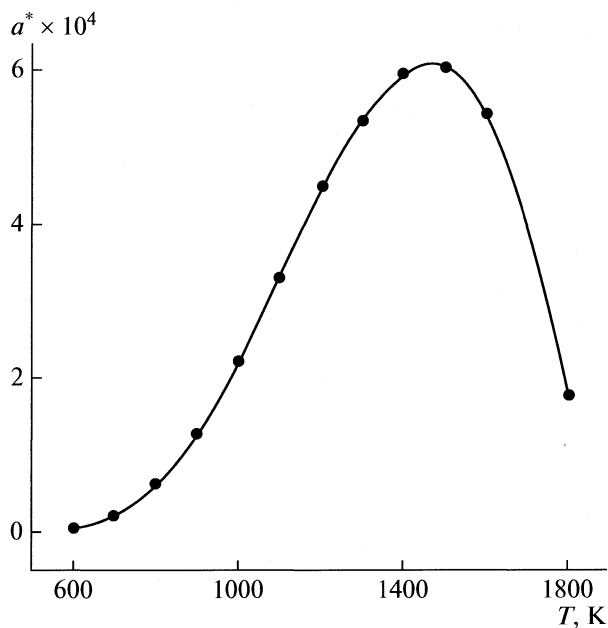


Рис. 1. Атомарная азеотропная кривая в растворе типа Li–LiH.

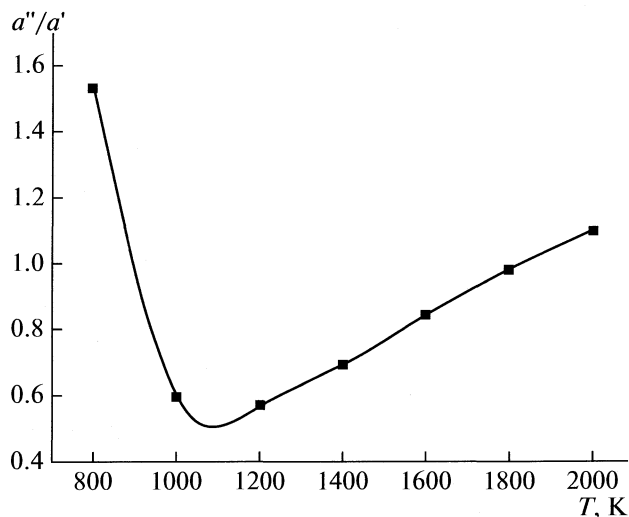


Рис. 2. Соотношение атомных долей водорода в двухфазной системе типа Li–LiH (a' – жидкая фаза, a'' – равновесная паровая фаза); $a' = 0.0001$.

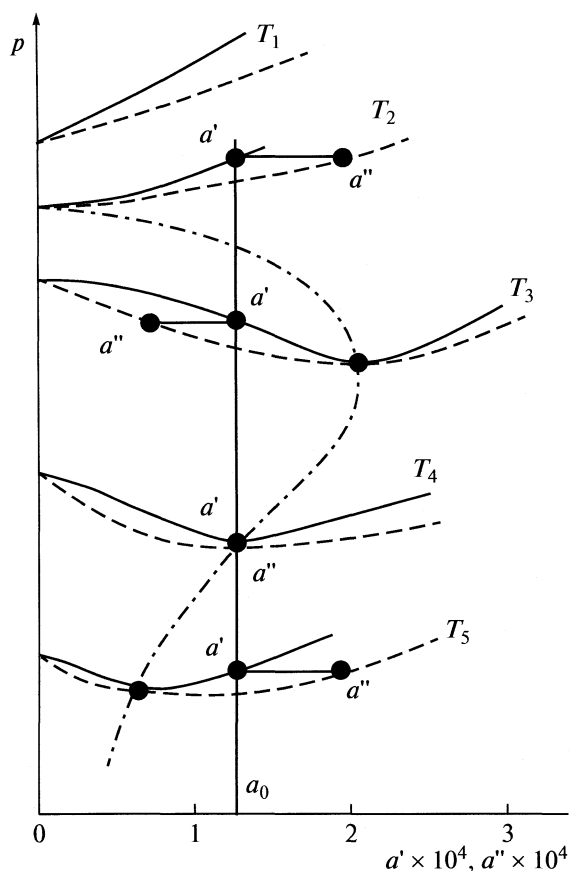


Рис. 3. Зависимость полного давления пара при фазовом равновесии в системе типа Li–LiH от атомной концентрации водорода в жидком растворе a' (сплошные линии) и в паре a'' (пунктирные линии).

тии (область внутри кривой, соединяющей азеотропные точки – см. рис. 3), и, во-вторых, выйти в ту зону, где содержание водорода в паре больше, чем в равновесной жидкости (и тем самым процесс дистилляции даст положительный эффект),

можно не только путем повышения температуры, но и путем ее понижения.

Аналогичная технологическая проблема возникает при решении вопроса об удержании и воспроизводстве трития в термоядерных реакторах. Дистилляция в этих разработках рассматривается как один из конкурентноспособных методов (см. [10]). И в этом случае необходимо учитывать полученные в настоящей работе выводы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ihle H.R., Wu C.H.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. № 10. P. 2167.
2. *Ihle H.R., Wu C.H.* Proc. Intern. Conf. Radiation Effects and Tritium Tech. Fusion Reactors. Report CONF-750989. V. 4. Oak Ridge, TN, USA: Oak Ridge National Lab., 1976. P. 1.
3. *Wu C.H., Ihle H.R.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 10. P. 4356.
4. *Мозговой А.Г., Рошупкин В.В.* Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. Давление насыщенных паров при высоких температурах. Табл. стандартных справочных данных. ГСССД 112-87. Изд. официальное.
5. *Smith F.J., Land J.F. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. № 7. P. 1001.
6. *Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1982. Т. IV. Книга 2. Табл. 1047. 560 с.
7. *Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978. Т. I. Книга 2. Табл. 51. 327 с.
8. *Якимович К.А.* Термодинамические свойства гидрида, дейтерида, тритида лития и их растворов с литием. Дис. ... докт. техн. наук. М.: ИВТАН, 1980. 224 с.
9. *Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н. и др.* Литий. М.: ИздАТ, 1999. С. 263.
10. *McCracken G.M., Goodal D.J.H.* // Fusion Reactor Design Problems. Vienna, Austria: IAEA, 1974. P. 439.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 532.783:541.1:539.21:535.37

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЗОГЕННОЙ СИСТЕМЫ В ЖИДКОМ
АГРЕГАТНОМ СОСТОЯНИИ

© 2010 г. М. Е. Агельменев, С. М. Братухин, З. М. Мулдахметов, В. В. Поликарпов

Институт органического синтеза и углекими, Караганда

E-mail: maxut@nursat.kz

Поступила в редакцию: 01.06.2009 г.

Представлены результаты компьютерного моделирования нематических жидких кристаллов в условиях жидкого агрегатного состояния. Показаны проблемы и преимущества, возникающие при таком подходе.

Эксперименты по компьютерному моделированию поведения мезогенных систем (и не только) методом молекулярной динамики сталкиваются с двумя глобальными затруднениями — поиск термодинамического равновесного состояния и влияние граничных условий. В случае, когда исследуемый объект находится в твердом агрегатном состоянии и при этом предполагается существование пространственной периодичности в расположении молекул, проблема граничных условий обычно решается так — каждая молекула располагается в ячейке определенной симметрии и подбираются времена моделирования, при которых система приходит в равновесное состояние.

Компьютерное моделирование на атомистическом уровне часто называют реалистичным, так как оно предполагает возможность воспроизведения всей полноты свойств молекулярной системы [1–4]. К сожалению, число атомных центров для молекул, образующих жидкокристаллические фазы, велико, вследствие этого моделируемые ансамбли таких соединений становятся огромными, что не позволяет проводить эксперименты необходимого уровня даже при учете граничных условий и больших временах моделирования такого ансамбля из-за ограниченности вычислительных ресурсов [1, 4]. Полнота воспроизведения экспериментальных данных определяется, по меньшей мере, тремя моментами: выбором потенциалов взаимодействия, количества частиц в исследуемом кластере и времени моделирования, необходимого для достижения равновесного состояния.

Силовые поля, способные в полной мере воспроизвести свойства жидких кристаллов, а именно дальнюю ориентационную упорядоченность в мезофазе, недостаточно развиты, хотя такие попытки делаются [1–4]. Число частиц варьируется от 50 до 1000, но для больших ансамблей трудно осуществимы исследования зависимостей свойств от температур, охватывающих всю интересующую

область. Лимитирующим параметром в данном случае является время моделирования, при котором достигается термодинамическое равновесие.

При атомистическом подходе равновесное время моделирования в молекулярной динамике лежит в пределах от 600 пс до 1–2 нс [1]. При временах, больших указанного интервала, исследовано небольшое количество температурных точек, что не позволяет эффективно предсказывать температуры фазовых переходов. Необходимо отметить, что при этом моделирование совмещается с заданием граничных условий путем размещения каждой из молекул в отдельные ячейки. Однако последнее противоречит реальности исследуемого объекта, находящегося в мезофазе в жидком агрегатном состоянии — когда присутствует только ориентационная упорядоченность, ни о какой пространственной периодической упорядоченности говорить не приходится.

Поэтому в настоящей работе предпринята попытка выяснения особенностей условий моделирования поведения кластеров нематических жидких кристаллов, расположенных в одной ячейке.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Использован известный набор программ GROMACS [5, 6], версии 3.3.1 [7], предназначенный для моделирования поведения молекулярных систем при изменении температуры и давления. Теплоты образования центральных молекул кластера рассчитывались с помощью квантовомеханического метода MNDO. Распределение молекул по энергии по расстоянию от центра кластера соответствовало суммарной энергии всех молекул, находящихся в данном сегменте. Указанное расстояние соответствует большему радиусу сегмента относительно ранее определенного центра. Также были определены распределения молекул, имеющих близкие значения теплоты образования. Это потребовало создания специаль-

Таблица 1. Теплоты образования (ккал/моль) и полные дипольные моменты молекул исходных (I) МББА и ФЭФ, подвергнутых отжигу при длительности воздействия 10 (II) и 850 пс (III)

Состояние	МББА		ФЭФ	
	$\Delta_f H$	μ, D	$\Delta_f H$	μ, D
I	31.66882	2.657	0.73524	3.568
II	138.16021	3.348	40.15207	2.891
III	122.99048	3.157	34.50985	3.335

ной программы (М.Е. Агельменев, В.В. Поликарпов). Центр кластера определялся путем нахождения координат молекул, имеющих максимальные и минимальные значения. Методики создания исходного кластера, проведение эксперимента и анализа полученных результатов описаны в [8, 9].

В качестве объектов исследования были нематические жидкие кристаллы с отрицательными значениями диэлектрической анизотропности — модельная молекула 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилин (МББА, температура плавления — 294К, температура просветления — 320 К) [10] и молекула фенилпропаргилового эфира *n*-фторфенола (ФЭФ, температура плавления — 306 К, температура просветления — 326К) [11].

Исследовано поведение кластеров с молекулами, размещенными в одной ячейке при различных временах моделирования — 10 и 850 пс. Молекулы были ориентированы планарно по отношению к подложке. Направление директора соответствовало оси *OY*, ось *OZ* была перпендикулярна плоскостям *XOY*, в которых располагались молекулы. Общий размер кластеров составлял прямоугольник $7 \times 7 \times 8$ молекул, при этом одна из крайних плоскостей *XOY* была выбрана в качестве подложки. Отжигаемые молекулы составляли куб с размерами $7 \times 7 \times 7$ молекул относительно подложки. Отжиг кластеров с молекулами МББА проводился при 250 К, а с молекулами ФЭФ — при 300 К.

Результаты исследований представлены в таблицах 1–2 и на рис. 1–4

Таблица 2. Некоторые характеристики кластеров (степень упорядоченности *S*, отн. ед.; информационная энтропия S_{inf} , отн. ед.; энергии связи E_{cb} , кДж/моль; коэффициент самодиффузии молекулы, находящейся в центре кластера, *D*, nm^2/c), подвергнутых отжигу при 10 и 850 пс

Молекула	10 пс				850 пс			
	<i>S</i>	S_{inf}	E_{cb}	<i>D</i>	<i>S</i>	S_{inf}	E_{cb}	<i>D</i>
МББА	0.22	4.52	41329	2	0.02	4.58	44378	26
ФЭФ	0.40	4.51	34343	16	0.00	4.59	37079	2

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 1, в результате отжига при температуре, соответствующей кристаллическому состоянию, происходит изменение геометрии исходных молекул. Это проявляется в изменении теплоты образования и дипольного момента молекул, что подтверждает важность учета межмолекулярного взаимодействия при исследовании физико-химических свойств мезогенных соединений. Увеличение времени отжига приводит к росту значений дипольного момента, сдвигая его к значениям исходной молекулы. Теплоты образования в случае отжигов имеют сравнимые значения, различие между ними достигает 15–6 ккал/моль. Полученная разность значений теплоты образования для 10 и 850 пс сравнима с различием в теплоте образований конформаций органических соединений. Можно утверждать, что точное задание внутренних характеристик, в частности торсионных углов, длин связей, зарядового состояния, является определяющим при проведении компьютерного моделирования кластера, молекулы которого располагаются в одной ячейке.

На рисунках представлены зависимости радиального распределения молекул по теплоте образования $H(R)$ (см. рис. 1), их усредненных значений $H_{cp}(R)$ (см. рис. 2) и статистическое распределение по теплоте образования $N(E)$ (см. рис. 3). Значения *R* соответствует большому радиусу сегмента относительно ранее определенного центра. Нулевые точки значений $H(R)$ и $H_{cp}(R)$ означают отсутствие молекул в этом промежутке, что связано с отрывом молекул от подложки в случае кластера с МББА и увеличением объема с ростом времени воздействия. Эти значения теплоты образования определялись с помощью программы GROMACS.

Как видно из рис. 1, увеличение времени отжига приводит к смещению пика теплоты образования к центру, при этом происходит появление молекул на более отдаленных расстояниях от центра. Такое поведение проявляется для кластеров, содержащих МББА и ФЭФ, что свидетельствует об общих тенденциях при таких условиях моделирования. Представленные значения соответствуют суммарной величине теплоты образования всех молекул, находящихся в данном сегменте.

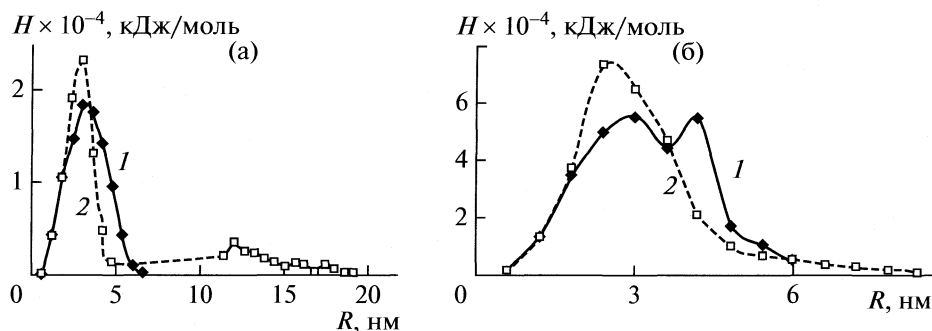


Рис. 1. Радиальное распределение молекул по теплоте образования молекул кластеров из МББА (а) и ФЭФ (б) при различных временах моделирования: 1 – 10, 2 – 850 пс.

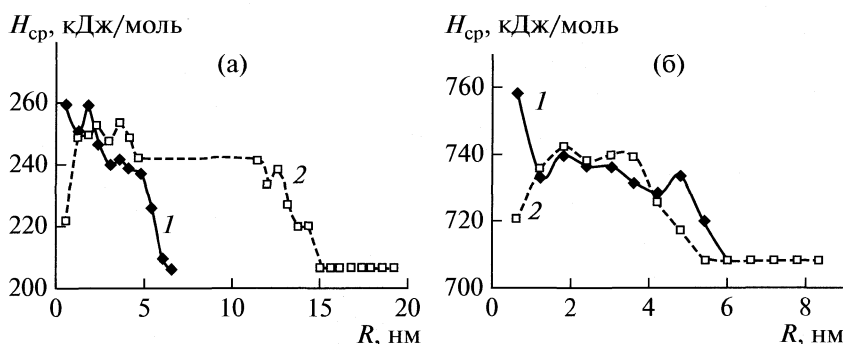


Рис. 2. Радиальное распределение молекул по среднему значению теплоты образования одной молекулы в сегментах кластеров, состоящих из МББА и ФЭФ, обозначения см. рис. 1.

Усредненные значения теплоты образования для одной молекулы (рис. 2) близки друг другу во всем кластере (молекулы подложки не представлены на рисунках). Небольшое различие наблюдается на краю кластеров. Это позволяет полагать, что условия моделирования близки к равновесным условиям в основной части кластера без учета граничной области. Наблюдаются различия в значениях теплоты образования, полученные с помощью MNDO (см. табл. 1) и GROMACS (см. рис. 2), что, по-видимому, обусловлено различием используемых методов.

Несмотря на близость значений теплоты образования для молекул в кластерах, подвергнутых температурному отжигу при различных временах, степени упорядоченности существенно различаются. Так, для кластера с МББА при 10 пс оно составляет 0.22, а при 850 пс – 0.02. Аналогичная картина наблюдается и для кластера с ФЭФ: 10 пс – 0.40, 850 пс – 0.00 (см. табл. 2).

Как видно на рис. 3, статистическое распределение молекул, обладающих близкими значениями теплоты образования, имеет кривые с максимумами, имеющими близкие значения для отжигов при 10 и 850 пс. Оценка полуширины полученных кривых дает следующие значения (для молекул МББА ~ 56 кДж/моль (~ 13 ккал/моль),

ФЭФ ~ 51 кДж/моль (12 ккал/моль)), сравнимые с представленными в табл. 1. Увеличение времени отжига приводит к расширению дисперсии принимаемых значений теплоты образования.

Что касается степени упорядоченности, то, как отмечалось выше, значения их катастрофически уменьшаются (см. табл. 2) для кластеров с молекулами МББА и ФЭФ. Эти изменения согласуются с наблюдаемыми значениями информационной энтропии (табл. 2). Очевидно, моделирование подобных систем при больших временах теряет всякий смысл. При 850 пс возрастает величина энергии связи, которая определяется различием между суммой энергий образования отдельных молекул и энергией всего кластера. Это связано, по-видимому, с расширением объема кластера, которое приводит к увеличению средней энергии для молекул, находящихся на периферии кластера. Это хорошо видно в случае кластера с молекулой ФЭФ (см. рис. 2). Одной из причин различия в значениях коэффициента самодиффузии молекулы, находящейся в центре кластера, может быть различие в полярности исследуемых молекул, что изменяет характер межмолекулярного взаимодействия.

Исчезновение упорядоченности с ростом времени моделирования при учете жидкого агрегат-

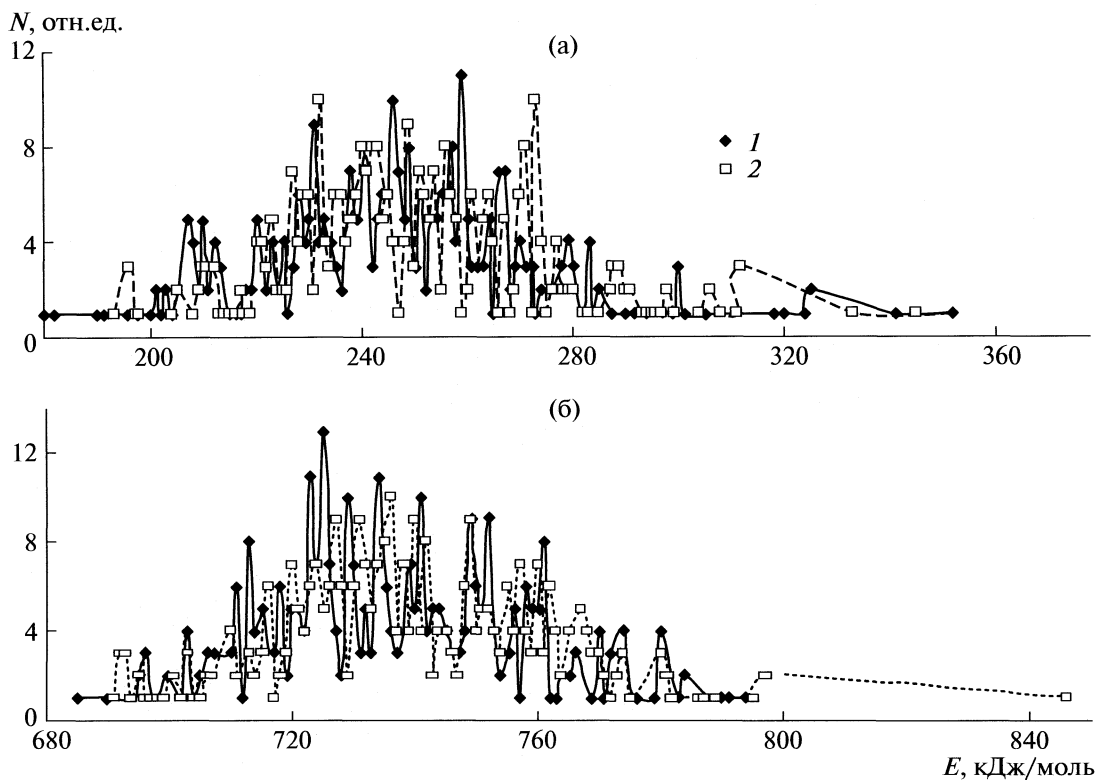


Рис. 3. Статистическое распределение молекул, имеющих близкие значения теплоты образования; обозначения см. рис. 1.

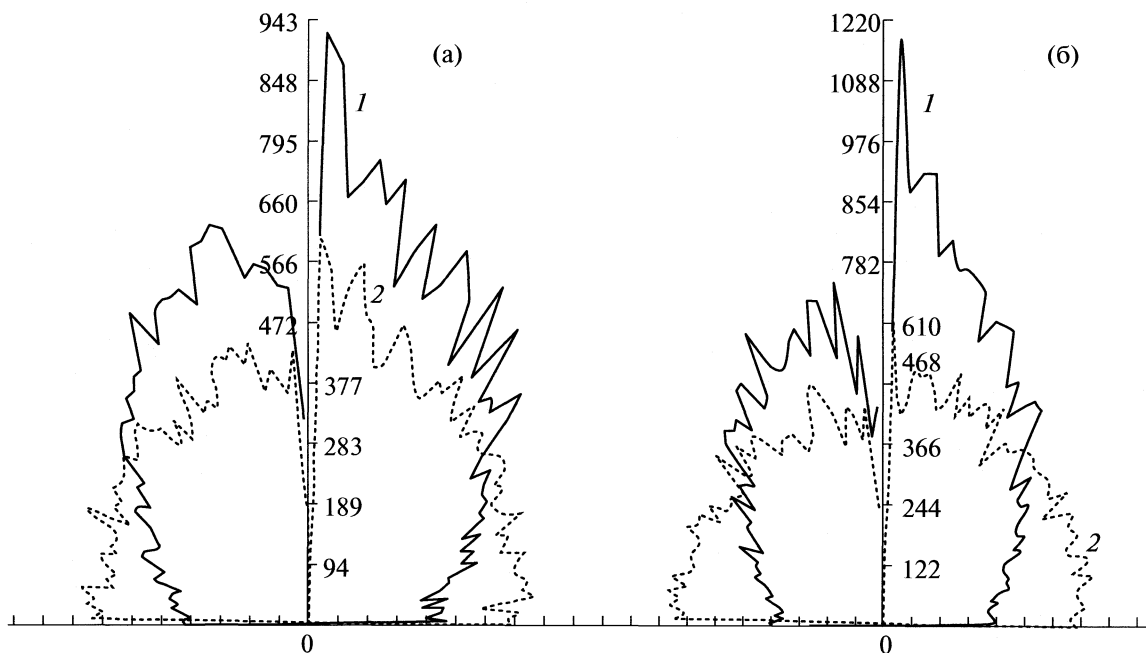


Рис. 4. Функции распределения $D(\alpha)$ пар молекул при различных временах моделирования; обозначения см. рис. 1.

ного состояния показывает влияние граничных условий на состояние мезогенных систем. Это подтверждает и характер изменения кривых

функции распределения пар молекул $D(\alpha)$ [8, 9], находящихся при различных углах (рис. 4). Графики этой функции построены в полярных коор-

динатах — в правой части осью отсчета угла (от 0° до 90°) является вертикальная ось, в левой — горизонтальная (от 90° до 180°).

Нетрудно заметить, что увеличение времени приводит к уменьшению асимметрии между левой и правой частями кривой зависимости $D(\alpha)$ и росту количества пар, находящихся при 90° [8, 9]. Таким образом, рост времени моделирования приводит к усилению беспорядка. При этом при больших временах практически исчезает ориентационная упорядоченность (см. табл. 2), хотя температуры отжига, использованные в представленных экспериментах, соответствуют кристаллическим состояниям МББА [10] и ФЭФ [11]. Поэтому ситуация с упорядоченностью при температурах соответствующих жидкому агрегатному состоянию будет еще более удручающей [8, 9]. В то же время проведение эксперимента учитывает только известные потенциалы межмолекулярного взаимодействия и жидкое агрегатное состояние. Легко реализуется расширение объема кластера, наблюдаемое экспериментально при таких воздействиях на систему [12]. Практическое исчезновение упорядоченности при больших временах моделирования означает, что возможный потенциал межмолекулярного взаимодействия, ответственного за существование дальней ориентационной упорядоченности в нематических жидких кристаллах, по-видимому, будет потенциалом притяжения. Результаты компьютерного моделирования показывают, что кривые температурных зависимостей степени упорядоченности, информационной энтропии, объема ячейки, содержащей исследуемый кластер, функции распределения пар молекул имеют характерные точки

перегиба, соответствующие областям температур фазовых переходов, определенным экспериментально [8]. Время моделирования при таком эксперименте должно определяться выбранной методикой нагрева системы [7]. Одним из способов уменьшения влияния граничных условий является увеличение количества исследуемых молекул. Это приводит к усилению кооперативных эффектов. В частности, вид функции $D(\alpha)$ будет представлять более гладкую кривую [8, 9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berardi R., Muccioli L., Zannoni C.* // Chem. Phys. Chem. 2004. № 5. P. 104.
2. *Zannoni C.* // J. Mater. Chem. 2001. № 11. P. 2637.
3. *Care C.M., Cleaver D.J.* // Rep. Prog. Phys. 2005. V. 68. P. 2665.
4. *Wilson M.R.* // Phys. Chem. 2005. V. 24. № 3–4. P. 421.
5. *Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R.* // Comp. Phys. Comm. 1995. Vol. 91. P. 43.
6. *Lindahl E., Hess B., van der Spoel D.* // J. Mol. Mod. 2001. V. 7. P. 306.
7. *Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al.* // www.gromacs.org.
8. *Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М. и др.* // Журн. физ. химии 2008. Т. 82. № 5. С. 902.
9. *Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M. et al.* // Mol. Cryst. . Liq. Cryst. 2008. V. 494. P. 339.
10. *Сонин А.С.* Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. 320 с.
11. *Агельменев М.Е., Бажиков К.Т., Мулдахметов З.М., Сизых М.Ю.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1891.
12. *Aoki K.M., Yoneya M., Yokoyama H.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2004. V. 413 P. 109.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 547.547.466.:536.242

**ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ L-МЕТИОНИНА
 ОТ СОСТАВА БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ВОДА–СПИРТЫ
 ПРИ 298.15 К**

© 2010 г. В. Г. Баделин, В. И. Смирнов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vis@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 16.06.2009 г.

Методом калориметрии измерены интегральные энтальпии растворения L-метионина в смесях вода–метанол, вода–этанол, вода–*n*-пропанол и вода–*изо*-пропанол при концентрации спирта $x_2 = 0–0.4$ мол. доли. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ$) и переноса L-метионина ($\Delta_{\text{tr}}H^\circ$) из воды в бинарный растворитель. Рассмотрено влияние строения и свойств L-метионина, а также состава водно-органической смеси на его энтальпийные характеристики. Рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}) L-метионина с молекулами спиртов; они имеют положительные значения и увеличиваются в ряду метанол (MeOH), этанол (EtOH), *n*-пропанол (*n*-PrOH), *изо*-пропанол (*i*-PrOH). Проведен сравнительный анализ энтальпийных характеристик растворения и переноса L-метионина с подобными характеристиками глицина, L-треонина, L-аланина и L-валина в аналогичных бинарных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействия аминокислот со спиртами связаны с процессами денатурации белка. Поэтому, важное место в уточнении механизма денатурации белков и биополимеров занимают работы, посвященные взаимодействиям между аминокислотами и молекулами спиртов [1–8]. Однако в большинстве опубликованных работ использовались бинарные растворители с невысокой концентрацией спирта, меньше 4–8 моль/кг. Главная цель нашей работы в течение последних лет состояла в получении экспериментальной информации относительно энергетики взаимодействий, происходящих между аминокислотами (пептидами) и спиртами [9–15], амидами [16, 17], органическими растворителями [18–22] в бинарных растворителях с концентрацией органического компонента в широких пределах. Поскольку в опубликованных работах использовались в основном смеси водного EtOH, в нашей работе были исследованы и другие бинарные смеси ($\text{H}_2\text{O} + \text{MeOH}$, $\text{H}_2\text{O} + n\text{-PrOH}$ и $\text{H}_2\text{O} + i\text{-PrOH}$). В качестве исследуемой аминокислоты выбран L-метионин. Это одна из важнейших аминокислот, являющаяся составной частью многих белков. В отличие от, глицина, L-треонина, L-аланина и L-валина она содержит в своей молекуле атом серы. Результаты данной работы были сопоставлены с полученными ранее данными для глицина [9], L-треонина [15], DL-аланина [10] и L-валина [14], в тех же самых бинарных растворителях.

Хроматографически гомогенный и дважды перекристаллизованный из смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$, L-метионин (производства Reanal, Венгрия) высушивали при 333 К в течение 48 ч, и хранился над P_2O_5 под вакуумом в эксикаторе. Концентрацию L-метионина изменяли в интервале 0.005–0.015 моль/кг. Воду деионизировали и дистиллировали (удельная электропроводность $\approx 1.0 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Органические растворители очищали по методикам, описанным в [23, 24]. Контроль содержания воды в спиртах осуществляли по методу Фишера [25]. Оно не превышало (мас. %) в MeOH – 0.03, EtOH – 0.05, *n*-PrOH – 0.03, *i*-PrOH – 0.04. Водно-спиртовые смеси подготовлены весовым методом. Навеску анализируемого вещества и водно-спиртовой смеси взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 5×10^{-4} г. Энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}}H^m$ L-метионина измерены при 298.15 ± 0.005 К в герметичном калориметре с изотермической оболочкой и емкостью реакционного стакана 60 см³.

Калориметр калибровали, путем измерения (10 экспериментов) энтальпий растворения хлористого калия (KCl) в воде при 298.15 К согласно [26–29]. Наши значения ($\Delta_{\text{sol}}H^m$ ($m = 0.111$ моль/кг) = 17.60 ± 0.04 кДж/моль и $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = 17.23 \pm 0.07$ кДж/моль) находятся в хорошем согласии с рекомендованными литературными значениями (17.56 ± 0.02 [30], 17.58 ± 0.02 [31, 32] кДж/моль и 17.22 ± 0.04 кДж/моль [16, 28] соответственно). Стандартные энтальпии

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ (кДж/моль) L-метионина в смешанных растворителях вода–спирты при 298.15 К

H ₂ O + MeOH		H ₂ O + EtOH		H ₂ O + <i>n</i> -PrOH		H ₂ O + <i>i</i> -PrOH	
m_2	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	m_2	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	m_2	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	m_2	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$
0.960	12.38 ± 0.02	0.718	12.44 ± 0.02	0.723	12.35 ± 0.02	0.715	12.74 ± 0.02
2.120	13.15 ± 0.02	1.361	13.18 ± 0.02	1.215	13.48 ± 0.02	1.181	14.39 ± 0.02
3.380	14.21 ± 0.02	2.055	14.26 ± 0.03	1.982	16.47 ± 0.03	1.742	17.62 ± 0.02
4.787	15.29 ± 0.03	2.895	15.31 ± 0.04	2.726	18.91 ± 0.04	2.581	19.75 ± 0.03
6.291	15.92 ± 0.03	4.071	16.85 ± 0.03	3.375	20.34 ± 0.03	3.356	22.32 ± 0.03
7.972	17.24 ± 0.03	5.516	19.21 ± 0.05	4.028	21.61 ± 0.05	4.285	24.68 ± 0.03
9.903	18.82 ± 0.03	7.124	20.68 ± 0.03	4.815	22.35 ± 0.03	5.387	25.42 ± 0.05
12.066	20.49 ± 0.03	9.187	22.52 ± 0.03	6.021	22.56 ± 0.03	6.417	25.88 ± 0.04
14.431	21.18 ± 0.03	12.125	23.16 ± 0.03	8.878	22.48 ± 0.03	9.149	25.59 ± 0.03
17.379	22.29 ± 0.03	16.974	24.11 ± 0.03	13.417	21.76 ± 0.03	12.838	24.34 ± 0.04
24.268	23.24 ± 0.03	23.765	22.89 ± 0.03	18.749	20.35 ± 0.03	17.966	21.61 ± 0.04
33.786	23.32 ± 0.03	33.949	21.19 ± 0.03	26.796	18.38 ± 0.03	25.659	19.31 ± 0.04

Обозначения: m_2 – моляльная концентрация спирта (моль/кг).

растворения $\Delta_{\text{sol}}H^\circ (\equiv \Delta_{\text{sol}}H^\infty)$ вычислены, как средний результат пяти независимых измерений $\Delta_{\text{sol}}H^m$ для каждого состава смешанного растворителя, так как зависимость $\Delta_{\text{sol}}H^m$ от m для L-метионина в изученных смешанных растворителях не наблюдалась. Стандартные значения для $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ L-метионина и стандартные отклонения этих значений в водно-спиртовых смесях представлены в табл. 1. Энтальпии переноса L-метио-

нина из воды в водные растворы спиртов ($\Delta_{\text{tr}}H^\circ$), графически представленные на рис. 1, вычислены из стандартных значений энтальпий растворения L-метионина в чистой воде, ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ (w)$), и в водном растворе спирта ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ (w + y)$):

$$\Delta_{\text{tr}}H^\circ = \Delta_{\text{sol}}H^\circ(w + y) - \Delta_{\text{sol}}H^\circ(w). \quad (1)$$

Энтальпия растворения L-метионина в воде ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ (w) = 11.21 \pm 0.08$) взята из [33].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных табл. 1 и рис. 1 следует, что процесс взаимодействия L-метионина с молекулами спиртов эндотермичен во всем исследованном интервале концентраций и зависит как от их структуры, так и от состава бинарного растворителя. Всю исследованную область составов водно-спиртовых смесей можно условно разделить на три диапазона: $0 < x_2 < 0.15$, $0.15 < x_2 < 0.2$ и $0.2 < x_2 < 0.4$ мол. доли. Для первого диапазона характерно монотонное усиление эндотермичности процессов растворения L-метионина во всех смешанных растворителях. Интенсивность изменения $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ зависит от структуры спирта, а величина $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ определяется соотношением эффектов от дегидратации молекул L-метионина и молекул спиртов, в случае метанола и этанола еще и разрушением их самоассоциатов (эндотермические процессы) и эффектов прямых взаимодействий цвиттериона L-метионина с полярными молекулами спиртов (экзотермический процесс). Сольватная оболочка L-метионина состоит преимущественно из молекул воды.

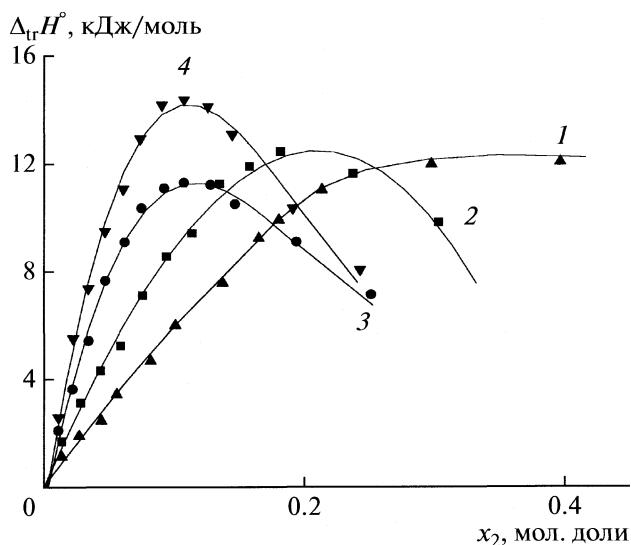


Рис. 1. Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{\text{tr}}H^\circ$) L-метионина из H₂O в ее смеси с MeOH (1), EtOH (2), *n*-PrOH (3) и *i*-PrOH (4) от концентрации спирта (x_2) при 298.15 К.

Во втором диапазоне концентрации спиртов происходит компенсация выше перечисленных эндотермических эффектов экзотермическими эффектами от прямых взаимодействий высокополярных молекул L-метионина с молекулами спиртов. Здесь, для исследованных нами аминокислот [9, 10, 12, 14], на зависимостях $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = f(m)$ и $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ наблюдаются эндотермические максимумы (за исключением смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{MeOH}$), которые, как показано нами ранее [9, 10], определяются энергетикой межмолекулярных взаимодействий $\text{H}_2\text{O} + \text{спирт}$. Достаточно сравнить зависимости энтальпий смешения ($\Delta_{\text{mix}}H^\circ = f(m)$) $\text{H}_2\text{O} + \text{спирт}$ [34] и $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = f(m)$ L-метионина в аналогичной водно-спиртовой смеси.

Экстремумы на обеих зависимостях наблюдаются практически при одинаковой концентрации спирта, но с противоположных сторон от оси абсцисс. Иными словами, чем сильнее межмолекулярные взаимодействия в самой водно-спиртовой смеси, тем эндотермичнее процесс растворения (переноса) L-метионина. При дальнейшем увеличении концентрации спирта ($x_2 > 0.2$) начинают преобладать прямые взаимодействия L-метионин – спирт, при уменьшении вклада от структурной реорганизации смешанного растворителя и ход зависимостей $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = f(m)$ и $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ изменяется на противоположный, а гидратная оболочка L-метионина постепенно заменяется сольватной.

Следует отметить, что природа межмолекулярных взаимодействий L-метионина с MeOH в смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{MeOH}$ отлична от таковых в других смесях и связана с отсутствием в его молекуле метиленовых групп и сильной ассоциацией его молекул. Это объясняет нетипичное поведение MeOH как растворителя, которое проявляется в отсутствии максимума на зависимости $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ L-метионина (так же как и у L-треонина [15]) и в отклонениях термодинамических свойств L-метионина в смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{MeOH}$ от тенденций их изменений в ряду других спиртов. Несколько “размытый” максимум на зависимости $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ в смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$ может быть связан с дальнейшим разрушением самоассоциатов EtOH в более широкой области его концентраций в смеси и образованием более устойчивой гидратной оболочки вокруг его молекул.

Увеличение длины углеводородной цепи в молекуле спирта, как и наличие в его молекуле алкильных групп (их число и взаимное расположение) существенно влияет на характер межмолекулярных взаимодействий с молекулами аминокислот. Как правило, зависимости $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ в водных растворах таких спиртов имеют четкие максимумы, смещенные в область меньших концентраций

спирта [9–13]. Все это наблюдается и при межмолекулярных взаимодействиях L-метионина с молекулами *n*-PrOH и *i*-PrOH. Более высокий максимум на зависимости $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ L-метионина в смеси $\text{H}_2\text{O} + i\text{-PrOH}$ может быть связан с большей гидрофобностью *i*-PrOH по сравнению с его линейным аналогом.

В области концентрации спирта $0 < x_2 < 0.15$ межмолекулярные взаимодействия между молекулами L-метионина и спирта могут быть охарактеризованы в терминах теории Макмиллана–Майера [35], адаптированной к аналогичным системам Каузманом [36], Фридманом [37] и Десноерсом [38], путем анализа энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}). Для их расчета зависимости $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ от m_2 аппроксимированы полиномом третьей степени

$$\Delta_{\text{sol}}H^\circ = a_0 + a_1m_2 + a_2m_2^2 + a_3m_2^3, \quad (2)$$

где m_2 – молярная концентрация спирта, а a_0 , a_1 , a_2 , a_3 – коэффициенты аппроксимации, рассчитанные методом наименьших квадратов.

В результате получены уравнения для MeOH, EtOH, *n*-PrOH и *i*-PrOH соответственно

$$\Delta_{\text{sol}}H^\circ = (11.22 \pm 0.31) + (0.95 \pm 0.09) m_2 - \dots, \quad (3)$$

$$R = 0.995, SD = 0.342, N = 12,$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^\circ = (11.22 \pm 0.33) + (2.02 \pm 0.13) m_2 - \dots, \quad (4)$$

$$R = 0.993, SD = 0.362, N = 12,$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^\circ = (11.22 \pm 0.32) + (3.59 \pm 0.17) m_2 - \dots, \quad (5)$$

$$R = 0.994, SD = 0.336, N = 12,$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^\circ = (11.22 \pm 0.28) + (4.75 \pm 0.16) m_2 - \dots, \quad (6)$$

$$R = 0.996, SD = 0.302, N = 12.$$

Значения свободных членов уравнений соответствуют значению стандартной энтальпии растворения L-метионина в чистой H_2O [33].

Для расчета h_{xy} использован коэффициент a_1 , который связан с коэффициентом парных взаимодействий соотношением $h_{xy} = a_1/2$ и размерностью (Дж кг/моль) [39]. Рассчитанные значения h_{xy} и стандартные отклонения представлены в табл. 2. Отметим, что энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий отражают результат действия нескольких одновременно протекающих процессов: дегидратации, сольватации и прямых взаимодействий L-метионина с молекулами спирта. Для аминокислот с алкил-заместителями (например L-аланин, L-валин) этот процесс сопровождается дополнительным гидрофобным эффектом неполярных групп. Анализ данных табл. 2 показывает, что значения h_{xy} положительны и увеличиваются в ряду спиртов $\text{MeOH} < \text{EtOH} < n\text{-PrOH} < i\text{-PrOH}$. Это означает, что эндотермические процессы дегидратации L-метионина и молекул спиртов в области концен-

Таблица 2. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{xy} (Дж кг/моль²) некоторых аминокислот со спиртами в водных растворах при 298.15 К

Аминокислота	MeOH	EtOH	<i>n</i> -PrOH	<i>i</i> -PrOH
L-Метионин	595 ± 30	1010 ± 25	1795 ± 85	2375 ± 80
Глицин [9]	—	511 ± 35	776 ± 48	915 ± 63
DL-Аланин [10]	—	571 ± 112	923 ± 53	1071 ± 80
L-Треонин [15]	611 ± 30	796 ± 25	939 ± 29	1157 ± 51
L-Валин [14]	—	1009 ± 73	1098 ± 41	1370 ± 62

траций спирта $0 < x_2 < 0.15$ доминируют над экзотермическими процессами прямых взаимодействий между этими веществами. Кроме того, наблюдается зависимость значения h_{xy} от структуры спирта.

В смеси H₂O + EtOH наблюдается рост эндотермичности $\Delta_{tr}H^\circ$ в ряду Gly < Thr < Ala < Val, а сдвиг максимумов на зависимостях $\Delta_{tr}H^\circ = f(x_2)$ смещается в область малых концентраций спирта, в обратном порядке. Это может быть связано с ростом гидрофобности аминокислот в том же самом порядке. В случае Gly и Ala, после прохождения максимума на зависимостях $\Delta_{tr}H^\circ = f(x_2)$, происходит более резкое увеличение экзотермичности $\Delta_{tr}H^\circ$ по сравнению с другими аминокислотами. Это видимо, связано с тем, что их молекулы имеют небольшие гидратные оболочки, и поэтому расходы энергии для дегидратации будут наименьшими. В результате эффекты от прямых взаимодействий аминокислота-спирт начинают преобладать над эффектами дегидратации при меньшей концентрации спирта. В молекуле Thr, как известно, есть гидроксильная группа, которая участвует в формировании Н-связей с полярными молекулами спирта, что увеличивает экзотермичность $\Delta_{tr}H^\circ$.

Предполагается, что гидратация цвиттер-иона для большинства L-аминокислот примерно одинакова [40], а основное различие в термодинамических параметрах растворения аминокислот обусловлено природой боковых цепей (заместителей) их полярностью или неполярностью, числом таких заместителей, способностью образовывать Н-связи (в том числе внутримолекулярные). Оценить степень влияния природы боковых цепей в молекулах аминокислот на различные термодинамические параметры их растворения путем создания универсальной шкалы гидрофобности пытались многие ученые, используя различных физико-химические методы [41–43].

Применительно к процессам растворения аминокислот в водных растворах автором работы [41] найдены линейные зависимости гомогенных энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}) двадцати L-аминокислот с пара-

метрами гидрофобности боковых заместителей (Δf_i), предложенными Нозаки и Танфордом [40]. Кроме того, авторы [40], проанализировав 22 полуэмпирические шкалы гидрофобностей аминокислот разных авторов, сами предложили усредненную шкалу с параметром гидрофобности ($P_{hydr-phi}$) [43]. Поэтому было интересно установить зависимость, полученных нами гетерогенных энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий, изученных аминокислот, с молекулами различных спиртов от параметров гидрофобности боковых заместителей.

В результате проведенного анализа нами установлены линейные зависимости $h_{xy} = f(\Delta f_i)$, $h_{xy} = f(CH_2)$ для глицина, аланина, L-треонина и L-валина в выше указанных смешанных растворителях [15], коэффициенты корреляции которых $R > 0.95$ (7), (8)). Однако использование в проведенной корреляции значений h_{xy} для L-метионина дает хорошие коэффициенты корреляции только в бинарном растворителе H₂O + EtOH.

$$h_{xy} = (256.61 \pm 1.02) + (3.42 \pm 0.37) (\Delta f_i), \quad (7)$$

$$R = 0.989, N = 4, n\text{-PrOH},$$

$$h_{xy} = (345.58 \pm 0.72) + (4.52 \pm 0.27) (\Delta f_i), \quad (8)$$

$$R = 0.994, N = 4, i\text{-PrOH},$$

$$h_{xy} = (555.38 \pm 32.46) + (77.46 \pm 8.31) (\Delta f_i), \quad (9)$$

$$R = 0.983, N = 5, \text{EtOH}.$$

Неудовлетворительная корреляция $h_{xy} = f(\Delta f_i)$ в смесях H₂O + *n*-PrOH и H₂O + *i*-PrOH видимо, обусловлена существенным влиянием на межмолекулярные взаимодействия аминокислота-спирт в водно-спиртовых смесях структуры и гидрофобности спирта.

Тем не менее, анализ полученных линейных уравнений (7)–(9) позволяет сделать несколько выводов. Отметим, что свободные члены в этих уравнениях описывают вклады взаимодействий цвиттер-иона аминокислоты и молекулы спирта в величину h_{xy} . Положительное значение этих вкладов свидетельствует о более сильном эндотермическом эффекте дегидратации взаимодействующих полярных групп, чем прямые взаимодействия между молекулами спирта и цвиттер-ионом

аминокислот. Усиление гидрофобности спирта в ряду $\text{EtOH} < n\text{-PrOH} < i\text{-PrOH}$ увеличивает эндотермичность этого вклада. Наклон зависимости $h_{xy} = f(\Delta f_i)$ определяет вклад гидрофобных взаимодействий аминокислота-спирт, обусловленных неполярными группами в величину h_{xy} . Наличие в молекуле L-аланина CH_3 -группы по сравнению с глицином усиливает гидрофобные взаимодействия и приводит к дополнительному положительному вкладу в h_{xy} . Увеличение числа алкильных групп в молекуле L-валина еще более увеличивает эндотермический вклад в h_{xy} по сравнению с L-аланином. Кроме того, две алкильные группы ослабляют прямые взаимодействия между L-валином и молекулами спирта из-за стерического эффекта.

Энергия образования Н-связи с молекулой спирта, в образовании которой участвует ОН-группа молекулы L-треонина компенсирует неблагоприятную энергию ее дегидратации и как результат, полный эффект будет более экзотермическим. Включение атома серы в углеводородную цепь аминокислоты приводит к перераспределению заряда в молекуле L-метионина, и ослаблению прямых взаимодействий цвиттер-ион-спирт. Такая зависимость h_{xy} от структуры аминокислоты наблюдается в каждой изученной водно-спиртовой смеси.

Если порядок изменения $\Delta_{tr}H^\circ$ для аминокислот при переходе из одной водно-спиртовой смеси к другой одинаков ($\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH} < \text{H}_2\text{O} + n\text{-PrOH} < \text{H}_2\text{O} + i\text{-PrOH}$) и определяется гидрофобностью спирта, то порядок расположения аминокислот (относительно друг друга) в каждой конкретной водно-спиртовой смеси может меняться. Например, в смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$ порядок следования аминокислот, по величине $\Delta_{tr}H^\circ$ следующий $\text{Gly} < \text{Ala} < \text{Thr} < \text{Val} < \text{Met}$, а в смеси $\text{H}_2\text{O} + n\text{-PrOH}$ другой $\text{Gly} < \text{Thr} < \text{Ala} < \text{Val} < \text{Met}$. При наличии в молекуле аминокислоты как гидроксильных, так и алкильных групп (что характерно для молекулы L-треонина), вклад от гидрофильных и гидрофобных взаимодействий зависит от состава водно-спиртовой смеси. В диапазоне концентраций спирта $0 < x_2 < 0.15$ характер изменения $\Delta_{tr}H^\circ$ от x_2 L-треонина и аланина примерно одинаков (рис. 2). Однако увеличение концентрации спирта $x_2 > 0.2$ вызывает существенное расхождение в динамике изменения $\Delta_{tr}H^\circ$ L-треонина и DL-аланина. Небольшие аминокислоты (глицин, DL-аланин), имеющие наименьшую гидратную оболочку меняют характер сольватации на противоположный при меньшей концентрации спирта в водно-спиртовой смеси (за исключением смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{MeOH}$). Изменения $\Delta_{tr}H^\circ$ от x_2 представленных аминокислот в смесях $\text{H}_2\text{O} + n\text{-PrOH}$ и $\text{H}_2\text{O} + i\text{-PrOH}$

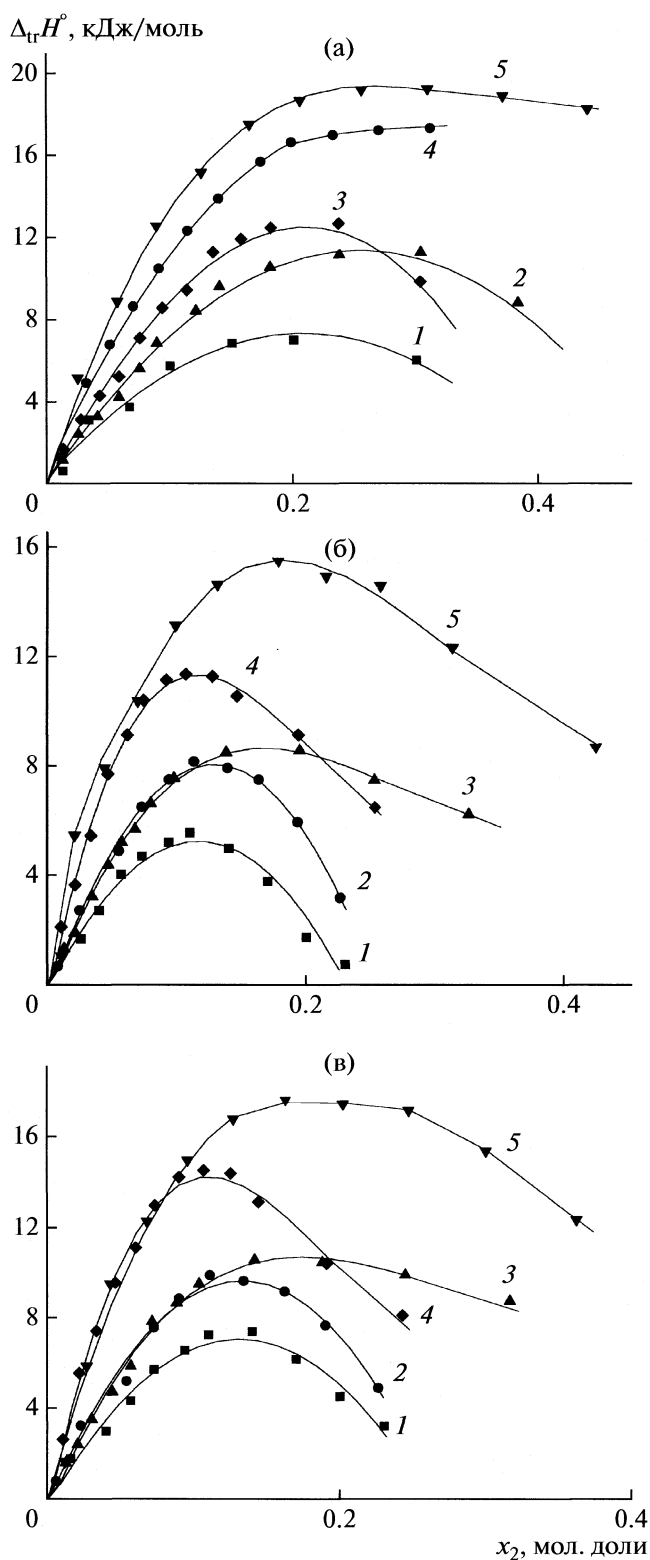


Рис. 2. Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{tr}H^\circ$) глицина (1) [9], DL-аланина (2) [10], L-треонина (3) [15], L-метионина (4), L-валина (5) [14] из H_2O в ее смеси с EtOH (а), $n\text{-PrOH}$ (б) и $i\text{-PrOH}$ (в) от концентрации спирта (x_2) при 298.15 К.

сходны. Различие в высоте максимумов, обусловлено большей гидрофобностью *i*-PrOH по сравнению с его линейным изомером.

Таким образом, представленные результаты исследования дают возможность понять, как изменяется энергетика взаимодействий аминокислот, содержащих различные функциональные заместители, с молекулами различных спиртов при изменении состава водно-спиртовых смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проект № 07-03-00369).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barone G., Castronuovo G., Del Vecchio P., Elia V.* // J. Therm. Analysis. 1988. V. 34. P. 431.
2. *Castronuovo G., Elia V., Velleca V.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 339. P. 11.
3. *Yu Li, Xin-gen Hu, Rui-sen Lin.* // J. Sol. Chem. 2003. V. 32. № 3. P. 273.
4. *Palecz B.* // J. Thermal Analysis. 1998. V. 54. P. 265.
5. *Palecz B.* // Fluid Phase Equilibria. 1996. V. 126. P. 299.
6. *Palecz B. and Piekarski H.* // J. Sol. Chem. 1997. V. 26. P. 621.
7. *Jolicoeur C., Riedl B., Desrochers D.* // Ibid. 1986. V. 15. № 2. P. 109.
8. *Banipal T.S. and Singh G.* // Ibid. 2003. V. 32. № 11. P. 997.
9. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 803.
10. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Там же. 2004. Т. 78. № 2. С. 280.
11. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Там же. 2007. Т. 81. № 5. С. 843.
12. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Там же. 2008. Т. 82. № 7. С. 1359.
13. *Smirnov V.I., Badelin V.G.* // Thermochim. Acta. 2008. V. 471. P. 97.
14. *Smirnov V.I., Badelin V.G.* // J. Sol. Chem. 2008. V. 37. № 10. P. 1419.
15. *Smirnov V.I., Badelin V.G.* // Thermochim. Acta. 2009. V. 495. P. 90.
16. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 436.
17. *Smirnov V.I., Badelin V.G.* // Thermochim. Acta. 2009. V. 485. P. 72.
18. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Биофизика. 2004. Т. 49. № 3. С. 395.
19. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 684.
20. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Там же. 2006. Т. 80. № 5. С. 780.
21. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Там же. 2007. Т. 81. № 8. С. 1414.
22. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Там же. 2008. Т. 82. № 9. С. 1744.
23. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.
24. *Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
25. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
26. *Abrosimov V.K., Korolev V.V.* Experimental Methods of Solution Chemistry. Spectroscopy and Calorimetry / Ed by A.M. Kutepov. М.: Nauka, 1995. P. 256.
27. *Custov A.V., Bekeneva A.V., Antonova O.A., Korolev V.P.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 398. P. 203.
28. *Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Smirnov V.I.* // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 39. P. 1614.
29. *Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. P. 1.
30. *Parker V.B.* NSRDS-NBS -2 Report. US Gov. Washington. DC. 1965. P. 66.
31. *Wadsö I., Goldberg R.N.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 1625.
32. *Squires G.L.* // Practical Physics. N.Y.: McGraw-Hill, 1968.
33. *Palecz B., Piekarski H., Romanowski S.* // J. Molecular Liquid. 2000. V. 84. № 3. P. 279.
34. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
35. *McMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
36. *Kozak J.J., Knight W.S. and Kauzmann W.* // Ibid. 1968. V. 48. P. 675.
37. *Krishnan C.V., Friedman H.L.* // J. Solut. Chem. 1973. V. 2. P. 119.
38. *Desnoyers J.E, Perron G., Avedikian L., Morel J.P.* // Ibid. 1976. V. 5. № 9. P. 631.
39. *Piekarski H., Tkaczyk M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 3661.
40. *Nozaki and Tanford C.* // J. Biol. Chem. 1971. V. 246. № 7. P. 2211.
41. *Palecz B.* // J. Thermal Analysis. 1988. V. 54. P. 257.
42. *Wilce M.C.J., Aguilar M-I., Heat M.T.W.* // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 1210.
43. *Palecz B.* // Ibid. 1995. V. 67. P. 1210.

SOLUBILITY IN THE TERNARY SYSTEM
LiCl + MgCl₂ + H₂O AT 60 AND 75°C

© 2010 Ji-min Yang, Jun Ji

Department of Chemistry, Linyi Normal University, Linyi 276005, PR, China

E-mail: yangim7702@126.com

Received June 25, 2009

Abstract – The solubility of ternary system of lithium, magnesium and chloride and refractive indexes have been determined at 60 and 75°C, respectively. Using the experimental results, the phase diagrams of the ternary system were plotted. The single-salt Pitzer parameters of LiCl and MgCl₂ $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ and C^ϕ were calculated by using the equations reported by Li Y-H and de Lima at different temperatures, respectively. On the basis of Pitzer ion-interaction model and solubility product equation for mixed electrolytes, the mixing parameters $\theta_{Li, Mg}$, $\psi_{Li, Mg, Cl}$ and equilibrium constant K_{sp} were evaluated in this system, which were not reported in literature. A complete phase diagram of the ternary system was predicted at 60 and 75°C. The prediction of solubilities in ternary system was then demonstrated. The calculated solubilities agreed well with the experimental values.

INTRODUCTION

The prediction of the solubility in aqueous electrolyte solutions is important for a variety of applications in the chemical and geochemical processes, seawater systems, and evaporation as well as desalination. Salt solubility data are important as a tool for the design and simulation of unit operations such as drowning-out crystallization or liquid-liquid extraction. The investigation of the thermodynamics and phase diagram of the system is of theoretical and practical importance [1, 2]. In the salt lakes of western China, lithium and magnesium containing brine has been found. To scientifically exploit these natural resources preliminary investigation of lithium and magnesium salt solution chemistry is necessary. Thermodynamic properties of the ternary system (LiCl + MgCl₂ + H₂O) are of essential importance in the extraction of lithium from natural salt brine containing magnesium, lithium and chloride mainly.

Pitzer's ion-interaction model [3] and its extended Harvie C. E. and Wear J. H. model [4–6] are very reliable for predicting the mineral solubility in natural water systems with high ionic strengths over the wide temperature range from 0 to 300°C [7–10]. The solubilities of Calcium chloride and magnesium chloride were determined by Purutton [11], and calculating the activity coefficient and osmotic coefficients of electrolytes in seawater and synthetic salt lake brines [12, 13]. In [14–16] the solubilities in the ternary HCl–LiCl–H₂O, HCl–MgCl₂–H₂O and LiCl–MgCl₂–H₂O systems at 273 and 293 K calculated, using the ion-interaction Pitzer model and the solubility isotherm of the quaternary HCl–LiCl–MgCl₂–H₂O system at 293 K predicted. Daniel Salavera [17] reported solubility, heat capacity, and density of LiBr + LiI + LiNO₃ + LiCl + H₂O system. However, the applica-

tion of the model for predicting the component solubility of salt lake brine system of LiCl + MgCl₂ + H₂O in which LiCl · MgCl₂ · 7H₂O precipitates at 60 and 75°C, has never been investigated. Therefore, the solubility evaluation for the LiCl + MgCl₂ + H₂O system at 60 and 75°C deserves attention.

In this paper, the solubility of the ternary system LiCl + MgCl₂ + H₂O have been elaborately determined at 60 and 75°C. The solubility results were then used to parameterize an empirically Pitzer ion-interaction model. The physicochemical properties (refractive index) of the equilibrium solutions were determined. Also, a study on the prediction of the solubility was done.

EXPERIMENTAL

Apparatus and Reagents. A thermostatic shaker (model HS-4) whose temperature could be controlled to 0.02 K was used for the measurement of phase equilibrium. The chemicals used were of analytical grade and were obtained from either the Tianjin Chemical Reagent Manufactory or the Shanghai Chemical Plant: magnesium chloride (MgCl₂ · 6H₂O, 99.5 wt %), lithium chloride (LiCl, 99.8 wt %). Doubly deionized water was used to prepare the series of saturated solutions.

Experimental method. Various mixtures of salt and water were made by starting with a ground 250 cm³ Erlenmeyer flask containing only one salt and water and in each subsequent run more of the second salt was added to the solution and solid left from the previous run. The flask was immersed in the thermostat and the solution and solid in the flask were stirred with a magnetic stirrer. Each sample was stirred at a specific con-

Table 1. Solubility data of the LiCl + MgCl₂ + H₂O system at 60°C

Composition of liquid phase w_b , %			Composition of wet residue w_b , %			n_D	Solid phase
MgCl ₂	LiCl	H ₂ O	MgCl ₂	LiCl	H ₂ O		
0	0.5126	0.4874				1.4405	LiCl · H ₂ O
0.0296	0.4598	0.5106				1.4380	LiCl · H ₂ O
0.0398	0.4435	0.5167	0.0193	0.5939	0.3868	1.4375	LiCl · H ₂ O
0.0661	0.4211	0.5128				1.4415	LiCl · H ₂ O
0.0678	0.4238	0.5084	0.0217	0.3836	0.5947	1.4406	LiCl · H ₂ O
0.0700	0.4224	0.5076				1.4370	LiCl · H ₂ O
0.0800	0.3916	0.5284				1.4420	LiCl · H ₂ O
0.1038	0.3799	0.5163	0.2789	0.2324	0.4887	1.4390	LiCl · MgCl ₂ · 7H ₂ O
0.1632	0.2888	0.548	0.2556	0.2171	0.4973	1.4325	LiCl · MgCl ₂ · 7H ₂ O
0.2057	0.237	0.5573	0.2973	0.1905	0.5122	1.4320	LiCl · MgCl ₂ · 7H ₂ O
0.3146	0.0883	0.5971	0.3673	0.0542	0.5785	1.4288	MgCl ₂ · 6H ₂ O
0.3323	0.0331	0.6346	0.4376	0.0037	0.5587	1.4291	MgCl ₂ · 6H ₂ O
0.3804	0	0.6296				1.4305	MgCl ₂ · 6H ₂ O

stant temperature for 72 h, and then kept static for about 6 h. A sample of the saturated solution was then taken with a pipette. The sample was transferred to a weighed 30 cm³ ground quartz beaker with cover. The salt concentration in pure LiCl- or MgCl₂-saturated salt aqueous solution and the total salt concentration in the three component solutions were determined by evaporation to dryness, fusing, and weighing. The wet residuals were analyzed in the same way as for the solution. The composition of the solid phase in the wet residues was identified by the method of Schreinemaker.

Analytical method. The Cl⁻ ion concentration in the liquids and their corresponding wet residues of the solid phases were analyzed by titration with a standard solution of AgNO₃ in the presence of three drops of 0.1% (w/v) KCrO₄ as an indicator (precision within ±0.02 wt %). The Mg²⁺ ion concentration was determined by titration with EDTA standard solution in the presence of indicator of Eriochrome Black-T [18]. It was observed that the measurement of Mg²⁺ with the method of titration is significantly interfered by the coexisted lithium ion in brine, we successfully eliminated the interference by using *n*-butanol and anhydrous alcohol as a masking agent, and the relative error of the analytical results is no more than ±0.4 wt %. An Abbe refractometer (model WZS-1) was used to measure the refractive index (n_D) with an accuracy of ±0.0001.

RESULTS AND DISCUSSION

The experimental data on the solubilities and refractive index of the ternary system LiCl + MgCl₂ + H₂O at 60 and 75°C are presented in Tables 1 and 2,

respectively. The composition of the liquid phase in the equilibrium solution is expressed in weight fraction. According to the experimental data in Tables 1 and 2, the equilibrium phase diagram of the system are plotted at 60 and 75°C and showed in Fig. 1. The solid phases in equilibrium with saturated solution are LiCl · H₂O, MgCl₂ · 6H₂O and LiCl · MgCl₂ · 7H₂O at 60 and 75°C. All of the experimental data will be described with a thermodynamic model in the following part of this work.

Calculation of the standard solubility product K_{MX} . The solubility of hydrated salt in concentrated electrolyte solutions can be calculated from thermodynamic considerations provided that equilibrium constants are known and activity coefficients can be obtained. The standard solubility product K_{MX} of a hydrated salt $M_{v_M}X_{v_X} \cdot v_0H_2O$ [19] is given by

$$\ln K_{MX} = v_M \ln(m_M \gamma_M) + v_X \ln(m_X \gamma_X) + 2 \ln r_{MX} + v_0 \ln a_w \quad (1)$$

where m_i and γ_i represent the concentration expressed as molality and activity coefficient of the ions, respectively. The water activity a_w is related to the osmotic coefficient

$$\ln a_w = -\phi M_w \sum m_i \quad (2)$$

Here, $M_w = 0.018015$ kg mol⁻¹ is the molecular mass of water; ϕ is the osmotic coefficient.

Pitzer's binary parameters for system. As regards Pitzer's binary parameters $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ and C^ϕ for MgCl₂, de Lima [20] considered $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ and C^ϕ were dependent on temperature and give a three-term equation:

$$F(T) = Q_1 T^2 + Q_2 T + Q_3 \quad (3)$$

Table 2. Solubility data of the LiCl + MgCl₂ + H₂O system at 75°C

Composition of liquid phase w_b , %			Composition of wet residue w_b , %			n_D	Solid phase
MgCl ₂	LiCl	H ₂ O	MgCl ₂	LiCl	H ₂ O		
0	0.5335	0.4665				1.4330	LiCl · H ₂ O
0.0231	0.4891	0.4878	0.0111	0.625	0.3638	1.4400	LiCl · H ₂ O
0.0332	0.4816	0.4852				1.4414	LiCl · H ₂ O
0.0534	0.4502	0.4964				1.4455	LiCl · H ₂ O
0.0587	0.4456	0.4957	0.0280	0.5889	0.3831	1.4420	LiCl · H ₂ O
0.0812	0.4168	0.5020				1.4435	LiCl · H ₂ O
0.0931	0.4081	0.4988	0.0628	0.4718	0.4054	1.4418	LiCl · H ₂ O
0.1224	0.3745	0.5031	0.1675	0.4969	0.3356	1.4440	LiCl · MgCl ₂ · 7H ₂ O
0.1403	0.3453	0.5144				1.4382	LiCl · MgCl ₂ · 7H ₂ O
0.1824	0.2825	0.5351	0.2502	0.2289	0.5209	1.4375	LiCl · MgCl ₂ · 7H ₂ O
0.2436	0.1927	0.5637	0.4316	0.0312	0.5372	1.4347	MgCl ₂ · 6H ₂ O
0.3200	0.1055	0.5745	0.3738	0.0627	0.5625	1.4320	MgCl ₂ · 6H ₂ O
0.3603	0.0587	0.5810	0.4398	0.0056	0.5546	1.4300	MgCl ₂ · 6H ₂ O
0.3923	0	0.6077				1.4227	MgCl ₂ · 6H ₂ O

Li Y–H [14] reported the following temperature-dependent expression $F(T)$ for each parameter $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ and C^ϕ for the LiCl + H₂O system:

$$F(T) = b_0 + b_1 T^{1/2} + b_2 T + b_3 T^{3/2}. \quad (4)$$

We calculated the binary parameters using the equations. Pitzer's binary parameters $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ and C^ϕ for MgCl₂ and LiCl at different temperatures are listed in Table 3.

Mixing parameters of the system. For the LiCl + MgCl₂ + H₂O system, the expression for the osmotic coefficient is

$$\begin{aligned} \phi = 1 + (2/\sum_i m_i) & (-A_\phi I^{3/2}/(1 + 1.2I^{1/2}) + \\ & + m_{\text{Li}} m_{\text{Cl}} \{ \beta_{\text{Li,Cl}}^{(0)} + \beta_{\text{Li,Cl}}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) + ZC_{\text{Li,Cl}}^\phi/2 \} + \\ & + m_{\text{Mg}} m_{\text{Cl}} \{ \beta_{\text{Mg,Cl}}^{(0)} + \beta_{\text{Mg,Cl}}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) + \sqrt{2} ZC_{\text{Mg,Cl}}^\phi/4 \} + \\ & + m_{\text{Mg}} m_{\text{Cl}} (\theta_{\text{Mg,Li}} + m_{\text{Cl}} \psi_{\text{Li,Mg,Cl}}), \end{aligned} \quad (5)$$

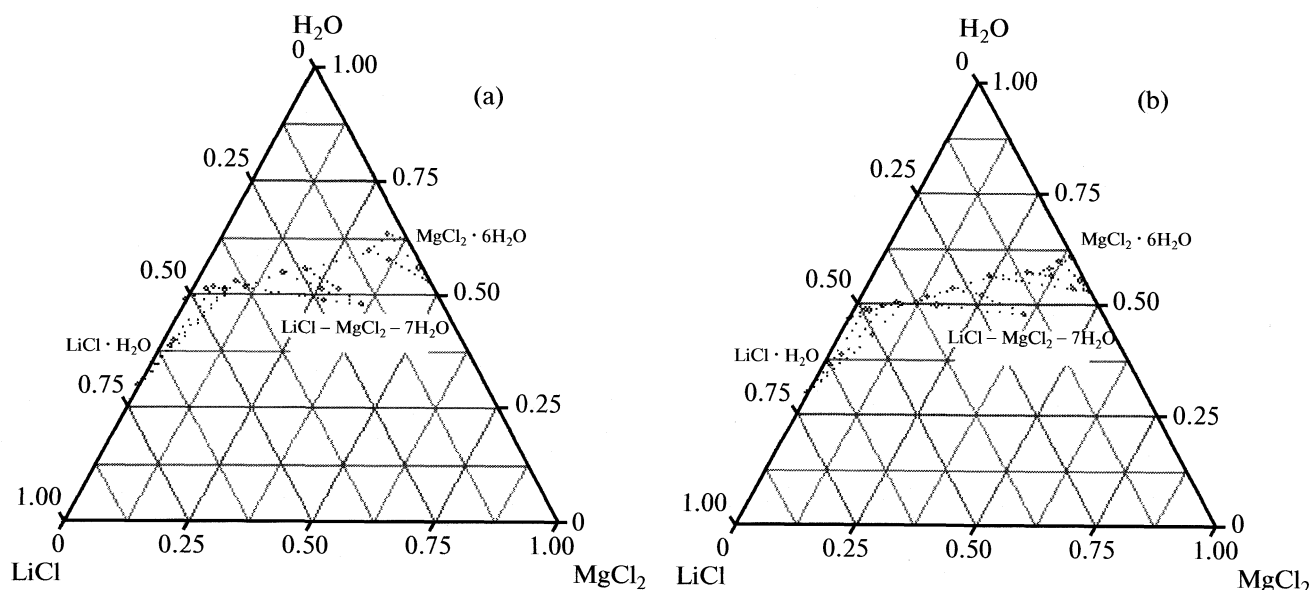

Fig. 1. The phase diagram of the ternary system LiCl + MgCl₂ + H₂O at 60 (a) and 75°C (b).

Table 3. Pitzer's binary parameters for LiCl and MgCl₂ at different temperature

Species	<i>T</i> , °C	β ⁽⁰⁾	β ⁽¹⁾	<i>C</i> ^ϕ
LiCl	60	0.1937	-0.2438	-0.0039
	75	0.1806	-0.1851	-0.0043
MgCl ₂	60	0.3316	1.8430	0.0031
	75	0.3237	1.9447	0.0018

Table 4. Ternary Pitzer parameters of the LiCl + MgCl₂ + H₂O system and solubility products at 60 and 75°C

Parameter	60°C	75°C	
θ _{Li, Mg}	-0.1577	-0.0874	
Ψ _{Li, Mg, Cl}	-0.1603	0.0703	
ln <i>K</i> _{sp}	LiCl · H ₂ O	-6.06	-5.27
	MgCl ₂ · 6H ₂ O	-15.48	-14.42
	LiCl · MgCl ₂ · 7H ₂ O	-18.73	-22.52

where

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{LiCl}} = & F + (m_{\text{Li}} + m_{\text{Cl}})B_{\text{Li,Cl}} + \\ & + 0.5(m_{\text{Li}} + m_{\text{Cl}})ZC_{\text{Li,Cl}} + m_{\text{Li}}m_{\text{Cl}}C_{\text{Li,Cl}} + \\ & + m_{\text{Mg}}B_{\text{Mg,Cl}} + 0.5m_{\text{Mg}}ZC_{\text{Mg,Cl}} + \\ & + 0.5m_{\text{Mg}}m_{\text{Cl}}C_{\text{Mg,Cl}} + m_{\text{Mg}}\theta_{\text{Li,Mg}} \\ & + 0.5(m_{\text{Li}} + m_{\text{Cl}})m_{\text{Mg}}\Psi_{\text{Li,Mg,Cl}} \end{aligned} \quad (6)$$

$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$ and $Z = \sum_i m_i |z_i|$. The constant *a* is normally 2.0 mol^{1/2} kg^{-1/2}, θ_{Li, Mg} and Ψ_{Li, Mg, Cl} are the

mixing parameters.

The activity coefficient of MgCl₂ in the ternary mixture is

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{MgCl}_2} = & 2F + \frac{2}{3}(2m_{\text{Mg}} + m_{\text{Cl}})B_{\text{Mg,Cl}} + \\ & + \frac{1}{3}(2m_{\text{Mg}} + m_{\text{Cl}})ZC_{\text{Mg,Cl}} + \frac{4}{3}m_{\text{Mg}}m_{\text{Cl}}C_{\text{Mg,Cl}} + \\ & + \frac{4}{3}m_{\text{Li}}B_{\text{Li,Cl}} + \frac{2}{3}Zm_{\text{Li}}C_{\text{Li,Cl}} + \frac{4}{3}m_{\text{Li}}m_{\text{Cl}}C_{\text{Li,Cl}} + \\ & + \frac{2}{3}m_{\text{Li}}\theta_{\text{Li,Mg}} + \frac{1}{3}(2m_{\text{Mg}} + m_{\text{Cl}})m_{\text{Li}}\Psi_{\text{Li,Mg,Cl}} \end{aligned} \quad (7)$$

The function *F* for our mixtures is given by:

$$\begin{aligned} F = & -A_\phi I^{1/2} / \{1 + bI^{1/2}\} + (2/b) \ln \{1 + bI^{1/2}\} + \\ & + m_{\text{Li}}m_{\text{Cl}}\beta_{\text{Li,Cl}}^{(1)} g'(\alpha I^{1/2}) + m_{\text{Mg}}m_{\text{Cl}}\beta_{\text{Mg,Cl}}^{(1)} g'(\alpha I^{1/2}) + \\ & + m_{\text{Li}}m_{\text{Mg}}\theta_{\text{Li,Mg}} \end{aligned} \quad (8)$$

Here

$$B_{\text{Li,Cl}} = \beta_{\text{Li,Cl}}^{(0)} + \beta_{\text{Li,Cl}}^{(1)} g(-\alpha I^{1/2}), \quad (9)$$

$$B_{\text{Mg,Cl}} = \beta_{\text{Mg,Cl}}^{(0)} + \beta_{\text{Mg,Cl}}^{(1)} g(-\alpha I^{1/2}). \quad (10)$$

These equations contain the additional functions, were described (see [20]):

$$g(x) = 2 \{ 1 - (1+x) \exp(-x)/x^2 \}, \quad (11)$$

$$g'(x) = \exp(-x) - g(x). \quad (12)$$

In these equations $b = 1.2 \text{ mol kg}^{-1}$. Values of the Debye–Hückel coefficients A_ϕ are 0.4245 and 0.4301 kg^{1/2} mol^{-1/2} at 60 and 75°C [21, 22].

For θ_{Li, Mg} and Ψ_{Li, Mg, Cl} measurements of the activities of the complex salts in the systems containing high concentrations of LiCl and MgCl₂ are not available, hence the evaluation of the mixing parameters

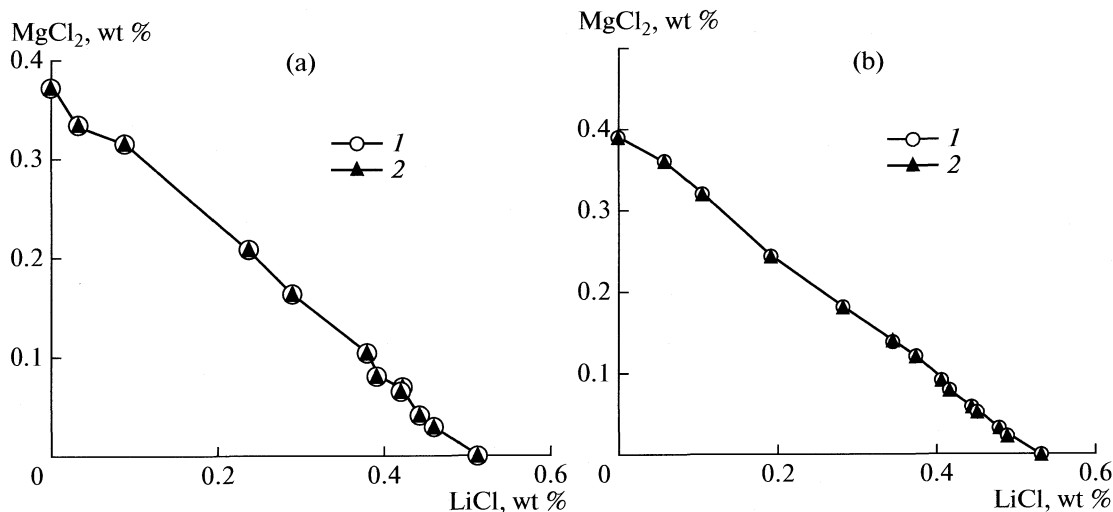


Fig. 2. Solubility of LiCl–MgCl₂–H₂O system at 60 (a) and 75°C (b); (1) experimental, (2) calculated.

$\theta_{\text{Li, Mg}}$ and $\psi_{\text{Li, Mg, Cl}}$ relied on solubility data and solubility product of hydrated solids at 60 and 75°C were obtained by a least-square optimization procedure on the solubility data of corresponding ternary system. All of the parameters used in our calculations are listed in Table 4.

Calculated Solubilities. The solubility data and the relevant physicochemical property data of the aqueous system containing lithium, magnesium and chloride ions at 60 and 75°C were measured, and the results are shown in Tables 1 and 2, respectively. Using the chemical equilibrium model and the above parameters, the calculated results of the solubility are shown in Fig. 2 at 60 and 75°C, respectively. It is shown that the predicted values using the chemical equilibrium model agree well with experimental values. For the LiCl + MgCl₂ + H₂O system with high ionic strengths (to 24.81 and 26.98 mol kg⁻¹), this agreement indicates that the parameters obtained in this work are reliable and that the chemical equilibrium model of Harvie[6] is capable of predicting equilibria in the system studied.

CONCLUSIONS

The experimental solubility data and the relevant physicochemical property data of the aqueous system of lithium and magnesium at 60 and 75°C were determined. According to the solubility data measured, the isothermal phase diagram was constructed, respectively. The single-salt Pitzer parameter of lithium chloride and magnesium chloride were calculated, the mixing ion interaction parameters of the LiCl + MgCl₂ + H₂O system were fitted satisfactory. The solubility product of LiCl · H₂O, MgCl₂ · 6H₂O and LiCl · MgCl₂ · 7H₂O have been calculated. The calculated solubilities agreed well with the experimental values.

ACKNOWLEDGMENTS

The project was supported by the National Nature science Foundation of Shandong Province (No. Y2007B47) and the Science Foundation of linyi Normal University (No.XJS04064, HX07202), P.R. China.

REFERENCES

1. Raatikainen T., Laaksonen A. *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 2475 (2005).
2. Yuanbing L., George P. J. *Chem. Eng. Data.* **49**, 1263 (2004).
3. Pitzer K.S. *J. Phys. Chem.* **77**, 268 (1973).
4. Harvie C.E., Wear J.H. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **44**, 981 (1980).
5. Harvie C.E., Eugster H.P., Wear J.H. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**, 1603 (1982).
6. Harvie C.E., Moller N., Wear J.H. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **48**, 723 (1984).
7. Felmy A.R., Wear J.H., *Geochim. Cosmochim. Acta.* **50**, 2771 (1986).
8. Moller N. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **52**, 821 (1988).
9. Pabalan R.T., Pitzer K.S. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**, 2429 (1987).
10. Spencer R.T., Moller N. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **54**, 575 (1990).
11. Purutton C.F., Tower O.F. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3040 (1932).
12. Song P.S., Yao Y. *CALPHAD.* **25**, 329 (2001).
13. Song P.S., Yao Y. *CALPHAD.* **27**, 342 (2003).
14. Li Y.-H., Song P.-S., Xia S.-P., Gao S.-Y., *CALPHAD.* **24**, 295 (2000).
15. Li Y.-H., Song P.-S., Xia S.-P., Li W., Gao S.-Y., *Chin. J. Chem.* **23**, 953 (2005).
16. Li Y.-H., Song P.-S., Xia S.-P., Li W., Gao S.-Y., *CALPHAD.* **30**, 61 (2006).
17. Salavera D., Esteve X., Patil K.R., Mainar A.M., Coronas A. *J. Chem. Eng. Data.* **49**, 613 (2004).
18. *Qinghai Institute of Salt Lakes of CAS, Analytical Methods of Brines and Salts, second ed.*, (Science Press, Beijing, 1988), p. 39–52 (in Chinese).
19. Bin Hu, Pengsheng Song, Yahong Li et al., *CALPHAD.* **31**, 541 (2007).
20. M.C.P. de Lima, K.S. Pitzer, *J. Sol. Chem.* **12**, 187 (1983).
21. Rard J.A., Platford R.F. in *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Ed. by K.S. Pitzer, 2nd. (CRC Press, Boca Raton, FL, 1991). Ch. 3.
22. Balarew C., Tepavitcharova S., Rabadjieva D., Voigt W. *J. Sol. Chem.* **30**, 815 (2001).

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.421.032.76

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИНДУКТИВНОГО И СТЕРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТОВ В ИЗОАЛКАНАХ

© 2010 г. В. В. Туровцев*, **, Ю. Д. Орлов**

*Тверская государственная медицинская академия

**Тверской государственный университет

E-mail: Yuriy.Orlov@tversu.ru, turtsma@tversu.ru

Поступила в редакцию 20.03.2009 г.

В рамках “квантовой механики атомов в молекулах” найдены параметры функциональных групп в изопропилалканах. Показана связь между понятиями классической теории строения молекул – индуктивным и стерическим эффектами – и распределением электронной плотности. Рассмотрено влияние разветвления цепи на распределение электронной плотности. Установлено, что при разветвлении возможна деформация формы атома в молекуле, сопровождающаяся изменением объема и энергии при сохранении заряда. Дано обоснование и показана степень затухания внутримолекулярного стерического и индуктивного эффектов. Из анализа переносимости групп и соответствующих параметров выведены процедуры для расчетов свойств в рамках аддитивных подходов.

К началу XXI века число известных химических веществ достигло десятков миллионов, но лишь незначительная часть из них охарактеризована количественными данными по физико-химическим свойствам (энергетическими, термодинамическими, электростатическими и т.д.). Это затрудняет эффективный поиск перспективных соединений, как в химической, так и в фармацевтической промышленности. Возникшее противоречие потребовало разработки новых теорий, методов и моделей, что привело к появлению “химической информатики” и “химического моделирования” [1], а перед теоретической физической химией встала задача подведения под существующие методы и модели фундамента квантовой механики. В новых областях знаний вперед выдвигается конструирование “на бумаге” молекул с новыми необычными свойствами – моделирование свойств. Для фармакологии и фармации (drug design) [2] это особенно важно, так как цена экспериментального исследования в указанных отраслях чрезвычайно велика.

Наиболее распространенными методами химического моделирования являются феноменологические [3]. Они лежат в основе многочисленных количественных корреляций “строение-свойство” (QSPR) и “строение-активность” (QSAR), для которых, как аксиома, принято положение – свойство или действие вещества непосредственно связано с его строением. Указанное предположение вытекает из многочисленных экспериментальных данных, но в рамках указанных корреляций невозможно гарантированно (т.е. с требуемой точностью) получить результат и корректно обосновать погрешность найденной величины. Однако скорость отбора (или перебора) совокупности

перспективных соединений настолько велика, что феноменологические подходы, неизбежно, являются первым этапом теоретического исследования в молекулярном моделировании.

Правильные феноменологические закономерности должны получить, и получают свое объяснение в рамках квантовой механики посредством сопоставления свойствам объектов классической теории строения молекул квантовомеханических наблюдаемых [4, 5]. Под термином наблюдаемая [5] имеется в виду величина, которой может быть поставлен в соответствие квантовомеханический оператор. С другой стороны, квантовая механика молекул дает еще один инструмент – анализ распределения электронной плотности [6–8], основу которого составляют: теорема Хоэнберга–Кона [9], “голографическая теорема” [10] и “квантовая теория атомов в молекулах” QTAIM [11]. Величина электронной плотности в каждой точке является наблюдаемой, т.к. ей соответствует свой оператор – дельта-функция. В рамках QTAIM стало возможным разделить молекулярную электронную плотность на области – “эффективные атомы” – и отнести к этим областям парциальные свойства (параметры “эффективных атомов”) – заряд, объем, энергию и т.д. [12]. Что позволяет дать во многих случаях квантово-механическое обоснование, как аддитивным подходам, так и переносимости функциональных групп [11, 13].

Главное следствие из указанных выше теорем – все индивидуальные свойства соединений или их частей [13] полностью определяются распределением электронной плотности, а переносимость парциальных свойств вытекает из переносимости электронной плотности выделенных частей. Конечно, полная переносимость невозможна [14],

однако возникающие при этом погрешности минимизируются при соответствующем отборе. Переносимость групп (одинаковость парциальных свойств групп в разных соединениях) уменьшается с увеличением количества принимаемых к рассмотрению параметров и количества характеризующих их значащих цифр. Наиболее важными параметрами, имеющими прямую и ясную связь с величинами классической теории строения молекул, являются заряд, объем и энергия.

Основная погрешность аддитивных подходов возникает вследствие отсутствия точной переносимости и связана с произвольной и заранее не определяемой в рамках этих приближений деформацией электронной плотности остова молекулы под действием заместителей. Однако представляется вероятным оценить и, по-возможности, минимизировать ошибку на основе анализа индуктивного [15, 16] и стерического [17] эффектов этих заместителей, а действие лигандов количественно охарактеризовать посредством изменения заряда, электронно-ядерной энергии и объема атомов или групп остова. Указанные характеристики не только служат для описания степени воздействия, но и быстроты затухания индуктивного и стерического эффектов.

С одной стороны, индуктивный и стерический эффекты являются терминами классической теории строения молекул и объясняют различные молекулярные явления посредством взаимодействия “эффективных атомов” (“валентные взаимодействия”, “невалентные взаимодействия”) [18]. С другой стороны, распределение электронной плотности вблизи рассматриваемых ядер искажается под влиянием ближайшего окружения, что можно интерпретировать в терминах классической теории как стерический и индуктивный эффекты, и охарактеризовать стерический эффект изменением объема, а индуктивный изменением заряда. Сами понятия (индуктивный и стерический эффекты) возникают естественным образом при разделении атом-атомных взаимодействий на электростатические и механические. Молекулы, с точки зрения квантовой механики, есть совокупность электронов и ядер, поэтому связь между понятиями классической теории и квантовой механикой может быть установлена из рассмотрения распределения электронной плотности. Величины, характеризующие это распределение, дает QТАИМ. В рамках данной статьи нами проведено указанное сопоставление и показана связь между классическими и квантовыми явлениями.

Величина и степень затухания индуктивного эффекта в алкильных заместителях рассматривались неоднократно [15], однако отсутствие последовательного квантово-механического подхода не позволяло сделать однозначные выводы и провести непротиворечивое обоснование получен-

ных результатов. В [11, 19, 20] рассчитаны заряды, электронно-ядерные энергии и объемы C^*H_2 , CH_3 и CH_2 групп в *n*-алканах и *n*-алкильных радикалах и введено понятие стандартной CH_2 -группы ($CH_{2, \text{станд}}$) [11], а также было изучено воздействие радикального центра (C^*H_2) на распределение электронной плотности остова [20]. Показано, что индуктивный эффект C^*H_2 распространяется на две CH_2 -группы, а воздействие CH_3 на одну CH_2 . Стерический эффект в этих соединениях был незначителен и в рассмотрение не принимался. В данной работе мы исследовали влияние замещения метила в *n*-алканах на изопропильную группу и распространение этого влияния вдоль углеродной цепи. Анализ распределения электронной плотности и ее изменений позволил обосновать и изучить индуктивный и стерический эффекты в углеводородах: индуктивный эффект – по изменению заряда, а стерический – по изменению объема и формы групп.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Оптимизация геометрии *n*-алканов (от CH_3CH_3 до $CH_3(CH_2)_6CH_3$) и изопропилалканов (от $(CH_3)_2CHCH_3$ до $(CH_3)_2CH(CH_2)_6CH_3$) проведена с помощью GAUSSIAN 98W [21] методом функционала плотности B3LYP в базисе декартовых функций 6-311++G(3df, 3pd). Точность расчета энергии всех соединений была не хуже 5.3×10^{-10} а.е.¹, среднеквадратичная погрешность элементов матрицы плотности не более 7.6×10^{-9} , а градиентов (сил) не более 7.9×10^{-6} а.е./Бор. Для каждого атома (Ω) с использованием пакета компьютерных программ AIMALL [22] найдены заряд $q(\Omega)$, объем $V(\Omega)$ и электронно-ядерная энергия $E(\Omega)$; далее, суммированием парциальных атомных свойств определены параметры групп $q(CH_3)$, $V(CH_3)$, $E(CH_3)$ и др. Объемы групп рассчитывались численным интегрированием по атомным бассейнам, ограниченным межатомными поверхностями и изоповерхностью 0.001 а.е., заключающей для изучаемых молекул более 99.3% электронной плотности ($\rho(r)$). Максимальная суммарная погрешность заряда не превышала 1.5×10^{-3} а.е. и лапласиана ($-1/4\Delta\rho(r)$) не более 1.5×10^{-3} а.е., что определило количество отображаемых значащих цифр в табл. 1–6. Свойства $CH_{2, \text{станд}}$ из расчета B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) есть $q(CH_{2, \text{станд}}) = 0.0$ а.е., $V(CH_{2, \text{станд}}) = 158.8$ а.е., $E(CH_{2, \text{станд}}) = -39.333$ а.е. Количественной мерой влияния на молекулярный остов (индуктивный и стерический эффекты) замещения CH_3 на $(CH_3)_2CH$ служат изменения в $q(CH_2)$, $V(CH_2)$,

¹ 1 а.е. электронной плотности = $6.748 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 1 а.е. заряда = 1 е., 1 а.е. энергии = 2625.5 кДж/моль, 1 а.е. объема = 0.148 \AA^3 .

Таблица 1. Заряды функциональных групп и дипольный момент (d) в изопропилалканах в а.е.

Молекула	CH ₃ ^a	CH*	(CH ₃) ₂ CH	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₃	d, D
(CH ₃) ₂ CHCH ₃	-0.024	0.073	0.025	—	—	—	—	—	—	-0.024	0.140 ^b
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	-0.026	0.062	0.010	0.007	—	—	—	—	—	-0.016	0.154
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH ₃	-0.026	0.062	0.010	-0.008	—	—	—	—	0.014	-0.015	0.091
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	-0.026	0.063	0.011	-0.008	—	—	—	0.000	0.015	-0.016	0.154
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₄ CH ₃	-0.026	0.062	0.010	-0.008	—	—	-0.001	0.001	0.014	-0.015	0.091
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₅ CH ₃	-0.026	0.062	0.010	-0.008	0.000	—	0.001	0.000	0.015	-0.015	0.155
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₆ CH ₃	-0.026	0.062	0.010	-0.008	0.000	0.001	0.000	0.001	0.015	-0.015	0.092

^a в (CH₃)₂CH.^b экспериментальное значение 0.132 [33].**Таблица 2.** Заряды функциональных групп в n -алканах в а.е.

Молекула	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₃	d, D
CH ₃ CH ₃	—	—	—	0.000	0.000
CH ₃ CH ₂ CH ₃	—	—	0.030	-0.015	0.092 ^a
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	—	—	0.015	-0.015	0.000
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	—	0.001	0.015	-0.015	0.093
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	—	0.000	0.015	-0.015	0.000
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	0.000	0.001	0.015	-0.015	0.093
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	0.001	0.001	0.015	-0.015	0.000

^a экспериментальное значение 0.083 и 0.085 в бензоле [33].

$E(\text{CH}_2)$ (т.е. $\Delta q(\text{CH}_2)$, $\Delta V(\text{CH}_2)$, $\Delta E(\text{CH}_2)$) и в топологических характеристиках (деформация меж-атомных поверхностей и связевых путей). Изображение распределения электростатического потенциала (рис. 1) сделано с помощью программы MolDen [23], границ атомных бассейнов и связевых путей (рис. 2) посредством AIMRAC [24].

Рассмотрение $q(\Omega)$ показало, что в приближении QTAIM в изопропилалканах (как и в n -алканах), все водороды имеют отрицательный заряд, а углероды — положительный, при этом, значения $q(\text{C})$ осциллируют вдоль цепи. Наибольшая величина $q(\text{C})$ наблюдается в $-\text{CH}-$, наименьшая в $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-^2$, водороды с наименьшим по модулю зарядом ($q(\text{H}) < 0$) находятся в метильных группах, а наибольший $|q(\text{H})|$ (в пределах погрешности расчета) в $-\text{CH}-$. Объем углерода изменяется противоположно, по отношению к заряду, — наибольший $V(\text{C})$ в $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, наименьший в CH ; наибольший $V(\text{H})$ у водородов $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, не лежащих в плоскости углеродной цепи, наименьший в $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$. Для энергии максимальное (по модулю) значение $E(\text{C})$ в $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$, наименьшее в $-\text{CH}-$, наибольшее $|E(\text{H})|$ в CH , наименьшее у водородов всех метильных групп.

² Группы, о которых идет речь, выделены жирным шрифтом.

В n -алканах наибольший положительный заряд углерода наблюдается в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ группах, наименьший в CH_3- , наибольший по модулю заряд несут водороды $\text{CH}_2_{\text{станд}}$, наименьший (по абсолютной величине) — водороды CH_3 , лежащие в плоскости углеродной цепочки. Наибольшее значение $V(\text{C})$ в CH_3 , наименьшие в $\text{CH}_2_{\text{станд}}$; объемы водородов различаются незначительно, наибольший $V(\text{H})$ у боковых водородов в CH_3 , наименьший $V(\text{H})$ у $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Наибольшая $E(\text{C})$ по модулю у $\text{CH}_2_{\text{станд}}$, наименьшая в CH_3 , для водородов наибольшая $|E(\text{H})|$ для всех CH_2 , наименьшая в CH_3 .

Уменьшение $|q(\text{H})|$ в ряду CH_3 , CH_2 , CH отмечено в [25], там же показано, что чем больше метильных групп присоединяется к C , тем большую долю заряда они с него стягивают. Это явление (уменьшение электроотрицательности C при присоединении к нему полярных групп) также найдено при изучении молекул вида COR_1R_2 , $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$, в рамках Малликеновского формализма [26].

Все данные в сравнении с n -алканами сведены в табл. 1–6. В табл. 1 и 2 указаны значения зарядов, в табл. 3 и 4 — объемов, в табл. 5 и 6 — энергий соответствующих групп.

Таблица 3. Объемы функциональных групп в изопропилалканах в а.е.

Молекула	CH ₃ *	CH*	(CH ₃) ₂ CH	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₃
(CH ₃) ₂ CHCH ₃	221.88	99.35	543.11	—	—	—	—	—	—	221.88
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	219.83	98.73	538.39	—	—	158.34	—	—	—	219.66
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH ₃	219.79	98.72	538.56	157.29	155.89	—	—	—	—	223.42
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	219.80	98.62	538.22	157.24	154.88	—	—	—	159.62	223.61
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₄ CH ₃	219.79	98.67	538.25	157.19	154.87	—	—	158.64	159.85	223.65
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₅ CH ₃	219.77	98.69	538.23	157.16	154.87	—	158.87	158.60	159.77	223.66
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₆ CH ₃	219.77	98.70	538.24	157.15	154.86	158.51	158.80	158.85	159.82	223.68

* в (CH₃)₂CH.

Таблица 4. Объемы функциональных групп в *n*-алканах в а.е.

Молекула	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂
CH ₃ CH ₃	—	—	—	224.39
CH ₃ CH ₂ CH ₃	—	—	160.64	223.61
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	—	—	159.94	223.63
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	—	158.90	159.83	223.64
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	—	158.88	159.81	223.61
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	158.83	158.84	159.80	223.64
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	158.70	158.78	159.73	223.67

Таблица 5. Энергия функциональных групп в изопропилалканах в а.е.

Молекула	CH ₃ *	CH*	(CH ₃) ₂ CH	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₃
(CH ₃) ₂ CHCH ₃	-39.953	-38.664	-118.570	—	—	—	—	—	—	-39.952
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	-39.954	-38.670	-118.578	—	—	—	—	—	-39.327	-39.942
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH ₃	-39.953	-38.668	-118.574	-39.341	—	—	—	—	-39.324	-39.935
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	-39.952	-38.667	-118.571	-39.340	-39.339	—	—	—	-39.317	-39.934
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₄ CH ₃	-39.951	-38.667	-118.569	-39.339	-39.338	—	—	-39.333	-39.317	-39.933
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₅ CH ₃	-39.951	-38.666	-118.568	-39.339	-39.337	—	-39.332	-39.333	-39.316	-39.933
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₆ CH ₃	-39.951	-38.666	-118.568	-39.338	-39.337	-39.331	-39.332	-39.332	-39.316	-39.933

* в (CH₃)₂CH.

ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ

Из рассмотрения зарядов групп (табл. 1) следует, что в (CH₃)₂CHCH₃ (*i*Pr = (CH₃)₂CH, Me = CH₃) и *i*PrCH₂Me существует значительное взаимовлияние *i*Pr- и -Me, но, уже начиная с *i*Pr(CH₂)₂Me, индуктивные эффекты изопротильной и метильной групп разделяются. Заряды *i*PrCH₂(CH₂)_{*k*}CH₂Me, *k* ≥ 1, так же как и *q*(CH₂, станд) в MeCH₂(CH₂)_{*k*}CH₂Me, *k* ≥ 1, равны нулю в пределах погрешности расчета (табл. 1 и 2). Отмеченные выше небольшие осцилляции положительного заряда на C в CH₂, станд компенсируются зарядами валентносвязанных водородов. Распределение зарядов показывает, что индуктивный эффект, как

*i*Pr-, так и -Me в *i*Pr(CH₂)_{*k*}Me, *k* ≥ 2 (табл. 1), распространяется только на одну смежную группу CH₂, остальная часть молекулы [-(CH₂)_{*k-2*}- в *i*Pr(CH₂)_{*k*}Me, *k* > 2] представляет собой скелетный остаток из CH₂, станд [11]. При этом, воздействие *i*Pr затухает быстрее, чем Me. Это свидетельствует о том, что, по сравнению с CH₂, электронная плотность, относимая к CH, меньше подвержена влиянию окружения. Быстрое затухание индуктивного эффекта отмечено экспериментально, исходя из частот ЯКР, в гомологическом ряду R₁(CH₂)_{*k*}R₂, где R₁, R₂ = I, Br, Cl [27] уже при *k* = 3. При дальнейшем увеличении цепи (*k* > 3) проис-

Таблица 6. Энергия функциональных групп в *n*-алканах в а.е.

Молекула	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₃
CH ₃ CH ₃	—	—	—	–39.932
CH ₃ CH ₂ CH ₃	—	—	–39.311	–39.940
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	—	—	–39.322	–39.938
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	—	–39.337	–39.320	–39.936
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	—	–39.335	–39.318	–39.935
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	–39.333	–39.334	–39.318	–39.934
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	–39.332	–39.333	–39.317	–39.934

ходит также альтернирование свойств групп, выражающееся в осцилляциях частот в спектрах ЯКР.

Заряды $q(\text{Me})$ в $\text{Me}(\text{CH}_2)_k\text{Me}$, $k \geq 2$ и $i\text{Pr}(\text{CH}_2)_k\text{Me}$, $k \geq 1$, близки; также близки $q(\text{CH}_2)$, смежных с Me, в $\text{MeCH}_2(\text{CH}_2)_k\text{CH}_2\text{Me}$, $k \geq 0$ и $i\text{Pr}(\text{CH}_2)_k\text{CH}_2\text{Me}$, $k \geq 0$, однако действие $i\text{Pr}$ отличается от такового для Me. Так на смежной CH₂ в $i\text{PrCH}_2\text{CH}_2$ — происходит накопление отрицательного заряда, по сравнению с $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, несущей положительный заряд. Это увеличивает нуклеофильность изопропильной части молекулы. И хотя вся $i\text{Pr}$ группа имеет небольшой положительный заряд, его основная часть сконцентрирована на C в CH-группе, а метилы $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ (по отдельности) имеют в полтора раза больший отрицательный заряд, чем метил другого конца молекулы $-\text{CH}_2\text{Me}$. Таким образом, изопропилалканы представляют собой соединения, отрицательно заряженные на концах с положительным зарядом, сконцентрированным во внутренней части — углеродном скелете.

Электрический дипольный момент есть характеристика асимметрии электронного облака мо-

лекулы относительно ядерного остова. При удлинении углеродной цепи изопропилалканов в “растянутой” конформации с *цис*- и *транс*- расположением концевых групп $i\text{Pr}$ - и -Me (рис. 1 а и б) наблюдаются осцилляции дипольных моментов (табл. 1). Эти осцилляции находят отражение в распределении электростатического потенциала изопропилалканов, приводя с последовательным удлинением цепи к *цис*- и *транс*- расположению концевых областей отрицательного потенциала (рис. 1 а и б).

Электродонорные и электроакцепторные свойства групп (R) имеют своей количественной мерой величину электроотрицательности (χ). Однако конкретное значение $\chi(\text{R})$ связано с их окружением в молекуле, поэтому для характеристики электродонорных и электроакцепторных свойств R имеет смысл приводить только качественные соотношения между $\chi(\text{R})$. Если исходить из определения χ [28], то для получения требуемых зависимостей единственно необходим анализ зарядов групп. Ранее для *n*-алканов [25] получено неравенство $\chi(\text{CH}_3) > \chi(-\text{CH}_2-) > \chi(>\text{CH}-) > \chi(>\text{C}<)$; по данным табл. 1 можно расширить это соотно-

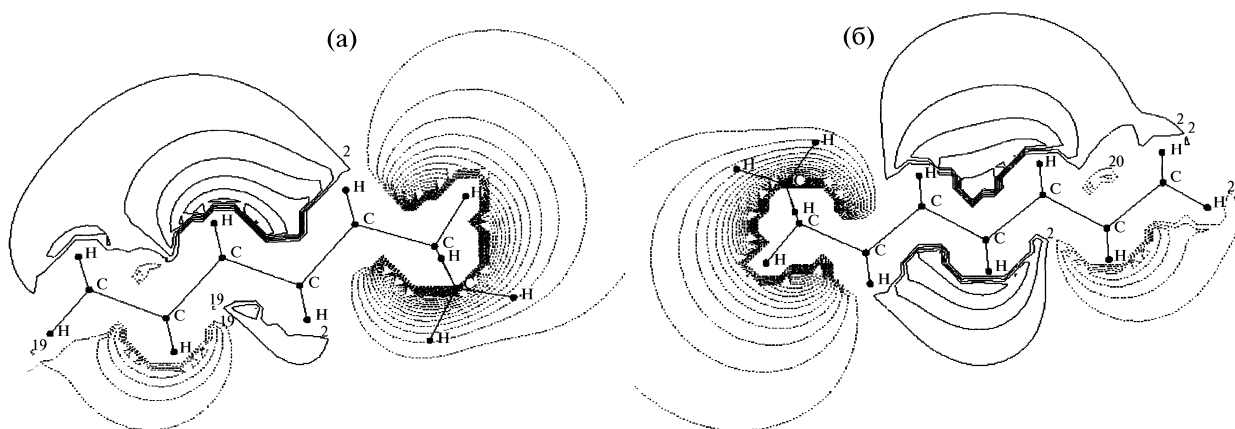


Рис. 1. Распределение электростатического потенциала: а — в $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, б — в $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ в плоскости углеродного скелета. Ядра, не лежащие в плоскости, спроецированы на нее. Штриховкой обозначены области отрицательного потенциала (около $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ и $-\text{CH}_3$), сплошными линиями — положительного (около CH_2). Шаг между линиями 0.02 а.е.

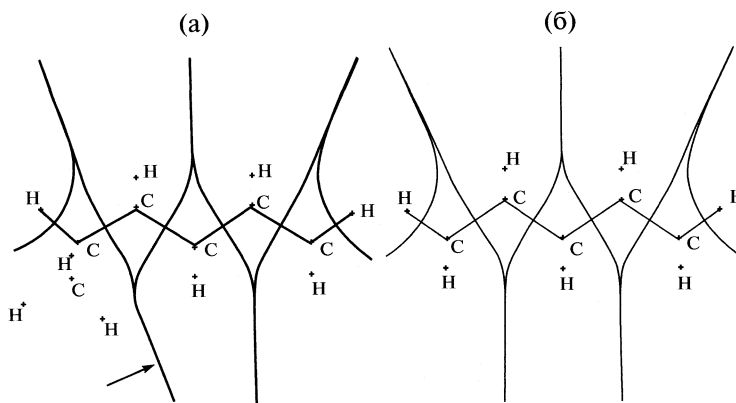


Рис. 2. Линии связевых путей и границы атомов в соединениях: а – $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, б – $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ в плоскости углеродного скелета. Крестиками обозначены ядра, выходящие из плоскости рисунка. У $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ хорошо заметна деформация границ углеродов в $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (отмечено стрелкой) и уменьшение атомного бассейна $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ вследствие стерического действия метилов $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -группы.

шение до: $\chi(\text{CH}_3) > \chi(-\text{CH}_2-) > \chi((\text{CH}_3)_2\text{CH}) > \chi(>\text{CH}-) > \chi(>\text{C}<)$.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ СТЕРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Взаимодействие *i*Pr- и -Me в *i*PrMe, *i*PrCH₂Me, *i*Pr(CH₂)₂Me заметно сказывается на численных значениях объемов всех групп, поэтому стерические эффекты от *i*Pr- раздельно наблюдаются в *i*Pr(CH₂)_kCH₂Me, при $k \geq 3$. Анализ данных табл. 3 и 4 показал, что *I*(CH₃) боковых групп $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ в результате взаимодействия незначительно понижен, по сравнению с *I*(CH₃) противоположного конца (табл. 3). В свою очередь, действие $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ (в основном боковых CH₃) на $-(\text{CH}_2)_n$ -углеродной цепочки приводит к уменьшению объемов двух смежных CH₂-групп. Особенно заметно уменьшение объема второй CH₂-группы [*i*PrCH₂CH₂(CH₂)_kMe, $k \geq 1$], которая лежит ближе к бассейнам метилов $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ (рис. 2 а); т.е. метиленовые группы, присоединенные к *i*Pr, испытывает сильное стерическое возмущение. Это воздействие можно рассматривать как некоторое “сдавливание” со стороны боковых CH₃, приводящее к большей компактности CH₂ с одновременным возрастанием (по модулю) их энергий (табл. 5 и 6), по сравнению со CH_{2, станд.} В отличие от *i*PrCH₂CH₂CH₂-, в -CH₂CH₂Me стерического эффекта не наблюдается, и более того, объем CH₂ увеличивается, а энергия уменьшается (по абсолютной величине) по сравнению с CH_{2, станд.} Начиная с *i*PrCH₂CH₂CH₂CH₂Me, значения наблюдаемых метиленовых групп изопропилалканов совпадают со значениями энергии и объема CH_{2, станд.} Таким образом, стерический эффект *i*Pr-, количественно характеризуемый *V* и *E* (табл.

5 и 6), распространяется на две смежные CH₂-группы.

Увеличение заряда CH в $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ в большей мере можно отнести не к индуктивному эффекту метилов, а также к стерическому взаимодействию. Объем и энергия (по абсолютной величине) атома углерода в CH наименьшие, а заряд наибольший среди всех *q*(C). При этом ее валентносвязанный водород имеет наиболее отрицательный заряд и энергию среди всех H. Распределение электронной плотности в окрестностях ядер CH под влиянием окружения становится менее диффузным – некий аналог “сдавливания” или “вытеснения” электронной плотности на соседнюю CH₂ группу; подобное явление наблюдалось для циклоалканов в [25].

На рис. 2а изображены линии связевых путей (“bond path”) [29] и границы атомов в плоскости, проходящей через углеродный остов для *i*Pr(CH₂)₃Me. Из рисунка видно, что межатомные границы углеродов $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}-\text{C}$ сильно искривлены под действием групп CH₃, приводя к сжатию бассейна $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}-\text{C}$ (см. выше). Для сравнения приведено изображение связевых путей и границы атомов в *n*-Me(CH₂)₃Me (рис. 2б). *I*(C) в $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ наименьший среди всех CH₂- и CH₃-групп (см. сечение бассейна $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}-\text{C}$ -, а также табл. 3), и стерический эффект в большей мере проявляется на углеродах, водороды слабее подвержены и для них разброс по всем рассматриваем параметрам много меньше.

Другим проявлением внутримолекулярного стерического эффекта служит отклонение величин валентных углов (α), образованных прямыми, соединяющими ядра (“geometric bond angle” [22, 30]), от тетраэдрических. Так у $(\text{CH}_3)_2\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ -, $\alpha(\text{H}-\text{C}-\text{C}) \approx 106^\circ$, $\alpha(\text{C}-\text{C}-\text{C}) \approx 117^\circ$, углероды лежат в плоскости цепочки, а H относится к CH, и

$\text{H}-\text{C}-\text{H} \approx 106^\circ$ для $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$. Для них же отклонение угла, образованного касательными к связевым линиям (“bond path angle” [22, 31]) от валентного, также наибольшее и разнонаправлено. Во втором случае разность отрицательна ($\Delta\alpha \approx -3^\circ$), т.е. линии связевых путей $\text{C}-\text{C}$ искривлены внутрь угла, в первом и третьем случаях положительна ($\Delta\alpha \approx 2^\circ$) — связевые пути $\text{H}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ искривлены наружу. Т.е. в данном рассмотрении количественной мерой стерического эффекта выступают значения валентных углов. Сходное явление — накопление заряда, сопровождаемое деформацией связевых путей, наблюдается в циклоалканах [25]. Для этих молекул с увеличением напряжения в цепи происходит накопление заряда в углеродных бассейнах и уменьшение положительного заряда на углероде, вплоть до инверсии.

Таким образом, топологический анализ позволяет идентифицировать наличие стерического эффекта и качественно охарактеризовать его деформацией межатомных поверхностей (мерой является ΔU) и связевых путей ($\Delta\alpha$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изменения в распределении электронной плотности, возникающие с добавлением или замещением функциональных групп при переходе от одного гомологического ряда к другому, приводят к изменению свойств молекул. Перераспределение электронной плотности, связанное с различным строением групп, находит отражение в таких терминах классической теории строения молекул, как “индуктивный эффект” и “стерический эффект”. Нами дана связь между этими понятиями с одной стороны и величинами, характеризующими распределение электронной плотности, с другой. Квантовая механика позволяет соотнести этим явлениям определенные характеристики электронной плотности, дать им строгие количественные меры и анализировать эти явления раздельно.

Молекулы изопропилалканов состоят из трех заряженных областей с распределением электростатического потенциала (см. рис 1). Вокруг изопропильной и метильной групп находится электрическое поле с отрицательным потенциалом, около центральной части — область положительного потенциала. Таким образом, замещение метила на изопропильную группу приводит к несбалансированности отрицательных зарядов и появлению у всех молекул дипольного момента (табл. 1 и 2).

Индуктивный и стерический эффекты в изопропилаканах могут быть разделены и анализироваться отдельно. Индуктивный эффект изопропильной группы быстро затухает, распространяется только на одну смежную с ней CH_2 и выражен слабее, чем индуктивный эффект ме-

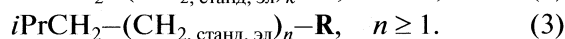
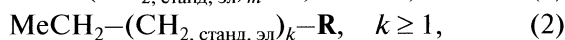
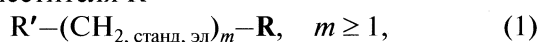
тильной группы. Т.е. перераспределение электронной плотности вблизи ядер CH меньше, чем у CH_2 , что приводит к более сильному затуханию.

Стерический эффект изопропильной группы распространяется на две смежные $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ группы вдоль углеродной цепи, что отражается в изменении формы и объема составляющих их атомов, по сравнению с CH_2 , станд. (рис. 2 а), а также искривлению связевых путей. Выше отмечено, что заряд второй смежной CH_2 не изменяется в сравнении со CH_2 , станд. Это открывает возможность рассмотрения стерического эффекта в “чистом” виде. В то же время для CH_3 в $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ такое рассмотрение осуществить невозможно вследствие изменения как $q(\text{CH}_3)$, так и $V(\text{CH}_3)$ и $E(\text{CH}_3)$.

Таким образом, свойства изопропилов следует рассчитывать в рамках двух аддитивных процедур:

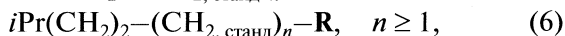
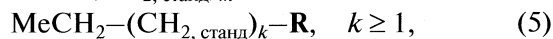
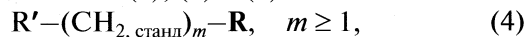
- а) электростатические — по индуктивному эффекту, и
- б) термодинамические и структурные — по стерическому эффекту и энергии.

По отношению к зарядам изученных групп из CH_2 , станд. можно выделить CH_2 , станд, эл, для которых $q(\text{CH}_2, \text{станд, эл}) = q(\text{CH}_2, \text{станд})$, без относительного изменения энергии и объема. Тогда во всех молекулах, в пределах принятой точности расчета, для случая (а) электростатические свойства заместителя $-\text{R}$ должны совпадать, без относительно вида заместителя R'



Т.е. при определении неизвестных электростатических свойств соединения (1) в рамках аддитивно-группового подхода и макроинкрементирования [32] электростатическое парциальное свойство заместителя $-\text{R}$ можно взять из (2) или (3).

Для второго случая рассмотрение показало, что в соединениях (4), (5) и (6)



при определении термодинамических и структурных свойств (4), свойство заместителя $-\text{R}$ можно взять из (5) или (6). Иное разбиение молекул, отличное от (1)–(6), приведет к значительному нарушению аддитивности и появлению “невалентных” взаимодействий.

Сделанный в данной работе анализ позволяет конкретизировать аддитивно-групповой подход и метод макроинкрементирования [32] с позиций квантовой механики молекул для изопропилалканов, дать процедуру расчета, вид переносимых групп и указать происхождение возможных погрешностей, связанных с переносимостью, а так-

же произвести количественное и качественное рассмотрение индуктивного и стерического эффектов в углеводородах в рамках квантовой механики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leach A.R., Gillet V.J.* An Introduction to Chemoinformatics. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. 259 p.
2. Chemoinformatics in Drug Discovery / Ed. by T.I. Oprea. 2004. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. 515 p.
3. *Татевский В.М.* Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ. 1987. 238 с.
4. *J. Cioslowski, P.R. Surján* // J. Mol. Struct.: THEOCHEM, V. 255. P. 9.
5. Физическая энциклопедия / Под ред. А.М. Прохорова и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 234.
6. *Татевский В.М., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 298.
7. *Татевский В.М.* // Там же. 1994. Т. 68. № 5. С. 773.
8. *Татевский В.М.* // Там же. 1994. Т. 68. № 7. С. 1157.
9. *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. 1964. V. B136. P. 864.
10. *Mezey P.G.* // Mol. Phys. 1999. V. 96. P. 169.
11. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528 с.
12. *Matta C.F., Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 6365.
13. *Mezey P.G.* // Topics in Current Chemistry. 1999. V. 203. P. 168.
14. *Bader R.F.W., Becke P.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 148. P. 452.
15. *Верещагин А.Н.* Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
16. *Черкасов А.Р., Галкин В.И., Черкасов Р.А.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 8. С. 695.
17. *Илиел Э., Вайлен С., Дойл М.* Основы органической стереохимии. М.: Бином, 2007. 704 с.
18. *Татевский В.М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М.: Химия, 1973. 520 с.
19. *Matta C.F., Castillo N., Boyd R.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 204103.
20. *Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 2. С. 313.
21. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // Gaussian 98W (Revision A.11), Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2001.
22. *Keith T.A.* AIMAll (Version 08.11.29), 2008 (aim.tk-gristmill.com).
23. *Schafteenaar G., Noordik J.H.* // J. Comput.-Aided Mol. Design. 2000. V. 14. P. 123–134
24. *Biegler-Konig F.W., Bader R.F.W., Tang T.-H.* // J. Comput. Chem. 1982. V. 13. № 2. P. 317.
25. *Wiberg K.B., Bader R.F.W., Lau C.D.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 4. P. 1001.
26. *Суворов Б.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1222.
27. *Фешин В.П., Воронков М.Г., Никитин П.А., Введенский В.Ю.* // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 8. С. 1349.
28. *Паулинг Л.* Природа химической связи. М.; Л.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
29. *Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 7314.
30. *Coppens P.* X-ray Charge Densities and Chemical Bonding. Oxford: International Union of Crystallography/Oxford University Press, 1997.
31. *Wiberg K.B.* Foundations of Chemistry, 2004. V. 6. № 1. P. 65–80.
32. *Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш.* Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука, 2001. 304 с.
33. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971. 416 с.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 543.42

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНФОРМАЦИИ, ИЗОТОПНОГО
ЗАМЕЩЕНИЯ И ВОДНОГО ОКРУЖЕНИЯ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ
СПЕКТР L-ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

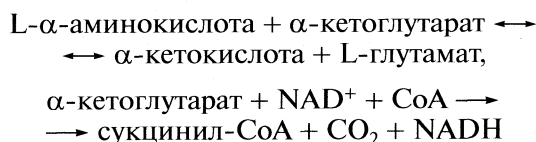
© 2010 г. Г. С. Доценко, Г. М. Курамшина, Ю. А. Пентин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E.mail: kuramshi@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 12.05.2009

Проведены квантово-механические расчеты оптимизированных структур, гармонических силовых полей и частот колебаний 10 конформеров L-глутаминовой кислоты. Предложена интерпретация колебательных спектров на основе результатов, рассчитанных на уровне B3LYP/6-31 + G** для наиболее устойчивого конформера, получено удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими данными. Выполнен анализ сдвигов частот колебаний, возникающих при разных типах изотопозамещения в молекуле L-глутаминовой кислоты с учетом конформационного строения, влияния водной среды и ионизации молекулы. Предложены изотопные метки, которые можно использовать в биохимических исследованиях с учетом их специфики.

Глутаминовая кислота и производный от нее α -кетоглутарат являются важнейшими участниками биохимических реакций метаболизма аминокислот и цикла Кребса [1, 2]:



(NAD⁺ и NADH — окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотида соответственно, CoA — кофермент А [1]). При исследовании взаимосвязи этих процессов и ингибирования отдельных стадий возникает необходимость экспериментального распознавания глутаминовой кислоты и α -кетоглутарата, участвующих в разных процессах. Основным способ идентификации различий — использование изотопных меток и их детектирование различными методами. Для исследований метаболических путей необходимо знание строения молекулы глутаминовой кислоты, принимающей участие в биохимических реакциях.

Одни из наиболее доступных методов анализа, позволяющих осуществить изотопное детектирование и выявить конформационные отличия соединений, — методы колебательной (ИК и КР) спектроскопии. Исследования строения и колебательных спектров L-глутаминовой кислоты проводились в ряде работ [3–7]. По результатам рентгеноструктурного анализа [3, 4] определено строение α - и β -полиморфных модификаций и солянокислой соли, а в [5, 6] исследованы колебательные спектры полиглутаминовой кислоты, а также полиглутамата кальция. В [5] с использова-

нием эмпирического силового поля проведен анализ нормальных координат полимерной структуры $\alpha\text{-(GluH)}_n$. В [7–9] были проведены квантово-химические расчеты L-глутаминовой кислоты, однако детального анализа и интерпретации колебательного спектра данного соединения нами не было обнаружено.

Цель данной работы — квантово-химическое рассмотрение на современном теоретическом уровне строения, колебательного спектра и молекулярного силового поля L-глутаминовой аминокислоты. Одной из задач теоретического рассмотрения исследуемой системы было определение положений в молекуле, наиболее чувствительных к изотопозамещению, которые позволяют детектировать различия в строении соединений, участвующих в биохимических процессах. В качестве базового уровня теории для интерпретации полученных экспериментальных спектров выбран квантово-механический подход с использованием трехпараметрического функционала плотности Бекке–Ли–Янг–Парра (B3LYP) [10] с рядом базисных наборов. Данное приближение ранее нами было использовано для анализа различных органических соединений [11, 12], для которых оно продемонстрировало высокую эффективность в сочетании с относительно небольшими вычислительными затратами.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Квантово-механические расчеты выполнены с помощью комплекса программ Gaussian 03 (Версия E. 01) [13] в приближении Хартри–Фока, а также с учетом корреляции электронов с исполь-

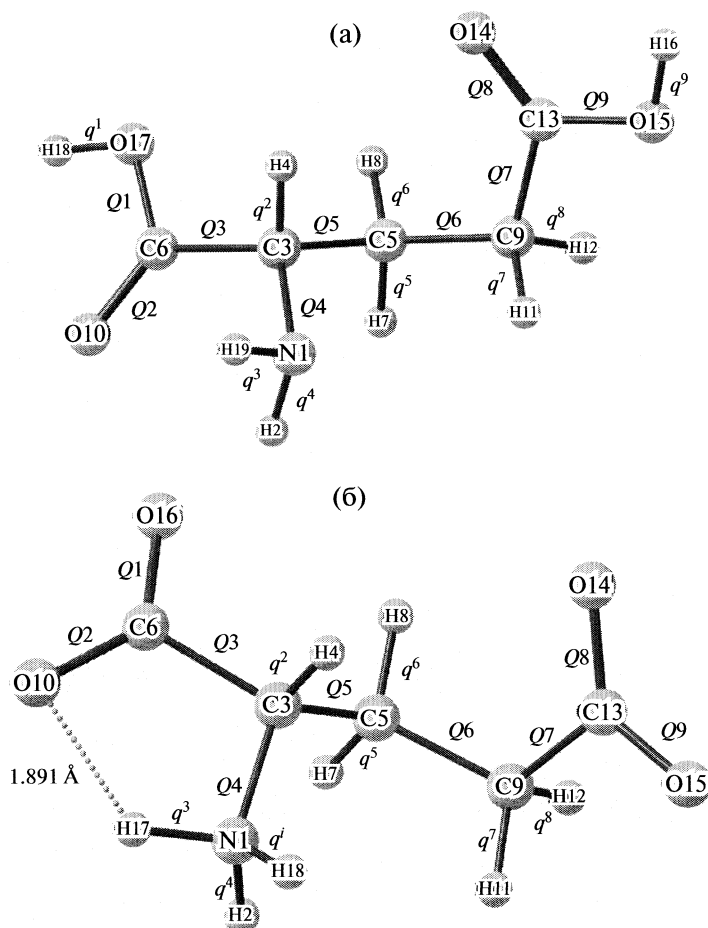


Рис. 1. Оптимизированная по энергии структура наиболее устойчивого конформера D глутаминовой кислоты (а) и его ионизированной формы (б) с указанием введенных внутренних координат.

зованием приближений теории функционала плотности в форме гибридного трехпараметрического функционала B3LYP. В расчетах использованы базисные наборы 6-31G* и 6-31 + G** [14]. Оптимизированы геометрические параметры для равновесных конфигураций десяти различных конформеров и рассчитаны их гармонические силовые поля, частоты колебаний и интенсивности ИК-полос поглощения в газовой фазе, а также активности (A) в спектрах КР. Оптимизация геометрических структур проводилась без каких-либо ограничений по симметрии. Оптимизированная структура наиболее устойчивого конформера показана на рис. 1а. Водное окружение моделировалось методом самосогласованного реакционного поля с помощью модели поляризованного континуума (polarizable conductor calculation model, CPCM) [15, 16]. На тех же теоретических уровнях были выполнены расчеты для различного изотопного замещения наиболее устойчивых форм глутаминовой кислоты. Теоретические спектры анализировались в сравнении с экспериментальными

ми из [5, 7], полученными в интервале частот 400–3600 cm^{-1} (ИК) и 68–3600 cm^{-1} (КР). Нами также были проведены расчеты ионизированной структуры L-глутаминовой кислоты, как для изолированной молекулы, так и с учетом влияния водной среды (рис. 1б).

Преобразование квантово-химических матриц силовых постоянных из декартовых координат в зависящие внутренние координаты в приближении канонической матрицы выполнено с помощью комплекса программ СПЕКТР [17]. Система внутренних координат включала 18 координат изменений длин связей (девять координат вида Q_i – растяжений скелетных связей, девять координат вида q_j – растяжений связей с участием атомов водорода, i и j – номера связей), 29 координат изменений валентных углов (обозначенных, как $A-Q_i-Q_j$, $A-Q_i-q_j$ и $A-q_i-q_j$), 3 координаты выхода связи из плоскости ($X-Q_i$) и семь крутильных координат $T-Q_i$ (кручений вокруг всех связей C–C, двух связей C–O и связи C–N). Введенные координаты растяжений связей показаны на рис. 1. Всего

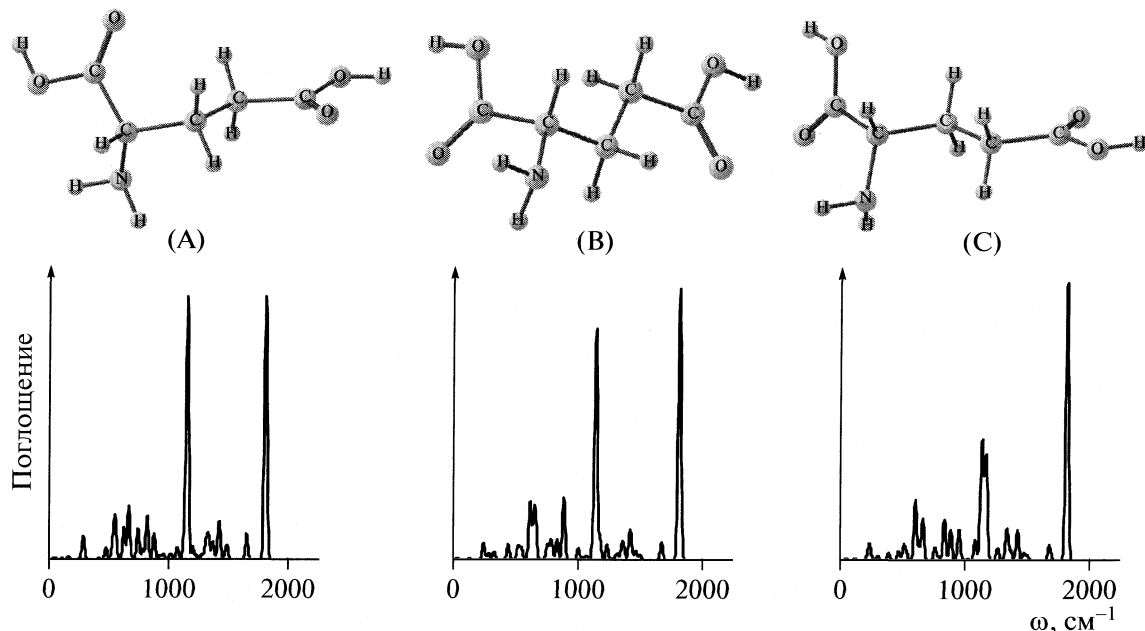


Рис. 2. Сравнение теоретических ИК-спектров конформеров А, В, С глутаминовой кислоты в области “отпечатков пальцев”.

было введено 57 внутренних координат, анализ нормальных колебаний и расчет распределения потенциальной энергии по внутренним координатам по формуле из [18] был также выполнен с использованием комплекса СПЕКТР.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из десяти рассмотренных различных конформаций L-глутаминовой кислоты, возникающих вследствие различной ориентации фрагментов молекулы вокруг связей С–С, а также различной ориентации аминной и гидроксильных групп, наиболее выгодными по энергии оказались четыре конформера, оптимизированные структуры, относительные энергии (с учетом поправки на нулевой колебательный уровень), рассчитанные колебательные спектры, абсолютные интенсивности ИК-полос и активности линий КР которых приведены в табл. 1. Для сравнения в той же таблице приведен теоретический колебательный спектр наиболее устойчивого конформера D (рис. 1), рассчитанный с учетом влияния водного окружения. Визуализированные с помощью программы Chemcraft [19] теоретические ИК-спектры поглощения в области “отпечатков пальцев” приведены на рис. 2 и 3. Видно, что наименее выгодные по энергии конформеры А и В имеют близкие спектры (рис. 2), то же самое можно отметить для двух очень близких по устойчивости конформеров С и D (рис. 2 и 3).

В табл. 2 оптимизированные геометрические параметры конформера D сопоставлены с экспериментальными данными для структурных параметров α - и β -модификаций L-глутаминовой кислоты, полученными методом рентгеноструктурного анализа [3]. Оптимизированные величины двугранных углов сопоставлены также из рентгеноструктурного анализа для солянокислой соли глутаминовой кислоты [4] (табл. 3). Отметим, что величины длин связей, валентных и двугранных углов рассмотренной конформации глутаминовой кислоты, рассчитанные на уровне $B3LYP/6-31 + G^{**}$, в основном удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Различия в величинах некоторых двугранных углов, очевидно, связаны с искажениями структуры молекулы в кристаллическом окружении.

С целью детальной интерпретации колебательного спектра L-глутаминовой кислоты был проведен расчет распределения потенциальной энергии на квантово-химических матрицах, полученных для двух приближений. В таблице 4 приведены результаты расчета распределения потенциальной энергии для конформера D в газовой фазе и с учетом водного окружения. Теоретические частоты, приведенные в табл. 4, скорректированы с использованием масштабирующего множителя 0.9613, рекомендованного для термодинамических расчетов на уровне $B3LYP/6-31 + G^{**}$ [20]. В табл. 5 сопоставлены теоретические величины длин связей, соответствующих силовых по-

Таблица 1. Теоретические колебательные спектры наиболее устойчивых конформеров L-глутаминовой кислоты (ω , cm^{-1})

B3LYP/6-31+G**												D (B3LYP/6-31+G**, CPCM)		
A (2.23)			B(1.67)			C (0.03)			D (0.00)					
ω	<i>I</i>	<i>A</i>	ω	<i>I</i>	<i>A</i>	ω	<i>I</i>	<i>A</i>	ω	<i>I</i>	<i>A</i>	ω	<i>I</i>	<i>A</i>
28	1.7	1.1	20	0.7	0.8	28	1.1	1.4	35	2.6	1.0	39	3.2	0.4
42	1.1	0.9	34	1.5	1.2	42	1.4	1.3	40	0.3	0.6	41	1.0	1.6
57	0.7	0.9	65	0.1	0.7	67	0.2	0.4	48	0.7	0.4	44	7.9	1.9
101	1.9	0.3	94	0.1	0.2	97	0.6	0.3	96	2.0	0.5	80	1.8	1.2
157	4.7	0.1	127	1.8	0.2	115	2.2	0.5	182	0.2	0.9	180	0.3	1.3
201	1.0	0.6	192	0.7	0.5	217	9.7	0.6	226	35.8	0.2	227	0.8	0.4
274	21.2	0.5	242	33.8	0.4	233	32.7	0.3	227	1.7	0.4	254	79.1	0.6
281	26.0	0.1	283	13.0	0.7	259	1.3	0.4	272	5.4	0.2	273	14.0	0.3
338	0.6	1.1	326	15.3	0.6	296	7.7	1.5	304	5.5	1.2	313	12.9	2.1
413	1.7	1.7	334	0.9	2.1	386	15.2	1.5	381	11.8	1.1	379	17.1	2.1
469	23.9	1.8	439	29.6	1.6	464	20.5	0.7	476	28.6	1.1	485	61.9	3.3
527	29.9	1.5	520	26.4	1.8	507	32.3	0.9	503	28.7	1.3	508	50.0	2.4
543	28.4	1.4	545	23.6	0.7	529	14.3	1.6	532	24.2	0.8	528	36.6	1.2
548	54.7	1.0	615	115.3	2.5	597	131.8	2.8	599	104.9	1.8	570	256.2	2.0
620	64.4	2.5	638	13.5	0.8	628	27.3	2.7	624	21.4	2.1	617	83.8	1.6
658	15.7	4.1	643	26.7	4.5	653	8.3	5.5	644	13.7	2.8	628	47.2	3.8
661	90.0	0.9	656	89.7	0.7	660	83.6	1.0	669	79.6	1.9	655	32.6	8.1
737	60.1	5.4	755	30.1	3.4	756	28.2	1.8	735	40.7	8.8	732	58.1	11.7
779	19.1	1.4	785	40.8	2.3	787	8.5	1.8	793	20.3	2.0	794	41.7	6.1
816	85.2	9.8	831	39.3	2.5	832	88.8	2.9	839	11.7	12.1	842	56.7	18.4
872	49.9	3.9	883	65.8	1.7	882	67.0	3.2	861	141.7	2.2	862	188.3	7.3
924	8.1	3.2	888	63.2	8.7	946	17.2	9.6	940	21.0	2.4	935	21.2	4.5
954	10.0	2.5	1004	23.1	7.5	952	52.0	7.9	980	10.1	3.2	975	37.0	8.1
1014	11.4	3.3	1044	5.4	3.3	1022	1.7	2.3	987	26.0	3.8	990	50.3	10.1
1074	23.9	2.8	1072	8.7	1.1	1079	43.2	5.2	1073	19.2	2.3	1070	27.5	5.7
1127	27.7	2.8	1124	48.3	3.9	1127	199.4	2.9	1133	129.0	1.9	1123	377.0	5.3
1150	231.4	2.1	1144	123.2	0.8	1140	105.5	1.4	1135	283.9	1.7	1128	282.9	1.0
1154	306.5	2.0	1145	333.2	1.6	1163	82.8	1.6	1167	83.2	1.9	1158	98.0	5.8
1202	25.0	2.7	1177	41.1	2.3	1165	137.0	2.8	1186	124.1	2.7	1181	160.0	5.1
1231	8.0	4.4	1234	30.5	2.8	1258	19.1	4.5	1244	1.7	2.9	1232	1.4	8.4
1280	8.7	1.9	1283	2.9	6.3	1265	6.9	5.4	1271	1.6	9.7	1265	10.3	11.6
1307	12.9	11.3	1290	0.7	1.7	1295	1.4	2.0	1300	9.2	5.0	1286	54.9	9.0
1318	25.8	3.0	1318	13.5	6.9	1331	37.8	5.8	1329	17.1	3.2	1321	32.5	12.1
1334	41.2	2.0	1355	26.7	1.9	1342	40.7	4.6	1348	49.8	5.3	1338	99.5	13.5
1372	35.2	2.8	1370	22.1	6.8	1368	19.1	2.7	1386	3.5	0.8	1385	2.1	3.5
1421	62.1	0.1	1415	25.2	2.8	1416	12.2	4.5	1413	52.3	3.6	1406	50.6	11.2
1431	20.6	0.9	1426	42.2	1.3	1421	55.4	0.3	1431	9.2	4.7	1413	58.3	8.2
1475	11.0	8.4	1466	17.0	7.4	1471	15.2	9.2	1457	21.8	7.1	1443	40.2	18.1
1492	23.2	3.6	1499	9.6	4.3	1499	10.4	3.7	1487	7.5	6.5	1475	15.6	15.6
1656	51.2	3.6	1674	36.1	2.2	1675	31.8	2.7	1676	32.2	2.7	1630	59.6	5.4
1809	308.9	12.5	1811	250.0	9.1	1811	198.6	5.6	1805	285.7	16.7	1745	741.1	26.0
1819	273.8	7.8	1819	336.2	11.7	1814	414.9	18.4	1810	309.7	5.8	1748	497.1	31.7
2929	47.4	124.6	3050	4.3	129.2	3053	7.1	199.3	3044	20.6	68.7	3028	14.1	148.8
3058	7.3	125.3	3064	4.3	74.6	3056	5.1	37.9	3062	15.0	164.1	3034	4.0	678.9
3070	16.3	57.2	3079	20.6	32.3	3068	19.5	7.7	3096	1.1	74.6	3046	16.5	102.4
3104	3.0	65.5	3086	2.6	67.9	3090	4.9	68.0	3101	4.9	40.8	3098	6.2	295.3
3121	9.9	16.2	3124	10.5	33.1	3116	14.7	13.0	3114	8.8	23.6	3110	9.2	20.8
3519	2.3	127.0	3502	1.9	111.4	3504	2.8	100.7	3504	3.0	94.1	3223	434.8	295.6
3612	8.6	56.5	3589	5.5	58.6	3588	6.9	58.3	3590	8.1	53.3	3231	399.4	268.8
3754	86.9	113.4	3736	57.0	161.6	3746	63.7	172.3	3746	60.6	176.5	3396	27.7	312.9
3754	50.7	171.1	3755	66.8	147.6	3754	64.0	154.8	3754	64.4	139.2	3474	51.3	126.3

Примечание. В скобках приведена относительная энергия, ккал/моль; *I* – абсолютная ИК-интенсивность, *A* – КР-активность.

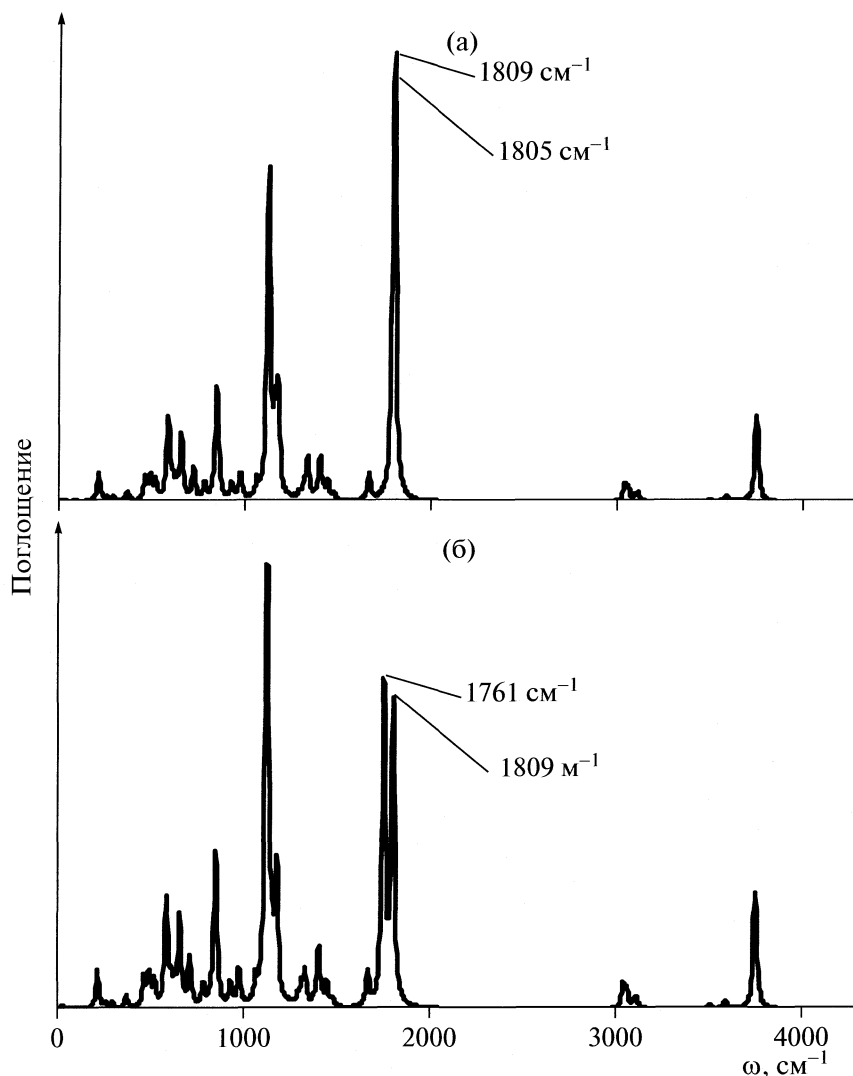


Рис. 3. Рассчитанные ИК-спектры изолированной молекулы глутаминовой кислоты (а) и с изотопозамещением ^{13}C в α -карбоксильной группе (б).

стоянных и частот колебаний растяжений этих связей, полученные для индивидуальной молекулы и с учетом водного окружения, включая данные для ионизированной молекулы. Видно, что при ионизации молекулы заметно меняется ряд структурных параметров, силовые постоянные и соответствующие частоты колебаний. По результатам расчета с учетом влияния среды можно судить о сдвигах частот колебаний, ожидаемых для спектра соединения в водной среде за счет образования межмолекулярных водородных связей. Наиболее существенные сдвиги в низкочастотную область предсказываются для частот валентных колебаний гидроксильных групп и двойных связей $\text{C}=\text{O}$.

Именно такие сдвиги наблюдаются в экспериментальных спектрах ИК-поглощения и КР L-глу-

таминовой кислоты [5]: в области $2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (ИК-спектр) регистрируется полоса сложного контура с тремя четко выраженными максимумами при 3301 , 2939 и 2880 см^{-1} . Первая полоса отнесена к валентным колебаниям группы NH_2 , две другие, очевидно, относятся к валентным колебаниям связей CH (и, возможно, к обертонам деформационных колебаний метильной группы). Отсутствие в спектре полос, которые могли бы быть отнесены к валентным колебаниям гидроксильных групп, судя по нашему расчету, объясняется существенным сдвигом этих частот в низкочастотную область, при котором эти колебания лежат ниже, чем валентные колебания связей N-H . Отметим, что при этом по результатам расчета валентные колебания гидроксильных групп долж-

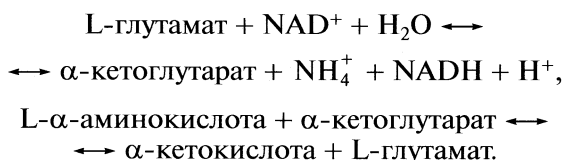
Таблица 2. Экспериментальные [3] (I) и теоретические (II) структурные параметры D-конформера L-глутаминовой кислоты (межатомные расстояния R, Å; углы A, град)

Параметр	I (α)	I (β)	II	Параметр	I (α)	I (β)	II
R(1–2)	0.970	1.038	1.018	A(2–1–19)	105.2	108.6	110.0
R(1–3)	1.495	1.490	1.458	A(3–1–19)	108.2	110.1	106.4
R(3–4)	1.033	1.091	1.094	A(1–3–6)	108.1	109.3	110.7
R(3–5)	1.534	1.530	1.55	A(5–3–6)	112.4	107.3	107.7
R(3–6)	1.533	1.527	1.53	A(3–5–9)	114.1	117.8	109
R(5–7)	1.033	1.102	1.097	A(3–6–10)	116.8	118.3	113.2
R(5–9)	1.534	1.523	1.53	A(3–6–17)	117.7	115.6	125.0
R(6–10)	1.275	1.243	1.215	A(5–9–12)	110.2	108.0	110.1
R(6–17)	1.242	1.263	1.354	A(10–6–17)	125.2	126.0	114.2
R(9–11)	1.063	1.086	1.096	A(11–9–12)	114.2	105.9	122.5
R(9–13)	1.500	1.501	1.511	A(9–13–14)	123.9	124.1	107.6
R(13–14)	1.214	1.219	1.215	A(9–13–15)	113.9	112.2	107.4
R(13–15)	1.327	1.312	1.358	A(14–13–15)	122.3	123.7	126.5
R(15–16)	1.043	1.050	0.972	A(13–15–16)	115.0	115.1	111.5

ны быть существенно интенсивнее, чем валентные колебания аминной группы.

Таким образом, наблюдаемый спектр в области 2800–3600 см⁻¹, является суперпозицией валентных колебаний связей CH, OH и NH, при этом наиболее интенсивная полоса при 3301 см⁻¹, возможно, относится к колебанию гидроксильной группы. В целом, полученные теоретические результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными спектрами L-глутаминовой кислоты [21], что позволило нам использовать теоретический уровень B3LYP/6-31 + G** как базовый для анализа влияния изотопозамещения по различным положениям на колебательный спектр данного соединения.

Для биохимического исследования процессов метаболизма аминокислот и цикла Кребса удобно введение двух меток – изотопа ¹⁵N в аминогруппе и изотопа ¹³C в α-карбоксильной группе. Введение изотопа ¹⁵N позволяет исследовать процессы окислительного дезаминирования глутамата и транс-аминирования в метаболизме аминокислот, протекающих по следующему механизму:



А введение изотопа ¹³C позволяет изучать взаимосвязь дезаминирования глутамата и потребления получаемого α-кетоглутарата в цикле Кребса:

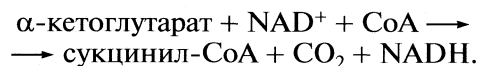


Таблица 3. Сравнение экспериментальных значений (I) двугранных углов [4] с вычисленными (II), град

Угол	I	II
10–6–3–5	99.8	105.0
17–6–3–5	-77.6	-73.8
10–6–3–1	-21.4	-18.2
17–6–3–1	161.2	163.0
6–3–1–2	60.0	42.6
6–3–1–19	-60.0	-74.8
6–3–5–9	171.4	178.4
1–3–5–9	-69.9	-57.2
3–5–9–13	-171.7	-71.0
5–9–13–14	14.8	3.9
5–9–13–15	-166.6	-176.2

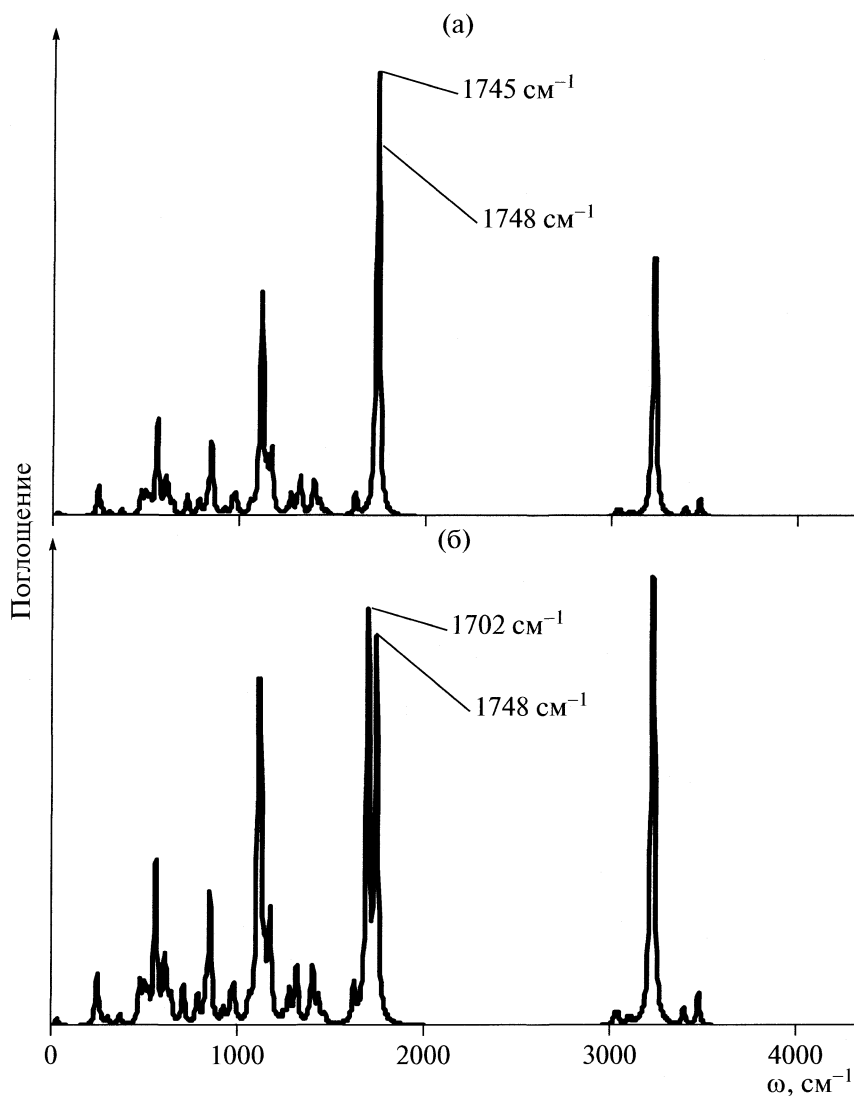


Рис. 4. Рассчитанные ИК-спектры неионизированной молекулы глутаминовой кислоты в водной среде без изотопного замещения (а) и с изотопозамещением ^{13}C в α -карбоксильной группе (б).

Меченный ^{13}C по α -карбоксильной группе α -кетоглутарат претерпевает декарбоксилирование с уходом изотопа ^{13}C из сферы цикла в виде $^{13}\text{CO}_2$, что предотвращает эквilibрирование метки в метаболитах цикла в результате его многократного повторения. Одновременное введение двух изотопов ^{15}N аминогруппы и ^{13}C α -карбоксильной группы в молекулу глутаминовой кислоты позволяет решать более сложные задачи.

Нами был рассчитан колебательный спектр наиболее устойчивого конформера D глутаминовой кислоты с различным изотопным замещением ($^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$), как без учета влияния растворителя, так и с учетом влияния водной среды. Сравнение полученных данных показало, что введение изотопа ^{15}N в аминогруппу

пу глутаминовой аминокислоты не оказывает существенного влияния на колебательный спектр этой молекулы, поэтому детектировать такое замещение методами ИК- и КР-спектроскопии нельзя. Наиболее эффективным оказалось введение изотопа ^{13}C в α -карбоксильную группу глутаминовой кислоты, при котором наблюдается существенный сдвиг частоты валентного колебания связи C=O от 1805 cm^{-1} в нормальной молекуле до 1761 cm^{-1} в изотопозамещенной (по результатам расчета для изолированных молекул) и соответственно заметное изменение ИК-спектра в рассматриваемой области. На рис. 3 приведены соответствующие визуализированные теоретические ИК-спектры. При учете водного окружения теоретические частоты аналогичного колебания

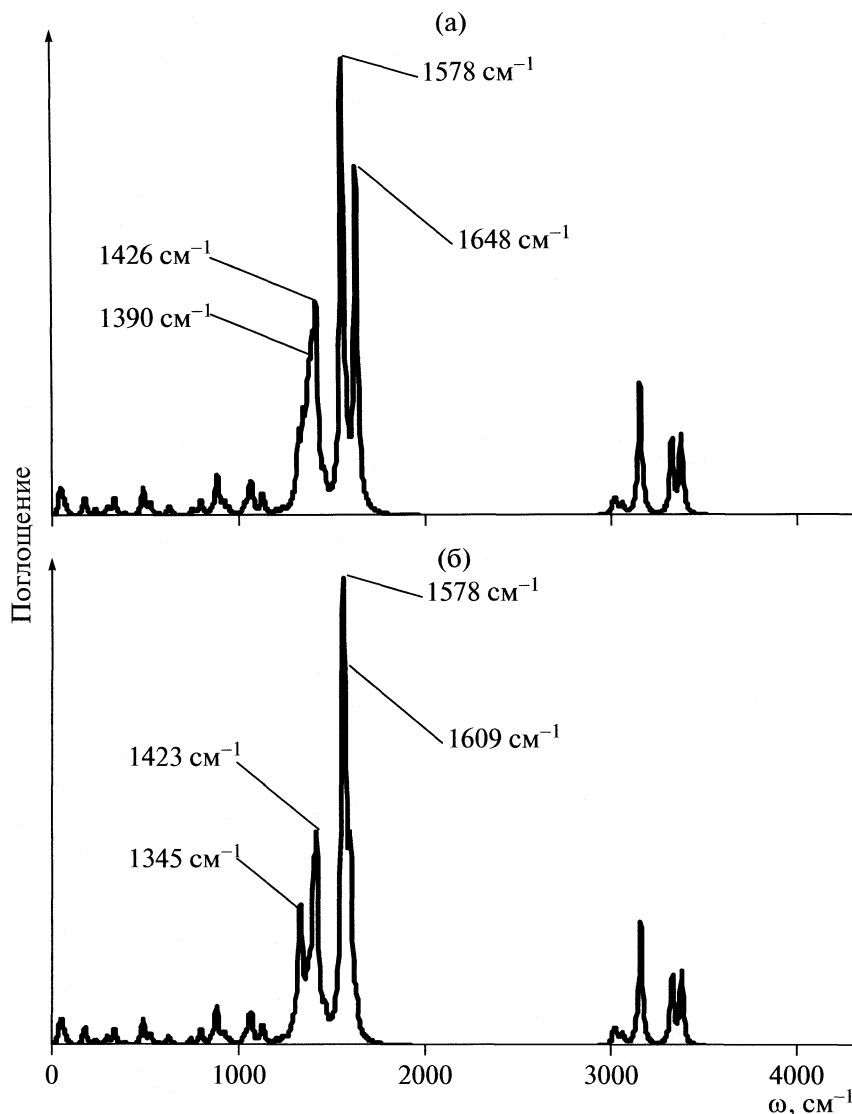


Рис. 5. Рассчитанные ИК-спектры ионизированной молекулы глутаминовой кислоты в водной среде без изотопозамещения (а) и с изотопозамещением ^{13}C в α -карбоксильной группе (б).

лежат при 1745 и 1702 см^{-1} для нормальной и изотопозамещенной молекул (рис. 4). Изотопозамещение также влияет и на изменения относительных интенсивностей ряда спектральных полос в области “отпечатков пальцев” (рис. 3 и 4), которые также могут приниматься во внимание при использовании для аналитических целей изотопных меток в L-глутаминовой кислоте.

Известно, что в нейтральном водном растворе карбоксильные и аминогруппы находятся в ионизированном состоянии ($pK_a = 2.30, 4.28; 9.67$ соответственно) [22]. Результаты расчета ионизированной структуры для конформера D (рис. 1) показывают, что данная система стабилизируется за счет образования внутримолекулярной связи. Оказалось, что введение изотопа ^{13}C в α -карбокс-

ильную группу ионизированной глутаминовой кислоты также приводит к заметному сдвигу частоты валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$, лежащих при 1390 и 1648 см^{-1} в незамещенной молекуле до 1345 и 1609 см^{-1} в изотопозамещенной (рис. 5).

Таким образом, метод ИК-спектроскопии позволяет отличить глутаминовую кислоту, содержащую изотоп ^{13}C в α -карбоксильной группе от незамещенной глутаминовой кислоты, что делает возможным применение такого изотопного замещения в биохимических исследованиях метаболизма аминокислот и цикла Кребса.

Данная работа выполнена при частичной поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00415_a).

Таблица 4. Экспериментальные и рассчитанные в двух приближениях частоты колебаний (ω , см^{-1}) наиболее устойчивого конформера (D) глутаминовой кислоты (РПЭ – распределение потенциальной энергии по внутренним координатам)

№ кол.	Эксперимент		ω	ВЗЛУР/6-31 + G**		ω	ВЗЛУР/6-31 + G**(SRSM)	
	ИК[5]	КР[7]		РПЭ, %	РПЭ, %			
1			34	60(T-Q3) 19(T-Q7) 11(T-Q6) 7(T-Q5)		37	63(T-Q3) 24(T-Q4) 5(T-Q5)	
2			38	83(T-Q7) 11(T-Q5) 6(T-Q3)		39	85(T-Q7) 10(T-Q3) 4(T-Q5)	
3			46	54(T-Q5) 24(T-Q3) 6(T-Q6) 3(A-Q6-Q7)		42	85(T-Q3) 13(T-Q7) 3(T-Q5)	
4			92	65(T-Q6) 8(T-Q3) 8(T-Q5) 6(A-Q6-Q7)		77	61(T-Q6) 12(T-Q5) 9(A-Q6-Q7)	
5			175	50(A-Q3-Q5) 13(X-Q2) 8(A-Q5-Q6) 6(A-Q4-Q5)		173	48(A-Q3-Q5) 12(X-Q2) 11(A-Q5-Q6) 7(A-Q4-Q5)	
6		204 о. сл.	217	88(T-Q4) 4(A-Q3-Q4)		218	26(A-Q6-Q7) 9(T-Q5) 8(A-Q5-Q6) 6(A-Q3-Q5)	
7		214 пл.	218	31(A-Q6-Q7) 13(A-Q5-Q6) 10(T-Q5) 6(A-Q7-Q8)		244	80(T-Q4) 5(A-Q5-Q6)	
8			261	21(A-Q5-Q6) 16(A-Q3-Q4) 11(A-Q7-Q9) 10(A-Q1-Q3)		262	24(A-Q3-Q4) 14(A-Q5-Q6) 13(A-Q1-Q3) 13(A-Q2-Q3)	
9		304 сл.	292	17(A-Q2-Q3) 10(A-Q7-Q9) 10(A-Q1-Q3) 8(A-Q3-Q4)		300	15(A-Q7-Q9) 12(A-Q7-Q8) 10(A-Q2-Q3) 9(A-Q5-Q6)	
10	–	380 о. сл.	366	40(A-Q4-Q5) 13(A-Q3-Q4) 11(Q3) 6(A-Q1-Q2)		364	39(A-Q4-Q5) 11(Q6) 10(A-Q3-Q4) 9(A-Q1-Q3)	
11	409 ср.		451	20(A-Q7-Q9) 9(A-Q1-Q3) 8(A-Q8-Q9) 7(X-Q8)		466	20(A-Q7-Q9) 11(A-Q1-Q3) 10(A-Q1-Q2) 8(Q6)	
12	475 сл.	477 сл.	483	29(X-Q8) 13(T-Q9) 10(A-Q1-Q3) 6(A-Q1-Q2)		488	30(X-Q8) 29(T-Q9) 7(A-Q7-Q8) 6(A-Q8-Q9)	
13		495 сл.	510	17(A-Q8-Q9) 12(X-Q8) 9(Q7) 9(T-Q9)		507	14(A-Q1-Q3) 9(A-Q4-Q5) 9(A-Q8-Q9) 8(A-Q7-Q9)	
14		567 сл.	575	71(T-Q1) 9(X-Q2) 5(Q5)		547	85(T-Q1)	
15			599	24(A-Q7-Q8) 21(A-Q8-Q9) 13(T-Q9) 9(Q9)		591	34(T-Q9) 15(A-Q7-Q8) 14(A-Q8-Q9) 7(X-Q8)	
16	618 ср.		618	25(T-Q9) 18(A-Q1-Q2) 17(A-Q2-Q3) 9(Q1)		603	24(T-Q9) 14(A-Q7-Q8) 11(A-Q8-Q9) 11(X-Q8)	
17		633 о. сл.	642	38(T-Q9) 16(X-Q8) 8(A-Q1-Q2) 5(A-Q2-Q3)		629	26(A-Q1-Q2) 22(A-Q2-Q3) 10(Q1) 8(A-Q3-Q4)	
18	705 сл.		706	36(X-Q2) 17(T-Q1) 16(Q5) 5(Q3)		702	42(X-Q2) 16(Q5) 7(T-Q1) 4(Q6)	
19	768 о. сл.	738 о. сл.	761	14(Q7) 8(Q4) 8(Q5) 8(X-Q8)		762	17(Q7) 8(Q4) 8(Q5) 7(Q9)	
20	810 ср. сл.	793 сл.	805	28(Q7) 14(X-Q2) 8(Q9) 7(A-Q3-Q5)		808	22(Q7) 12(X-Q2) 9(Q6) 9(X-Q4)	
21	824 ср. сл.	810 сл.	826	34(X-Q4) 14(Q5) 9(Q3) 7(A-Q4-q3)		828	26(X-Q4) 16(Q5) 8(X-Q8) 7(A-Q4-q3)	
22	896 сл.		902	18(Q3) 14(Q4) 9(A-Q5-q6) 8(X-Q4)		898	18(Q6) 15(Q4) 9(A-Q5-q6) 7(X-Q4)	
23	896 сл.		941	14(Q5) 9(Q7) 7(Q6) 6(A-Q4-q4)		936	12(Q3) 11(Q7) 9(A-Q4-q4) 7(Q5)	
24	928 сл. пл.		947	14(A-Q6-q8) 11(Q6) 10(X-Q8) 9(X-Q4)		950	11(A-Q6-q8) 11(X-Q8) 10(Q5) 8(X-Q4)	
25	982 сл.	1002 сл.	1030	41(Q6) 6(A-Q7-q8) 6(A-Q6-q7) 6(A-Q5-q5)		1027	43(Q3) 6(A-Q7-q8) 6(A-Q5-q5) 5(A-Q6-q7)	

Таблица 4. Окончание

№ кол.	Эксперимент		ω	ВЗЛУР/6-31+G**		ω	ВЗЛУР/6-31+G**(СРСМ)	
	ИК[5]	КР[7]		РПЭ, %	РПЭ, %			
26	1028 сл.	1030 сл.	1088	29(Q4) 14(Q1) 11(Q9) 10(Q5)	1078	30(Q1) 24(Q4) 20(A-Q1-q1) 6(Q5)		
27	1060 сл.	1057 ср.	1090	22(Q9) 13(Q1) 12(A-Q9-q9) 7(A-Q1-q1)	1083	31(Q9) 21(A-Q9-q9) 8(A-Q5-q2) 5(A-Q4-q3)		
28	1083 сл.	1080 ср.	1120	21(Q1) 17(A-Q1-q1) 14(Q4) 7(Q5)	1112	20(A-Q1-q1) 19(Q4) 15(Q1) 9(Q5)		
29	1118 ср.	1117 сл.	1138	13(A-Q6-q6) 12(Q9) 11(A-Q9-q9) 7(A-Q6-q5)	1134	18(A-Q9-q9) 13(A-Q6-q6) 11(Q9) 9(A-Q6-q5)		
30	1181 сл.	1178 сл.	1194	19(A-Q7-q8) 12(A-Q6-q7) 11(A-Q7-q7) 10(A-Q6-q8)	1183	23(A-Q7-q8) 15(A-Q6-q8) 11(A-Q7-q7) 11(A-Q6-q7)		
31	1212 сл.	1214 сл.	1220	29(A-Q3-q2) 20(A-Q1-q1) 9(A-Q5-q2) 7(A-Q4-q3)	1214	27(A-Q3-q2) 23(A-Q1-q1) 7(A-Q5-q2) 7(Q1)		
32	1248 о. сл.	1248 о. сл.	1248	37(A-Q9-q9) 9(A-Q6-q8) 7(Q9) 6(A-Q7-q8)	1234	32(A-Q9-q9) 14(Q9) 9(A-Q6-q8) 8(A-Q7-q8)		
33	1283 сл.	1296 ср.	1276	16(A-Q5-q5) 10(A-Q4-q4) 9(A-Q6-q5) 9(A-Q5-q6)	1268	22(A-Q5-q5) 13(A-Q5-q6) 10(A-Q6-q5) 9(A-Q4-q4)		
34	1313 сл.	1310 сл. пл.	1294	19(A-Q1-q1) 18(A-Q5-q2) 12(Q1) 7(A-Q5-q6)	1284	16(Q1) 15(A-Q5-q2) 13(A-Q1-q1) 7(A-Q4-q2)		
35	1343 пл.	1340 ср.	1330	21(A-Q5-q5) 20(A-Q6-q6) 18(A-Q5-q6) 14(A-Q6-q5)	1330	19(A-Q5-q5) 17(A-Q5-q6) 17(A-Q6-q5) 16(A-Q6-q6)		
36	1388 сл.	1420 ср.	1356	15(A-Q6-q7) 12(A-Q6-q8) 12(Q7) 8(Q9)	1350	19(A-Q4-q2) 14(A-Q6-q7) 7(A-Q7-q7) 6(A-Q7-q8)		
37	1417 ср.	1450 ср.	1374	40(A-Q4-q2) 15(A-Q3-q2) 7(A-Q4-q3) 6(A-Q4-q4)	1357	24(A-Q4-q2) 11(A-Q3-q2) 8(A-Q6-q7) 5(A-Q6-q8)		
38	1451 сл.	1652 с.	1399	76(A-Q7-q8) 10(A-Q7-q7) 7(A-Q7-q8)	1385	74(A-Q7-q8) 11(A-Q7-q7) 7(A-Q7-q8)		
39	1653 о. с.	1720	1428	83(A-Q5-q6) 5(A-Q6-q6) 5(A-Q6-q5)	1416	83(A-Q5-q6) 5(A-Q6-q5) 4(A-Q6-q6) 4(A-Q5-q5)		
40	1718 с.	2883 сл.	1609	78(A-Q3-q4) 11(A-Q4-q4) 8(A-Q4-q3)	1565	77(A-Q3-q4) 11(A-Q4-q4) 8(A-Q4-q3)		
41	2939 ср.	2933 о. с.	1733	79(Q2) 6(Q8) 4(A-Q1-q1) 3(Q3)	1675	82(Q2) 4(Q8) 4(Q6) 3(A-Q1-q1)		
42			1738	78(Q8) 6(Q2) 5(A-Q9-q9) 4(Q7)	1678	80(Q8) 5(Q7) 5(Q2) 4(A-Q9-q9)		
43			2922	80(q5) 12(q6) 5(q8)	2907	49(q5) 24(q7) 21(q8) 4(q6)		
44			2939	57(q8) 37(q7) 4(q5)	2913	48(q8) 39(q5) 8(q7) 3(q6)		
45			2972	46(q2) 20(q7) 17(q6) 16(q8)	2924	51(q7) 30(q8) 14(q2) 4(q5)		
46			2977	44(q2) 34(q7) 20(q8)	2974	44(q2) 41(q6) 10(q7) 4(q5)		
47			2989	68(q6) 13(q5) 9(q2) 8(q7)	2986	51(q6) 39(q2) 7(q7) 4(q5)		
48			3364	66(q4) 34(q3)	3094	100(q1)		
49			3446	66(q3) 34(q4)	3101	100(q9)		
50			3596	100(q1)	3260	57(q4) 43(q3)		
51			3604	100(q9)	3335	57(q3) 43(q4)		

Таблица 5. Сравнение оптимизированных длин связей (R_c , Å), величин силовых постоянных (F , мдин/Å) и частот колебаний (ω , см⁻¹) конформера D и его ионизированной формы, полученных на уровне теории B3LYP/6-31+G**

Связь	B3LYP/6-31+G**			B3LYP/6-31+G**(CPCM)			Связь	B3LYP/6-31+G**(CPCM) (ион)		
	R_c	F	ω	R_c	F	ω		R_c	F	ω^*
O15–H16	0.972	7.839	3754	0.996	5.844	3231	N1–H18	1.030	5.549	3159(97)
O17–H18	0.9730	7.859	3748	0.997	5.814	3223	N1–H17	1.043	6.276	3382(67)
N1–H19	1.016	7.042	3590	1.022	6.572	3474	N1–H2	1.031	6.217	3329(66)
N1–H2	1.018	6.944	3504	1.023	6.537	3396	C5–H8	1.092	5.378	3129(94)
C5–H8	1.094	5.305	3114	1.094	5.296	3110	C3–H4	1.097	5.122	3054(93)
C3–H4	1.094	5.292	3096	1.094	5.275	3098	C9–H11	1.097	5.132	3061(68)
C9–H11	1.096	5.259	3101	1.098	5.128	3046	C9–H12	1.093	5.078	3026(47)
C9–H12	1.096	5.217	3062	1.098	5.076	3034	C5–H7	1.100	5.050	3015(63)
C5–H7	1.097	5.149	3044	1.099	5.088	3028	C6–O10	1.268	9.261	1391(27)
C6–O10	1.215	13.012	1805	1.222	12.286	1745	C13–O14	1.265	9.467	1578(49)
C13–O14	1.215	13.030	1810	1.222	12.314	1748	C6–O16	1.253	10.246	1648(57)
C6–O17	1.354	6.068	2267	1.342	6.325	1123	C13–O15	1.269	9.272	1411(24)
C13–O15	1.358	5.980	1135	1.345	6.292	1128	N1–C3	1.514	4.020	803(19)
N1–C3	1.458	5.237	1133	1.457	5.211	1158	C9–C13	1.546	3.791	861(25)
C9–C13	1.511	4.421	839	1.512	4.382	842	C3–C6	1.560	3.834	894(37)
C3–C6	1.530	3.941	940	1.530	4.438	1070	C5–C9	1.546	4.306	1042(40)
C5–C9	1.530	4.481	1073	1.533	3.857	935	C3–C5	1.534	4.308	1136(19)
C3–C5	1.550	4.070	980	1.549	4.064	990				

Примечание. В скобках приведены вклады соответствующих координат в РПЭ (%). Для остальных частот соответствующие данные приведены в табл. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ленинджер А.* Основы биохимии. М.: Мир, 1985. С. 477–507.
2. *Lowenstein J. M.* Citric Acid Cycle: Control and Compartmentation. N.Y.: Dekker, 1969.
3. *Noriaki H., Kunikatsu S., Yuji O., Yoshio S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. V. 53. P. 30
4. *Zhang Y.J., Shu Z., Xu W., Chen G, Li Z.-G.* // Acta Cryst. 2008. V. 64. P. 446.
5. *Pradeep K., Sengupta, Krimm S.* // Biopolymers. 1985. V. 24. P. 1479.
6. *Pradeep K., Sengupta, Krimm S.* // Ibid. 1984. V. 23. P. 1565.
7. *Peica N.* Dissertation. Bayerischen Julius-Maximilians-universitat. Würzburg, 2006
8. *Zhigang Yan, Dibo H., Pingjie Huang et al.* // Meas. Sci. Technol. 2008. V. 19. P. 1.
9. *Monajjemi M., Azad M.T., Haeri H.H. et al.* // J. Chem. Res. 2003. No 8, P. 454.
10. *Bekke A.D.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 2155.
11. *Kuramshina G.M., Mogi T., Takahashi N.* // J. Mol. Struct., 2003. V. 661–662. P. 121.
12. *Kuramshina G.M., Takahashi H.* // Ibid. 2005. V. 735. P. 39.
13. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // Gaussian 03, Revision E. 01. Gaussian. Inc. Wallingford CT, 2004.
14. *Rassolov V.A., Ratner M.A., Pople J.A. et al.* // J. Comp. Chem. 2001. V. 22. P. 976.
15. *Barone V., Cossi M.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 1995.
16. *Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V.* // J. Comp. Chem. 2003. V. 24. P. 669.
17. *Yagola A.G., Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A.* Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy. VSP. Zeist. The Netherlands, 1999.
18. *Kerestury G., Jalkovsky G.* // J. Mol. Struct. 1971, V. 10, P. 304.
19. ChemCraft (Version 1.5). <http://www.chemcraft-prog.com>
20. *Ribeiro da Silva M., Santos L., Schröder B.* // J. Chem. Therm. 2006. V. 38. P.1455.
21. *Brandye M.S.* Dissertation. North Carolina State University, 2002.
22. *Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К.* Справочник биохимика. М.: Мир, 1991.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 538.956.406:547.42

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2010 г. Т. М. Усачева, Н. В. Лифанова, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев

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

E-mail: zhura-061@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.05.2009 г.

Диэлектрические спектры пропиленгликоля в диапазоне частот 10 мГц–75 ГГц проанализированы в рамках кластерной модели Диссадо–Хилла в интервале температур 175–423 К. Определены параметры корреляции n_{DH} релаксационных процессов разрыва и образования межмолекулярных водородных связей в кластерах. Установлено, что корреляция флуктуационных процессов синхронного обмена молекулами между соседними кластерами соответствует процессам перераспределения межмолекулярных водородных связей между ними. С помощью теории Диссадо–Хилла определены интегральные времена релаксации, параметры n_{DH} и m_{DH} , рассчитаны средние дипольные моменты кластеров пропиленгликоля и энергетические характеристики процессов их перестройки. Проведено сравнение средних дипольных моментов кластеров (23617–18.65 D) и молекул (3.67–3.03 D) в жидкой фазе пропиленгликоля. Установлено, что с ростом температуры уменьшаются кажущаяся энтальпия активации процессов перестройки кластеров от 141.8 до 25.2 кДж/моль, энергии активации – от 46.03 до 18.47 кДж/моль и энергии ориентационных диполь-дипольных взаимодействий – от 3.78 до 3.45 кДж/моль.

Диэлектрическая радиоспектроскопия является одним из информативных методов исследования микроструктуры жидкостей и механизмов ее перестройки [1,2]. Анализ равновесных диэлектрических свойств в рамках теории Онзагера–Кирквуда–Фрелиха позволяет рассчитывать среднестатистические квадраты дипольных моментов молекул $\langle \mu_m^2 \rangle$ [1]. Отличие μ_m от дипольных моментов молекул в газовой фазе μ_v , которая характеризуется хаотической ориентацией μ_v , дает возможность качественно охарактеризовать, какого типа ассоциаты образуются.

Модель Диссадо–Хилла (ДХ) [3–10] описывает дисперсию диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + \epsilon''(\omega)$, амплитуда которой используется для расчета среднестатистических квадратов дипольных моментов ассоциатов $\langle \mu_c^2 \rangle$.

В отличие от одноатомных алканолов в диолах и триолах за счет внутри-(ВМС) и межмолекулярных (МВС) водородных связей между молекулами образуются не цепочечные, а пространственные ассоциаты (кластеры) [11–19]. При каждой температуре существует распределение кластеров по размерам и форме. Диэлектрические радиоспектры (ДРС) диолов и триолов анализировались с помощью теории ДХ в работах [20–26]. При расчетах величин $\langle \mu_c^2 \rangle$ кластеров [22–26] использовалась термически средняя частота либраций молекул внутри кластеров, равная $\zeta_I = (kT/I_r)^{1/2}$ [7],

где I_r – момент инерции молекулы. Такой способ расчета параметра ζ_I требует наличия дополнительных экспериментальных данных о микроволновых спектрах веществ, в которых определены дипольный момент молекулы μ_v , его проекции на главные оси инерции и вращательные постоянные [26]. Вторым недостатком такого выбора – зависимость величины ζ_I от температуры.

ДРС пропиленгликоля (ПГ) изучен в широком диапазоне частот 10^{-4} Гц–10 ТГц при температурах ниже и выше температуры стеклования T_{gd} [11–18, 27–33]. Цель данной работы – проанализировать экспериментальные данные о дисперсии $\epsilon(\omega)$ ПГ с помощью модели ДХ, но в отличие от работ [22–26] при расчетах дипольных моментов μ_c кластеров определять параметр ζ вместе с другими параметрами в рамках одной и той же модели ДХ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Модель ДХ (DH) применима к системам, характеризующимся набором упорядоченных микрообластей с разными временами жизни, или кластеров [3–7].

Степень структурной упорядоченности среднестатистического кластера минимального размера характеризуется параметром $0 \leq n_{\text{DH}} \leq 1$. При $n_{\text{DH}} = 0$ кластеры не образуются, и отсутствует корреляция между процессами переориентации

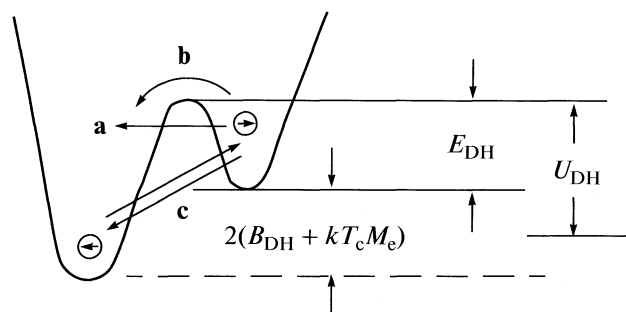


Рис. 1. Энергетическая схема двухуровневой системы [3–5]: **a** – колебательные движения молекул в кластере, **b** – внутрикластерный релаксационный процесс, **c** – флуктуационный процесс синхронного обмена молекулами между кластерами.

молекул. При $n_{DH} = 1$ кластеры имеют кристаллическую структуру, в которой процессы переориентации молекул полностью скоррелированы. Модель ДХ предполагает, что кластеры, в свою очередь, образуют межкластерные структуры, степень структурной упорядоченности внутри которых определяется параметром $1 - m_{DH}$, где $0 \leq m_{DH} \leq 1$ [5, 6]. Крайние значения $m_{DH} = 0$ и $m_{DH} = 1$ характеризуют структуры идеальной кристаллической решетки без флуктуаций и жидкостей с идеальным гидродинамическим движением.

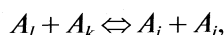
Перестройка молекулярной структуры кластеров обусловлена тремя кооперативными процессами (рис. 1). Самый быстрый процесс **a** [3–7] связан с колебаниями молекул внутри кластеров или внутримолекулярными колебаниями атомных групп.

Если энергия теплового движения молекул, образующих кластер, достаточно велика, чтобы преодолеть энергетический барьер U_{DH} , наблюдается релаксационный процесс **b**. В этом случае изменение структуры кластера A_i связано с процессами разрыва и образования МВС



когда меняется их общее число [2]. Корреляция процессов **b** характеризуется параметром n_{DH} .

Самыми медленными являются флуктуационные процессы **c** синхронного обмена молекулами между соседними кластерами. Их можно рассматривать как процессы перераспределения МВС между кластерами



когда меняется лишь расположение МВС, но не их общее число [2, 5]. Корреляция между такими процессами характеризуется параметром m_{DH} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами проанализированы результаты исследования ДРС ПГ на частотах 1 МГц, 32–630 МГц, 9.37,

36.2, 72.4 ГГц в интервале 293–353 К [13, 14] и 3 МГц, 3.0, 9.37, 37.7, 71.9 ГГц в интервале 303–423 К [33] с помощью уравнения ДХ, параметры которого соответствовали уравнению Дэвидсона–Коула (ДК, DC)

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_{\infty DH}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty DH}} = \left(1 + i \frac{\omega}{\omega_{DHexp}}\right)^{n_{DH}-1} \times \frac{{}_2F_1[1 - n_{DH}, 1 - m_{DH}; 2 - n_{DH}; (1 + i\omega/\omega_{DHexp})^{-1}]}{{}_2F_1(1 - n_{DH}, 1 - m_{DH}; 2 - n_{DH}; 1)}, \quad (1)$$

где ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_{\infty DH}$ – высокочастотный предел области дисперсии $\varepsilon(\omega)$, частота релаксации $\omega_{DHexp} = 1/\tau_{DHexp}$, где τ_{DHexp} – время релаксации, n_{DH} , m_{DH} – параметры внутри- и межкластерной корреляции, ${}_2F_1[\dots]$ – гауссовские гипергеометрические функции. Параметры уравнений ДХ и ДК связаны между собой следующими соотношениями $m_{DH} = 1$, $1 - n_{DH} = \beta_{DC}$, $\omega_{DHexp} = 1/\tau_{DHexp} = 1/\tau_{DCexp}$ [8, 10].

Такой метод обработки был выбран по следующим причинам. Во-первых, это позволяло расширить интервал температур до 227.6–184 К, при которых ДРС ПГ тоже были описаны уравнением ДК [11]. Во-вторых, в анализируемом нами интервале температур ПГ является жидкостью с гидродинамическим движением, для которого согласно работе [6] параметр межкластерной корреляции $m_{DH} = 1$. Поэтому при анализе ДРС ПГ в интервале 293–423 К с помощью уравнения ДХ (1) параметр $m_{DH} = 0.9999$ не зависел от температуры. Значения τ_{DHexp} , n_{DH} , $\varepsilon_{\infty DH}$ (таблица) определялись методом наименьших квадратов, использующим алгоритм минимизации Брента [34]. Расхождение между величинами измеренных $\varepsilon'_e(f)$ и $\varepsilon''_e(f)$ в работах [13, 14, 33] и рассчитанных по уравнению ДХ (1) $\varepsilon'_{DH}(f)$ и $\varepsilon''_{DH}(f)$ не превышало 10%.

Сравнение с результатами анализа ДРС ПГ по уравнению ДХ (1) в работе [20] показывает, что при 293 К авторы получили величины $m_{DH} = 0.95$ и $n_{DH} = 0.27$, близкие к выбранным нами $m_{DH} = 0.9999$ и $n_{DH} = 0.301$ (таблица).

Чтобы расширить интервал температур до области стеклования, проанализирована возможность экстраполяции результатов исследования ДРС ПГ в работах [11, 12, 15], используя эмпирическое уравнение Фогеля–Фулчера–Таммана (ФФТ, VFT) [35–38]

$$\tau_{VFT} = \tau_{0VFT} \exp(U_{VFT}/RT), \quad (2)$$

$$U_{VFT} = U_{\infty VFT} T / (T - T_{\infty VFT}),$$

где $\tau_{\infty VFT}$ и $U_{\infty VFT}$ – постоянные, R – универсальная газовая постоянная, $T_{\infty VFT}$ – температура, при которой $\tau_{VFT} \rightarrow \infty$ и $U_{VFT} \rightarrow \infty$.

Значения ϵ_s , $\epsilon_s - \epsilon_{\infty DH}$, n_{DH} , τ_{DHexp} , τ_{DHmid} , τ_{VFT} , μ_c , μ_m , z , z_H

T, K	ϵ_s	$\epsilon_s - \epsilon_{\infty DH}$	n_{DH}	τ_{DHexp}, c	τ_{DHmid}, c	τ_{VFT}, c	μ_c, D	μ_m, D	z	z_H
175	70.5*	67.20	0.353*	*2.2	2.01	2.54	23617	3.67	3.16	5.56
180	67.7*	64.26	0.351*	$*1.57 \times 10^{-1}$	1.58×10^{-1}	1.72×10^{-1}	13311	3.66	2.98	4.93
184	65.3	62.02	0.350	2.5×10^{-2}	2.80×10^{-2}	2.82×10^{-2}	8901	3.64	2.86	4.54
188	63.3*	59.73	0.348*	5.18×10^{-3}	5.49×10^{-3}	5.27×10^{-3}	6241	3.63	2.75	4.19
193	60.1	57.05	0.347*	$*9.0 \times 10^{-4}$	9.44×10^{-4}	8.76×10^{-4}	4207	3.60	2.63	3.84
198	57.7	54.50	0.346*	$*1.94 \times 10^{-4}$	2.00×10^{-4}	1.83×10^{-4}	2964	3.59	2.52	3.55
202	56.2*	52.56	0.344*	$*6.48 \times 10^{-5}$	6.56×10^{-5}	6.00×10^{-5}	2300	3.58	2.45	3.36
208	53.8	50.05	0.343*	1.68×10^{-5}	1.66×10^{-5}	1.53×10^{-5}	1676	3.57	2.36	3.14
213	51.3*	47.69	0.342*	$*5.08 \times 10^{-6}$	4.89×10^{-6}	4.56×10^{-6}	1258	3.54	2.28	2.96
218	49.5	45.85	0.341*	2.11×10^{-6}	1.95×10^{-6}	1.84×10^{-6}	1016	3.53	2.22	2.83
223	47.3*	43.82	0.339*	$*7.85 \times 10^{-7}$	7.34×10^{-7}	7.05×10^{-7}	798	3.50	2.16	2.70
228	45.7	42.20	0.337	3.85×10^{-7}	3.45×10^{-7}	3.36×10^{-7}	660	3.49	2.11	2.60
233	43.9	40.42	0.336*	1.63×10^{-7}	1.53×10^{-7}	1.51×10^{-7}	538	3.48	2.05	2.49
243	40.4	37.43	0.333*	4.36×10^{-8}	4.13×10^{-8}	4.18×10^{-8}	382	3.43	1.97	2.31
253	38.0	34.78	0.329*	1.41×10^{-8}	1.36×10^{-8}	1.40×10^{-8}	261	3.41	1.90	2.16
263	35.9	32.44	0.323*	5.34×10^{-9}	5.22×10^{-9}	5.44×10^{-9}	213	3.40	1.83	2.03
273	33.3	30.34	0.316*	2.28×10^{-9}	2.28×10^{-9}	2.39×10^{-9}	165	3.36	1.78	1.90
283	31.1	28.44	0.307*	1.08×10^{-9}	1.11×10^{-9}	1.17×10^{-9}	130	3.35	1.73	1.78
293	29.5	26.72	0.301	5.41×10^{-10}	5.86×10^{-10}	6.17×10^{-10}	106	3.33	1.69	1.68
303	28.4	25.15	0.284	2.94×10^{-10}	3.33×10^{-10}	3.50×10^{-10}	84.38	3.32	1.65	1.58
313	26.9	23.69	0.265	1.77×10^{-10}	2.01×10^{-10}	2.10×10^{-10}	67.99	3.31	1.62	1.49
323	25.5	22.33	0.244	1.26×10^{-10}	1.28×10^{-10}	1.33×10^{-10}	57.83	3.29	1.59	1.40
333	24.2	21.06	0.230	8.24×10^{-11}	8.52×10^{-11}	8.77×10^{-11}	49.08	3.27	1.56	1.33
343	22.9	19.85	0.214	5.41×10^{-11}	5.89×10^{-11}	6.00×10^{-11}	41.03	3.25	1.54	1.26
353	21.7	18.71	0.196	3.87×10^{-11}	4.20×10^{-11}	4.25×10^{-11}	35.90	3.22	1.51	1.20
363	20.6	17.61	0.182	3.01×10^{-11}	3.08×10^{-11}	3.09×10^{-11}	31.69	3.21	1.49	1.15
373	19.2	16.56	0.172*	2.29×10^{-11}	2.32×10^{-11}	2.31×10^{-11}	28.61	3.15	1.47	1.10
383	18.2	15.55	0.164	1.86×10^{-11}	1.79×10^{-11}	1.76×10^{-11}	25.95	3.11	1.45	1.07
393	17.3	14.57	0.153*	1.45×10^{-11}	1.40×10^{-11}	1.37×10^{-11}	23.67	3.09	1.44	1.04
403	16.5	13.61	0.143	1.17×10^{-11}	1.12×10^{-11}	1.09×10^{-11}	21.69	3.07	1.42	1.01
413	15.7	12.68	0.136*	9.91×10^{-12}	9.09×10^{-12}	8.74×10^{-12}	20.13	3.06	1.41	1.00
423	14.9	11.78	0.128	8.34×10^{-12}	7.48×10^{-12}	7.13×10^{-12}	18.65	3.03	1.39	0.99

* Экстраполированные значения ϵ_s , n_{DH} , τ_{DHexp} .

Проведенные нами расчеты времен релаксации τ_{DCVFT} [11] показали, что в интервале 227.6–184 К значения τ_{DCVFT} были выше τ_{DCexp} . С понижением температуры различие между ними возрастало от 8% до 24%, т.е. τ_{DCVFT} [11] нельзя было использовать для экстраполяции ниже 184 К.

Данную проблему позволили решить результаты исследования ДРС ПГ в интервалах 209–175 К [12] и 305–174 К [15], используя приведенные авторами параметры $U_{\infty VFT}$, $T_{\infty VFT}$, $\tau_{\infty VFT}$. В интервале температур 184–227.6 К рассчитанные нами по уравнению ФФТ (2) $\tau_{VFT} = \tau_{Ang}$ [12] были меньше

τ_{DCexp} [11], но различие между ними уменьшалось с повышением температуры от 20 до 0.6%. Времена релаксации $\tau_{VFT} = \tau_{Park}$ [15] во всем интервале были выше τ_{DCexp} [11] не больше, чем на 20%. Важно, что при 293 и 303 К значения τ_{Park} были выше найденных нами τ_{DHexp} лишь на 3.02 и 4.85%.

К сожалению, результаты исследования ДРС ПГ в широком интервале 165–373 К [7–9] не использовались нами при расчетах, так как времена релаксации $\tau_{VFT} = \tau_{Leon}$ были на 20–40% ниже τ_{DCexp} [11].

На основании приведенного выше анализа при температурах ниже 293 К использовались значения τ_{DCexp} [11], τ_{Ang} [12], τ_{Park} [15], а выше 293 К – найденные нами τ_{DHexp} . Температурная зависимость данного набора времен релаксации τ_{exp} описывалась полиномом пятой степени

$$\ln \tau_{exp} = -48.18416 + 30.6105x - 18.23055x^2 + \\ + 5.58411x^3 - 0.8008x^4 + 0.04515x^5,$$

где $x = 10^3/T$, с погрешностью $< 12\%$. Таким образом, времена релаксации $\tau_{exp} = \tau_{DHexp}$ (таблица) позволяют анализировать ДРС ПГ в широком интервале температур от 175 до 423 К.

Значения параметра $n_{DH} = 1 - \beta_{DC}$, найденные нами и приведенные в работе [11], не охватывают всего анализируемого интервала температур. В работах [12, 15] распределение времен релаксации β_{KWW} определялось с помощью функции Кольрауша–Вилиямса–Уоттса (KWW) [39, 40] $\Phi_{KWW}(t) = \exp[-(t/\tau_{KWW})^{\beta_{KWW}}]$. Величина $\beta_{KWWAng} = 0.75$ [12] одна и та же при всех температурах. В работе [15] приведено только значение $\beta_{KWWPark}(169 \text{ К}) = 0.67$ при температуре стеклования. Отсутствие аналитического уравнения, по которому можно было бы переходить от параметров τ_{KWW} , β_{KWW} к параметрам τ_{DC} , β_{DC} [9, 41] не позволяет перевести β_{KWWAng} и $\beta_{KWWPark}$ в β_{DC} . Но отмечено, что $\beta_{KWW} > \beta_{DC}$ [12, 41].

Температурная зависимость параметров $n_{DH} = 1 - \beta_{DC}$, найденных нами и в работе [11], не описывались одним полиномом во всем анализируемом интервале 175–423 К. Поэтому для интерполяции значений $n_{DH}(T)$ в интервале температур 175–323 К использовался полином

$$n_1(T) = 9.078351 - 0.1394616T + \\ + 0.000819T^2 + 2.091 \times 10^{-6}T^3,$$

а в интервале 323–423 К (таблица)

$$n_2(T) = 4.4232084 - 0.029517815T + \\ + 0.000069515T^2 - 5.6 \times 10^{-8}T^3.$$

Различия между $n_{exp}(T)$, $n_1(T)$ и $n_2(T)$ не превышали 8%. Такое поведение параметра n_{DH} согласуется с наблюдаемой в [17] ступенькой на графике $n_{KWWLcon}(1/T) = 1 - \beta_{KWW}$ для ПГ в окрестности 280 К, а у нас – 323 К.

Среднестатистические квадраты дипольных моментов кластеров $\langle \mu_c^2 \rangle$ рассчитывались из амплитуды области дисперсии $\varepsilon(\omega)$ ПГ по уравнению ДН [4]

$$\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty DH} = \left(\frac{\omega_{pDH}}{\zeta} \right)^{n_{DH}} \cos\left(\frac{n_{DH}\pi}{2} \right) \frac{N_A}{V_m} \langle \mu_c^2 \rangle \times \\ \times \frac{(1 - M_c^2)}{kT} \left\{ 1 - \frac{T_c}{T} (1 - M_c^2) \right\}^{-1} \frac{\Gamma(1 - n_{DH})}{m_{DH}}, \quad (3)$$

где $\Gamma(1 - n_{DH})$ – гауссовская функция, N_A – число Авогадро, V_m – молярный объем, T_c – характеристическая температура, $M_c = \text{th}[(B_{DH} + kT_c M_c)/kT]$ [3, 4, 6] – продольная компонента единичного вектора среднего дипольного момента кластера μ_c .

Значения ε_s и $\varepsilon_{\infty DH} = \varepsilon_{\infty DC}$ известны только для анализируемых нами и в работе [11] данных об $\varepsilon(\omega)$. При анализе ДРС ПГ [12, 15] необходимо было интерполировать их значения.

Температурная зависимость ε_s [11, 13, 14, 33] в широком интервале температур 184–423 К с погрешностью $\delta\varepsilon_s \leq 1.5\%$ описывалась полиномом

$$\varepsilon_s(1/T) = -77.849 + 82.525/T - 28.560/T^2 + \\ + 5.067/T^3 - 0.315/T^4.$$

Он позволял интерполировать значения $\varepsilon_s(1/T)$ в том интервале температур (таблица), в котором проводились измерения в [12, 15]. Из-за большого разброса значений $\varepsilon_{\infty DC} = \varepsilon_{\infty DH}$ в область низких температур экстраполировалась амплитуда области дисперсии $\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty DC}$. С погрешностью меньше 1.5% она описывалась полиномом

$$\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty DC} = -85.282 + 86.488/T - 29.6/T^2 + \\ + 5.129/T^3 - 0.312/T^4.$$

Соответствующие данному полиному значения $\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty DC}$ (таблица) подставлялись в уравнение, ДХ (3) при расчетах $\langle \mu_c^2 \rangle$. Необходимые для вычисления молярного объема V_m значения плотности [13, 14, 42, 43] с погрешностью меньше 0.03% описывались полиномом

$$\rho = 1.36341594 - 0.001921246T + \\ + 0.000004304T^2 - 0.000000006T^3.$$

Величина M_c в уравнении ДХ (3) зависит от выбора T_c и параметра B_{DH} . Согласно [4] величина T_c выбиралась равной температуре стеклования T_{gd} , при которой время релаксации $\tau_{DHexp}(T_{gd}) = \tau_{gd}$ равно 100 с [15]. Разброс значений найденной нами $T_{gd} = 169.52 \text{ К}$ и в работах $T_{gdDC} = 169.49 \text{ К}$ [11], $T_{gdAng} = 169.13 \text{ К}$ [12], $T_{gdPark} = 169.00 \text{ К}$ [15] не превышал 0.5 К. Поэтому она была выбрана равной $T_{gd} = 169 \text{ К}$, которая совпадает с T_{gdPark} , найденной калориметрическим методом [15].

Для определения параметра B_{DH} использовалось уравнение ДХ, описывающее температурную зависимость интегрального времени релаксации трех кооперативных процессов $\tau_{DHth} = 1/\omega_{DHth}$ [3, 4, 6]

$$\tau_{DHth} = 1/\omega_{DHth} = \tau_{\infty DH} \exp(U_{DHth}/kT)/f(T), \quad (4)$$

где $f(T) = \text{ch}[(B_{DH} + kT_c M_c)/kT] \{1 - T_c(1 - M_c^2)/T\}$, $\tau_{\infty DH} = 1/v_0$, v_0 – максимальная скорость перехода через минимальный [4] средний [6] энергетический барьер $U_{DHth} = E_{DHth} + B_{DH} + kT_c M_c$ (рис. 1).

Предполагалось, что величина B_{DH} остается постоянной в анализируемом интервале температур. Она подбиралась таким образом, чтобы

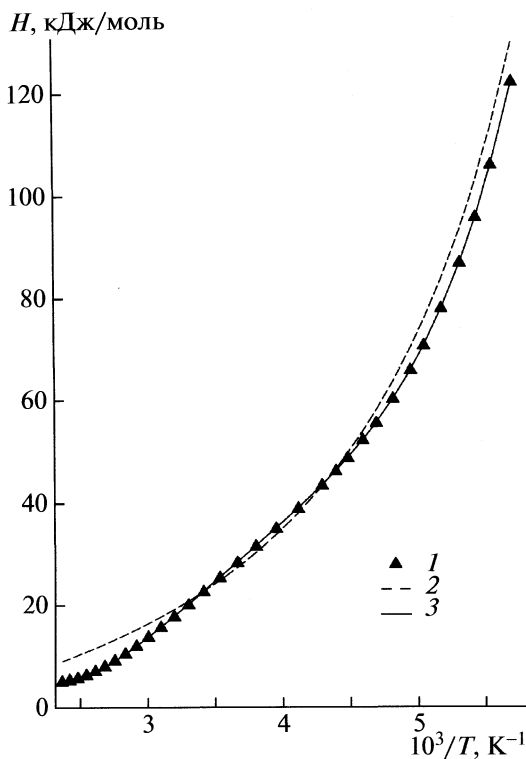


Рис. 2. Температурные зависимости кажущихся энтальпий активации: 1 – H_{DHexp} , 2 – H_{VFT} , 3 – H_{DHth} ; точки – эксперимент, $B_{\text{DH}} = 2.39$ кДж/моль, $T_c = T_{gd} = 169$ К.

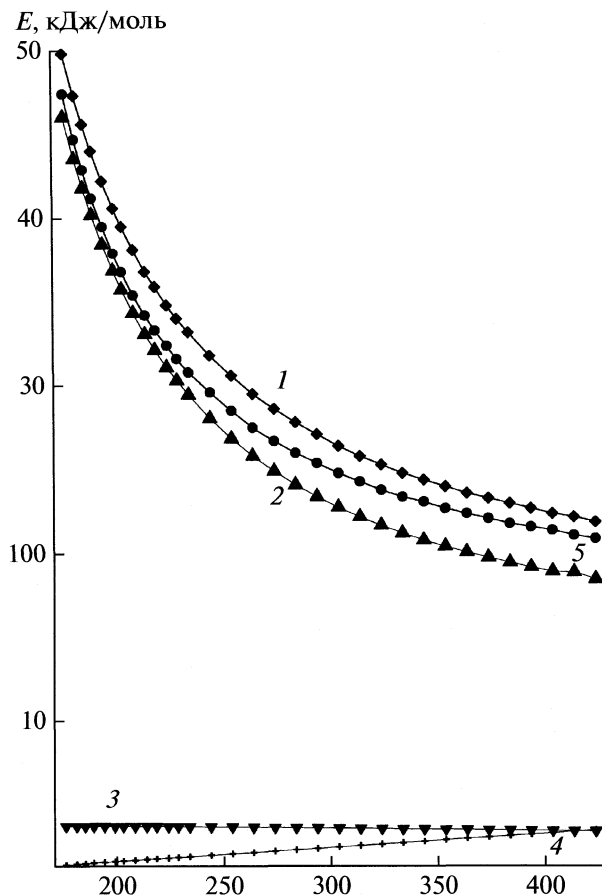


Рис. 3. Температурные зависимости энергетических характеристик модели ДХ: 1 – U_{DHth} , 2 – E_{DHth} , 3 – $B_{\text{DH}} + RT_c M_e$, 4 – RT , 5 – U_{VFT} .

различие между кажущимися энтальпиями активации H_{DHexp} и H_{DHth} , рассчитанными по уравнениям

$$H_{\text{DHexp}} = k[d(\ln \tau_{\text{DHexp}})/d(1/T)], \quad (5)$$

$$H_{\text{DHexp}} = H_{\text{DHth}} + (1 - M_e) \times \{ B_{\text{DH}} + kT_c M_e + kT_c [dM_e/d(1/T)]/T \} + k \frac{T_c(1 - M_e^2) - 2M_e T_c [dM_e/d(1/T)]/T}{1 - T_c(1 - M_e^2)/T}, \quad (6)$$

где $H_{\text{DHth}} = E_{\text{DHth}} + dE_{\text{DHth}}/d(1/T)$, удовлетворяло условию $|H_{\text{DHexp}} - H_{\text{DHth}}| \leq 0.30$ кДж/моль. Данный способ нахождения параметра B_{DH} описан в работе [26]. Для выбранных значений T_{gd} и $|H_{\text{DHexp}} - H_{\text{DHth}}|$ найдена величина $B_{\text{DH}} = 2.39$ кДж/моль.

Различия между рассчитанными значениями H_{DHexp} и H_{DHth} (рис. 2) не превышают $\pm 1.5\%$. Выше 403 К энтальпия активации H_{DHexp} в пределах 25.5 ± 0.5 кДж/моль практически не зависит от температуры и согласуется с энтальпией разрыва Н-связей в одноатомных спиртах и воде 23–24 кДж/моль [44].

Чтобы проверить, как согласуются между собой времена релаксации τ_{DHexp} и τ_{DHth} , необходимо было, кроме параметров B_{DH} и T_c , определить

соответствующие значения U_{DHth} , E_{DHth} и $\tau_{\infty\text{DH}}$. Так как теория ДХ не задает температурную зависимость энергии активации E_{DHth} аналитически, то для ее определения как первое приближение использовалось уравнение ФФТ (2). С этой целью определены параметры этого уравнения $\tau_{\infty\text{VFT}} = 1.856 \times 10^{-14}$ с, $U_{\infty\text{VFT}} = 15.02$ кДж/моль, $T_{\infty\text{VFT}} = 119.66$ К. Полагая $\tau_{\infty\text{DH}} = \tau_{\infty\text{VFT}}$ в уравнении ДХ (4), рассчитывалась энергия активации $U_{\text{DHexp}} = kT\{\ln[f(T)\tau_{\text{DHexp}}] - \ln\tau_{\infty\text{DH}}\}$. Подставляя в уравнении ДХ (4) $U_{\text{DHth}} = U_{\text{DHexp}}$, определяли энергию активации $E_{\text{DHexp}} = U_{\text{DHexp}} - B_{\text{DH}} - kT_c M_e$. Затем величина E_{DHexp} уточнялась с помощью полинома более высокой третьей степени, чем U_{VFT} в уравнении ФФТ (2), $E_{\text{DHth}} = a + bx + cx^2 + dx^3 = 1.0819 + 1.2683x - 0.3884x^2 + 0.03834x^3$, где $x = T/(T - T_{\infty\text{VFT}})$. Различия между E_{DHexp} и E_{DHth} не превышало 2%. Соответственно мало отличались U_{DHexp} и $U_{\text{DHth}} = E_{\text{DHth}} + B_{\text{DH}} + kT_c M_e$.

Температурные зависимости U_{DHth} , E_{DHth} , $B_{\text{DH}} + kT_c M_e$, U_{DHVFT} представлены на рис. 3. Различия вкладов E_{DHth} , $B_{\text{DH}} + kT_c M_e$ в U_{DHth} при 293К со-

гласуются с оценкой вкладов дисперсионных E_d и специфических E_{sp} взаимодействий в общую энергию межмолекулярных взаимодействий $E = E_d + E_{sp}$ в жидком ПГ в работе [45]. Малая величина барьера $B_{DH} + kT_c M_c$ подтверждает сделанный в этой работе вывод, что вклад диполь-дипольных ориентационных взаимодействий E_{dd} в энергию специфических $E_{sp} = E_{dd} + E_H$ взаимодействий незначителен. Основной вклад в E_{sp} вносят энергии Н-связей E_H , в которых участвуют ОН-группы молекул ПГ. Значения E_{DHth} того же порядка, что и энергии E_H . Аналогичное распределение вкладов в энергию межмолекулярного взаимодействия наблюдалось для жидкого метанола [46].

Энергия U_{DHth} выше U_{DHVFT} , и различие между ними уменьшается от 2.8 до 1 кДж/моль с ростом температуры. Тем не менее после усреднения рассчитанных при каждой температуре величин $\ln \tau_{\infty DHi} = \ln [f(T_i) \tau_{DHexp}] - U_{DHthi}/kT_i$ среднее значение $\tau_{\infty DHmid} = 1.855 \times 10^{-14}$ с практически совпало с $\tau_{\infty VFT} = 1.856 \times 10^{-14}$ с. Различие между τ_{DHexp} и τ_{DHmid} не превышало 14%, в то время как отличия между τ_{DHexp} и τ_{VFT} достигало 19% (таблица), т.е. уравнение ДХ (4) точнее описывает температурную зависимость τ_{DHexp} и в более широком интервале температур, чем уравнение ФФТ (2).

В работах ДХ [3, 4] отмечается, что при выборе параметра ζ должно соблюдаться условие $0 < \zeta < v_0$ [3, 4]. Для ПГ величина $v_0 = \zeta_{mid} = 1/\tau_{\infty DHmid} = 53.91 \times 10^{12}$ Гц. Согласно работам [4, 5] можно считать, что параметр

$$B_{DH} = \hbar \zeta_B N_A = \hbar \zeta_B N_A / 2\pi,$$

где $h = 6.62 \times 10^{-34}$ Дж с – постоянная Планка, выражает в нормированных единицах циклическую частоту

$$\zeta_B = 2\pi B_{DH} / h N_A = 37.62 \times 10^{12} \text{ Гц.}$$

Так как приведенное выше условие выполняется $0 < \zeta_B < \zeta_{mid}$, то среднестатистические квадраты дипольных моментов кластеров $\langle \mu_c^2 \rangle$ рассчитывались, используя ζ_B .

Проанализируем, с какими колебательными или вращательными движениями может быть связан самый быстрый релаксационный процесс **a** в ПГ (рис. 1). Величина $\tau_{\infty B} = 1/\zeta_B = 2.66 \times 10^{-14}$ с меньше времен релаксации третьей области дисперсии $\tau_3 = 2-5 \times 10^{-12}$ с в интервале 293–353 К [32], которая связана с внутренним вращением ОН-групп при разрыве и образовании МВС.

Используем приведенные в [47] переводные множители, чтобы иметь возможность сравнивать ζ_B с результатами исследования ПГ другими спектроскопическими методами.

Наибольшее число пиков наблюдалось в спектре некогерентного неупругого рассеяния нейтронов (ННРС) в ПГ при 220 и 250 К [48]. Выбранное нами

$\zeta_B = B_{DH}/N_A (1.6027 \times 10^{-19} \text{ Дж}) = 24.75 \text{ мэВ}$ близко к пику ~ 20 мэВ. К сожалению, в отличие от других пиков этот пик не идентифицировался с конкретными колебательными модами. Отмечалось только, что он обусловлен присутствием пространственных агрегатов с высокой степенью ассоциации, образованных МВС и МВС, но из-за их многообразия не наблюдается его расщепления на отдельные пики. Величина ζ_B выше полосы частот бозоновского пика, который наблюдался при ~ 8 мэВ. Это согласуется с результатами сравнения частоты $f_B = \zeta_B/2\pi = 5.99 \times 10^{12}$ Гц с частотой бозоновского пика f_{bos} в широкополосном спектре рассеяния света, которая в интервале 184–363 К увеличивалась от ~ 1 до 2.4×10^{12} Гц [31], т.е. тоже $f_B > f_{bos}$. Выбранная нами частота $f_B = \zeta_B/(2\pi \times 3 \times 10^{10}) = 200 \text{ см}^{-1}$ значительно ниже частот внутримолекулярных деформационных ($1000-1500 \text{ см}^{-1}$) и валентных ($2750-3000 \text{ см}^{-1}$) колебаний в молекулах ПГ, которые наблюдались в рамановских спектрах [49]. Таким образом, можно констатировать, что частота ζ_B обусловлена образованием кластеров, но идентифицировать, какими колебаниями в них пока не представляется возможным.

Результаты расчетов средних дипольных моментов кластеров $(\langle \mu_c^2 \rangle)^{1/2} = \mu_c$ представлены в таблице. В уравнении ДХ (3) при определении M_c не задаются геометрические параметры молекул и Н-связей, учитывающие ориентации дипольных моментов молекул μ_{vi} в кластерах при образовании МВС и МВС и заторможенное вращение μ_{vi} вокруг них, концентрации кластеров разного типа и размеров, как при моделировании надмолекулярной структуры одноатомных спиртов [50]. Поэтому определять надмолекулярную структуру кластеров и сколько молекул ПГ образуют средний кластер, теория ДХ не позволяет. Можно только оценивать, во сколько раз значение μ_c выше дипольных моментов молекулы ПГ μ_v в вакууме. Наиболее устойчивыми являются два *гош*-конформера $\mu_{vT} = 2.57 \text{ Д}$ и $\mu_{vG} = 2.32 \text{ Д}$, в которых СН₃-группа находится в *транс*-(Т) или *гош*-(G) положениях относительно С–О-связи [51]. С ростом температуры отношения $\mu_c/\mu_{vG} = 10180-8.04$ и $\mu_c/\mu_{vT} = 9190-7.26$ уменьшаются.

Среднестатистический квадрат дипольного момента молекулы ПГ в жидкой фазе $\langle \mu_m^2 \rangle$ можно рассчитать по формуле Онзагера–Кирквуда–Фрелиха [1, 2]:

$$\langle \mu_m^2 \rangle = \frac{9V_m kT (\epsilon_s - \epsilon_{\infty def}) (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty def})}{4\pi N_A \epsilon_s (\epsilon_{\infty def} + 2)^2} \quad (7)$$

в котором деформационная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\infty def}$ определяется по уравнению Клаузиуса–Мосотти [1, 2] $\epsilon_{\infty def} = (V_m + 2P_\infty)/(V_m - P_\infty)$.

Деформационная поляризация $P_\infty = 6P_\infty(\text{C-H}) + P_\infty(\text{C-C}) + 2P_\infty(\text{C-OH}) = 22.16 \text{ см}^3/\text{моль}$, где $P_\infty(\text{C-H}) = 1.70 \text{ см}^3/\text{моль}$, $P_\infty(\text{C-C}) = 1.22 \text{ см}^3/\text{моль}$, $P_\infty(\text{C-OH}) = 4.76 \text{ см}^3/\text{моль}$ [52]. Результаты расчетов $\mu_m = (\langle \mu_m^2 \rangle)^{1/2}$ представлены в таблице.

С повышением температуры по мере разрыва Н-связей дипольные моменты μ_c уменьшаются от 23617 до 18.65 D и μ_m от 3.67 до 3.03 D. При всех температурах значение μ_m выше дипольных моментов молекул ПГ μ_{vG} и μ_{vT} . Это означает, что в сеточной структуре кластеров ПГ определяющую роль играют фрагменты с цепочечной, а не с циклической ассоциацией дипольных моментов μ_{vi} . При 423 K значение μ_c выше $\mu_c/\mu_{vG} = 8.04$, $\mu_c/\mu_{vT} = 7.26$, $\mu_c/\mu_m = 5.65$ раз, т.е. сеточная структура кластеров еще не разрушена полностью.

Температурные зависимости H_{DNexp} , H_{DNth} , E_{DNth} , $B_{\text{DH}} + kT_c M_e$ (рис. 2.3) позволяют понять, как зависит от них поведение среднего дипольного момента кластера μ_c на рис. 4. Величина μ_c определяется E_{DNth} , а скорость его уменьшения с ростом температуры барьером $B_{\text{DH}} + kT_c M_e$. При низких температурах высота барьера $B_{\text{DH}} + kT_c M_e$, который преодолевается при флуктуационном процессе синхронного обмена молекулами между кластерами ПГ, в 2.6 раза ниже энергии теплового движения RT . С ростом температуры уменьшение различий между ними (рис. 3) замедляет уменьшение μ_c . При 413 и 423 K энергии $B_{\text{DH}} + kT_c M_e$ и RT практически совпадают (рис. 3), т.е. энергия теплового движения достаточна, чтобы нарушить кооперативность процесса обмена молекулами между кластерами. Поэтому наблюдается отмеченное выше аррениусовское поведение энталпий активации H_{DNexp} и H_{DNth} . Однако кооперативность процессов переориентации молекул внутри кластеров сохраняется, так как параметр $n_{\text{DH}} = 0.128$, т.е. он больше нуля. Соответственно значение μ_c не остается постоянным и продолжает уменьшаться (таблица).

Чтобы определить, при каких условиях возможна переориентация молекул, воспользуемся молекулярно-кинетической теорией Адама-Гиббса (АГ) [53], в которой нелинейная температурная зависимость времени релаксации описывается уравнением $\tau_{\text{VFT}} = \tau_{\infty\text{VFT}} \exp(z\Delta\mu/kT)$, где $z = T/(T - T_{\infty\text{VFT}})$. Данная модель позволяет оценивать минимальное число молекул z , которые обладают достаточными энергиями, чтобы преодолеть одновременно потенциальный барьер $\Delta\mu$ в элементарном акте кооперативной перестройки. Она применима до той температуры T_1 , выше которой энталпия $H_{\text{VFT}} = U_{\infty\text{VFT}} T^2 / (T - T_{\infty\text{VFT}})^2$ выходит на плато (рис. 2). По сравнению с H_{DNexp} энталпия H_{VFT} выходит на плато, большее по величине $29.8 \pm$

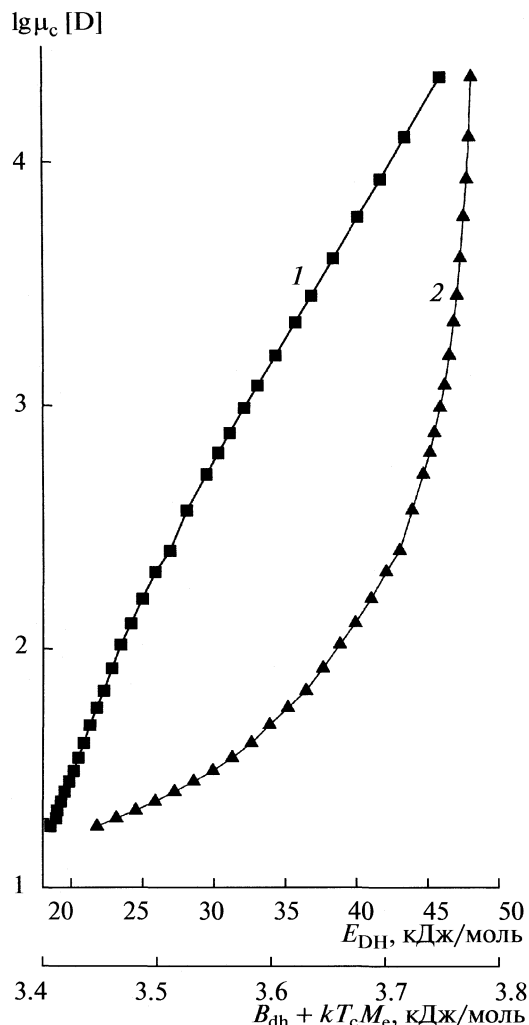


Рис. 4. Зависимости среднего дипольного момента кластера μ_c от: 1 – E_{DNth} , 2 – $B_{\text{DH}} + RT_c M_e$; $T_{gd} = 169 \text{ K}$.

$\pm 0.5 \text{ кДж/моль}$ и при более низкой температуре $T_1 = 393 \text{ K}$. При $T < T_1$ различия между H_{DNexp} и H_{VFT} не превышают $\pm 8\%$, а при $T > T_1$ достигают 17% . Следовательно, до 393 K можно определять среднее число молекул z , участвующих в элементарном акте кооперативной перестройки структуры кластера (таблица). С ростом температуры оно уменьшается от 3.16 до 1.44. Такая оценка z согласуется с результатами исследования неупругого рассеяния нейтронов в ПГ при 100 K [54], в котором число ближайших соседей молекулы ПГ в кластере оценивалось равным $\sim 2-5$. В этот интервал попадает число $z(169 \text{ K}) = 3.43$ при T_{gd} . Барьер $\Delta\mu = 15 \text{ кДж/моль}$ меньше энергии разрыва Н-связи, найденной выше. Но к этому значению близка энергия $U_{\text{VFT}} = 21.4 \pm 0.5 \text{ кДж/моль}$, которая при 393 K выходит на плато (рис. 3).

Предположим, что число Н-связей z_H , которые должны разорваться, чтобы переориентация молекул внутри кластера могла изменить его дипольный момент μ_c , равно $z_H = H_{\text{DHexp}}/25.5$ (таблица). С ростом температуры величина z_H уменьшается от 5.56 до 1. Если объединить расчеты z и z_H , то получается, что при 175 К вблизи T_{gd} в кооперативном процессе диэлектрической релаксации должны участвовать в среднем три молекулы ($z = 3.16$), переориентация которых требует разрыва шести Н-связей ($z_H = 5.56$). Аррениусовское поведение времени релаксации τ_{DHexp} начинается при $T > T_1$, когда число молекул $1 < z \leq 1.42$, т.е. кооперативность сохраняется, но для изменения μ_c кластера достаточно разрыва одной Н-связи ($z_H < 1.04$).

Таким образом, модель ДХ используется для решения двух задач. Она позволяет описывать экспериментальные ДРС ПГ. Найденные при этом параметры используются затем для определения энергетических характеристик процессов релаксации и дипольных моментов кластеров. В отличие от предыдущих работ параметр, учитывающий высокочастотные колебания молекул в кластерах, находился в рамках одной и той же модели ДХ без привлечения дополнительных данных о микроволновых спектрах ПГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фредлих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
2. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. школа, 1976.
3. Dissado L.A., Hill R.M. // Nature. 1979. V. 279. P. 685.
4. Dissado L.A., Hill R.M. // Philos. Mag. Part B. 1980. V. 41. P. 625.
5. Dissado L.A., Hill R.M. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1983. V. 390. P. 131.
6. Dissado L.A., Hill R.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1982. P. II. V. 78. P. 81.
7. Dissado L.A. // Chem. Physics. 1984. V. 91. № 2. P. 183.
8. Hill R.M. // Phys. Status Solidi B. 1981. V. 103. P. 319.
9. Hill R.M., Dissado L.A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 5171.
10. Tamarit J.L., Perez-Jubindo M.A., Fuente M.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 5469.
11. Davidson D.V., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. № 12. P. 1484.
12. Angell C.A., Smith D.L. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 19. P. 3845.
13. Журавлев В.И. Диэлектрическая радиоспектроскопия некоторых одноатомных и двухатомных спиртов и их растворов. Дис. ... канд. физ. мат наук. М.: МГУ, 1988.
14. Журавлев В.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 225.
15. Park I.S., Saruta K., Kojima S. // J. Phys. Soc. Japan. 1998. V. 67. № 12. P. 4131.
16. Leon C., Ngai K.L., Roland C.M. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 23. P. 11585.
17. Leon C., Ngai K.L. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 20. P. 4045.
18. Ngai K.L., Lunkenheimer P., Leon C., Schhneider U. et al. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 3. P. 1405.
19. Каюмова Д.Б., Сырников Ю.П., Пенкина Н.В., Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1839.
20. Forsman H., Anderson P., Bäckstrom G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1986. V. 82. P. 857.
21. Forsman H. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1989. V. 22. P. 1528.
22. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1138.
23. Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Журавлев В.И. и др. // Там же. 2001. Т. 75. № 7. С. 1263.
24. Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Журавлев В.И., Матвеев В.К. // Там же. 2003. Т. 77. № 3. С. 542.
25. Zhuravlev V.I., Lifanova N.V., Usacheva T.M. // J. Molec. Liquids. 2005. V. 120. P. 107.
26. Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Журавлев В.И., Матвеев В.К. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 10. С. 1973.
27. Chung S.H., Pathmanathan K., Johari G.P. // J. Polym. Science: Part B: Polymer Phys. 1986. V. 24. P. 2655.
28. Johari G.P., Pathmanathan K. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 11. P. 6811.
29. Casalini R., Roland C.M. // Phys. Review. 2004. V. B 69. P. 094202–1.
30. Abe R., Horioka M., Sakumiya I. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1994. V. 63. № 11. P. 4200.
31. Kojima S., Saruta K., Yoshihara A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. 2981.
32. Журавлев В.И., Иванова Н.А., Журавлева К.А. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. С. 42.
33. Онищенко С.Г., Левин В.В. Исследование диэлектрических свойств пропиленгликоля 1.2. М. 4с. Деп. в ВИНТИ 5.09.1973. № 6958–73.
34. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980.
35. Vogel H. // Phys. Z. 1921. V. 22. P. 645.
36. Fulcher G.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1925. V. 77. P. 3701.
37. Tammann G., Hesse W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1926. V. 156. S. 245.
38. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
39. Kohlrausch R. // Ann. Phys. (Leipzig.) 1854. V. 167. P. 56.
40. Williams G., Watts D.C. // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 80.
41. Alvarez F., Alegria A., Colmenero J. // Phys. Review B. 1991. V. 44. № 14. P. 7306.
42. Виноградов А.Н. Акустическая спектроскопия пропандиолов: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1985, 19 с.
43. Thomas L.H., Meatyrd R. // J. Chem. Soc. A. 1966. P. 92.

44. *Шахпаронов М.И.* Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. школа, 1976.
45. *Атовмян Е.Г., Батулин С.М., Федотова Т.Н.* // Высокмолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. № 8. С. 1685.
46. *Дуров В.А., Шилов И.Ю.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 2. С. 249.
47. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978.
48. *Crupi V., Majolino D., Migliardo P., Venuti V.* // J. Mol. Structure. 2006. V. 790. № 1–3. P. 135.
49. *Crupi V., Longo F., Majolino D., Venuti V.* // J. Mol. Structure. 2006. V. 790. № 1–3. P. 141.
50. *Дуров В.А., Шилов И.Ю.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 81. № 11. С. 2049.
51. *Caminati W.* // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 86. P. 193.
52. *Левин В.В.* // Физика и физико-химия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176.
53. *Adam G., Gibbs J.H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
54. *Yamaturo O., Takeda K., Tsukushi I. et al.* // Physica. B. 2002. V. 311. P. 84.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.65

**ЭЛЕКТРОННЫЕ И СПИНОВЫЕ СВОЙСТВА ВОЗБУЖДЕННЫХ
ИНТЕРМЕДИАТОВ Se–O₂**

© 2010 г. Г. И. Кобзев, Д. Г. Урваев

*Оренбургский государственный университет**E-mail: denis-1983@list.ru*

Поступила в редакцию 08.06.2009 г.

На основе неэмпирических расчетов в рамках разных методов оценены структура и устойчивость интермедиатов Se–O₂, включающих активные формы кислорода, и выявлены возможные каналы их образования. Проанализированы электронные и спиновые свойства основных и возбужденных состояний супероксокомплекса SeOO (C_s), пероксокомплекса Se(O₂) (C_{2v}) и диоксида селена SeO₂ (C_{2v}). На основе анализа расчетов установлены закономерности в изменении спектральных и спиновых свойств кислорода при образовании таких систем.

Взаимодействие молекулярного кислорода с различными атомами и молекулами зачастую сопровождается образованием активных форм кислорода (АФК) в составе короткоживущих интермедиатов, обладающих избытком энергии и повышенной реакционной способностью [1–11]. К таким системам можно отнести супероксо- и пероксокомплексы переходных металлов M^{2+,3+}(O₂)_n(H₂O)_m, некоторые диоксиды, являющиеся эффективными окисляющими агентами, в том числе диоксид SeO₂ [12, 13] и его метастабильные возбужденные интермедиаты Se–O₂ [14].

Соединения селена, содержащие атомы кислорода, используются в полупроводниковой промышленности и фотоэлектронике. Особенности свойств химической связи в оксидах SeO, SeO₂, SeO₃, SeO₄, Se₂O₅, образующихся на поверхности скола селенида галлия, ответственны за электронные свойства полупроводника [15]. Предполагается, что повышение активности глутатионпероксидазы в системе антиоксидантной защиты живых организмов связано с образованием промежуточных фрагментов Se–O₂ в активном центре фермента [16, 17]. Спектральные и магнитные свойства O₂ в таких системах отличаются от свойств молекулярного кислорода. Поэтому изучение процессов генерации и дезактивации возбужденных трехатомных комплексов Se–O₂ квантово-химическими методами важно для понимания механизмов активации молекулярного O₂ и выявления эффектов спиновой делокализации и спин-поляризации в кластерах Se_nO_m, определяющих их проводимость, магнитные характеристики и реакционную способность.

Спектральные и геометрические свойства диоксида селена SeO₂ в газовой фазе и в инертных матрицах изучались в работах [18–27]. ИК-спектр

продуктов реакции Se + O₂ в матрицах аргона и неона свидетельствует об образовании нанокластеров Se_xO_y [25–27]. Наряду с диоксидом SeO₂ обнаружен интермедиат в виде супероксокомплекса SeOO симметрии C_s с частотой O–O-связи 1061 см⁻¹ [25–27]. Теоретические исследования, свидетельствующие о возможности образования метастабильных интермедиатов, вследствие взаимодействия возбужденных состояний кислорода или атомов селена, не проводились. Отсутствуют и сведения об образовании активных форм кислорода в процессе фотоактивации молекул диоксида SeO₂ или дезактивации его возбужденных оксокомплексов SeOO, Se(O₂).

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Моделирование поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) Se–O₂ проводилось по всем возможным внутренним координатам: R(Se–O), R(O–O), ∠(Se–O–O) методами DFT/UB3LYP, SA-MCSCF и CASPT2 в базисе 6311++G** на основе программного комплекса GAMESS [28]. Атомы кислорода и селена располагались в плоскости уз. В активное конфигурационное пространство (ПАП) включены 14 валентных электронов на 10 молекулярных орбиталях (МО), сформированных из 4s-, 4p-атомных орбиталей Se и 2p-атомных орбиталей O. Орбитали 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d селена и 1s, 2s кислорода оставались с фиксированной заселенностью. Общее число однопредельных функций в активном пространстве 10 МО составляло 14400.

В процессе самосогласования первые девять состояний усреднялись с равными весовыми вкладами. Точки минимумов ППЭ и максимумов активационных барьеров SeOO и Se(O₂), определенные в активном пространстве 10 МО рассчи-

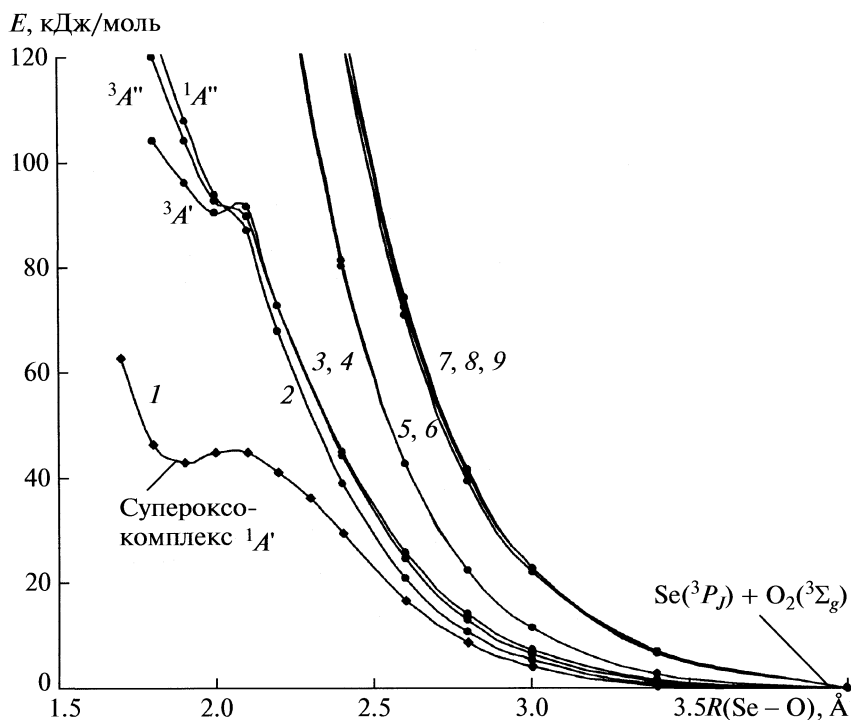


Рис. 1. Сечения ППЭ электронных термов супероксокомплексов SeOO симметрии C_s с пределом диссоциации на $Se(^3P_j) + O_2(^3\Sigma_g)$ (SA-MCSCF, ПАП = 10 МО). Расстояние $R(O-O)$ и угол SeOO оптимизированы для каждой точки $R(Se-O)$: 1 – $^1[Se(^3P_j)(x^1y^2z^1) + ^3O_2]$, 2 – $^1[Se(^3P_j)(x^1y^1z^2) + ^3O_2]$, 3 – $^3[Se(^3P_j)(x^1y^2z^1) + ^3O_2]$, 4 – $^3[Se(^3P_j)(x^1y^1z^2) + ^3O_2]$, 5 – $^5[Se(^3P_j)(x^1y^2z^1) + ^3O_2]$, 6 – $^5[Se(^3P_j)(x^1y^1z^2) + ^3O_2]$, 7 – $^1[Se(^3P_j)(x^2y^1z^1) + ^3O_2]$, 8 – $^3[Se(^3P_j)(x^2y^1z^1) + ^3O_2]$, 9 – $^5[Se(^3P_j)(x^2y^1z^1) + ^3O_2]$. Распределение электронов на $4p$ -АО селена, указаны в круглых скобках.

таны также в расширенном активном пространстве 11 и 12 МО, включающем $2\pi_u^z$ - и $2\pi_u^x$ -МО O_2 . Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия оценивались в одноэлектронном приближении с эффективными зарядами 5.3 для O и 31 для Se, подобранными нами для базиса 6-311++G**, исходя из экспериментальных значений расщепления мультиплетов с разными квантовыми числами полного механического момента J для атомов Se и O. Оптимизированные в методе SA-MCSCF молекулярные орбитали использовались для расчетов энергетических характеристик в рамках метода CASPT2, а также характеристик синглет-синглетных ($S-S$), триплет-триплетных ($T-T$) и синглет-триплетных ($S-T$) переходов с учетом спин-орбитального взаимодействия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура и устойчивость возбужденных интермедиатов оксокомплексов селена

Супероксокомплекс SeOO (C_s). При сложении спиновых моментов (векторная модель) двух

фрагментов, находящихся в основном триплетном состоянии ($S = 1$) (триплет-триплетная пара), получим значения полного спина объединенного комплекса: $S = 0, 1, 2$. Поэтому, согласно расчетам методом SA-MCSCF, на диссоциативном пределе реакции $Se(^3P_j) + O_2(^3\Sigma_g^-)$ имеются девять вырожденных состояний, образованных тремя эквивалентными электронными конфигурациями p^4 -валентной оболочки атома селена $p_x^2p_y^1p_z^1, p_x^1p_y^2p_z^1, p_x^1p_y^1p_z^2$ и молекулы кислорода $\pi_{gx}^1\pi_{gz}^1$ (три квинтетных ($S = 2$), три триплетных ($S = 1$) и три синглетных ($S = 0$)). Сближение молекулярного кислорода с атомом селена приводит к их расщеплению.

На поверхности ППЭ синглетного состояния интермедиата SeOO с электронной конфигурацией $p_x^1p_y^2p_z^1\pi_{gx}^1\pi_{gz}^1$ симметрии $^1A'$ группы C_s (рис. 1, кривая 1) имеется седловая точка с параметрами $R(Se-O) = 2.10 \text{ \AA}$; $R(O-O) = 1.30 \text{ \AA}$; $\angle(SeOO) = 118^\circ$ и точка локального минимума, соответствующая высокоэнергетическому супероксокомплексу с равновесными параметрами: $R(Se-O) = 1.88 \text{ \AA}$, $R(O-O) = 1.30 \text{ \AA}$, $\angle(SeOO) = 118 \text{ град}$. Состояния $^3A'$, $^1A''$, отвечающие электронным

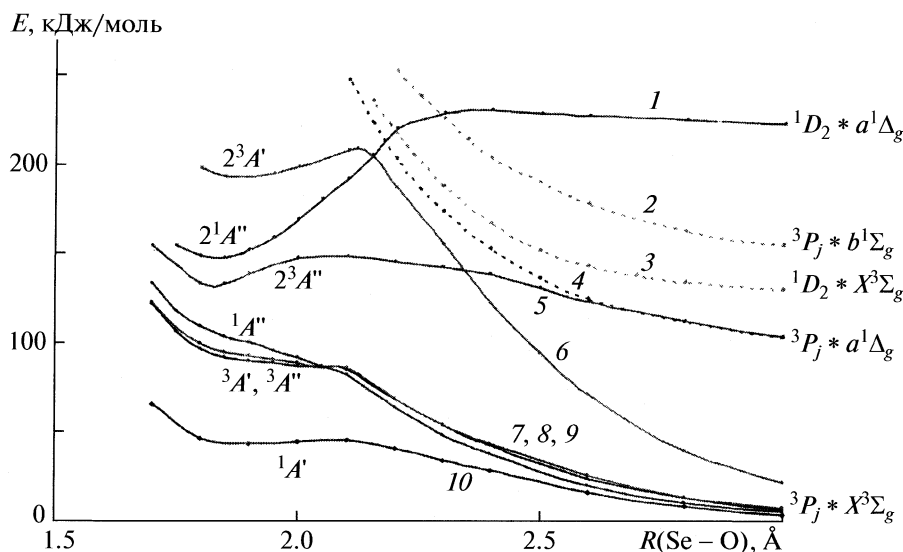


Рис. 2. Сечения ППЭ электронных термов при образовании супероксокомплексов SeOO симметрии C_s ; метод SA-MCSCF, ПАП = 10 MO). Расстояние $R(O-O)$ и $\angle SeOO$ оптимизированы для каждой точки $R(Se-O)$.

конфигурациям $p_x^1 p_y^2 p_z^1 \pi_{gx}^1 \pi_{gz}^1$, $p_x^1 p_y^1 p_z^2 \pi_{gx}^1 \pi_{gz}^1$ (рис. 1, кривые 2–4), также образуют неглубокие минимумы на поверхности ППЭ ($D_e^{DFT} < 24$ кДж/моль). Расчеты при изменении полного активного пространства (ПАП) показали, что энергия активации образования супероксокомплекса ${}^1A'$ в методе SA-MCSCF уменьшилась от $E_a^{10MO} = 48$ кДж/моль до $E_a^{12MO} = 37$ кДж/моль, а энергия диссоциации увеличилась с $D_e^{10MO} = 3$ кДж/моль до $D_e^{12MO} = 14$ кДж/моль. Значения энергии активации и диссоциации, рассчитанные методом DFT составляют: $E_a = 1$ кДж/моль, $D_e = 24$ кДж/моль.

Остальные пять термов (рис. 1, кривые 5–9), три из которых квинтетные, а также синглетный и триплетный с конфигурацией $p_x^2 p_y^1 p_z^1 \pi_{gx}^1 \pi_{gz}^1$ имеют диссоциативный характер в рассчитанном интервале расстояний до 2.2 \AA .

При столкновении O_2 и Se в возбужденных состояниях, также могут возникать достаточно устойчивые интермедиаты. Например, синглетный кислород (${}^1\Delta_g$), взаимодействуя с атомом селена в основном триплетном состоянии (3P_j , $p_x^1 p_y^2 p_z^1$) образует метастабильный интермедиат супероксокомплекса ${}^23A''$ с энергией активации 29 кДж/моль (0.30 эВ) и энергией диссоциации 42 кДж/моль (0.44 эВ) (SA-MCSCF, 12 MO) (рис. 2, кривая 5). Атом селена в возбужденном состоянии Se (1D_j) и молекула O_2 (${}^1\Delta_g$) безактивационно образуют химическую связь в состоянии ${}^21A''$ ($D_e = 84$ кДж/моль). Термы

${}^3[X^3\Sigma_g^- * {}^1D_j]$, ${}^3[a^1\Delta_g' * {}^3P_j]$, ${}^3[b^1\Sigma_g^+ * {}^3P_j]$ (рис. 2, кривые 2, 3, 4) являются диссоциативными.

Таким образом, расчеты методами SA-MCSCF и DFT свидетельствуют о возможности образования семи метастабильных интермедиатов SeOO симметрии C_s , из которых наиболее устойчив комплекс ${}^21A''$ [$a^1\Delta_g * {}^1D_2$], где оба фрагмента находятся в возбужденном состоянии.

Пероксокомплекс Se(O_2) (C_{2v}). В основном равновесном состоянии Se(O_2) имеет геометрию симметрии C_{2v} . Поэтому, наряду с расчетами электронных термов реакции $Se + O_2 \rightleftharpoons SeOO$ (C_s), сечения ППЭ которых представлены на рис. 2, построены термы реакции $SeOO$ (C_s) \rightleftharpoons Se(O_2) (C_{2v}) при изменении угла Se-O-O (рис. 3). Первые семь возбужденных состояний пероксокомплекса 3A_1 , 1B_2 , 3B_2 , 1B_1 , 3B_1 , 1A_2 , 3A_2 имеют минимумы в области геометрических параметров супероксокомплекса (рис. 3) и классифицированы как его возбужденные состояния (табл. 1). Одна из компонент ${}^1[a^1\Delta_g * {}^1D_2]$ имеет минимум, соответствующий основному и единственному низколежащему состоянию 1A_1 пероксокомплекса Se(O_2). Минимум основного состояния 1A_1 пероксокомплекса Se(O_2) расположен выше минимума ${}^1A'$ супероксокомплекса SeOO на 14 кДж/моль (SA-MCSCF, 11 MO), 7 кДж/моль (DFT).

Относительные энергии переходных состояний и локальных минимумов не возбужденных, низколежащих по энергии, супероксо- и пероксокомплексов (${}^1(Se-O_2)$), рассчитанные разными методами представлены на рис. 4. Можно отметить,

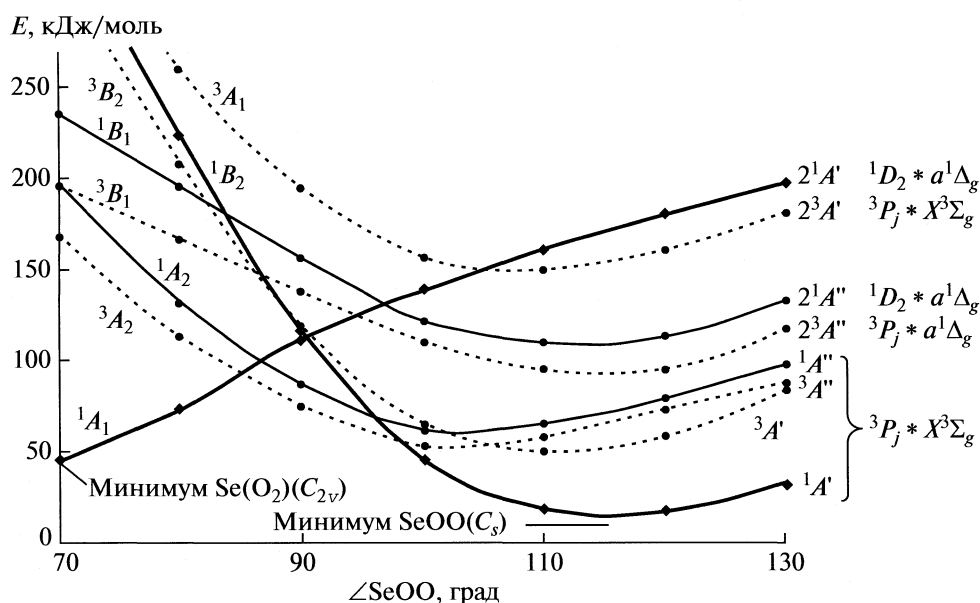


Рис. 3. Зависимости полных энергий низколежащих возбужденных состояний супероксокомплексов селена от $\angle\text{SeOO}$ при фиксированных $R(\text{Se}-\text{O}) = 1.9 \text{ \AA}$ и $R(\text{O}-\text{O}) = 1.4 \text{ \AA}$.

что формированию диоксида SeO_2 предшествует образование двух интермедиатов. Первый из них — это супероксокомплекс C_s SeOO , второй — пероксокомплекс C_{2v} $\text{Se}(\text{O}_2)$.

Основные состояния оксокомплексов $^1A'$ и 1A_1 являются полносимметричными, следовательно, возможны адиабатические переходы $^1(\text{SeOO}) (C_s) \leftrightarrow ^1(\text{Se}(\text{O}_2) (C_{2v}))$. Рассчитанные методом DFT энергии активации этой прямой и обратной реак-

ций составляют 80 и 73 кДж/моль соответственно (табл. 2). Длина связи $R(\text{Se}-\text{O})$ в основных состояниях SeOO и $\text{Se}(\text{O}_2)$ отличается незначительно ($\Delta R = 0.02 \text{ \AA}$) (табл. 1). Однако, образование $\text{Se}(\text{O}_2)$ сопровождается удлинением $\text{O}-\text{O}$ -связи на $0.27 \pm 0.02 \text{ \AA}$, а SeOO — на $0.19 \pm 0.01 \text{ \AA}$ по сравнению с длиной связи в изолированной молекуле кислорода. Необходимо отметить частичный перенос заряда на атомы кислорода и делокализацию

Таблица 1. Оптимизированные длины связей ($R(\text{Se}-\text{O})$ и $R(\text{O}-\text{O})$, \AA) и углы ($\angle\text{SeOO}$, град), адиабатические энергии возбуждения (E , эВ), дипольные моменты (μ , D) пероксокомплекса $\text{Se}(\text{O}_2)$ симметрии C_{2v} и супероксокомплекса SeOO симметрии C_s

Электронное состояние	Метод расчета	$R(\text{Se}-\text{O})$	$R(\text{O}-\text{O})$	$\angle\text{SeOO}$	E , эВ	μ , D
1A_1	SA-MCSCF	1.88	1.50	67	0.36	2.19
	DFT	1.84	1.47	66.5	0.07	2.40
$^1A'$	SA-MCSCF	1.88	1.30	118	0	1.11
	DFT	1.86	1.29	119	0	1.74
$^3A'$	DFT	1.94	1.30	114	0.32	1.77
$^1A''$	DFT	1.99	1.28	113	0.30	1.88
$^3A''$	DFT	1.91	1.30	104	0.24	1.79
$2^3A''$	SA-MCSCF	1.80	1.40	120	0.92	0.99
$2^1A''$	SA-MCSCF	1.85	1.42	115	1.07	1.37
$2^3A'$	SA-MCSCF	1.90	1.44	105	1.55	1.81

Примечание. Состояние 1A_1 пероксокомплекса соответствует терму $2^1A'$ симметрии C_s . За ноль энергии основного состояния супероксокомплекса $^1A'$ принято значение -2549.5095 a.e. (SA-MCSCF) и -2551.8745 a.e. (DFT).

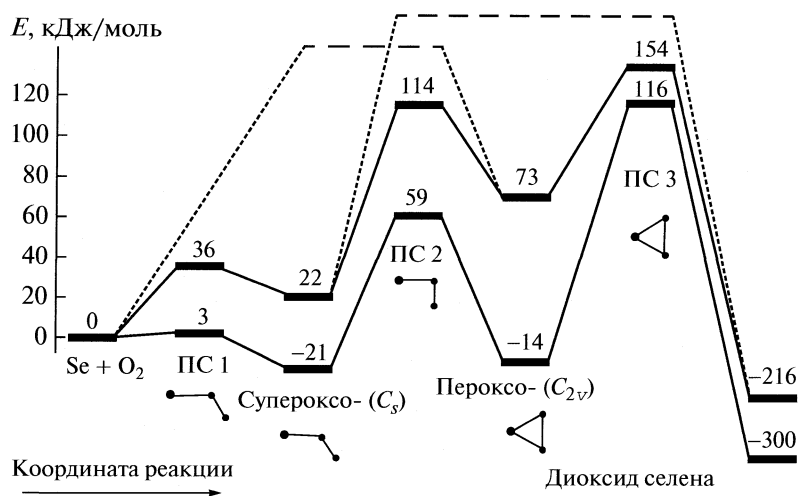


Рис. 4. Относительные энергии переходных состояний и локальных минимумов синглетной молекулы SeO_2 рассчитанные вдоль координаты реакции в приближении UB3LYP (нижняя диаграмма) и SA-MCSCF (12 MO) (верхняя диаграмма).

спиновой плотности в равновесных геометриях перечисленных метастабильных интермедиатов.

Диоксид SeO_2 (C_{2v}). При более тесном контакте Se и O_2 пероксокомплекс C_{2v} трансформируется в диоксид SeO₂. Переход пероксокомплекса $\text{Se}(\text{O}_2)$ в диоксид селена SeO_2 так же разрешен правилами отбора. Энергия активации E_a ($\text{Se}(\text{O}_2) \leftrightarrow \text{SeO}_2$) в разных методах расчета изменяется в интервале 69–128 кДж/моль (табл. 2).

Равновесная геометрия основного состояния диоксида 1A_1 в базисе 6-311++G** хорошо воспроизводится всеми расчетными методами и согласуется с экспериментальными данными (табл. 3).

Наиболее интересным из возбужденных состояний диоксида SeO_2 представляется 1B_2 . Рассчитанные геометрические характеристики и энергия возбуждения этого состояния относительно нормального 1A_1 SeO_2 находятся в хорошем согласии с экспериментом [21, 24] (табл. 3). Именно это состояние может обеспечивать один из каналов образования АФК ($a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$).

Образование активных форм кислорода.

Спектральные характеристики возбужденных интермедиатов SeOO , SeO_2

Достаточно плоские минимумы на потенциальных кривых при довольно больших межъядерных равновесных расстояниях между молекулой кислорода и атомом селена во всех рассмотренных комплексах, как в основном, так и в возбужденных состояниях, обусловлены не только силами Ван-дер-Ваальса, но и ковалентным связыванием. Следует отметить, что равновесный минимум возбужденного состояния 1B_2 диоксида селена SeO_2 рас-

положен по энергии близко к точке пересечения с основным термом пероксида ($E_a = 0.2$ эВ). Именно пересечение терма 1B_2 SeO_2 с термом 1A_1 пероксида и терма 1A_1 с термами $2^1A''$ [$1^1D_2 * a^1\Delta_g$] и $3^3P_j * b^1\Sigma_g^+$ SeOO может представлять один из каналов образования АФК ($a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$) вследствие преддиссоциации диоксида.

С другой стороны, излучательное время жизни $\tau_r = 27$ мс возбужденного состояния супероксокомплекса $2^3A''$, диссоциирующего на Se (3P_j) и O_2 (${}^1\Delta_g$), рассчитанное для точки равновесного минимума, лимитируется, в основном, переходом $2^3A'' - 3^3A''$ (рис. 2). Релаксация возбужденного состояния $2^1A''$, диссоциирующего на Se (1D_2) и O_2 (${}^1\Delta_g$) переходом $2^1A'' - 1^1A''$ ($\tau_r = 6.0$ мс) (табл. 4). Эти излучательные времена на 1–2 порядка меньше τ_r (${}^1\Delta_g$) синглетного кислорода в органических растворителях [30, 31] и на 3–4 порядка меньше, чем в межмолекулярных комплексах с валентно насыщенными молекулами Ne, Ar, O_2 , N_2 , H_2 , CO_2 , NH_3 [1–12, 32–35]. Однако $\tau_r = 27$ мс ($2^3A''$) и $\tau_r = 6$ мс ($2^1A''$) в газовой фазе, где перенос энергии на моды растворители исключен, являются достаточно большими для участия этих состояний в окислительных процессах и свидетельствуют о их высокой реакционной способности.

Рассчитанное излучательное время жизни 3.0 мс первого возбужденного состояния диоксида 3B_1 (табл. 3) близко к экспериментально измеренному времени жизни 2.5 мс в низкотемпературной матрице SF_6 [18].

Поскольку энергия активации перехода пероксокомплекса в диоксид ($E_a^{\text{DFT}} = 128$ кДж/моль)

Таблица 2. Геометрические параметры активационных барьеров ($R(O-O)$, $R(Se-O)$, Å; $\angle SeOO$, град (переходное состояние)), энергии диссоциации (D_e , кДж/моль), энергии активации прямой ($E_a^{прям}$, кДж/моль) и обратной ($E_a^{обр}$, кДж/моль) элементарных реакций в ходе образования интермедиатов и их внутримолекулярных трансформаций

$R(O-O)$	$R(Se-O)$	$\angle SeOO$	Метод	ПАП	$E_a^{прям}$	$E_a^{обр}$	D_e
$Se + O_2 \leftrightarrow SeOO$							
1.24	2.10	120	SA-MCSCF	10 MO	48	3	3
				11 MO	43	8	8
				12 MO	37	14	14
1.22	2.35	120	CASPT2	–	5	3	3
			DFT	–	1	24	24
$Se + O_2 (^1\Delta_g) \leftrightarrow SeOO (2^3A'')$							
1.24	2.10	120	SA-MCSCF	10 MO	57	16	16
				11 MO	48	31	31
				12 MO	29	42	42
$Se (^1D_2) + O_2 (^1\Delta_g) \leftrightarrow SeOO (2^1A'')$							
1.22	2.4	120	SA-MCSCF	10 MO	8	84	84
$SeOO \leftrightarrow Se(O_2)$							
1.40	1.85	90	SA-MCSCF	10 MO	109	74	–
				11 MO	89	75	–
				12 MO	93	41	–
1.40	1.80	85	CASPT2	–	107	119	–
			DFT	–	80	73	–
$Se(O_2) \leftrightarrow SeO_2$							
2.05	1.80	65	SA-MCSCF	10 MO	76	348	–
				11 MO	100	346	–
				12 MO	81	370	–
1.95	1.75	70	CASPT2	–	69	382	–
			DFT	–	128	413	–
$SeO_2 \leftrightarrow SeO + O$							
			SA-MCSCF	10 MO	277	0	277
			DFT	–	375	0	375
			[29]		$D_0 = 420 \pm 12$		

больше, чем при переходе из пероксо- в супероксокомплекс ($E_a^{DFT} = 80$ кДж/моль), то стабилизированный пероксокомплекс при термоактивации будет с большей вероятностью трансформироваться в супероксокомплекс. Можно заметить, что энергия точки пересечения термов 1A_1 и $2^3A''$ выше энергии диссоциации термина $2^3A''$ на атомар-

ный селен и синглетный кислород (рис. 3). Поэтому генерация синглетного кислорода $a^1\Delta_g$ может определяться вероятностью неадиабатического синглет-триплетного перехода $^1A_1 (2^1A') - 2^3A''$ (рис. 3) с последующей диссоциацией триплетного состояния. Коэффициент Эйнштейна A^z этого перехода в точке минимума основного состояния

Таблица 3. Равновесные параметры основного и возбужденных состояний диоксида селена SeO₂ (длины связей ($R(\text{Se}-\text{O})$, Å), углы ($\angle\text{OSeO}$, град), адиабатические энергии возбуждения (E , эВ) и дипольные моменты (μ , D))

Состояние	Метод	$R(\text{Se}-\text{O})$	$\angle\text{OSeO}$	E , эВ	μ , D
1A_1	SA-MCSCF	1.63	114.7	0*	2.44
	DFT	1.62	114.5	0*	2.86
	[19, 20]	1.609	114.0	0	2.62 ± 0.05
3B_2	SA-MCSCF	1.74	102	1.86	1.87
	DFT	1.73	102.4	1.85	2.28
	[22]	1.69	100	2.96	—
3A_2	SA-MCSCF	1.73	92	2.10	2.60
	DFT	1.70	91	1.89	3.16
1A_2	SA-MCSCF	1.73	92	2.27	2.64
	DFT	1.70	91	2.04	3.24
3B_1	SA-MCSCF	1.72	117	2.33	1.60
	DFT	1.69	120	2.10	1.84
1B_1	SA-MCSCF	1.75	110	2.67	1.78
	DFT	1.69	118	2.34	1.89
1B_2	SA-MCSCF	1.75	110	4.21	2.64
	DFT	1.72	102	3.07	2.80
	[24]	1.71	104	3.96	—
	[21]	1.74	102	3.96	—

* Ноль энергии основного состояния 1A_1 соответствует -2549.5997 а.е. (SA-MCSCF) и -2551.9802 а.е. (DFT).

супероксокомплекса $2^3A''$ равен 400 с^{-1} , электродипольный момент перехода $2^1A' \rightarrow 2^3A''(T^z)$ составляет 0.018 D .

Данные SA-MCSCF-расчетов в активном пространстве 10 MO свидетельствуют о невысокой вероятности генерации синглетного кислорода $a^1\Delta_g$ посредством термической активации пероксокомплекса $\text{Se}(\text{O}_2)$, поскольку для этого требуется достаточно большая энергия активации $E_a^{\text{DFT}} = 92 \text{ кДж/моль}$ в состоянии супероксокомплекса $2^3A'' \text{ SeOO}$, диссоциация которого приведет к генерации $^1\text{O}_2 (^1\Delta_g)$.

Несмотря на то, что теоретические положения теории столкновений запрещают образование нормального (основного), связанного состояния при движении по адиабатическому терму двух взаимодействующих фрагментов бимолекулярного столкновения [36], полностью исключить вероятность возникновения интермедиатов $\text{Se}-\text{O}_2$ в газовой и конденсированной фазах нельзя, на что указывает экспериментальное обнаружение супероксокомплекса SeOO [25–27]. При этом методы SA-MCSCF и DFT предсказывают, что в ос-

новном синглетном состоянии энергия C_{2v} -интермедиата больше энергии синглетного состояния C_s -интермедиата, а взаимный переход не требует затраты больших энергий. Поэтому можно предположить, что регулированием температурного режима можно добиться обратимого перехода пероксид $\text{Se}(\text{O}_2) \leftrightarrow$ супероксид SeOO , изменяя, тем самым, геометрию комплекса и проводимость системы, вследствие изменения ее электронных свойств и характера связывания атома селена и молекулярного кислорода.

Таким образом, проведенные неэмпирические расчеты разного уровня указывают на возможность образования четырнадцати метастабильных интермедиатов $\text{Se}-\text{O}_2$, шесть из которых являются возбужденными высокорекрационными состояниями супероксокомплекса SeOO симметрии C_s , шесть – возбужденными состояниями диоксида SeO_2 и два основных синглетных состояния, соответствующие SeOO и пероксокомплексу $\text{Se}(\text{O}_2)$. Энергии основных состояний интермедиатов симметрии C_s и C_{2v} отличаются не более чем

Таблица 4. Электродипольные моменты (M , D), коэффициенты Эйнштейна (A , s^{-1}), вертикальные энергии (E , эВ) $S-S$ - и $T-T$ -переходов, рассчитанные в точках минимума основного состояния 1A_1 диоксида SeO_2 , пероксокомплекса $^1A_1 Se(O_2)$ и супероксокомплекса $^1A' SeOO$

Переход	A	M	E	Переход	A	M	E
Диоксид SeO_2							
$^1A_1-^1A_2$	0.00557	3.6×10^{-5}	2.97	$^1A_2-^1B_1$	22.5	1.196	0.05
$^1A_1-^1B_1$	1.74×10^6	0.621	3.02	$^1A_2-^1B_2$	35200	0.195	1.78
$^1A_1-^1B_2$	7.28×10^7	2.033	4.75	$^1B_1-^1B_2$	1.3×10^{-4}	1.2×10^{-5}	1.73
$^3B_2-^3B_1$	2.61×10^{-9}	4×10^{-6}	0.10	$^3B_1-^3A_2$	4270	1.180	0.27
$^3B_2-^3A_2$	199	0.156	0.37	$^3B_1-^3A_1$	1.93×10^6	0.663	2.99
$^3B_2-^3A_1$	1.91×10^7	1.982	3.09	$^1A_2-^3A_1$	6.45×10^{-4}	1.4×10^{-5}	2.72
Пероксид $Se(O_2)$							
$^1A_1-^1A_2$	9.83	0.0030	1.9	$^1A_2-^1B_1$	4.01	0.228	0.08
$^1A_1-^1B_1$	18600	0.121	1.98	$^1A_2-^1B_2$	12200	0.0125	1.68
$^1A_1-^1B_2$	17900	0.0486	3.58	$^1B_1-^1B_2$	4.34	0.0025	1.6
$^3A_2-^3B_1$	509	0.315	0.31	$^3B_1-^3B_2$	0.846	0.00122	1.51
$^3A_2-^3B_2$	6630	0.0811	1.83	$^3B_1-^3A_1$	1016	0.0261	2.08
$^3A_2-^3A_1$	361	0.0126	2.40	$^3B_2-^3A_1$	58.3	0.0440	0.57
Супероксид $SeOO$							
$^1A'-^1A''$	26.1	0.023	0.67	$^1A''-^2^1A''$	164	0.0261	0.61
$^1A'-^2^1A''$	280	0.0264	1.35	$^1A''-^2^1A'$	553	0.0333	1.45
$^1A'-^2^1A'$	1000	0.0253	2.12	$^2^1A''-^2^1A'$	9.63	0.0113	0.77
$^3A'-^3A''$	0.00186	0.00495	0.08	$^3A''-^2^3A''$	113	0.105	0.40
$^3A'-^2^3A''$	121	0.0835	0.47	$^3A''-^2^3A'$	251	0.0292	1.21
$^3A'-^2^3A'$	6.70	0.00435	1.29	$^2^3A''-^2^3A'$	0.167	0.00136	0.82

на 50 кДж/моль и расположены на 240–320 кДж/моль над основным состоянием диоксида.

Геометрические и энергетические характеристики основного состояния 1A_1 и возбужденного 1B_2 диоксида селена SeO_2 хорошо согласуются с экспериментальными данными. Распад диоксида может сопровождаться образованием пероксо- и супероксокомплексов селена.

Энергетическое расположение равновесного минимума возбужденного состояния 1B_2 SeO_2 и взаимное расположение электронных термов $^1[^1D_2 * a^1\Delta_g]$, $^3[^3P_J * a^1\Delta_g]$, $^3[^3P_J * b^1\Sigma_g^+]$ позволяют предсказать процессы преддиссоциации или СОВ для возбужденных состояний $SeOO$, в результате которых могут образоваться АФК ($a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00542а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kobzev G.I., Minaev B.F. // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 79. P. 166.
2. Кобзев Г.И., Урваев Д.Г. // *Журн. структур. химии.* 2006. Т. 47. № 4. С. 628.
3. Кобзев Г.И. // *Вестн. Оренб. гос. ун-та.* 2005. № 1. С. 150.
4. Кобзев Г.И. // Там же. 2005. № 5. С. 102.
5. Кобзев Г.И. // Там же. 2005. № 6. С. 97.
6. Кобзев Г.И. // Там же. 2005. № 9. С. 141.
7. Minaev B.F., Kobzev G.I. // *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 2006. P. 6401.
8. Акылбаев G.S., Karitskaya S.G., Kobzev G.I. // *Int. J. Nonlinear Sciences and Numerical Simulation* 2003. V. 4. № 2. P. 179.
9. Кобзев Г.И., Минаев Б.Ф., Мулдахметов З.М. и др. // *Опт. спектр.* 1997. Т. 83. № 1. С. 64.
10. Минаев Б.В., Мулдахметов З.М., Федулова Е.И. и др. // *Журн. прикл. спектр.* 2000. № 4. Т. 67. С. 453.
11. Кобзев Г.И. Теоретическое исследование основного и первых возбужденных электронных состоя-

- ний кислородных комплексов столкновений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Караганда: ИОСУ НАН РК, 1996, 24 с.
12. *Wirth T.* (ed.) *Organoselenium Chemistry*, Top Curr. Chem. 2000. V. 208.
 13. *Талзи Е.П.* // СОЖ. 2000. № 6. С. 35.
 14. *Урбаев Д.Г., Храмова В.Е., Кобзев Д.Г.* // Тез. XIX Симпозиума "Современная химическая физика". Туапсе. 2007. С. 251.
 15. *Дранак С.И., Гаврилюк С.В., Ковалюк З.Д., Литвин О.С.* // Журн. физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 4. С. 423.
 16. *Fantel A.G.* // *Teratology*. 1996. V. 53. P. 196.
 17. *Spallholz J.E.* // *Free Radic Biol. Med.* 1994. V. 17. P. 45.
 18. *Voigt E.M., Meyer B., Morelle A., Smith J.J.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1970. V. 34. P. 179.
 19. *Alekseev E.A., Baskakov O.I., Dyubko S.F.* // *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 1997. P. 163.
 20. *Harutoshi Takeoa, Eizi Hirotab, Yonezo Morino* // *J. Mol. Spectrosc.* 1972. V. 41. P. 420.
 21. *King G.W., McLean P.R.* // *Ibid.* 1974. V. 52. P. 154.
 22. *King G.W., Meatherall R.C.* // *Ibid.* 1984. V. 106. P. 196.
 23. *Miziolek A.W.* // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 74. P. 32.
 24. *Crowther S.A., Brown J.M.* // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 225. P. 196.
 25. *Brabson G.D., Andrews L., Marsden C.J.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 16487.
 26. *Grein F.* // *Chem. Phys.* 2009. V. 360. P. 1.
 27. *Xu W., Bai W.* // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2008. V. 863. P. 1.
 28. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347.
 29. *Радицг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980, 240 с.
 30. *Ogilby P.R.* // *Acc. Chem. Res.* 1999. V. 32. P. 512.
 31. *Красновский А.А. (мл.)* // *Биохимия.* 2007. Т. 72. № 10. С. 1311.
 32. *Minaev B.F., Kobzev G.I.* // *J. Spectrochimica Acta. Part A.* 2003. V. 59. P. 3387.
 33. *Minaev B.F., Lunell S., Kobzev G.I.* // *J. Mol. Struct. (Theochem).* 1993. V. 284. P. 1.
 34. *Minaev B.F., Lunell S., Kobzev G.I.* // *J. Quant. Chem.* 1994. V. 50. P. 279.
 35. *Кобзев Г.И.* Спиновые эффекты в межмолекулярных кислородных комплексах: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Уфа. 2006.
 36. *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. С. 401.

УДК 541.124

ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ В ФАЗОВОМ
ПРОСТРАНСТВЕ. ПРИЛОЖЕНИЕ К ИЗОМЕРИЗАЦИИ В МОЛЕКУЛЕ
LiNC–LiCN

© 2010 г. А. А. Зембеков

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

E-mail: zembekov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 01.07.2009 г.

Предложен теоретический метод, позволяющий систематический расчет всех периодических орбит, приводящих к изомеризации в системе LiNC → LiCN. При расчете использовано свойство гиперболических орбит в седловой точке, разделяющей в конфигурационном пространстве изомеры, формировать в фазовом пространстве инвариантные стабильные и нестабильные многообразия, которые служат “путеводителями” в весьма запутанной и обычно хаотической молекулярной динамике. Установлено, что пересечения многообразий приводят к возникновению так называемых гомоклинических орбит, которые, в свою очередь, образуют бесконечные семейства бифуркационных орбит, составляющих структурный каркас фазового пространства системы. Показано, что такой подход приводит к возможности описания реакций изомеризации в молекулярной системе LiNC–LiCN в терминах дорожной карты, определяющей перенос классической плотности из одного локального минимума в другой.

Динамические свойства сложных химических систем характеризуются наличием нескольких стабильных состояний (изомеров), разделенных энергетическими барьерами. Традиционный метод расчета констант скорости переходов между такими состояниями (реакций изомеризации) заключается в идентификации переходного состояния (седловой точки в фазовом пространстве) для заданного процесса и дальнейшего расчета классических траекторий, стартующих с переходного состояния. До сих пор основные усилия были сосредоточены на анализе структуры фазового пространства только в области переходного состояния – гиперболической точки с ее инвариантными стабильными и нестабильными многообразиями [1, 2].

Вопросы, связанные с эволюцией системы вдали от переходного состояния, оставались вне поля зрения, хотя такие аномальные явления в теории переноса как существование так называемых “липких” областей вблизи локальных минимумов, нарушающих экспоненциальный закон распада переходного состояния, были давно известны [3]. Для выяснения механизмов формирования подобных аномалий в явлениях переноса в фазовом пространстве и оценки их физических последствий нами разработан метод, основанный на использовании стабильных и нестабильных многообразий на временах много больших типичного времени колебаний в переходном состоянии. Метод позволяет предсказывать так называемые гомоклинические бифуркации седло–узел,

приводящие к возникновению длинных периодических орбит, связывающих заданные исходное и конечное состояния системы. Такой подход позволяет провести систематический расчет всех возможных прямых и побочных путей реакций, т.е. приводит к возможности описания реакций в терминах дорожной карты, определяющей перенос классической плотности из одного локального минимума в другой. В качестве приложения рассмотрена изомеризация в системе LiNC–LiCN.

МОДЕЛЬ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Изомеризующаяся молекула LiNC–LiCN является системой с двумя степенями свободы, при условии, что расстояние C–N является фиксированным и равным равновесному значению $r_e = 2.186$ а.е. Это условие оправдывается тем, что колебание связи C–N является высокочастотным и легко отделяется от остальных колебательных мод. Классический колебательный гамильтониан ($J = 0$) в координатах Якоби (R, θ) дается выражением

$$H = P_R^2/2\mu_{\text{Li-CN}} + 0.5(1/\mu_{\text{Li-CN}}R^2 + 1/\mu_{\text{C-N}}r_e^2)P_\theta^2 + V(R, \theta), \quad (1)$$

где R – расстояние от атома Li до центра масс фрагмента CN, θ – угол между C–N связью и вектором R . Расчет динамики осуществляется интегрированием методом Гира системы уравнений движения, полученных на основании гамильтониана (1). Используемая поверхность потенциальной энергии $V(R, \theta)$, взятая из работы [4] и изображен-

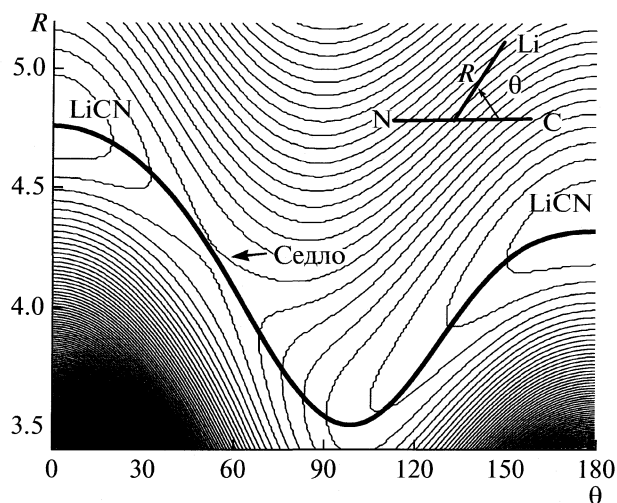


Рис. 1. Контурная карта поверхности потенциальной энергии системы LiNC–LiCN.

ная в виде контурной карты на рис. 1, представляет собой две потенциальные ямы, соответствующие двум стабильным изомерам с линейной конфигурацией: Li–CN при $\theta = 0^\circ$ и Li–NC при $\theta = 180^\circ$. Эти конфигурации разделены при $(R, \theta) = (4.30, 48.41^\circ)$ барьером высотой 0.01573758 а.е. На рис. 1 приведен также путь минимальной энергии $R_c(\theta)$, соединяющий два линейных изомера, для которого характерно изменение знака кривизны при

$\theta = 105^\circ$. Эта черта потенциала оказывает сильное влияние как на локальную динамику [5], так и на глобальную динамику, ответственную за механизм изомеризации. В частности, из рис. 1 видно, что путь реакции $R_c(\theta)$ от седла до $\theta = 80^\circ$ является прямолинейным и поэтому динамика сохраняет все свойства чисто гиперболической компоненты движения, параметры которой определяет седловая точка, разделяющая изомеры. Однако, выше $\theta = 80^\circ$ вследствие нелинейных эффектов, вызванных кривизной пути реакции, гиперболическая динамика сменяется так называемой смешанной динамикой.

Ансамбль траекторий при этом претерпевает весьма сложную эволюцию в фазовом пространстве, что демонстрирует рис. 2. При его построении использовался следующий прием. Для того, чтобы ввести некую организацию в рассмотрение фазовых потоков, определяющих течение реакции, во главу угла ставятся нестабильные гиперболические периодические орбиты (гиперболические точки), которые в многомерном случае являются положениями равновесия или стационарными точками гамильтоновых систем. Эти орбиты (точки) обладают инвариантными стабильными и нестабильными многообразиями, которые служат “путеводителями” в весьма запутанной и обычно хаотической молекулярной динамике.

На рис. 2 линией *A* представлено геометрическое место начальных точек для траекторий, обра-

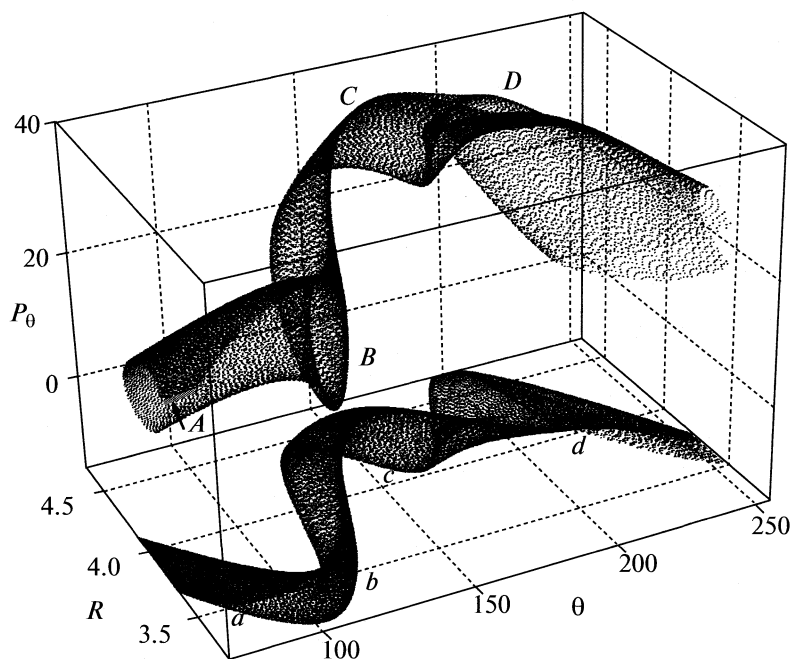


Рис. 2. Эволюция в фазовом пространстве ансамбля траекторий, образующих нестабильное многообразие гиперболической точки, соответствующей точке перевала между изомерами. Линией *A* представлено геометрическое место начальных точек для траекторий. Точками *A, B, C, D* обозначены различные этапы эволюции в подпространстве $\{R, \theta, P_\theta\}$. Те же моменты в конфигурационной плоскости $\{R, \theta\}$ обозначены буквами *a, b, c, d*.

зующих нестабильное многообразие гиперболической точки, соответствующей седловой точке (точке перевала) между изомерами. Для наглядности траектории представлены в виде волнового фронта, исходное состояние которого представлено линией *A*. На первом этапе эволюции этот волновой фронт движется вверх вдоль оси P_θ , расширяясь, как и следовало ожидать, вблизи гиперболической точки по линейному закону.

В силу периодичности системы по координате R , многообразие, сформированное волновым фронтом, образует вначале круговой цилиндр. Первые проявления нелинейности динамики сказываются вблизи *B*, где цилиндр начинает сплющиваться вдоль θ и растягиваться вдоль R . При этом главные оси эллипсоида, образующегося в сечении многообразия, начинают поворачиваться, подвергая замкнутое многообразие деформации скручивания на этапе эволюции от *B* до *C*. Вблизи *D* уже сильно сплющенное многообразие складывается вдвойне, образуя в сечении уже не эллипс, а подкову. При этом число структурных особенностей — складок увеличивается от 2 до 4.

Рассмотрим, что происходит при этом в более привычной $\{R, \theta\}$ проекции, т.е. в конфигурационном пространстве. Из рис. 2 видно, что вблизи точки *a*, где многообразие в $\{R, \theta, P_\theta\}$ представляет собой цилиндр, в $\{R, \theta\}$ наблюдаются только две параллельные внешние каустики, что свойственно движению в линейной области вблизи гиперболической точки. В области *b-c*, вследствие скручивания сплющенного цилиндра, появляются внутренние каустики, соответствующие простейшей катастрофе типа складки. В области *c-d* уже наблюдаются не только простое пересечение каустик с образованием острия (структуры, свойственной катастрофе типа сборки), но и двойное пересечение каустик с образованием нескольких сборок, что свойственно катастрофе типа ласточкина хвоста [6].

Рассмотрение многомерной динамики в окрестности периодических орбит может быть существенно упрощено методом отображений Пуанкаре. В частности, этим методом для четырехмерных траекторий в $\{R, \theta, P_R, P_\theta\}$ фазовом пространстве, изображенных на рис. 2, можно с помощью канонического преобразования построить их двумерное представление $\{\psi, P_\psi\}$ [7], приведенное на рис. 3. Положения гиперболических точек обозначены буквами *A* и *B*, а их нестабильные многообразия (последовательные точки пересечения траекторий с плоскостью, образующей сечение Пуанкаре) представляют собой сплошные линии. Первый этап эволюции многообразия (итерации I–IV) соответствует линеаризованной динамике и лишь в конце видны последствия нелинейных эффектов, выраженные в изгибе первоначально линейного многообразия.

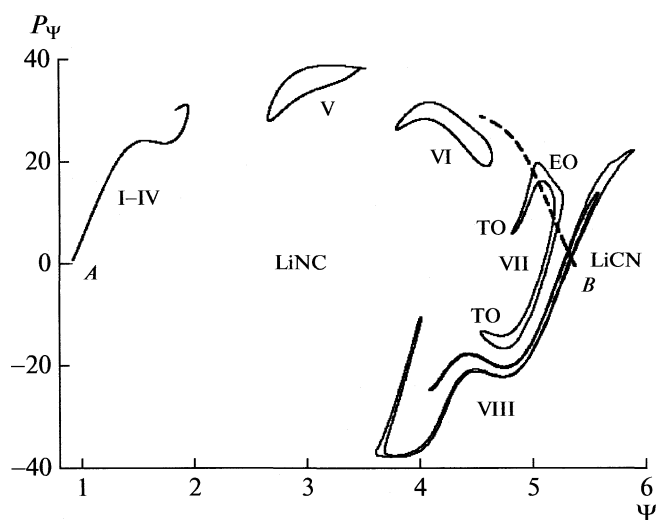


Рис. 3. Эволюция системы в сечении Пуанкаре; *A* и *B* — положения гиперболических точек; нестабильное многообразие, исходящее из *A*, представлено сплошной линией, а стабильное многообразие, исходящее из сопряженной точки *B*, — штрихом; I–VIII — последовательные этапы эволюции многообразия; EO и TO — ансамбли траекторий, покидающих яму Li–NC и захваченных в яме Li–NC соответственно.

На втором этапе (итерация V), как отмечалось выше, многообразие сворачивается в сплющенный цилиндр, что сопровождается образованием двух складок. Этот цилиндр в плоскости $\{\psi, P_\psi\}$ представляет собой узкий остров с двумя отчетливыми кончиками (проекциями складок). В результате последующей итерации VI этот остров складывается вдвойне, образуя две дополнительные складки в месте изгиба.

Более отчетливо такое поведение многообразия видно на примере итерации VII, где дополнительно виден эффект растяжения многообразия при приближении к сопряженной гиперболической точке *B*. Далее, на примере итерации VIII видно, что по мере развития динамики процесс формирования складок у островов, сопряженный с растяжением многообразия, усиливается, что свойственно смешанной динамике, модельным примером которой служит формирование подковы Смейла [8], где растяжение многообразия всегда сочетается с его изгибом. Для оценки свойств переноса при таком развитии динамики на рис. 3 приведено стабильное многообразие, принадлежащее сопряженной гиперболической точке *B*. Нестабильное многообразие точки *A*, пересекается со стабильным многообразием точки *B* в так называемых гомоклинических точках, которые разрезают контур острова на отдельные части.

Из теории явлений переноса в гамильтоновых системах [9] известно, что фазовый объем, соответствующий сегменту многообразия справа от линии их пересечения, покидает центральную об-

ласть LiNC и уходит в область LiCN. Наоборот, фазовый объем, соответствующий сегменту многообразия слева от линии их пересечения остается в области LiNC в течение нескольких следующих итераций. Величины этих фазовых объемов можно использовать при расчете констант скорости реакции изомеризации $\text{LiNC} \rightarrow \text{LiCN}$. Мы не будем углубляться в эту область теории, а уделим основное внимание поведению траекторий, точки которых в сечении Пуанкаре соответствуют концам складок многообразий в плоскости $\{\psi, P_\psi\}$.

Сопоставляя обсуждения к рис. 2 и 3, можно сделать вывод, что возникновение складок многообразий в плоскости $\{\psi, P_\psi\}$ вызвано формированием сингулярностей волнового фронта в полном фазовом пространстве $\{R, \theta, P_R, P_\theta\}$. Более того, складки в $\{\psi, P_\psi\}$ являются проекциями областей сингулярности в $\{R, \theta, P_R, P_\theta\}$. В теории катастроф [6] эти проекции называются бифуркационным множеством. Оно содержит все стационарные точки (в нашем случае периодические орбиты), которые существуют при определенном значении внешнего параметра (энергии системы). Эти бифуркационные периодические орбиты нетрудно локализовать, используя следующие соображения. Очевидно, что при пересечении острия складки нестабильного многообразия с каким-либо сегментом стабильного многообразия той же или другой гиперболической точки возникают две близлежащие точки пересечения – гомоклинные точки, соответствующие двум квазипериодическим орбитам, бесконечным по времени, но сходящимся к гиперболическим точкам.

Эти орбиты путем “малого шевеления” координат пересечения могут быть превращены в периодические орбиты [10], что приводит к рождению пары орбит типа седло–узел (saddle–node SN) в близкой окрестности обеих гомоклинных точек. Назовем такую процедуру получения конечных периодических орбит из бесконечных квазипериодических обрезанием гомоклинных орбит. Численный алгоритм ее реализации, использующий свойство фрактальности гамильтоновой механики, описан ранее [10]. Вследствие непрерывности гамильтоновых потоков множество указанных выше пересечений складки с различными стабильными многообразиями является бесконечным и всюду плотным. Поэтому число бифуркационных орбит также оказывается бесконечным, и в плоскости $\{\psi, P_\psi\}$ их фиксированные точки образуют квазиконтинуум в виде кривой, локализованной вблизи складки нестабильного многообразия. Отметим, что чем ближе фиксированная точка орбиты находится к кончику складки, тем длиннее ее период. Так, орбиты, чьи фиксированные точки обозначены как TO (trapping orbits) на рис. 3, соответствуют захвату траектории в “центре” LiNC. Орбиты, обозначенные как EO (es-

caping orbit), наоборот, соответствуют случаю свободного вращения $\text{LiNC} \rightarrow \text{LiCN} \rightarrow \text{LiNC}$.

На рис. 4 представлен пучок траекторий, стартующих с седловой точки, и формирующий сегмент складки EO, который соответствует левому острию складки на рис. 3. Имея в виду общий хаотический характер движения в системе, следует ожидать быстрое размывание пучка по всей классически доступной области. Однако, как видно из рис. 4, пучок остается компактным по ширине при достаточно больших углах вращения. Причиной, поддерживающей стабильность пучка является наличие так называемых сопряженных точек, в которых происходит фокусировка орбит.

В работе [11] показано, что рождение столь важных для классической локализации фокальных и сопряженных точек происходит при различных типах бифуркаций. Эти точки располагаются, как правило, парами вдоль бифуркационных периодических орбит (ПО), причем, как видно из рис. 4, расхождение траекторий (дефокусировка) в первой сопряженной точке компенсируется фокусировкой в соседней точке. Поэтому основой механизма классической локализации вдоль длинных сегментов ПО является достаточно тонкая и в то же время систематическая игра эффектов фокусировки–дефокусировки на фокальных и сопряженных точках ПО. Последовательности сдвоенных сопряженных точек для пучка траекторий на рис. 4 обозначены буквами $a1$ – $a16$ в ямах LiNC и $b1$ – $b4$ в яме LiCN.

Тот факт, что, наблюдаемая на рис. 4 регулярная структура сопряженных точек присуща бифуркационным орбитам [11], наталкивает на мысль, что структурным каркасом плотного пучка длинных траекторий служат вполне определенные ПО. На рис. 5 представлены бифуркационные SN-орбиты, полученные “обрезанием” гомоклинных орбит, принадлежащих пучку траекторий на рис. 4. На рис. 5а представлены две самые короткие SN-орбиты этой серии, полученные “самым грубым обрезанием” гомоклинных орбит, расположенных на вершине складки. Они соответствуют локализации движения в отдельных LiNC и LiCN ямах и являются там так называемыми адиабатическими орбитами, т.е. периодическими орбитами, у которых величина производной dx/dp_x , определяющей изменение конечной координаты x при изменении начального импульса p_x , вдоль всей орбиты является минимальной [11].

Как видно из рис. 5а обе орбиты разделяет лишь малая перемычка в области седла при $\theta = 300^\circ$. Поэтому при рассмотрении изомеризации $\text{LiNC} \rightarrow \text{LiCN}$ нельзя исключать эффект туннелирования. При классическом рассмотрении можно найти периодическую орбиту, “сшивающую” эти две изолированные орбиты. Такая ПО, полученная “менее грубым обрезанием” исход-

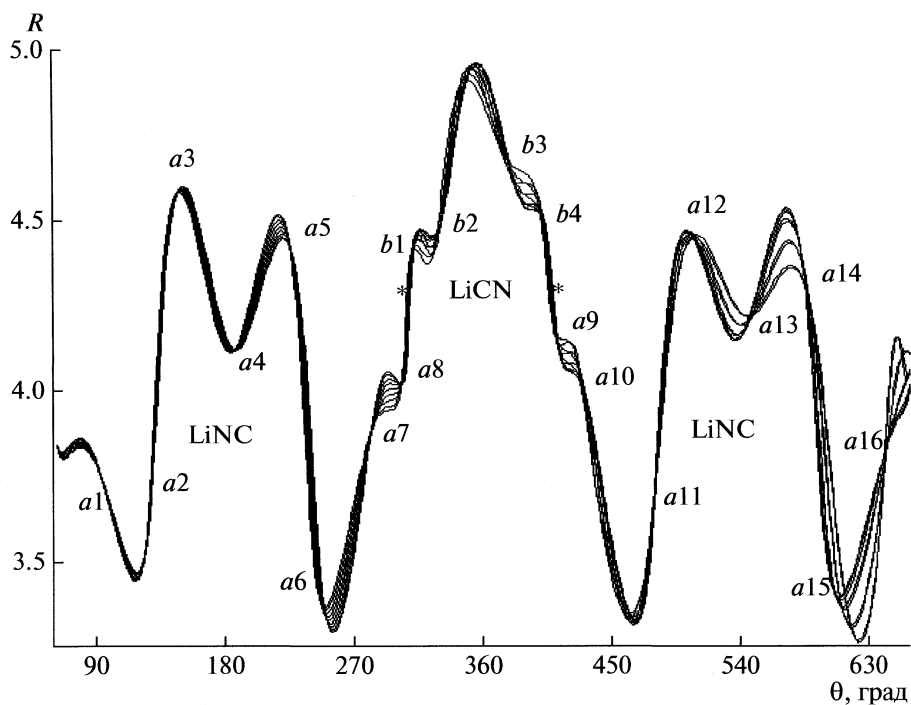


Рис. 4. Эволюция пучка траекторий, стартующих из седловой точки A и формирующих сегмент складки EO , который соответствует левому острiu складки на рис. 3. Последовательности сопряженных точек (точек фокусировки) для пучка траекторий обозначены символами $a1$ – $a16$ в яме $LiNC$ и $b1$ – $b4$ в яме $LiCN$.

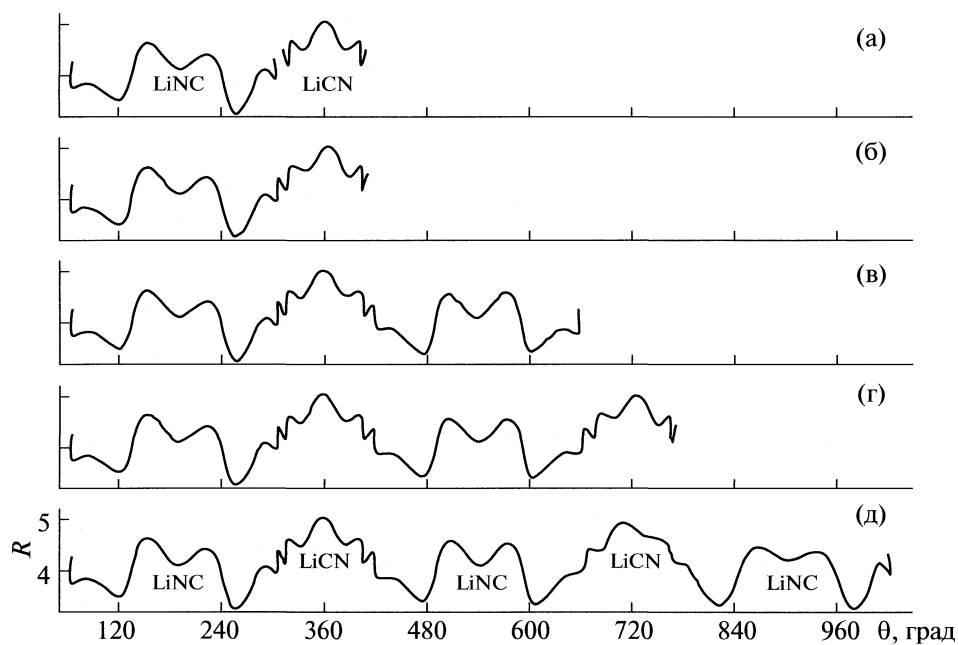


Рис. 5. Бифуркационные SN-орбиты, полученные “обрезанием” гомоклинических орбит, принадлежащих пучку траекторий на рис. 4. Обозначения см. текст.

ной гомоклиной орбиты, представлена на рис. 5б. Систематическая процедура построения семейства ПО из гомоклиных орбит [10] в данном случае приводит к серии однотипных орбит возрастающего периода (рис. 5в–5д), приводящих к изомеризации типа



в которых “кирпичиками” служат базисные орбиты, представленные на рис. 5а. Следует отметить, что рассмотренная серия орбит не является каким-то счастливым исключением из правил. Как уже отмечалось выше, множество гомоклиных орбит, соответствующих острию складки, является плотным. Как следствие этого, множество искомым бифуркационных орбит также является плотным, поскольку бифуркации являются не каким-то одиночным и изолированным явлением, а происходят в массовом порядке в “толстом” слое фазового пространства. Поэтому, в принципе, мы способны построить все семейства орбит типа приведенного на рис. 5, и таким образом нарисовать полную дорожную карту интересующего нас химического превращения. Что касается веса всех траекторий приводящих к изомеризации $\text{LiNC} \rightarrow \text{LiCN}$, то его можно рассчитать следующим образом. Все гомоклиные орбиты можно параметризовать [10] путем сопоставления им числа, принадлежа-

щего отрезку $[0,1]$. Расчет показывает, что суммарная длина всех складок, приводящих к переходу $\text{LiNC} \rightarrow \text{LiCN}$ (см. рис. 3), равна величине 0.149, что может служить исходной величиной для оценки константы скорости изомеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *User T., Jaffe C., Palacian J., Yanguas P.* // *Nonlinearity*. 2002. V. 15. P. 957.
2. *Waalkens H., Burbanks A., Wiggins S.* // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. P. 6207.
3. *Zembekov A.A.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. P. 8842.
4. *Henderson J.R., Tennyson J.* // *Mol. Phys.* 1990. V. 69. P. 639.
5. *Benito R.M., Borondo F., Zembekov A.A.* // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 106. P. 5068.
6. *Arnold V.I.* // *Catastrophe Theory*. Berlin: Springer Verlag, 1992.
7. *Zembekov A.A., Benito R.M., Borondo F.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 7934.
8. *Smale S.* // *Differential and Combinatorial Topology*. Princeton: Princeton University Press, 1973.
9. *MacKay R.S., Meiss J.D., Percival I.C.* // *Physica D*. 1984. V. 13. P. 55.
10. *Zembekov A.A.* // *Phys. Rev. A*. 1992. V. 45. P. 7036.
11. *Зембеков А.А.* // *Журн. физ. химии*. 2004. Т. 78. № 4. С. 728.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.726+544.77+544.65

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В НАНОКОМПОЗИТАХ
МЕТАЛЛ–ИОНООБМЕННИК

© 2010 г. Е. В. Золотухина*, Т. А. Кравченко**, С. В. Пешков**, С. Н. Вдовина**

*Воронежский государственный технический университет

**Воронежский государственный университет

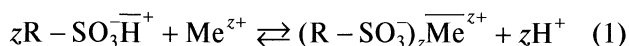
E-mail: krav@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 03.07.2009 г.

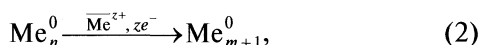
Скорость роста частиц металла (серебро, медь), полученных путем многократного химического осаждения в сульфостирол-дивинилбензолную ионообменную матрицу, в растворах собственных потенциалопределяющих ионов металла исследована методом бестоковой хронопотенциометрии. Смещение потенциала частиц металла на носителе от потенциала компактного электрода обусловлено дисперсным состоянием частиц, а изменение потенциала во времени – их ростом в ходе перекристаллизации. Показано, что увеличение размера частиц серебра со временем в начальный период процесса описывается параболическим законом. Установлено, что благодаря стабилизации макропористой ионообменной матрицей рост частиц металла существенно замедлен даже в условиях сформированного электронпроводящего кластера.

Системы, в которых наночастицы металлов синтезированы и стабилизированы без защитных лигандов в порах полимерных матриц, представляют интерес в связи с возможностью эффективного использования в химических и каталитических реакциях [1–4]. При многократном осаждении металла в полимерную матрицу частицы объединяются в электропроводящий кластер [1, 5, 6]. Изучение закономерностей роста наночастиц серебра и меди, полученных различными способами (электроосаждение, шаровые мельницы и др.) показало, что по изменению бестокового потенциала электрода со слоем наночастиц металла можно судить об изменении их размера во времени, происходящему вследствие перекристаллизации [8–10].

В предыдущих работах [11–14] метод бестоковой потенциометрии использован для исследования процессов на наноконпозиатах металл–ионообменник. С этой целью специально моделировались условия, способствующие протеканию ионного обмена между противоионами водорода матрицы и ионами металла в растворе



и перекристаллизации частиц металла (серебро и медь), осажденных в ионообменную матрицу по электроноионному механизму



где n и m – число атомов металла в кристалле, $n < m$.

Обнаружено, что в отсутствие электронной проводимости из-за матричной изоляции перекристаллизация частиц металла практически не

происходит. Исходный размер объемно распределенных в матрице частиц металла сохраняется даже после 300 ч контакта с раствором собственных ионов металла. В высоконаполненных ионообменных матрицах объединение частиц металла в электропроводящий кластер [7] облегчает перекристаллизацию. В то же время образующиеся в процессе (2) противоионы металла имеют ограниченную подвижность из-за электростатического взаимодействия с сульфогруппами матрицы, что замедляет перекристаллизацию. Чтобы выделить составляющую потенциала, связанную с размером частиц металла, необходимо разделить соизмеримые вклады ионного обмена и процесса перекристаллизации в потенциал наноконпозиатов металл–ионообменник.

Целью данной работы было определить закономерности перекристаллизации частиц металла (Ag^0 , Cu^0) в сульфокатионообменной матрице методом бестоковой хронопотенциометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение металла (серебро, медь) в ионообменную матрицу вели чередованием циклов ионообменного насыщения–восстановления. С этой целью предварительно кондиционированную кислотно-основным методом макропористую сульфостирол-дивинилбензолную матрицу КУ-23 15/100 (“Азот”, Украина) с размером зерен 0.9–1.0 мм насыщали в статических условиях раствором нитрата серебра (сульфата меди), а затем помещали в щелочной раствор восстановителя. Повторное проведение этих операций позволяло получить электронпроводящие наноконпозиаты

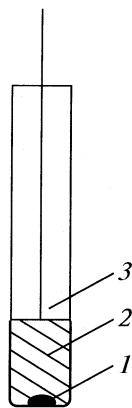


Рис. 1. Электрод для измерения потенциала нанокompозита металл-ионообменник: 1 – срез зерна, 2 – графитовая паста, 3 – платиновый токоотвод.

металл-ионообменник [7], содержащие 2.0 и 3.7 ммоль/см³ (мг-экв/см³) серебра (5 и 10 циклов осаждения соответственно) и 6.9 ммоль/см³ (13.8 мг-экв/см³) меди (10 циклов). Готовые материалы переводили в Н⁺-исходную ионную форму. Ионообменная емкость по ионам Н⁺ составила 1.35 ммоль/см³ (мг-экв/см³).

Для сопоставления закономерностей роста частиц металла получали дисперсные серебряные частицы различного размера на поверхности компактного поликристаллического серебряного электрода. Синтез частиц серебра вели электрохимическим способом через стадию оксидообразования Ag₂O [15]. Первоначально осуществляли механическую зачистку компактного серебряного электрода, после чего проводили катодную подготовку электрода при потенциале –0.400 В в 0.1 М обескислороженном растворе КОН.

Анодное формирование оксида серебра в 0.1 М обескислороженном растворе КОН проводили при потенциале 0.330 В. Толщину пленок h контролировали по величине пропущенного заряда Q с учетом выхода по току η целевого процесса $h = 1.69Q$. Для оксидной пленки толщиной $h = 25$ нм значение Q составило 5.6×10^{-6} Кл, $\eta = 70\%$, для $h = 100$ нм – $Q = 10.2 \times 10^{-6}$ Кл, $\eta = 80\%$. Последующее катодное восстановление проводили при потенциале –0.400 В до достижения тока значения $i = 0$, соответствующего окончанию восстановления оксида серебра до металлического серебра. О сформированных частицах металла на поверхности электрода судили по данным сканирующей электронной микроскопии (ex situ). Для пленки толщиной 25 нм размер частиц составил в среднем 105 нм, для пленки 100 нм размер частиц 225 нм.

Рентгенографический анализ (ДРОН-3, CuK_α излучение, диапазон углов 2θ составляет 10–70 град, скорость развертки 2 град в минуту, шаг 0.1 град, время накопления 3 с, обработка рентгенограмм функцией Гаусса) показывает, что размер кристаллов серебра в нанокompозите составляет 115 и 230 нм для 5 и 10 циклов осаждения соответственно, а меди 40–50 нм. По данным сканирующей электронной микроскопии (Jeol JSM-6380, увеличение 10⁴×) эти кристаллы объединены в более крупные агрегаты размером до 500 нм.

Потенциометрические исследования нанокompозита вели в 0.01 М растворе нитрата серебра (сульфата меди), деаэрируемом аргоном, с помощью потенциостата IPC-comract (Эконис) при температуре 25°C. Чтобы исключить вклад ионообменной составляющей в измеряемый потенциал, в настоящем исследовании разработан электрод, конструкция которого позволяет вести исследования на срезе одного зерна нанокompозита (рис. 1). Он состоит из платинового токоотвода, графитовой пасты, создающей хороший электрический контакт между поверхностью исследуемого зерна и токоотводом. Для исключения доступа раствора к угольной пасте зерно ионообменника и место его контакта со стеклянной рубашкой электрода изолировали токонепроводящим лаком под микроскопом при стократном увеличении, затем выполнялся срез зерна. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, контактирующий с рабочим отделением ячейки через электролитический ключ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Первоначально определяли характер изменения потенциала отдельных компонентов нанокompозита: дисперсных частиц металла и ионообменника. Потенциал серебряного электрода с электровосстановленными на его поверхности частицами серебра смещен относительно потенциала компактного поликристаллического серебряного электрода в отрицательном направлении (рис. 2). Для частиц серебра, полученных из оксидной пленки толщиной 25 нм, начальное смещение потенциала составляет –0.045 В, а полученных из пленки толщиной 100 нм, снижается до –0.015 В, что свидетельствует о влиянии степени дисперсности металлического осадка. Далее значения потенциала быстро (за 2–4 мин) достигают потенциала компактного серебряного электрода.

Измерение потенциала зерна сульфокатионообменной матрицы, не содержащей частиц металла (Ag⁰, Cu⁰), показало, что ионный обмен в такой системе завершается через 1 мин после погружения электрода в 0.01 М раствор нитрата серебра (сульфата меди), после чего потенциал электрода приближается к потенциалу графитовой пасты

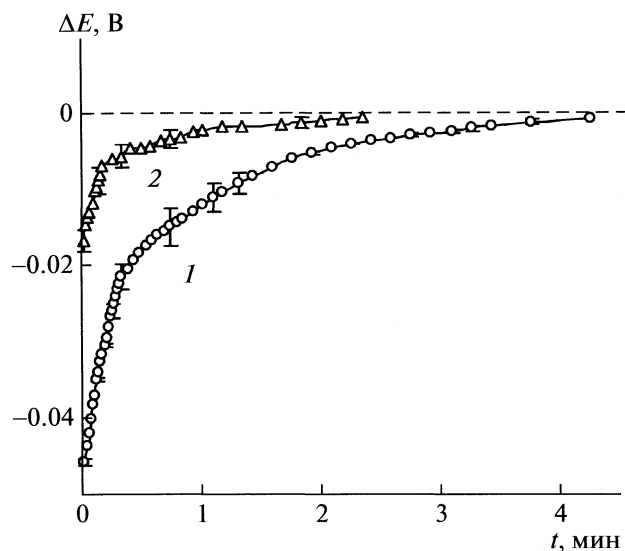


Рис. 2. Кинетические кривые смещения электродного потенциала ΔE частиц серебра, полученных электровосстановлением оксидных пленок на серебряном электроде, от потенциала компактного серебряного электрода в 0.01 М растворе AgNO_3 . Толщина оксидной пленки: 1 – 25; 2 – 100 нм.

(токоотвода) в исследуемом растворе, т.е. влиянием ионного обмена на потенциал электрода можно пренебречь. Таким образом, переход от насыпного слоя нанокompозита к срезу одного зерна позволил устранить вклад ионообменной составляющей (рис. 3). Благодаря этому регистрируемые изменения потенциала обусловлены в основном дисперсным состоянием частиц металла.

Установление потенциала электрода со срезом зерна нанокompозита металл–ионообменник, как видно из сравнения рис. 2 и 4, имеет некоторые особенности в сравнении с дисперсными частицами металла на токоотводе. Смещение потенциала дисперсных частиц серебра и меди в электронпроводящих материалах относительно компактного электрода сохраняется длительное время (>120 мин). Кроме того, устойчивость потенциометрического отклика зависит от количества осажденного металла (рис. 4). Чем больше содержание металла в матрице, тем выше электронная проводимость и тем устойчивее потенциал (кривые 1 и 2).

На рис. 5 показано, что потенциал дисперсных частиц металла в ионообменнике является квазиравновесным в каждый момент времени, поскольку выполняется нернстовая зависимость потенциала от активности ионов металла в растворе. Это дает основание связать наблюдаемое изменение потенциала с ростом частиц металла в ходе перекристаллизации по реакции (2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ потенциала наночастиц серебра и меди, находящихся на компактном поликристаллическом токоотводе, выполненный в [8–10], показал, что смещение потенциала в отрицательном направлении ΔE обусловлено дисперсным состоянием металлических частиц согласно уравнению Гиббса–Томсона

$$\Delta E = E_r - E_\infty = -\frac{2\sigma V_m}{zF r}, \tag{3}$$

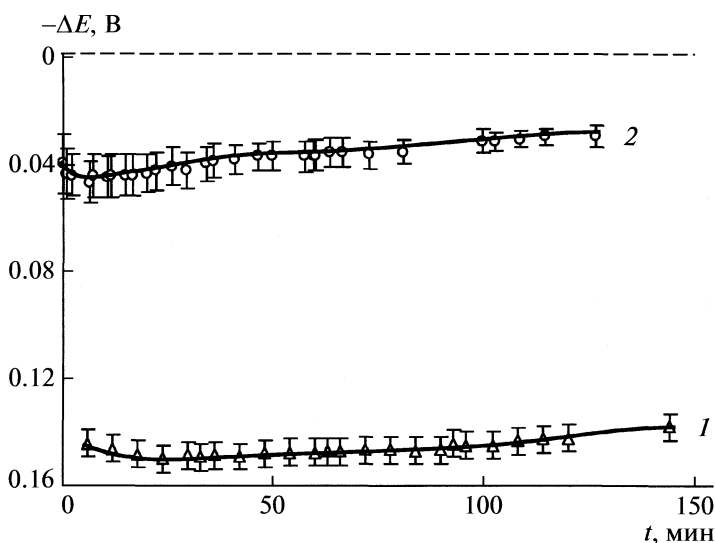


Рис. 3. Кинетические кривые смещения электродного потенциала ΔE нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$ от потенциала компактного электрода в 0.01 М растворе сульфата меди (II): 1 – слой зерен [12], 2 – срез зерна. Емкость по меди 6.9 ммоль/см².

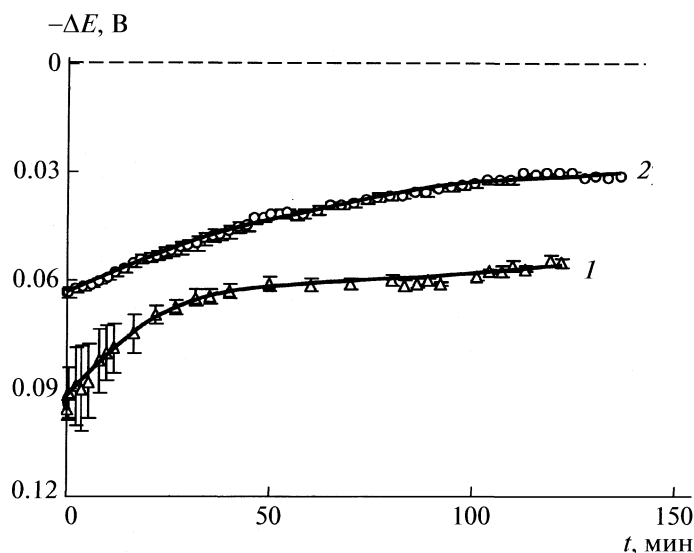


Рис. 4. Кинетические кривые смещения электродного потенциала ΔE нанокompозита $\text{Ag}^0\text{-КУ-23 (H}^+)$ от потенциала компактного электрода в 0.01 М растворе нитрата серебра. Емкость по серебру: 1 – 2.0, 2 – 3.7 ммоль/см³.

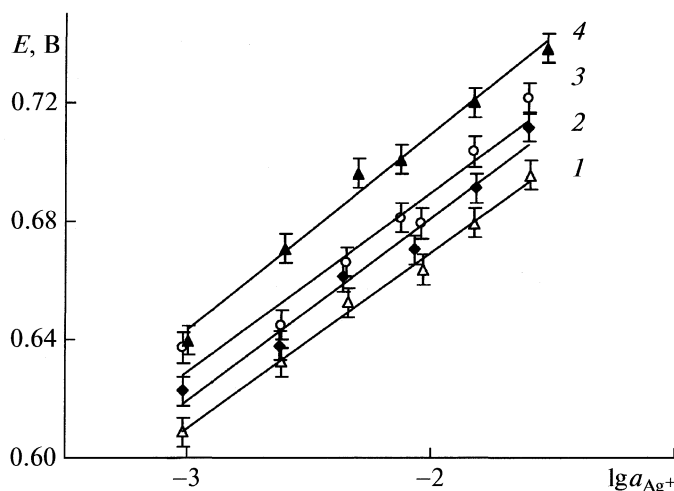


Рис. 5. Зависимость потенциала нанокompозита $\text{Ag}^0\text{-КУ-23 (H}^+)$ от активности ионов серебра в растворе нитрата серебра. Наклон прямых 0.061 ± 0.001 В. Время эксперимента: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30 мин. Емкость по серебру 3.7 ммоль/см³.

где E_∞ и E_r – потенциалы плоского компактного и нанокристаллического электродов соответственно, σ – обратимая работа образования единицы поверхности металла (для жидкого металла – поверхностное натяжение), V_m – мольный объем металла, r – радиус кривизны металлической частицы (для сферической частицы совпадает с ее радиусом), z – заряд катиона металла, F – постоянная Фарадея.

Таким образом, по изменению потенциала частиц металла в растворе собственных ионов можно судить об увеличении их размера в ходе перекри-

сталлизации. Наличие электрического контакта между частицами и раствора электролита способствует протеканию перекристаллизации по электроноионному механизму согласно уравнению (2). В результате частицы металла, имеющие маленькие размеры и обладающие более отрицательным потенциалом, растворяются, а крупные частицы за счет этого растут. Рост частиц во времени можно описать различными законами [16]. Для частиц серебра в работе [8], выбран параболический закон, описывающий нормальный рост частиц в условиях лимитирования скорости реакцией и

связывающий нормальный рост зерна с начальным радиусом зерна r_0 и граничной подвижностью k (коэффициент роста зерна, $\text{нм}^2/\text{мин}$)

$$r^2 = r_0^2 + 2kt. \quad (4)$$

Подстановка уравнения (4) в (3) позволила связать смещение потенциала ΔE металлических частиц со временем, т.е. с их ростом в ходе перекристаллизации

$$\Delta E^{-2} = Ar_0^2 + 2Akt, \quad (5)$$

где $A = (zF/\sigma gV_m)^2$, g – геометрический параметр, для сферических частиц равный 2 [17].

Параболический закон удовлетворительно описывает начальные участки зависимостей $\Delta E(t)$ для частиц серебра, полученных электровосстановлением оксидных пленок на поверхности поликристаллического серебряного электрода (рис. 6а). Аналогичным образом рост частиц серебра в ионообменной матрице на начальном этапе также описывается параболическим законом (рис. 6б).

Оценить коэффициент роста частиц серебра в исследуемых системах возможно, рассчитав параметр A . Поскольку σ , g и V_m для дисперсных частиц величины неопределенные, ограничились расчетом параметра A по данным для компактного металла, как это сделано в [18]. В таблице приведены результаты расчета. Видно, что коэффициенты роста частиц в матрице и на компактном серебре, найденные для начального периода, различаются на 3–5 порядков. В основной период скорости роста частиц еще больше различаются, свидетельствуя о замедленности перекристаллизации частиц металла в ионообменной матрице даже в условиях сформированного электронпроводящего кластера. Действительно, удельная электронная проводимость исследуемых наноконкомпозитов серебро–ионообменник и медь–ионообменник по данным [7] составляет 3.2×10^2 и 0.6×10^2 См/см соответственно, что намного меньше проводимости компактных металлических серебра и меди (1.6×10^6 и 1.75×10^6 См/см [19]). Наличие изолирующих прослоек полимерной матрицы между кристаллами увеличивает сопротивление образца.

Кроме того, как уже было показано для высокочемких по металлу наноконкомпозитов медь–ионообменник [11, 12], образующиеся при растворении мелких частиц металла ионы могут локализоваться возле фиксированных заряженных групп матрицы, что ограничивает их подвижность. Коэффициент диффузии противоионов меди в матрице уменьшается на порядок в сравнении с раствором [20]. Таким образом, перенос электронов и ионов, необходимый для перекристаллизации частиц металла по электроноионному механизму, в сульфостирол-дивинилбензольной матрице затруднен. В результате исходный размер частиц

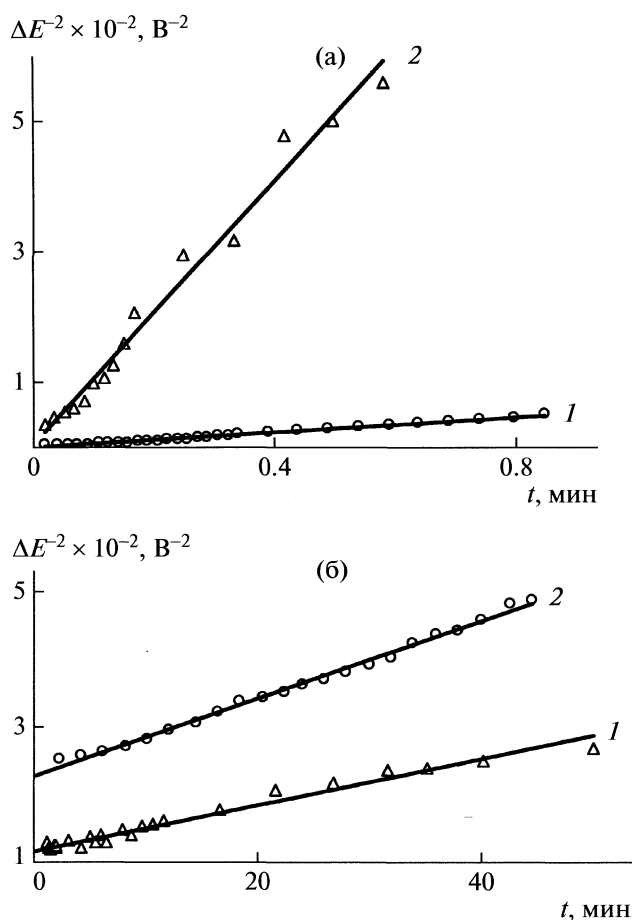


Рис. 6. Кинетические кривые в координатах уравнения (5) для роста частиц серебра, полученных электровосстановлением оксидной пленки на электроде (а) и химическим осаждением в ионообменную матрицу КУ-23 (б), в 0.01 М растворе AgNO_3 . Толщина оксидной пленки (а): 1 – 25, 2 – 100 нм. Емкость наноконкомпозита по серебру (б): 1 – 2.0, 2 – 3.7 ммоль/см³.

металла сохраняется в течение значительно более длительного времени, чем на гладком металлическом электроде.

Коэффициент роста k частиц серебра, осажденных на компактном серебряном электроде и в ионообменной матрице КУ-23 в исходной H^+ -форме, в 0.01 М растворе AgNO_3

h , нм	ϵ_{Ag^0} , ммоль/см ³	$2Ak$	k , нм ² /мин
100	–	1.0×10^5	5×10^3
25	–	5.9×10^3	3×10^2
–	3.7	6.5	3×10^{-1}
–	2.0	1.8	9×10^{-2}

Примечание. Поверхностное натяжение σ принимали равным 1.4 Дж/м^2 [18], мольный объем V_m для компактного серебра – $10.3 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$; $A = 1 \times 10^{19} \text{ В}^{-2} \text{ м}^{-2}$; h – толщина пленки, ϵ_{Ag^0} – емкость по серебру.

Работа выполнена при содействии Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 10-08-00847 и 09-03-00554).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 264.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
3. Помогайло А.Д. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 5. С. 64.
4. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 5. С. 542.
5. Хорошилов А.А., Булгакова К.Н., Володин Ю.Ю. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. Вып. 1. С. 1836.
6. Высоцкий В.В., Ролдугин В.И. // Коллоидн. журн. 1991. Т. 61. № 2. С. 190.
7. Чайка М.Ю., Кравченко Т.А., Конев Д.В. и др. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 7. С. 857.
8. Villain S., Knauth P., Schwitzgebel G. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101 (38). P. 7452.
9. Heim U., Schwitzgebel G. // Nanostructured Materials. 1999. V. 12. P. 19.
10. Gräf Ch., Heim U., Schwitzgebel G. // Solid State Ionic. 2000. V. 131. P. 165.
11. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Крысанов В.А., Любарец Л.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 716.
12. Золотухина Е.В., Полянский Л.Н., Пешков С.В. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 525.
13. Кравченко Т.А., Цивадзе А.Ю., Калиничев А.И. и др. // Докл. РАН. 2008. Т. 419, № 6. С. 778.
14. Пешков С.В., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1493.
15. Кудряшов Д.А., Грушевская С.Н., Введенский А.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 1. С. 53.
16. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallisation and related annealing phenomena. Pergamon. Oxford: Elsevier Sci. Ltd., 1996. 629 p.
17. Полторак О.М. Лекции по химической термодинамике. М.: Высш. школа, 1971. 256 с.
18. Васькялис А. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 1770.
19. Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике. М.: Наука, 1988. 256 с.
20. Кравченко Т.А., Чайка М.Ю., Конев Д.В. и др. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 6. С. 725.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.128.3

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК WO_3
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЗОЛОТОМ

© 2010 г. О. В. Анисимов*, Н. К. Максимова*, Ю. П. Найденов**, В. А. Новиков**,
Е. Ю. Севастьянов*, Ф. В. Рудов**, Е. В. Черников*

*Томский государственный университет, Сибирский физико-технический институт

**Томский государственный университет

E-mail: anisimov@senseria.ru

Поступила в редакцию 07.07.2009 г.

Магнетронным распылением металлической ($W + Au$)-мишени на постоянном токе или ВЧ-магнетронным распылением оксидных мишеней $WO_3 + Au$ получены тонкие (около 100 нм) нанокристаллические пленки WO_3 с добавлением золота (на поверхность пленок дополнительно напылены дисперсные слои каталитического золота). На основе сопоставления результатов изучения состава и микроморфологии поверхности пленок, а также электрических и газочувствительных характеристик сенсоров диоксида азота определен механизм влияния золота на свойства пленок WO_3 . Показано, что в пленках присутствуют орторомбическая $\beta-WO_3$ и моноклинная $\gamma-WO_{2.72}$ фазы, а также частицы золота. Установлено, что наличие нестехиометрической $\gamma-WO_{2.72}$ -фазы способствует повышению концентрации вакансий кислорода в пленках и снижению сопротивления сенсоров до 1–2 МОм. Показано, что наночастицы Au размером 9–15 нм сегрегируют на поверхности кристаллитов полупроводника и повышают значения отклика сенсоров на NO_2 . Сделан вывод, что нанесенные слои каталитического золота обеспечивают дальнейший рост отклика на следовые концентрации диоксида азота.

В настоящее время возрос интерес к обнаружению следовых концентраций диоксида азота, который является одним из главных загрязняющих токсичных газов в атмосфере. Уровень предельно допустимых концентраций NO_2 соответствует $ПДК_{max} = 46$ ppb, $ПДК_{сред} = 22$ ppb. Анализ литературных данных (например, [1–4]) показывает, что толстые и тонкие нанокристаллические пленки триоксида вольфрама отличаются высоким откликом на NO_2 и низкой чувствительностью к восстановительным газам (CO , H_2 , CH_4 и др.) и могут обеспечить селективность детектирования NO_2 и NO в атмосфере. Изучено влияние условий изготовления пленок и легирования различными элементами (Pt , Pd , Au , Ru , Bi , Sb и др.) на микроструктуру и газочувствительные свойства WO_3 [1–9]. Вместе с тем результаты, полученные разными авторами, часто не согласуются между собой. В ряде работ [1–3] максимальные значения отклика на NO_2 наблюдались при введении добавки золота в объем пленок. Однако механизм влияния Au на электрические и газочувствительные характеристики сенсоров на основе WO_3 в литературе не обсуждается. Свойства пленок с нанесенными на поверхность дисперсными слоями золота изучены не достаточно.

В данной работе для выяснения механизмов влияния золота (введенного в объем триоксида вольфрама, и нанесенного на поверхность в каче-

стве катализатора) на свойства сенсоров NO_2 изучены микроструктура и характеристики нанокристаллических пленок WO_3 , полученных методами ВЧ-магнетронного напыления (RFS) и реактивного магнетронного напыления на постоянном токе (DCS).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки $WO_3: Au$ получали в магнетроне А-500 (Edwards) распылением мозаичных мишеней, на поверхности которых были закреплены кусочки золота. Отношение площадей Au и распыляемой части W-мишени (диаметр пятна ~35 мм) составляло 1.04×10^{-2} . В случае DCS использовали металлическую (99.95% W) мишень (изготовитель Kurt J. Lesker Company США) (образцы серии i), в случае RFS — две оксидные WO_3 -мишени: изготовленную той же компанией (США) WO_3 (99.9%) (образцы серии ii) и изготовленную в лаборатории СФТИ WO_3 (99.99%) (образцы серии iii). Подложками служили пластины сапфира толщиной 150 мкм.

Использовали следующие условия напыления: полное давление в камере 8.5×10^{-3} мбар, в режиме DCS мощность 70 Вт, в режиме RFS мощность 180 Вт, температура подложки — комнатная. Контакты к слоям WO_3 и нагреватель на обратной стороне подложки формировали напылением плати-

Таблица 1. Фазовый состав и размеры микрокристаллов (d_g) в легированных золотом пленках $WO_3 : Au$ по данным XRD, а также AFM и SEM

Тип сенсора	Фазовый состав	Содержание фаз, %	d_g , нм
WO_3 (i)	β - WO_3	~100	30–50 (30–70)
$WO_3 : Au$ (i)	β - WO_3	41.2	>400 (15–400)
	α - WO_3	<0.1	–
	γ - $WO_{2.72}$	58.7	15
	Au	0.1	15
$WO_3 : Au$ (ii)	β - WO_3	71.8	24 (15–30)
	α - WO_3	1.5	11
	γ - $WO_{2.72}$	26	37
	Au	0.7	9
$WO_3 : Au$ (iii)	β - WO_3	89.2	20 (20–50)
	α - WO_3	5	40
	Au	5.8	10

Примечание. В скобках приведены данные AFM и SEM.

ны с последующей фотолитографической гравировкой до нанесения пленок триоксида вольфрама. На одной подложке получали 40–50 сенсоров. Все изготовленные пластины подвергали стабилизирующему отжигу в атмосфере при 773 К в течение 4 ч. Оптимальный режим отжига установлен нами на основе выполненных ранее исследований [14]. После резки сенсоры размером 1.5 мм × 1.5 мм (с площадью чувствительного слоя 0.8 мм × 0.6 мм) собирали в корпуса ТО-8-типа.

После измерения характеристик пленок $WO_3:Au$ на поверхность чувствительных элементов дополнительно методом DCS напыляли дисперсные слои золота (для этих образцов введем обозначение $Au/WO_3:Au$). Затем проводили повторные исследования свойств сенсоров.

Фазовый состав и микроструктуру тонких пленок $WO_3:Au$ контролировали методами рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) на специально изготовленных образцах размером 1 см × 1 см. Методом атомно-силовой микроскопии (AFM) изучали микроморфологию поверхности пленок в малогабаритных сенсорах.

Для измерения газочувствительных характеристик образцы помещали в кварцевую камеру объемом 1 л, снабженную вентилятором. Через камеру для управления уровнем влажности прокачивали два потока воздуха с контролируемыми скоростями: осушенного цеолитом и увлажненного барботером, затем камера герметизировалась. Контроль влажности осуществляли с помощью размещенного в камере емкостного датчика НН-4000. Шприцом-дозатором подавали пробу

газа, который создавал в камере необходимый состав газовой смеси. После измерения камеру прокачивали чистым воздухом с заданным уровнем влажности.

Значения проводимости сенсоров в чистом воздухе G_0 и в газовой смеси G_1 измеряли с помощью автоматизированного стенда, обеспечивающего возможность установления и стабилизации рабочей температуры в диапазоне 300–700 К, а также позволяющего фиксировать проводимость через каждые 1–2 с. За адсорбционный отклик принимали отношение G_0/G_1 , где G_1 – стационарное значение проводимости в газовой смеси, за время отклика t_r – время установления значения проводимости, равного 0.9 G_1 . Во всем интервале температур перед измерениями G_0 и G_1 сенсор прогревался при $T = 773$ К в течение 10 с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый состав и микроструктура пленок

Чистые пленки триоксида вольфрама без добавки золота характеризуются желтым цветом, что согласно литературным данным [10] соответствует стехиометрической фазе β - WO_3 . Все образцы, с добавлением золота, имеют синий либо сине-фиолетовый цвет. Такой цвет характерен для фаз с пониженной стехиометрией $WO_{2.9}$ и $WO_{2.72}$. О существенном отличии фазового состава пленок $WO_3:Au$ свидетельствуют и спектры рентгеновской дифракции, результаты анализа которых на основе данных [11–13] представлены в табл. 1. В последней колонке приведены размеры микрокристаллов в пленках по данным AFM и SEM. На рис. 1 представлены двухмерные изображения поверхностей пленок из двух серий i и ii, полученные методом SEM.

Можно видеть, что в нелегированной золотом пленке присутствует одна орторомбическая фаза β - WO_3 с размерами микрокристаллов 30–70 нм. Введение золота в объем WO_3 способствует формированию пленок более сложного фазового состава. В образцах из серии $WO_3:Au$ (i) и $WO_3:Au$ (ii) дополнительно присутствует фаза с пониженной стехиометрией γ - $WO_{2.72}$. Размеры зерна в пленках из серии $WO_3:Au$ (ii) составляют 11–37 нм, содержание γ - $WO_{2.72}$ – 26%. В пленках $WO_3:Au$ (i), полученных методом DCS при распылении металлической мишени, размеры кристаллитов β - WO_3 достигают 400 нм и выше, содержание γ - $WO_{2.72}$ – 58.7%. В образцах из серии $WO_3:Au$ (iii) обнаруживаются орторомбическая (β - WO_3) и тетрагональная (α - WO_3) фазы с размерами кристаллитов 10–40 нм. Можно предположить, что содержание фаз с пониженной стехиометрией в этих пленках ниже предела обнаружения XRD. В спектрах всех

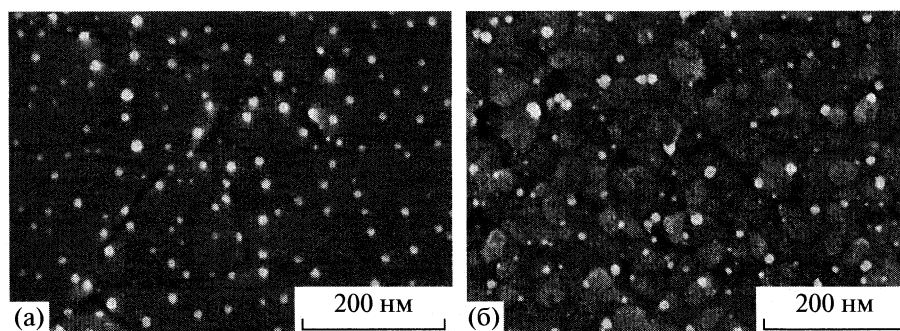


Рис. 1. Полученные методом SEM двумерные изображения пленок WO₃:Au из серий i (a) и ii (б).

образцов выявляются пики, соответствующие частицам металлического золота с размером от 9 до 15 нм. Яркие частицы тех же размеров видны и на изображениях поверхности пленок, полученных методом SEM (рис. 1). Важно, что полученные методами XRD, AFM и SEM данные по размерам микрокристаллов в пленках из разных серий хорошо согласуются между собой.

Электрические и газочувствительные свойства сенсоров

Основные параметры исследованных сенсоров приведены в табл. 2. Анализ экспериментальных данных показывает, что в случае чистых пленок WO₃ сопротивление сенсоров R_0 в атмосфере в рабочем режиме достигает 30–40 МОм, значения отклика на 0.9 ppm NO₂ $G_0/G_1 \leq 5$. Изготовление сенсоров с пониженным уровнем шумов затруднительно при использовании таких высокоомных пленок. После введения примеси золота R_0 для всех изученных образцов резко снижается и составляет 1–2 МОм. Нанесение дисперсного слоя золота не оказывает влияния на R_0 , но приводит к значительному росту адсорбционного отклика на диоксид азота и снижению времени отклика для всех типов образцов.

Сопоставление характеристик сенсоров с результатами рентгенофазового анализа позволяет предположить, что снижение сопротивления образцов WO₃:Au в чистом воздухе обусловлено наличием фазы γ -WO_{2.72} с пониженной стехиометрией, что приводит к росту концентрации вакансий кислорода, являющихся согласно литературным данным [15] донорными центрами в триоксиде вольфрама. В процессе термообработки, когда происходит кристаллизация WO₃, золото сегрегирует на поверхности микрокристаллов и образует частицы размером 9–15 нм. Эти частицы, по-видимому, являются катализаторами адсорбции NO₂ на поверхность WO₃, что и объясняет рост адсорбционного отклика. Дополнительное напыленные дисперсного каталитического золота способ-

ствует дальнейшему повышению отклика на NO₂. Важную роль играют и размеры микрокристаллов в пленке. Поэтому максимальный отклик наблюдается для образцов Au/WO₃:Au (ii), отличающихся минимальными размерами зерна $d_g = 15$ –30 нм. Следует отметить, что имеет место разброс значений G_0 сенсоров из этой серии (ii), для ряда образцов величины G_0 снижаются в процессе длительных (несколько недель) измерений при повышенных 570–620 К рабочих температурах. Можно предположить, что эти особенности связаны с неравномерным распределением фазового состава в пленках, полученных ВЧ-магнетронным распылением оксидной мишени.

Сенсоры из серии Au/WO₃:Au (i) с размерами микрокристаллов до 400 нм характеризуются более низкими значениями отклика (табл. 2), но отличаются высокой стабильностью параметров при испытаниях в течение нескольких месяцев.

На рис. 2 показаны типичные зависимости проводимости в чистом воздухе G_0 образца из серии Au/WO₃:Au (i) от рабочей температуры в диапазоне 300–770 К в координатах $\ln G_0$, $10^3/T$ сначала при нагреве (кривая 1), а затем при охлаждении сенсора (кривая 2) при среднем уровне относительной влажности $RH = 41\%$. Кривая 3 на

Таблица 2. Типичные значения параметров R_0 , G_0/G_1 и t_r сенсоров из различных серий при рабочей температуре $T = 503$ К и концентрации NO₂, $n_{NO_2} = 0.9$ ppm

Тип сенсора		R_0 , МОм	G_0/G_1	t_r , с
(i)	WO ₃	30–40	3–5	300–400
	WO ₃ : Au	1.6	8.8	250
	Au/WO ₃ : Au	0.8	55	170
(ii)	WO ₃ : Au	2.4	76	160
	Au/WO ₃ : Au	1.2	210	115
(iii)	WO ₃ : Au	1.2	8.6	300
	Au/WO ₃ : Au	1.4	43	200

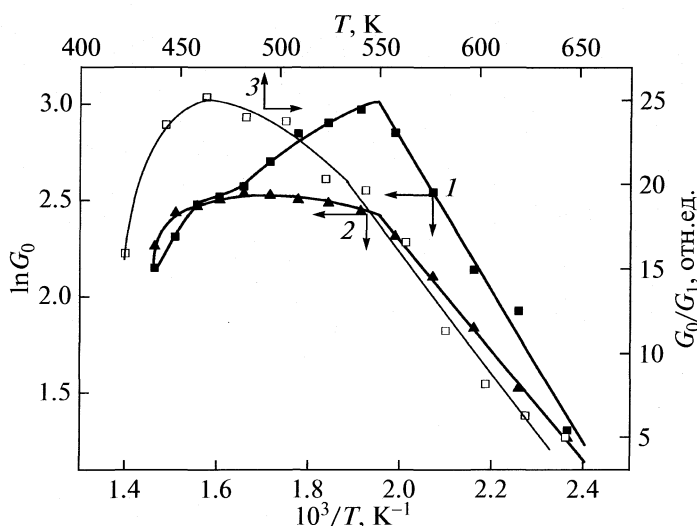


Рис. 2. Зависимости проводимости сенсора Au/WO₃:Au из серии i от температуры, измеренные при нагреве (1) и при охлаждении (2); зависимость отклика сенсора на 0.5 ppm NO₂ от рабочей температуры (3).

рис. 2 соответствует температурной зависимости отклика на 0.9 ppm NO₂.

Температурная зависимость G_0 определяется тремя независимыми параметрами: концентрацией и подвижностью электронов в объеме пленки и плотностью отрицательного заряда на поверхности сенсора. Повышение проводимости, наблюдающееся при нагреве сенсора от комнатной температуры до 470–500 К, обусловлено главным образом ионизацией донорных центров. Кривые 1, 2 в этой области температур могут быть аппроксимированы в соответствии с законом Аррениуса. Значения энергии активации проводимости E_a , вычисленные по наклону кривых Аррениуса, составляют 0.33 эВ (кривая 1) и 0.25 эВ (кривая 2). Эти величины согласуются с результатами работы [15], в которой определена энергия активации проводимости $E_a = 0.28$ эВ для чистых пленок WO₃, полученных ВЧ-магнетронным распылением W-мишени или термическим напылением. Измерения проведены в сухом воздухе. Можно предположить, что природа донорных центров в чистых пленках WO₃ и в изученных нами пленках с добавлением Au одна и та же и связана с вакансиями кислорода.

В цикле нагрева от 500 до 700 К величина G_0 снижается (рис. 2, кривая 1), что можно объяснить по аналогии с интерпретацией данных для SnO₂ [16] изменением плотности различных форм хемосорбированного кислорода O₂⁻, O⁻, O²⁻ и десорбцией воды с поверхности образца. При последующем охлаждении проводимость G_0 сначала растет, а при $T < 570$ К снижается (рис. 2, кривая 2), причем имеет место гистерезис, который наиболее заметен при температурах 470–700 К.

Гистерезис изменения G_0 при нагреве и охлаждении пленок WO₃ наблюдали также авторы [15].

Концентрация и подвижность электронов в объеме пленки при нагреве и охлаждении сенсора изменяются практически мгновенно. Время установления стационарных значений поверхностного заряда и ширины ОПЗ зависит от скорости протекания процессов адсорбции и десорбции ионов кислорода в молекулярной O₂⁻ и атомарной O⁻ формах и гидроксильных групп OH. По-видимому, различаются скорости процессов адсорбции и десорбции ионов кислорода и групп OH, ответственных за поведение G_0 в этом диапазоне T . Эти процессы частично идут и при низких температурах, оказывая влияние на наклон кривых Аррениуса, соответствующих нагреву и охлаждению образцов.

Температурные зависимости отклика на NO₂ для всех изученных образцов имеют вид кривых с максимумом, который обычно наблюдается при $T = 470$ –500 К (рис. 2, кривая 3), что согласуется с литературными данными [1–7]. Временные зависимости проводимости (сопротивления) сенсоров после введения газа в измерительную камеру характеризуются наличием двух фаз (рис. 3). При рабочих температурах, соответствующих максимальным значениям отклика (рис. 3, кривая 1), в течение первых 50–70 с происходит быстрый рост сопротивления до значений, составляющих 0.9–0.98 от стационарного R_1 . Затем наблюдается медленное (13–14 мин) установление стационарного сопротивления. Первая фаза переходного процесса вероятнее всего обусловлена адсорбцией молекул NO₂ на поверхность пленки WO₃, а вторая – связана с проникновением молекул в объем пленки за счет диффузии [8]. Скорость диффузии-

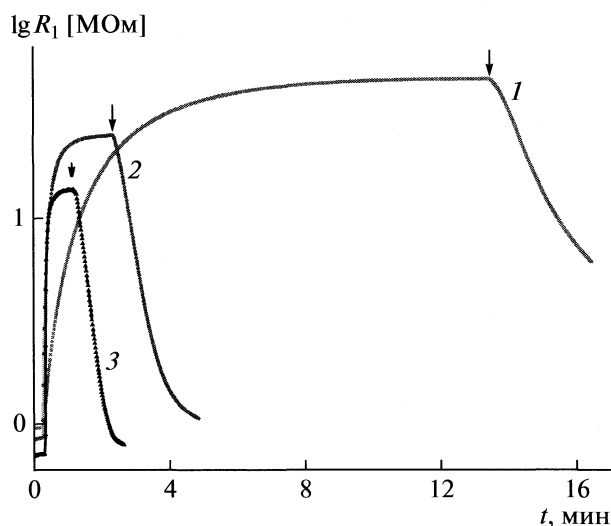


Рис. 3. Временные зависимости сопротивления сенсора Au/WO₃:Au из серии i при введении 1.8 ppm NO₂ и различных рабочих температурах: 1 – 503, 2 – 573, 3 – 623 К. Стрелки указывают время начала прокачки камеры чистым воздухом.

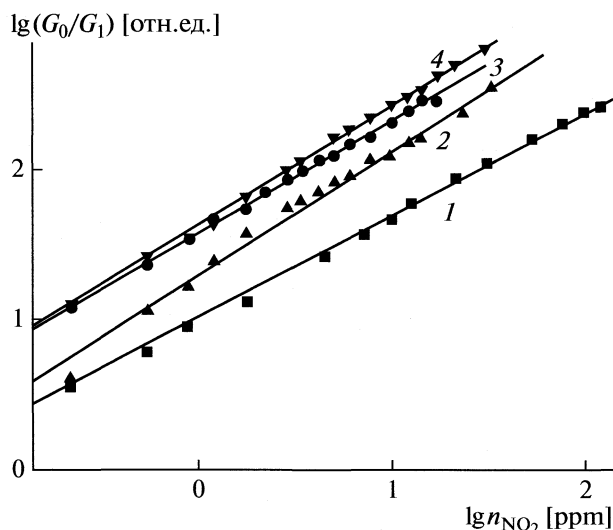


Рис. 4. Концентрационные зависимости отклика при температуре 503 К до (1, 2) и после (3, 4) допыления дисперсных слоев золота: 1, 3 – на основе пленок WO₃:Au из серии i; 2, 4 – на основе пленок WO₃:Au из серии iii.

онного процесса растет с температурой, и время отклика снижается, достигая 20–30 с при 623 К (рис. 3, кривая 3).

На рис. 4 представлены типичные концентрационные зависимости отклика сенсоров из двух серий i (кривые 1, 2) и iii (кривые 3, 4) без нанесенных дисперсных слоев золота (кривые 1, 3) и после напыления каталитического Au (кривые 2, 4). Все кривые линейны в логарифмических координатах согласно известному эмпирическому степенному закону [17]:

$$G_1 = \alpha n_{\text{NO}_2}^{-m}, \quad \lg G_1 = \lg \alpha - m \lg n_{\text{NO}_2}.$$

Показатель степени $m = 0.75–0.8$ для всех изученных в данной работе сенсоров. Известно [17, 18], что параметр m зависит от типа детектируемого газа, а также от энергетической однородности поверхности полупроводника. Анализ опубликованных работ показал, что для различных сенсоров NO₂ на основе пленок WO₃ величина $m = 1$ [17, 19], > 1 [6] или < 1 [3, 5, 20]. В случаях пленок с добавлением золота, как правило, $m < 1$ [5, 20]. Предложенная в работе [17] теория степенного закона для концентрационной зависимости отклика полупроводниковых газовых сенсоров показывает, что в случае чистых пленок WO₃ с учетом изменения поверхностного потенциала при недиссоциативной адсорбции NO₂ значение $m = 1$. По-видимому, в присутствии золота в объеме и на поверхности триоксида вольфрама имеют место центры адсорбции с различными значениями энергии активации адсорбции NO₂, что и приводит к снижению параметра m .

Таким образом, исследованы фазовый состав, микроморфология и характеристики тонких нанокристаллических пленок WO₃ с добавлением золота, а также после напыления на их поверхность дисперсных слоев Au. Пленки получали методами реактивного магнетронного распыления W-мишени на постоянном токе, или ВЧ-магнетронного распыления оксидных WO₃ мишеней. Анализ экспериментальных данных позволил определить механизмы влияния золота на свойства сенсоров NO₂.

Показано, что чистые пленки содержат орторомбическую фазу β -WO₃. В пленках с добавлением золота присутствуют β -WO₃, моноклинная фаза γ -WO_{2.72} и кристаллиты Au размером 9–15 нм. Наличие нестехиометрической фазы γ -WO_{2.72} способствует росту концентрации вакансий кислорода, являющихся донорными центрами в триоксиде вольфрама, и снижению сопротивления сенсоров R₀. Частицы золота служат катализаторами адсорбции NO₂ и способствуют увеличению отклика сенсоров. Существенное повышение отклика сенсоров на диоксид азота достигается после напыления дисперсных слоев золота на поверхность пленок, при этом снижаются времена отклика и восстановления. Важную роль играют также размеры нанокристаллов: максимальные значения отклика $G_0/G_1 = 23$ на низкие концентрации (0.05 ppm NO₂) наблюдались на образцах из серии ii (Au/WO₃:Au) с минимальными размерами кристаллитов 15–30 нм.

Таким образом, для создания сенсоров с высокими значениями отклика на следовые концен-

трации NO₂ целесообразно введение золота в объем нанокристаллических пленок WO₃, а также нанесение на их поверхность дисперсных слоев золота.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – Тайвань (код проекта № 06-02-89509 ННС_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivanov P., Llobet E., Blanco F. et al.* // Sensors and Actuators B. 2006. V. 118. P. 311.
2. *Penza M., Martucci C., Cassano G.* // Ibid. 1998. V. 50. P. 52.
3. *Xia H., Wang Y., Kong F. et al.* // Ibid. 2008. V. 134. P. 133.
4. *Kim T.-S., Kim Y.-B., Yoo K.-S. et al.* // Ibid. 2000. V. 62. P. 102.
5. *Tamaki J., Hashishin T., Uno Y. et al.* // Ibid. 2008. V. 132. P. 234.
6. *Stankova M., Vilanova X., Llobet E. et al.* // Ibid. 2005. V. 105. P. 271.
7. *Zhao Y., Feng Z.-C., Liang Y.* // Ibid. 2000. V. 66. P. 171.
8. *Jin C.-J., Yamazaki T., Shirai Y. et al.* // Thin Solid Films. 2005. V. 474. P. 255.
9. *Penza M., Cassano G., Tortorella F.* // Sensors and Actuators B. 2001. V. 81. P. 115.
10. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. III. / Под ред. К.Ф. Большакова. М.: Высш. школа, 1976. 320 с.
11. *Vogt T., Woodward P.M., Hunter B.A.* // J. Solid St. Chem. 1999. V. 144. P. 209.
12. *Lamire M., Labbe P.H., Goreaud M., Raveau B.* // Revue de Chimie Minerale. 1987. V. 24. P. 369.
13. *Gebert E., Ackermann R.* // J. Inorganic Chemistry. 1966. V. 5. P. 136.
14. *Анисимов О.В., Максимова Н.К., Новиков В.А. и др.* // Изв. вузов. Физика. 2008. Т. 51. № 9/3. С. 4.
15. *Gillet M., Lemure C., Gillet E. et al.* // Surf. Sci. 2003. V. 519. P. 523.
16. *Анисимов О.В., Максимова Н.К., Филонов Н.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1907.
17. *Yamazoe N., Shimanoe K.* // Sensors and Actuators B. 2008. V. 128. P. 566.
18. *Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю.* Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
19. *Akiyama M., Tamaki H., Miura N., Yamazoe N.* // Chem. Lett. 1991. V. 1991. P. 1611.
20. *Lee D.-S., Lim J.-W., Lee S.-M. et al.* // Sensors and Actuators B. 2000. V. 64. P. 31.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК (542.973+541.183):546.831'621-128'284:543.424

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЬЮИСОВСКИХ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ
ПОЛИЦИРКОНИЙМЕТИЛСИЛОКСАНОВ МЕТОДОМ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2010 г. Л. М. Кустов*, О. П. Ткаченко*, Л. А. Бондарь**

*Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва
**Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев
E-mail:lmk@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 10.06.2009 г.

Методом ИК-спектроскопии в диффузно рассеянном свете изучены кислотные центры поверхности полицирконийметилсилоксанов (ПЦМС), содержащих 5 и 10 % ZrO_2 . В качестве молекулы-теста на кислотные центры использовали дейтерированный ацетонитрил, адсорбированный при температуре $\sim 20^\circ C$ и давлении насыщенных паров 96 мм.рт.ст. Показано, что ионы циркония не встраиваются в матрицу, а располагаются преимущественно на поверхности кремне-кислородного каркаса силикагелей. Установлено, что введение ионов циркония в матрицу полиметилсилоксана на стадии золеобразования приводит к формированию на поверхности ПЦМС, наряду с центрами физической адсорбции CD_3CN , льюисовских кислотных центров, координационно-ненасыщенных ионов циркония.

Синтез и исследование новых пористых материалов с регулируемыми параметрами пористой структуры, кислотно-основными и гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхности остается актуальной задачей. В этом отношении интерес представляют кремнийорганические адсорбенты — ксерогели на основе полиорганосилоксанов. Такие материалы обладают рядом ценных свойств — способностью к специфической адсорбции, термостойкостью, возможностью изменения в ходе синтеза параметров пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств [1].

Ранее было установлено, что модифицирование силикагелей, являющихся неорганическими аналогами таких пористых материалов, ионами металлов оказывает значительное влияние на их физико-химические свойства: увеличивает удельную поверхность, уменьшает объем и диаметр пор, повышает устойчивость к гидротермальным воздействиям, а также сопровождается образованием на поверхности новых типов кислотных центров [2, 3]. Введение ионов алюминия, циркония или меди в матрицу полиметилсилоксанов в процессе их золь-гель синтеза сопровождается изменениями параметров пористой структуры [1, 4]. Однако литературные данные по исследованию кислотно-основных свойств полиметаллорганосилоксанов в настоящее время практически отсутствуют. В то же время такие исследования представляют значительный практический интерес с точки зрения возможности синтеза гидрофобных кислотных катализаторов.

Целью настоящей работы является исследование кислотных центров поверхности полицирконийметилсилоксанов методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Для синтеза полицирконийметилсилоксанов (ПЦМС) использовали метилтриметоксисилан (МТМС) $CH_3Si(OCH_3)_3$ и тетрапропоксид циркония (ТПОЦ) $Zr(OC_3H_7)_4$ (70%-ный раствор в пропаноле). Образцы получали совместным гидролизом этих реагентов, взятых в определенных соотношениях. В качестве катализатора гидролиза использовали 10М раствор $NaOH$. Полученные гели разрезали, подвергали старению в дистиллированной воде при температуре $\sim 22^\circ C$ в течение 2 суток, отмывали от побочных продуктов синтеза (до нейтрального рН промывной воды) и высушивали при температуре $120^\circ C$. Таким способом получены образцы ПЦМС, содержащие 5 и 10% ZrO_2 . Для сравнения в тех же условиях получен контрольный образец полиметилсилоксана (ПМС), не содержащий ионов циркония.

Для более полного удаления остаточных количеств ионов Na^+ часть образцов ПЦМС подвергали ионному обмену с 0.2 М раствором NH_4Cl . Разложение NH_4 -форм ПЦМС и превращение их в водородную форму проходило в процессе их термовакуумной обработки.

ИК-спектры диффузного отражения регистрировали при температуре $\sim 22^\circ C$ на спектрометре NICOLET "Protege" 460, оснащенном при-

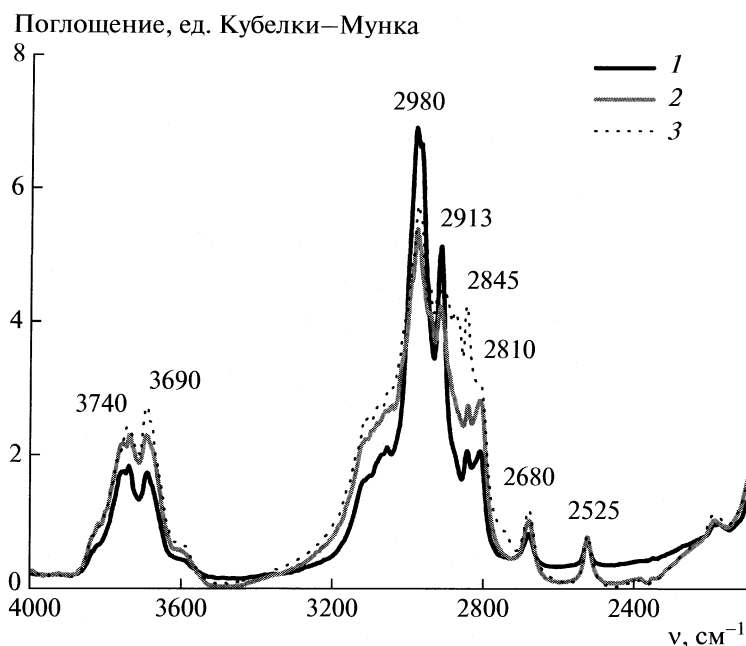


Рис. 1. ИК-спектры вакуумированных при 350°C полиметилсилоксана (1) и полицирконийметилсилоксана, содержащего 5 (2) и 10% ZrO_2 (3).

ставкой диффузного отражения [5], в интервале 6000–400 cm^{-1} с шагом 4 cm^{-1} . Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум накапливали 500 спектров. Интенсивность полос поглощения в спектрах выражали в единицах Кубелки–Мунка [6, 7]. В качестве стандарта использовали порошок CaF_2 . Регистрацию и обработку спектров осуществляли с использованием программы OMNIC.

Перед измерением спектров образцы в порошкообразном виде подвергали термовакуумной обработке при температурах 100, 150, 200, 250, 300 и 350°C в течение 2 ч (скорость нагрева 5 К/мин) для удаления физически адсорбированной воды. В качестве молекулы-теста на кислотные центры использовали дейтерированный ацетонитрил [8]. Адсорбцию проводили при комнатной температуре ~22°C и давлении насыщенных паров CD_3CN (96 мм рт. ст.).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены ИК-спектры контрольного ПМС и двух образцов ПЦМС с 5 и 10% ZrO_2 в диапазоне 4000–2100 cm^{-1} . Спектры всех исследуемых образцов после вакуумирования в интервале температур 100–350°C имеют аналогичный вид. В них присутствуют полосы поглощения в области 3500–3800 и 2500–3300 cm^{-1} .

Полоса при 3740 cm^{-1} характеризует валентные колебания изолированных $-Si-OH$ -групп, в то время как полоса при 3690 cm^{-1} относится к колебаниям возмущенных водородной связью OH -групп

[9, 10]. Наличие этих групп можно объяснить тем, что, в результате стерических препятствий, не все $-Si-OH$ -группы, образовавшиеся при гидролизе метилтриметоксисилана, вступили в реакцию конденсации с образованием $Si-O-Si$ -связей, часть из них осталась в свободном или слабосвязанном водородной связью состоянии. Наиболее вероятно, что эти группы располагаются в труднодоступных местах пористой структуры (в наиболее узких порах, в местах контактов глобул).

Полосы поглощения в области 2500–3300 cm^{-1} характеризуют симметричные и антисимметричные валентные колебания $C-H$ -связи в исходном МТМС, использованном для синтеза [10]. Увеличение температуры термовакуумной тренировки до 350°C не приводит к полному исчезновению этих полос в ИК-спектрах, что свидетельствует о термостойкости метильных групп до этой температуры. При переходе от исходного ПМС к ПЦМС, содержащему 5 и 10 % ZrO_2 , интенсивность полос метильных групп в ИК-спектрах уменьшается. Причиной этого может быть уменьшение содержания таких групп на поверхности вследствие увеличения концентрации на ней ионов циркония. Ранее отмечалось, что ионы циркония, благодаря большим размерам, не входят в кремне-кислородный каркас силикагелей путем изоморфного замещения атомов кремния, а локализуются на поверхности путем взаимодействия с поверхностными $Si-OH$ -группами [3]. Вероятно, в случае полиорганосилоксанов наблюдается подобное явление — ионы циркония

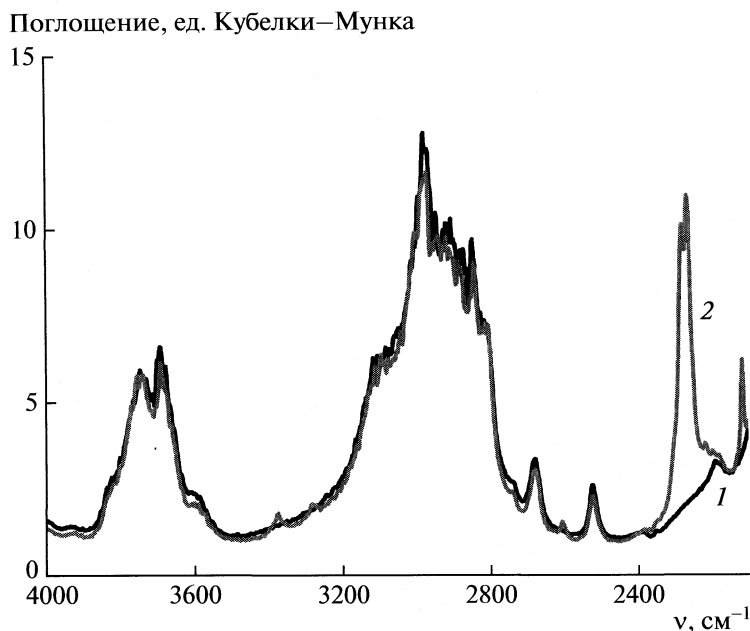


Рис. 2. ИК-спектры ПЦМС, содержащего 10% ZrO_2 , до (1) и после адсорбции CD_3CN (2).

не встраиваются в матрицу, а располагаются преимущественно на поверхности.

Таким образом, на поверхности исследуемых образцов после их термовакуумной обработки присутствуют центры двух типов – метильные $-Si-CH_3$ -группы и силанольные $-Si-OH$ -группы.

На рис. 2 представлены ИК-спектры ПЦМС, содержащего 10% ZrO_2 , в диапазоне $4000-2100\text{ см}^{-1}$ до и после адсорбции дейтерированного ацетонитрила. Отсутствие сдвига полос поглощения, принадлежащих OH -группам, свидетельствует о недоступности брэнстедовских (протонных) кислотных центров молекулам CD_3CN и подтверждает предположение о том, что они расположены в труднодоступных местах полиметилсилоксановой структуры. В то же время в спектре, зарегистрированном после адсорбции, наблюдаются полосы в диапазоне $2350-2100\text{ см}^{-1}$. Отсутствие сдвига полос поглощения, принадлежащих OH -группам, и появление полос, характерных для адсорбированного CD_3CN , наблюдалось также в спектре образца с 5%-ым содержанием ZrO_2 и контрольного ПМС.

В ИК-спектре дейтероацетонитрила, адсорбированного на поверхности контрольного ПМС (рис. 3) наблюдаются полосы поглощения при 2264 и 2116 см^{-1} . Первая полоса характерна для валентных колебаний $C\equiv N$ в молекуле ацетонитрила, адсорбированного на льюисовских (апротонных) кислотных центрах [11, 12]. Эти центры обладают слабой кислотностью, голубой сдвиг частоты валентных колебаний $C\equiv N$ при адсорбции ацетонитрила на них составляет 11 см^{-1} по

сравнению с частотой в газовой фазе (2253 см^{-1}) [13]. Кроме того, в спектрах всех образцов присутствует линия при 2116 см^{-1} , которая относится к деформационным колебаниям $C-D$ -связей в CD_3 -группе. Возможно также, что полоса при 2264 см^{-1} принадлежит молекуле ацетонитрила, физически адсорбированной на поверхности ПМС. Вакуумирование образца ПМС при температуре $\sim 22^\circ\text{C}$ в течение 30 мин приводит к исчезновению этих полос.

В спектрах полицирконийметилсилоксанов с адсорбированным CD_3CN (рис. 4) появляется новая полоса при 2302 см^{-1} . В соответствии с [8, 11, 12] полоса поглощения при 2302 см^{-1} принадлежит молекулам дейтерированного ацетонитрила, адсорбированного на льюисовских кислотных центрах. Эти центры обладают сильной кислотностью, сдвиг частоты валентных колебаний $C\equiv N$ при адсорбции ацетонитрила на них составляет 49 см^{-1} по сравнению с частотой в газовой фазе. Удаление CD_3CN вакуумированием при температуре $\sim 22^\circ\text{C}$ в течение 30 мин сопровождается уменьшением интенсивности этой полосы, однако полного исчезновения ее не происходит. Таким образом, на поверхности ПЦМС наряду с центрами физической адсорбции CD_3CN присутствуют льюисовские кислотные центры. Можно предположить, что такими центрами являются поверхностные координационно-ненасыщенные ионы циркония [14]. Образование координационно-ненасыщенных ионов циркония на поверхности ПЦМС происходит только после предварительного удаления остаточных количеств ионов

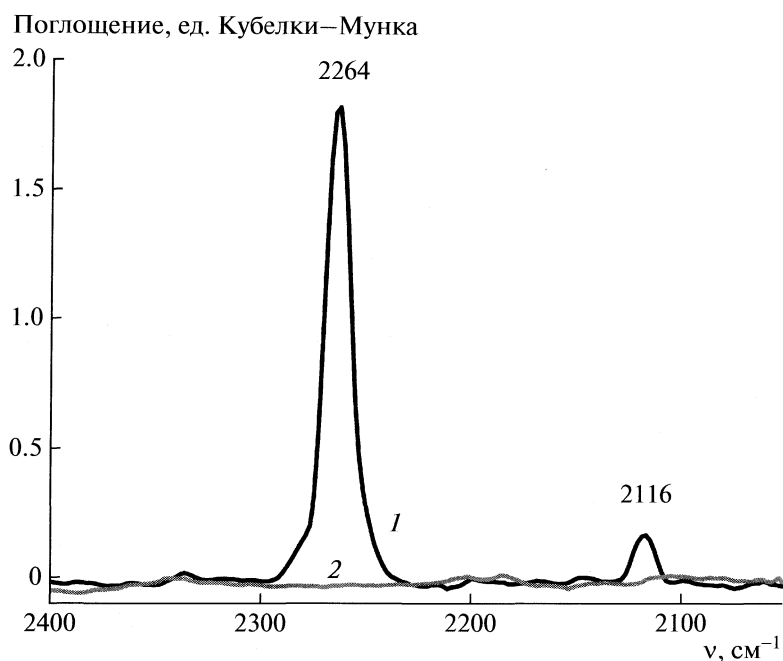


Рис. 3. ИК-спектры исходного полиметилсилоксана после адсорбции CD_3CN (1) и десорбции в вакуум (2).

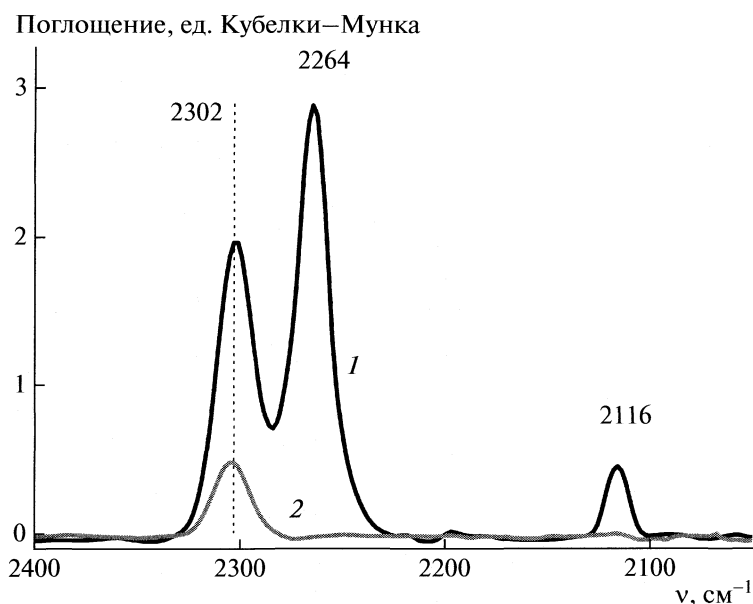
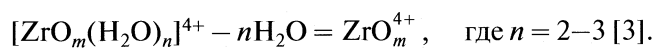


Рис. 4. ИК-спектры полицирконийметилсилоксана, содержащего 5% ZrO_2 после адсорбции CD_3CN (1) и десорбции в вакуум (2).

натрия ионным обменом с NH_4Cl при прокаливании при температуре 250°C . Их образование, как и в случае цирконийсиликагелей, можно представить схемой:



Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что введение ионов

циркония в матрицу полиметилсилоксана на стадии золеобразования приводит к формированию на ней льюисовских кислотных центров, представляющих собой координационно-ненасыщенные ионы циркония. Сочетание на поверхности гидрофобных метильных групп и координационно-ненасыщенных ионов циркония позволяет предполагать возможность использования полу-

ченных материалов в качестве гидрофобных катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слиякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение. Киев: Наукова думка, 1988.
2. Бондарь Л.А., Стружко В.Л., Неймарк И.Е. и др. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 8. С. 814.
3. Кустов Л.М., Бондарь Л.А., Боровков В.Ю. и др. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 6. С. 1392.
4. Бондарь Л.А., Цырина В.В., Дзюбенко Л.С. и др. // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 4. С. 477.
5. Боровков В.Ю., Кустов Л.М., Казанский В.Б. // Оптические методы в адсорбции и катализе. Алмата, 1981. 196 с.
6. Kustov L.M. // Topics in Catalysis. 1995. V. 4. P. 131.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой М.: Изд-во. МГУ, 1990. 318 с.
8. Паукишис Е.А., Юрченко Э.Н. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 3. С. 426.
9. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных молекул. М.: Наука, 1972. С. 110.
10. Гордон А., Форд Ф. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 С.
11. Medin A.S., Borovkov V.Yu., Kazansky V.B. et al. // Zeolites. 1990. V. 10. № 7. P. 668.
12. Angell C.L., Howell M.V. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 2551.
13. K.F. Purcell, R.S. Grado // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 919.
14. Кустов Л.М., Бондарь Л.А., Стахеев А.Ю., Толкачев Н.Н. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 12. С. 2318.

УДК 541.14

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ НАПРАВЛЕННЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА И ФТАЛОЦИАНИНА

© 2010 г. А. С. Алексеев*, Н. В. Ткаченко**, А. В. Ефимов**, Х. Лемметюйнен**

* Российская академия наук, Институт общей физики им. А.М. Прохорова, Москва

** Технологический университет Тампере, Финляндия

E-mail: alexandre.efimov@tut.fi

Поступила в редакцию 06.05.2009 г.

Синтезирован ряд новых фталоцианинов и диад фталоцианина-фуллерена (диады перенесены на твердые подложки в виде пленок Ленгмюра–Блоджетт). Полигексилтиофен (PHT) и/или фталоцианин (B6PH) использованы в качестве вторичных электронных доноров в многослойных структурах вместе с молекулами диад фталоцианина-фуллерена (B6PF) или порфирина-фуллерена (DHDбее), находившимися в матрице молекул октадециламина (ODA) в соотношении 1/9. С помощью метода максвелловского смещения заряда с временным разрешением изучен направленный фотоиндуцированный перенос электрона в пленках. Установлено, что добавление монослоя молекул вторичного донора B6PH к монослою молекул диады DHDбее/ODA (1/9) привело к увеличению фото-вольтаического отклика образца в 30 раз, однако не изменило темпа рекомбинации зарядов в сравнении с одним монослоем молекул диады; в случае бислойных образцов, состоявших из монослоев B6PF/ODA (1/9) и PHT/ODA (3/2) обе величины возросли. Поглощение видимого света в широкой области спектра достигнуто при использовании трехкомпонентных (PHT, B6PH и DHDбее) многослойных структур. Оценены относительные чувствительности образцов к возбуждающему излучению и проведено сравнение эффективностей преобразования ими световой энергии в электрический потенциал. Наибольшие значения чувствительности получены для трехкомпонентных образцов, приготовленных из монослоев PHT, B6PH и DHDбее, в которых величина чувствительности превосходила аналогичный параметр для отдельного монослоя молекул диады DHDбее в 500 раз.

На протяжении последних десяти лет изучению направленного фотоиндуцированного переноса электрона в органических молекулах уделяется повышенное внимание [1–4]. Изучаются различные донорно-акцепторные (ДА) молекулярные системы с целью использования таких молекул в виде тонкопленочных структур, способных превращать солнечный свет в электрическую энергию. Для приготовления молекулярных пленок разработано несколько методов. Одним из них является метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), позволяющий создавать мономолекулярные пленки с однородной ориентацией ДА-диад на поверхности твердой подложки [5]. При фотовозбуждении в пленке может происходить разделение зарядов между донорной и акцепторной частями молекул диады [6].

При проведении синтеза ДА-диад часто используются фуллерены, обладающие превосходными свойствами электронных акцепторов [1–4, 6, 7]. Однако фуллерен слабо поглощает свет в видимой области солнечного спектра. Для увеличения эффективности конверсии световой энергии в ДА-системах использованы красители с высокой поглощательной способностью видимого света и свойствами хороших электронных доно-

ров. Ряд исследований посвящен пленкам ДА-диад на основе фуллерена, приготовленным ЛБ-методом [8–12]. Так диады фитохлорина-фуллерена и порфирина-фуллерена убедительно продемонстрировали фотоиндуцированное разделение зарядов, как в растворах, так и в твердых пленках [11, 12]. Фотоиндуцированный внутримолекулярный перенос электрона в пленках изучался с помощью метода максвелловского заряда смещения (МЗС) с временным разрешением, который первоначально был описан в 1993 году [13, 14]. В чередующихся ЛБ-структурах диады фитохлорина-фуллерена и полимера поли(3-гексилтиофена) детально изучен межслойный направленный фотоиндуцированный перенос электрона [15]. В бислойных структурах, состоявших из монослоя молекул диады фитохлорина-фуллерена и монослоя молекул диацетиленового спирта амплитуда фото-вольтаического отклика и кинетика рекомбинации носителей в состоянии разделенных зарядов зависели от степени полимеризации (дозы УФ-облучения) мономеров диина и от формы образовавшегося полидиацетилен [16, 17].

Порфирины эффективно поглощают свет в достаточно узкой области голубой части спектра.

Область поглощения можно расширить путем замены донорных молекул порфирина в диаде на молекулы фталоцианина, или же монослой молекул фталоцианина может быть использован в качестве слоя вторичного электронного донора в бислойной пленочной структуре [18].

Настоящая работа посвящена приготовлению и изучению ЛБ-пленок, состоящих из молекул фталоцианина а также диад фталоцианина-фуллерена и порфирина-фуллерена с целью расширения спектральной области поглощения пленочных структур, что позволит увеличить их чувствительность к солнечному свету. Для изучения фотоиндуцированного направленного переноса электрона в моно- и мультислойных ЛБ-пленках использовался метод (МЗС). По результатам фото-вольтаических измерений максвелловского смещения заряда оценены относительные чувствительности образцов к возбуждающему излучению.

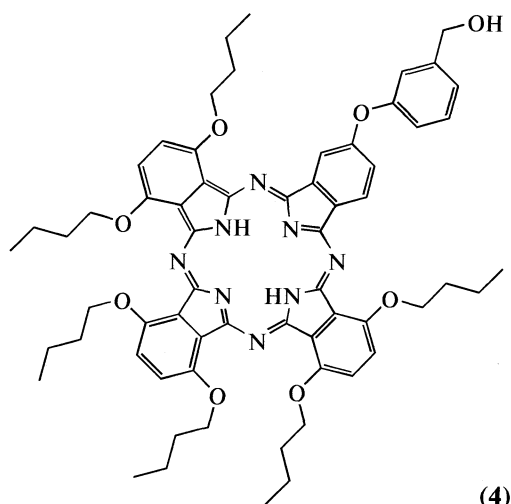
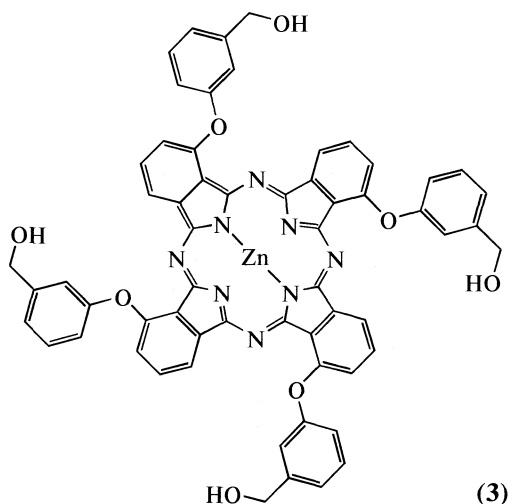
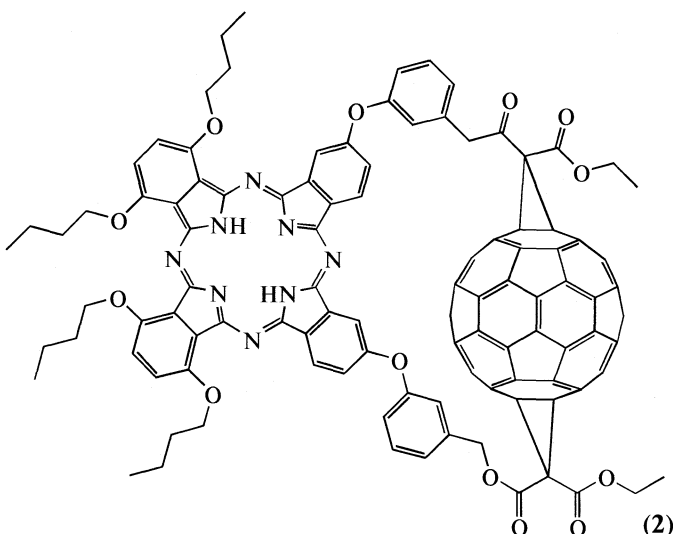
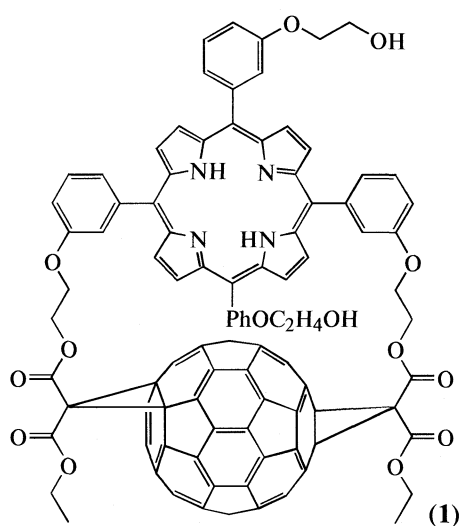
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

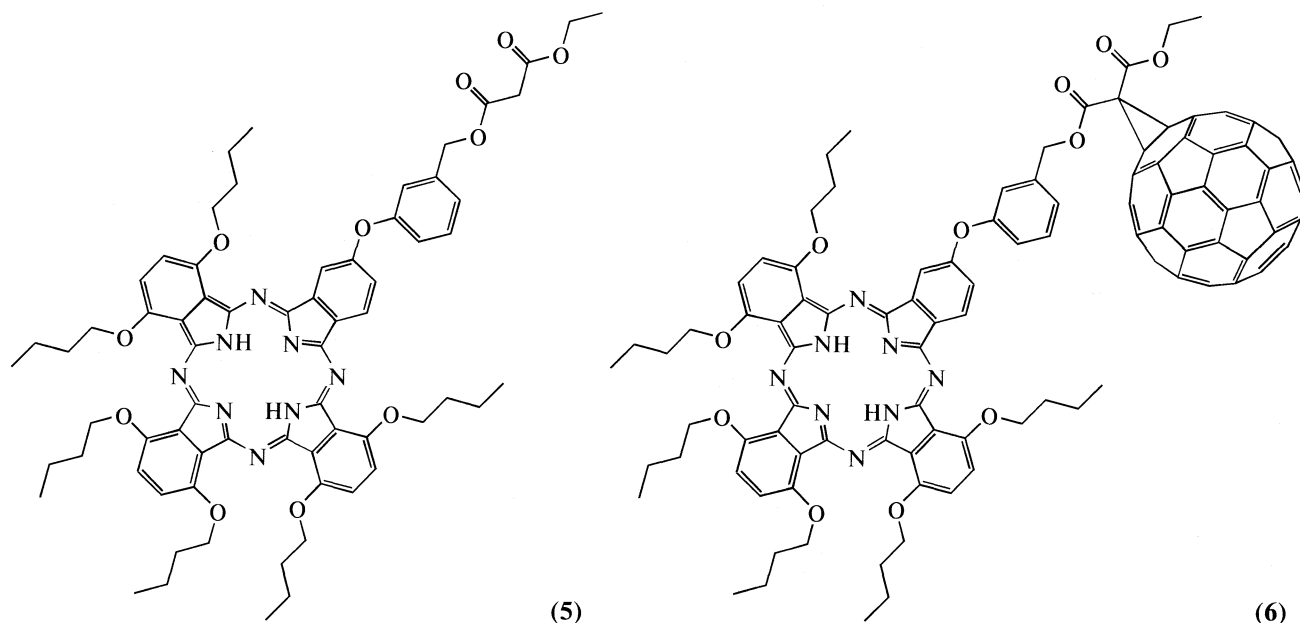
Реактивы и методы

Для приготовления и нанесения растворов для получения лентгмюровских пленок использовали хлороформ “ч.д.а” (Merck, Германия). Октадециламин ODA (чистота 99%) приобретен у Sigma, региорегулярный поли(3-гексилтиофен) PHT — у Aldrich Chemicals. Прочие реактивы и растворители, использованные в синтезе, приобретены у Aldrich Chemicals и, если не указано иное, использованы без предварительной очистки. Спектры ЯМР получены на спектрометре Varian Mercury (300 МГц) в дейтерохлороформе с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры получены на времяпролетном масс-спектрометре с электроспрейной ионизацией Waters LCT Premier XE.

Синтез

Структуры изученных фталоцианиновых молекул и диад приведены ниже:





Синтез и свойства порфирин-фуллереновой диады DHD6ee (1), фталоцианин-фуллереновой диады В4Р2F (2) и фталоцианина ZnPH4 (3) описаны ранее [19, 20].

1,4,5,8,9,12-Гексабутоксид-14-[3-(гидрокси-метил)феноксид]фталоцианин В6РН (4). 4-[3-(Гидрокси-метил)феноксид]фталоцитрил (245 мг, 1 ммоль), 2,5-дибутоксифталоцитрил (270 мг, 1 ммоль) и литиевую стружку (37 мг, 5.1 ммоль) суспендировали в 7 мл пентанола-1. Реакционную смесь в течение 12 ч кипятили под обратным холодильником в токе аргона. Темно-зеленый раствор охлаждали и упаривали под вакуумом. Полученный смолистый остаток растворяли в 70 мл хлороформа, промывали 100 мл 10% соляной кислоты, а затем трижды промывали 100 мл воды. Органический слой собирали, растворитель упаривали при температуре бани +70°C. Смесь продуктов реакции разделяли хроматографически на силикагеле Silica 100 (Merck). Градиентным элюированием (хлороформ, затем хлороформ/этанол 19/1) получали смесь фталоцианинов, которую затем повторно разделяли на силикагеле. Градиентным элюированием (хлороформ, хлороформ/ацетонитрил 475/25, хлороформ/ацетонитрил 275/25, затем хлороформ/этанол 380/25) получали три фталоцианиновых фракции А (17 мг), В (52 мг) и С (73 мг). Показатель R_f для фракций А, В и С на ТСХ (алюминиевые пластины с силикагелем Merck Silica gel 60 F254) составлял 0.86, 0.73 и 0.52. С помощью спектров ЯМР ^1H фракция А идентифицирована как 1,4,5,8,9,12-октабутоксифталоцианин, фракция С — как смесь региоизомеров 1,4,5,8-тетрабутоксид-10,14-бис[3-(гидрокси-метил)феноксид]фталоцианина, а фракция В — как целевой продукт 1,4,5,8,9,12-гексабу-

токсид-14-[3-(гидрокси-метил)феноксид]фталоцианин. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 9.08 (д, $J = 8.2$, 1H, 16-H), 8.68 (с, 1H, 13-H), 7.68 (д, $J = 2.1$, 1H, 15-H), 7.62–6.97 (м, 10H, фтало-Н, Ar-Н), 4.93–4.76 (м, 8H, 4,5,8,9- $\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 4.72 (с, 1H, Ar CH_2OH), 4.58 (т, $J = 6.4$, 2H, 1- $\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 4.50 (т, $J = 6.4$ Hz, 2H, 12- $\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 2.2–0.8 (м, 42H, $\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), –0.2 (с, 2H, NH), гидроксильные протоны Ar CH_2OH не разрешены. Масс-спектр, m/z : вычислено для $\text{C}_{63}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_8$ ($M + H$) $^+$, 1069.5552; найдено 1069.5555, 1070.5680.

1,4,5,8,9,12-Гексабутоксид-14-[3-(этилмалонатооксид-метил)феноксид]-фталоцианин (5). К раствору 1,4,5,8,9,12-гексабутоксид-14-[3-(гидрокси-метил)феноксид]фталоцианина (21 мг, 0.018 ммоль) в 4 мл дихлорметана добавляли этилмалонил хлорид (0.007 мл, 0.05 ммоль) и триэтиламин (0.008 мл, 0.005 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 14 ч при комнатной температуре. После обычной обработки реакционную смесь разделяли на силикагеле (элюент хлороформ), собирая основную зеленую фракцию. Растворитель упаривали, получая 20 мг (91%) 1,4,5,8,9,12-гексабутоксид-14-[3-(этилмалонатооксид-метил)-феноксид]фталоцианина (5). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 9.24 (д, $J = 8.2$, 1H, 16-H), 8.68 (д, $J = 2$, 1H, 13-H), 7.78 (дд, $J_1 = 2$, $J_2 = 8.2$, 1H, 15-H), 7.66–7.10 (м, 10H, фтало-Н, Ar-Н), 5.27 (с, 1H, Ar CH_2OR), 4.86 (т, $J = 7$, 8H, 4,5,8,9- $\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 4.67 (т, $J = 6.4$, 2H, 1- $\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 4.56 (т, $J = 6.4$, 2H, 12- $\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$), 4.15 (к, $J = 7.2$, 2H, OCH_2CH_3), 3.44 (с, 2H, OCOCH_2COO), 2.48–1.43 (м, 24H, $\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3$), 1.30–0.93 (м, 21H, CH_3), 0.02 (с, 2H, NH). Масс-спектр m/z : вычислено для $\text{C}_{68}\text{H}_{78}\text{N}_8\text{O}_{11}$ ($M + H$) $^+$, 1183.5868; найдено 1183.6012, 1184.5710.

Диада В6РФ. Фуллерен C_{60} (8 мг, 0.011 ммоль), йод (3.5 мг, 0.014 ммоль) и 1,4,5,8,9,12-гексабутоксид-14-[3-(этилмалонатооксиметил)феноксифталоцианин (12 мг, 0.01 ммоль) растворяли в 60 мл толуола на ультразвуковой бане и перемешивали под аргоном в течение 15 мин. К полученному раствору добавляли 1,8-дизабицикло[5,4,0]ундец-7-ен ДБУ (0.0042 мл, 0.03 ммоль) и перемешивали реакционную смесь в течение 3 часов, защищая от света. Растворитель выпаривали, а смесь продуктов разделяли на силикагеле (элюент хлороформ), собирая основную зеленую фракцию. Растворитель выпаривали, а сухой остаток промывали пентаном, получая 10 мг (52%) диады В6РФ. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., J , Гц): 9.26 (д, $J = 8.2$, 1H, 16-H), 8.87 (д, $J = 2$, 1H, 13-H), 7.79 (дд, $J_1 = 2$, $J_2 = 8.2$, 1H, 15-H), 7.67–7.14 (м, 10H, фтало-H, Аг-H), 5.56 (с, 1H, АгСН₂ОН), 4.86 (уш. т, $J = 7$ Hz, 8H, 4,5,8,9-ОСН₂С₃Н₇), 4.67 (т, $J = 6.4$, 2H, 1-ОСН₂С₃Н₇), 4.53 (т, $J = 6.4$, 2H, 12-ОСН₂С₃Н₇), 4.48 (к, $J = 7.2$, 2H, ОСН₂СН₃), 2.51–0.83 (м, 45H, ОСН₂С₂Н₄СН₃, ОСН₂СН₃), 0.07 (с, 2H, NH). Масс-спектр m/z : вычислено для $C_{128}H_{76}N_8O_{11}$ ($M + H$)⁺, 1902.5745; найдено 1902.4778, 1903.4824.

Приготовление пленок

Для измерения изотерм сжатия и формирования монослоев, а также их переноса на твердые подложки применялись установки KSV LB 5000 и LB Mini trough system (KSV Ltd.). В качестве субфазы использовалась Milli-Q-вода, содержащая фосфатный буфер (0.5 ммоль Na₂HPO₄ и 1 ммоль NaH₂PO₄) с pH ~ 7. Температура субфазы поддерживалась в пределах 19 ± 0.5°C. Для проведения спектроскопических исследований пленки переносились на кварцевые пластинки. Пластинки предварительно очищались по стандартной технологии [5], а затем в течение 15 мин подвергались плазменному отжигу в атмосфере азота при низком давлении с помощью прибора PDC-23G (Harrick). Образцы для фотоэлектрических измерений готовились на стеклянных пластинках, покрытых полупрозрачным слоем окиси индия и олова (ITO), имевшим сопротивление ~10 Ом. Такие подложки очищались с помощью ацетона и хлороформа в ультразвуковой ванне (30 мин в каждом растворителе) и затем отжигались в течение 10 минут в плазме непосредственно перед их использованием для нанесения монослоев. Нанесение на подложку девяти или 10 слоев ODA на поверхность ITO предотвращало взаимодействие между активными слоями и ITO электродом. Нанесение 20 или 21 слоя ODA на структуру предохраняло активные слои от прямого контакта с верхним электродом (капля жидкого металла InGa).

Спектроскопические исследования

Стационарные спектры поглощения слоистых структур записывались с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600.

Фотоэлектрические измерения

Фотоиндуцированный направленный перенос электрона в пленках изучался с помощью МЗС-метода. Образцы возбуждались импульсным (10 нс) титан-сапфировым лазером (CF125, SOLAR ТП, Белоруссия) на длинах волн ~770 (основная гармоника) и ~430 нм (вторая гармоника), накачка которого осуществлялась второй гармоникой Nd:YAG лазера с модулированной добротностью (LF114, SOLAR ТП, Белоруссия). Временное разрешение системы определялось шириной импульса возбуждения и составляло 10 нс. Образцы для фотоэлектрических измерений имели следующую структуру: стеклянная пластина/ITO электрод/9–10 слоев ODA/активные слои/20–21 слой ODA/InGa электрод. Монослой молекул можно было перенести с поверхности водной субфазы на твердую подложку либо при перемещении последней из воды на воздух (“вверх”), либо в противоположном направлении (“вниз”). Это позволяло получать пленочные структуры с противоположной ориентацией молекул донорно-акцепторных диад по отношению к поверхности ITO электрода и различной последовательностью монослоев в образцах. Поскольку темновая проводимость образцов была очень низкой ($R_{\text{обр}} > 10^{10}$ Ом), они могли рассматриваться как конденсаторы с емкостями в 100–200 пФ. Благодаря большому входному сопротивлению предусилителя (100 МОм или 10 ГОм) измерения МЗС проводились в фотovoltaическом режиме во временных интервалах от 10 нс до 10 мс или 1.0 с соответственно. Измеренные сигналы МЗС отражали фотоиндуцированное перемещение электрона в слоистых структурах в направлении перпендикуляра к поверхности пленки. Амплитуды сигналов были прямо пропорциональны количеству зарядов и величине их смещения в направлении перпендикуляра к поверхности пленки. Затухание сигнала во времени определялось процессом рекомбинации состояния с разделенными зарядами в исследуемых пленках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пленки и изотермы

Ленгмюровские пленки формировались на поверхности водной субфазы, содержащей фосфатный буфер. Раствор исследовавшихся молекул в хлороформе ($c = 0.2$ – 0.35 ммоль) распределялся по этой поверхности. Условия формирования монослоев смесей PHT/ODA и DHDбее/ODA и их пере-

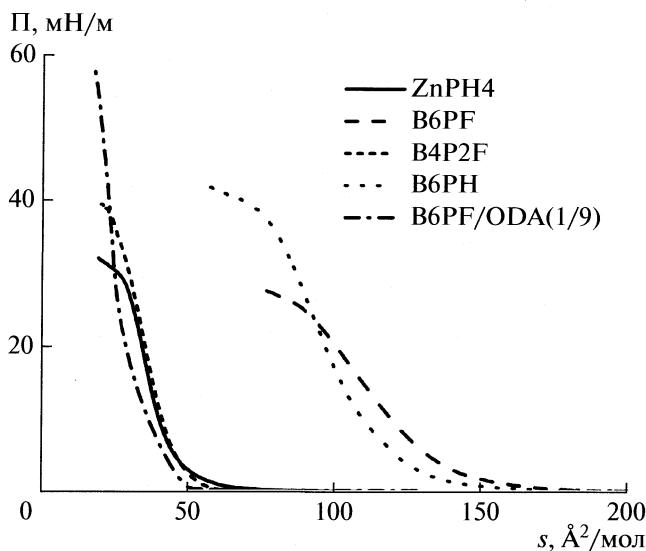


Рис. 1. П-А-изотермы сжатия исследуемых соединений; s – площадь.

носа на твердые подложки описаны ранее [12, 15]. Для остальных исследованных веществ скорость сжатия (формирования) ленгмюровского монослоя равнялась $15 \text{ см}^2/\text{мин}$. Монослои переносились на твердые подложки при скоростях перемещения последних: $7 \text{ мм}/\text{мин}$ (вниз) и $5 \text{ мм}/\text{мин}$ (вверх). На рис. 1 представлены изотермы зависимости поверхностного давления от площади на молекулу (П-А) для фталоцианинов (B6PH, ZnPH4), диад фталоцианина-фуллерена (B6PF, B4P2F), а также для смеси молекул B6PF с молекулами матрицы ODA. Формы П-А изотерм для 100% фталоцианина B6PH и диады B6PF оказались типичными для расширенных монослоев с приемлемой величиной средней площади, приходящейся на одну молекулу около 150 Å^2 . Изотерма смеси молекул B6PF (10 мол. %) и ODA (90 мол. %) показала более высокое давление коллапса и наличие конденсированного состояния монослоя в интервале поверхностных давлений от 25 до 40 мН/м. Площади на молекулу, полученные для 100% фталоцианина ZnPH4 и диады B4P2F, оказались значительно меньше, чем ожидалось для моноцикла фталоцианина, лежащего на водной поверхности. Это означает, что в данном случае пленки, сформированные на поверхности субфазы, не являлись монослоями однородно ориентированных молекул.

Пленки, образованные из молекул B6PH, B6PF и B4P2F, можно перенести ЛБ-способом на твердые подложки при величине поверхностного давления в слое $18\text{--}20 \text{ мН}/\text{м}$. Получить многослойную ЛБ-пленку удавалось только в случае молекул B6PH. При этом коэффициент переноса монослоев на подложку находился в пределах $0.8\text{--}1.0$. Многослойная структура диады B4P2F

получена при переносе слоев на подложку методом Ленгмюра–Шеффера (ЛШ). Этот же метод применен при приготовлении моно- и мультислойных пленок диады B6PF. Ленгмюровские монослои смеси молекул диады B6PF (10 мол. %) и матрицы (ODA) переносились на твердые подложки ЛБ способом в виде структуры Y-типа при величине поверхностного давления $30 \text{ мН}/\text{м}$ с коэффициентом переноса, близким к единице.

Спектры поглощения

На рис. 2 представлены стационарные спектры поглощения веществ, перенесенных на кварцевые пластинки ЛБ или ЛШ методами. Широкие Q-полосы фталоцианиновых соединений со свободным основанием перекрывают область между 600 и 850 нм. Полоса поглощения ZnPH4 оказалась более узкой и в ней наблюдаются два максимума при 640 и 710 нм. Широкие Q-полосы соединений со свободным основанием указывают на большее взаимодействие между хромофорами. Использование этих соединений позволило расширить область поглощения видимого света пленочными структурами.

На рис. 3 показаны спектры поглощения ЛБ-пленки диады B6PF (10 мол. %) в зависимости от количества монослоев. Величина поглощения пропорциональна числу перенесенных слоев, что свидетельствует о воспроизводимости качества монослоя. Отличительной чертой спектра поглощения ЛБ-пленки молекул диады порфирина-фуллерена DHDбее (10 мол. %) явилось наличие узкой полосы Soret с максимумом при 436 нм [12]. Спектр поглощения ЛБ-пленки полимера PHT (60 мол. %) представлял собой широкую полосу с максимумом при 540 нм [15].

ФОТО-ВОЛЬТАИЧЕСКИЕ (МЗС) ИЗМЕРЕНИЯ

Внутрислойный перенос электрона. Известно, что знак фото-вольтаического отклика зависит от ориентации донорно-акцепторного комплекса по отношению к поверхности ИТО электрода [11]. Поэтому измеряемый сигнал МЗС зависит от структуры и амфифильных свойств молекул диад. Так, фото-вольтаические отклики имеют противоположные знаки для монослоев диад порфирина-фуллерена (DHDбее) и фталоцианина-фуллерена (B6PF), хотя перенос пленок на подложку происходит при одинаковом направлении их перемещения через монослой, сформированный на поверхности жидкой субфазы (например, из субфазы на воздух). Это означает, что диады DHDбее и B6PF имеют противоположную ориентацию на поверхности субфазы. В ленгмюровском монослое молекул DHDбее ближе к поверхности воды находятся порфириновые (донорные) части диад,

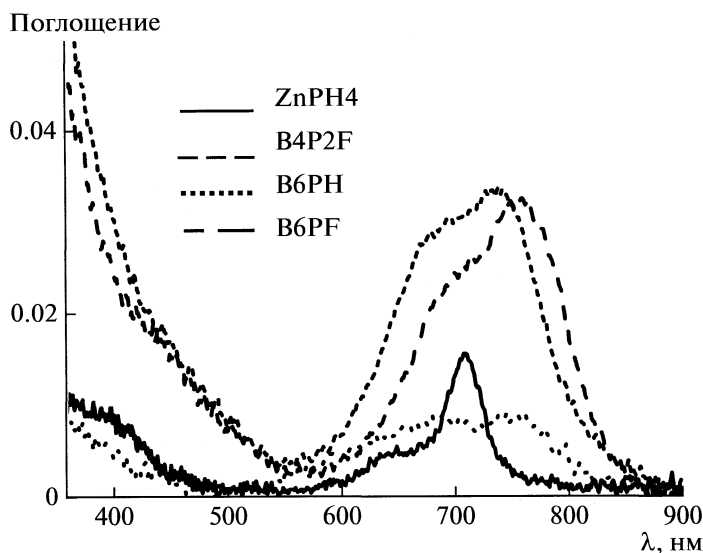


Рис. 2. Спектры поглощения монослойных пленок исследуемых соединений.

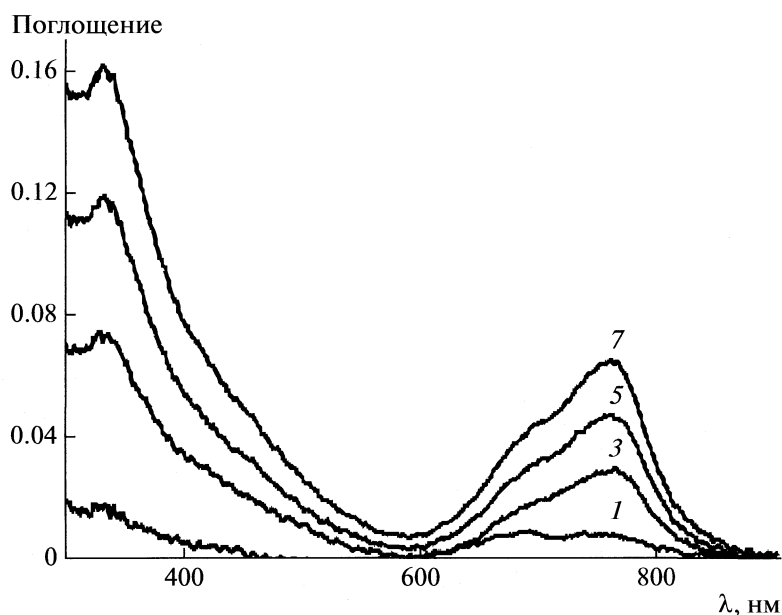


Рис. 3. Спектры поглощения ЛБ-слоев (цифры у кривых – количество монослоев), приготовленных из смеси молекул диады B6PF и матрицы ODA в молярном соотношении 1/9.

а в случае молекул B6PF – фуллереновые (акцепторные) части этих диад. Молекулы обеих диад смешаны с молекулами ODA в соотношении 1/9, а пленки приготовлены ЛБ-методом.

Фото-вольтаические сигналы монослойных пленок, состоящих из молекул B6PF/ODA (1/9) и перенесенных на подложки при их перемещении “вверх” и “вниз”, представлены на рис. 4. Импульсное оптическое возбуждение осуществлялось на длине волны 760 нм. Амплитуды и кинетика МЗС сигналов этих образцов оказались схожими с анало-

гичными характеристиками, измеренными ранее для монослоев DHDбее/ODA (1/9) [12].

Межслойный перенос электрона. Монослой полигексилтиофена (PHT) в матрице молекул ODA (3/2) был ранее успешно использован в качестве вторичного электронного донора в бислойных структурах, состоявших из монослоев диады фитохлорина-фуллерена (PF, 30 мол. %) и PHT [15]. В таких структурах наблюдался межслойный направленный фотоиндуцированный перенос электрона. По сравнению с отдельно взятым моно-

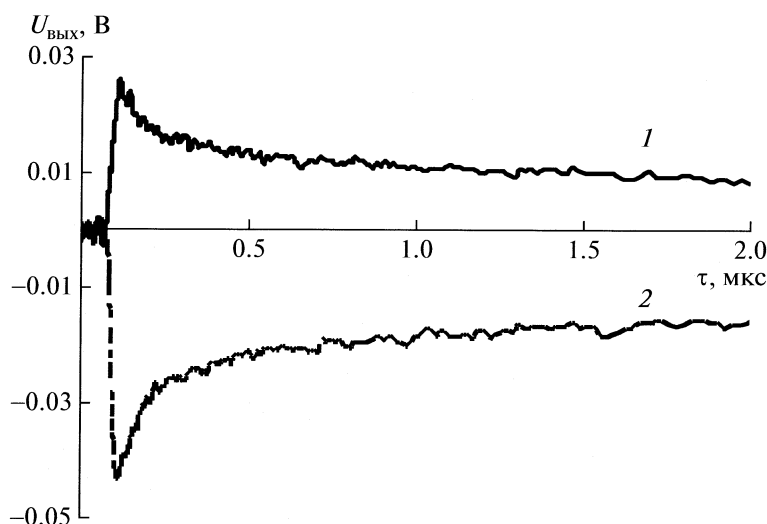


Рис. 4. Фото-вольтаические сигналы монослоев смеси молекул В6PF/ODA (1/9) с противоположной ориентацией диад на подложках: 1 – вверх, 2 – вниз.

слоем молекул диады PF увеличилось расстояние между разделенными зарядами и время жизни этого состояния. В настоящей работе изучали бислойные структуры, состоявшие из монослоя молекул диады В6PF (10 мол. %) и монослоя полимера РНТ (60 мол. %). Приготовлены образцы со структурами двух типов:

а) стекло/ITO/ODA(10)/В6PF(1 вверх)/РНТ(1 вниз)/ODA(21)/InGa;

б) стекло/ITO/ODA(10)/РНТ(1 вверх)/В6PF(1 вниз)/ODA(21)/InGa.

На рис. 5 показаны фото-вольтаические отклики таких структур. Возбуждение первичного донора фталоцианина происходит на длине волны 764 нм. Амплитуды откликов таких бислойных структур в пять раз больше, чем в случае образцов с единственным монослоем молекул диады В6PF (10 мол. %). Различия между бислойными и монослойными образцами в амплитудах сигналов и временах их затухания подтверждает двухступенчатый механизм направленного фотоиндуцированного переноса электрона в бислойном образце [15]. Сначала фотовозбужденный электрон переходит с первичного донора фталоцианина на фуллерен, а затем электрон с вторичного донора политиофена спонтанно переходит на катион фталоцианина. Таким образом, увеличение расстояния между разделенными зарядами приводит к росту амплитуды фото-вольтаического отклика, а миграция дырок в слое полимера увеличивает время рекомбинации зарядов. В попытке еще больше увеличить расстояния между разделенными зарядами приготовлены образцы с повторяющимися бислойными структурами.

Повторяющиеся бислойные структуры. Три образца с количеством активных бислоев (РНТ –

В6PF), равным 1, 2 и 10, приготовлены в одинаковых экспериментальных условиях. Образцы имели следующую структуру: стекло/ITO/ODA(10)/[РНТ(1 вверх)/В6PF(1 вниз)]_n/ODA(21)/InGa, где *n* – количество бислоев в структуре.

Сравнительные измерения МЗС этих образцов проведены при оптическом импульсном возбуждении первичного донора, фталоцианина, на длине волны 764 нм. Для образцов с одним и двумя активными бислоями плотность энергии оптического возбуждения составляла 3.75 мкДж/см², а для образца с 10 бислоями она равнялась 1.12 мкДж/см². На рис. 6 показаны фото-вольтаические сигналы этих образцов. Величина амплитуды сигнала оказалась пропорциональной количеству бислоев. Можно предположить, что в эксперименте измеренный фото-вольтаический сигнал получался в результате суммирования сигналов от каждого бислоя. В этом случае в результате оптического возбуждения разделение зарядов происходило в каждом бислое между РНТ и В6PF слоями, а перенос заряда между бислоями отсутствовал. На рис. 7 показан фото-вольтаический сигнал образца с 10 бислоями, измеренный в двух временных диапазонах. Здесь время жизни состояния с разделенными зарядами заметно больше по сравнению с образцом, имевшим один бислой. Через 2 мс после выключения импульса возбуждения амплитуда сигнала уменьшилась менее чем в 2 раза, в то время как в образце с одним бислоем сигнал уменьшился в 10 раз. Данный результат указывает на возможность перехода электронов не только внутри бислоев, но и между бислоями. В этом случае время рекомбинации зарядов увеличивается как за счет их миграции по полимер-

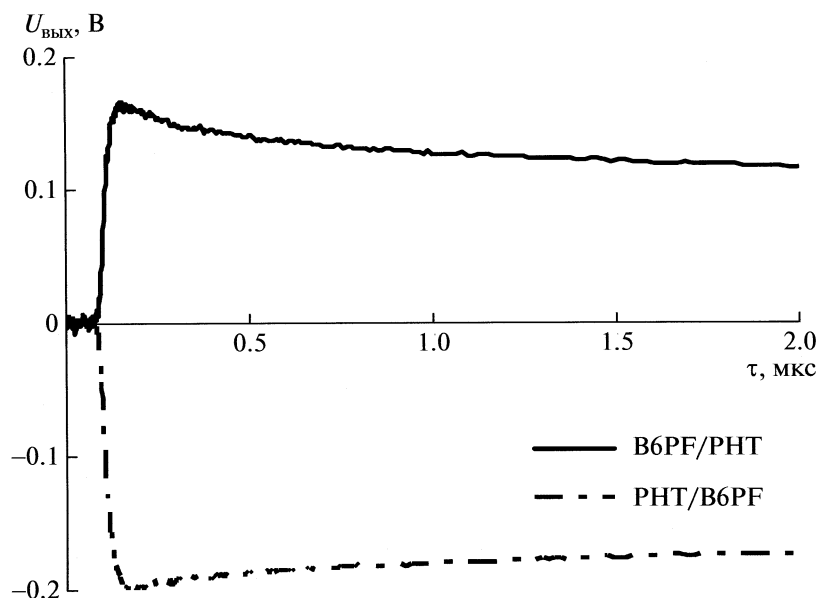


Рис. 5. Фото-вольтаические отклики бислойных образцов двух типов: B6PF/ODA–PHT/ODA (положительный сигнал), PHT/ODA–B6PF/ODA (отрицательный сигнал).

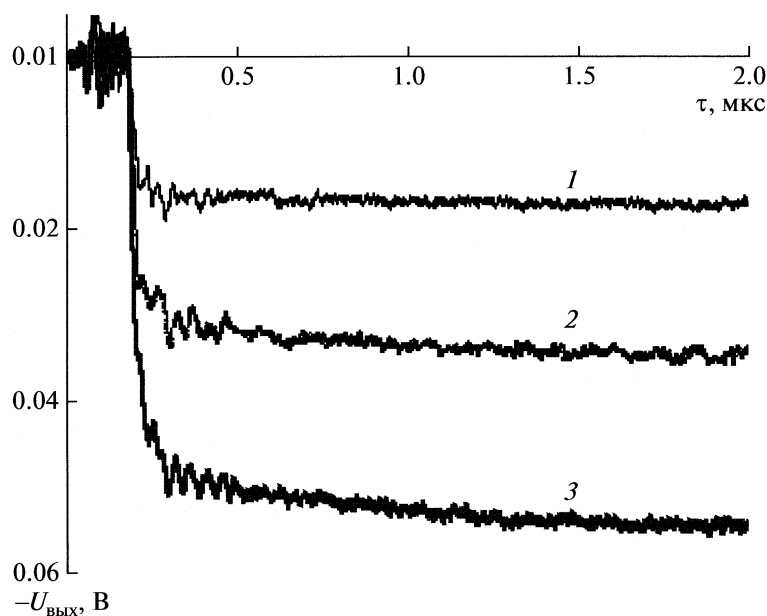


Рис. 6. Фото-вольтаические сигналы образцов бислойной структуры PHT/ODA–B6PF/ODA (1), повторенной на подложках 2 (2) и 10 раз (3). Подробнее см. текст.

ным цепям политиофена, так и в результате перехода зарядов из одного бислоя в другой.

Зависимость фото-вольтаического отклика образца с 10 бислоями PHT–B6PF от величины плотности энергии оптического возбуждения ($\lambda = 764 \text{ нм}$) представлена на рис. 8. Сигнал возрастал линейно вплоть до величины 15 мкДж/см^2 , а при 80 мкДж/см^2 его насыщение еще не было достигнуто. Согласно данным [21], полученным

при изучении пленок фталоцианина, благодаря экситон-экситонной аннигиляции между хромофорами фталоцианина, насыщения сигнала можно ожидать при плотностях энергии возбуждения, превышающих 100 мкДж/см^2 . В условиях данного исследования наивысшая плотность возбуждения, при которой интенсивность сигнала достигала предела области линейного отклика предусилителя, составляла 80 мкДж/см^2 .

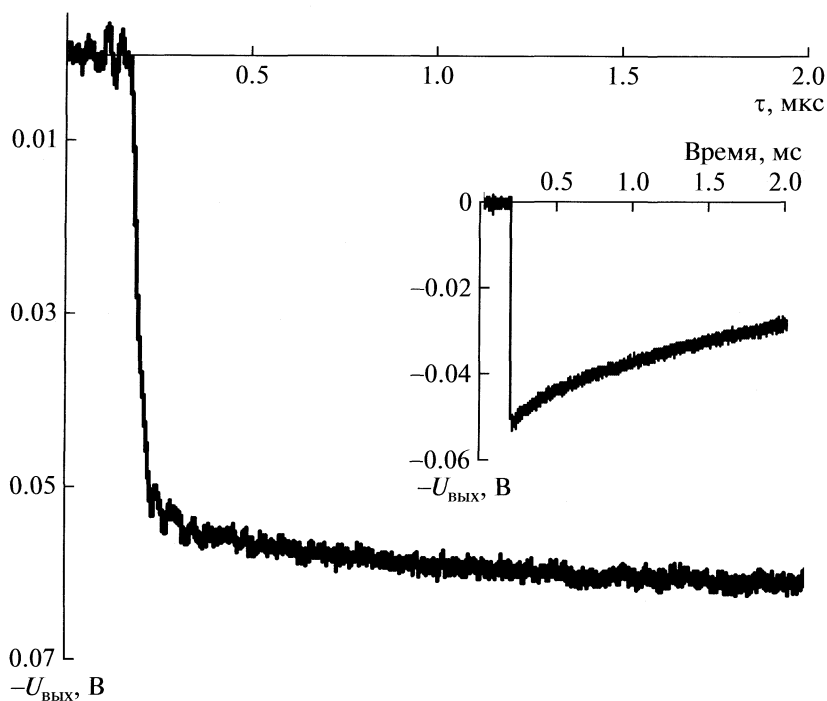


Рис. 7. Фото-вольтаические сигналы образца (PHT/ODA–V6PF/ODA) × 10.

Слой фталоцианина в качестве вторичного донора. Два типа образцов получены путем переноса бислоев DHDбее (10%) (вниз)/V6PH (100%) (вверх) или V6PH (вниз)/DHDбее (вверх) на подложки, покрытые пленкой ИТО. Как и в предыдущих экспериментах активные бислои отделены от

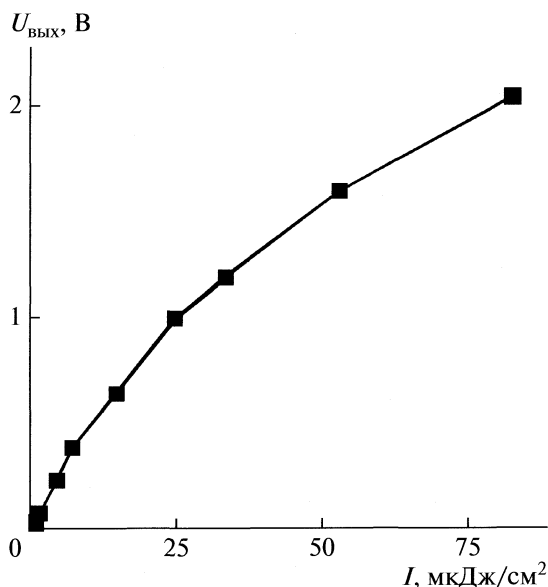


Рис. 8. Зависимость амплитуды фото-вольтаического отклика от величины плотности энергии оптического возбуждения ($\lambda = 763$ нм) для образца со структурой (PHT/ODA–V6PF/ODA) × 10.

ИТО и InGa электродов мультислоями ODA. При оптическом возбуждении хромофоров порфирина ($\lambda = 436$ нм, $E = 150$ мкДж/см²) образцы двух типов демонстрировали фото-вольтаические сигналы с противоположными знаками и одинаковыми амплитудами (рис. 9). При возбуждении вторичного донора фталоцианина ($\lambda = 766$ нм, $E = 150$ мкДж/см²) формы фото-вольтаических откликов почти не изменились, а их амплитуды в три раза меньше, чем при возбуждении первичного донора, порфирина.

Приложение внешнего электрического напряжения (± 0.5 В) к образцам слабо влияло на величину измеряемого сигнала ($\sim 10\%$), что указывает на достаточно хорошую однородность ориентации доноров и акцепторов в пленке.

Фото-вольтаический отклик бислошной структуры V6PH-DHDбее в 30 раз больше аналогичного отклика от отдельного монослоя диады ($\lambda = 436$ нм). Однако временное затухание сигнала в обоих случаях происходит одинаково. Добавление монослоя V6PH (100%) к монослою диады DHDбее (10 мол. %) не изменяет форму фото-вольтаического отклика в пределах временной шкалы от 0 до 2 мкс. Считая, что скорость рекомбинации зарядов в монослое диады должна контролироваться движением электронов по монослою вдоль макроциклов, можно прийти к заключению о том, что в бислошном образце миграция зарядов в слое вторичного донора отсутствовала. Таким образом, добавление монослоя V6PH существенно

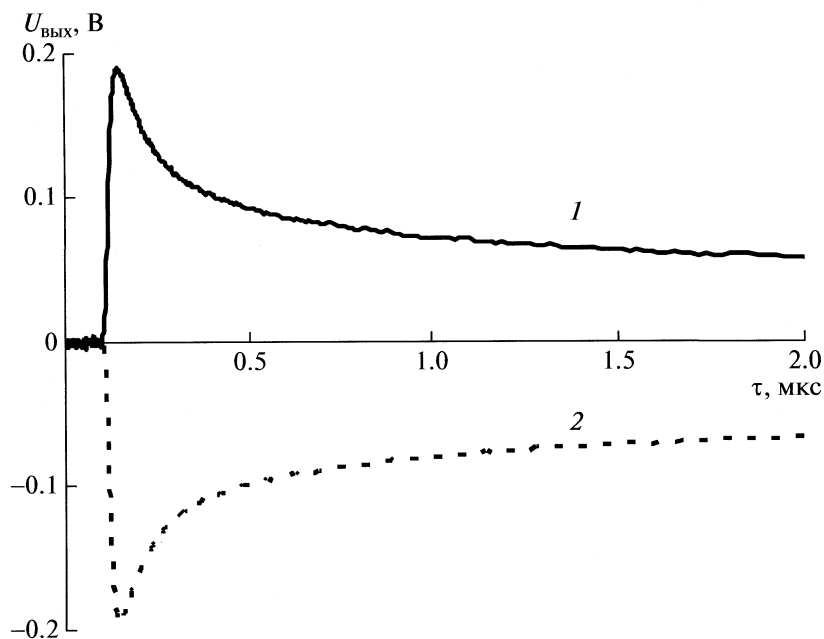


Рис. 9. Фото-вольтаические сигналы ($\lambda = 436$ нм) бислойных образцов двух типов: DHDбее/ODA–B6PH (1); B6PH–DHDбее/ODA (2).

увеличивает фото-вольтаический сигнал, полученный от монослоя диады, но не изменяет темп рекомбинации зарядов. В то же время добавление монослоя полимера PHT (60 мол. %) к монослою диады B6PF (10 мол. %) приводит к заметному росту постоянной времени рекомбинации зарядов за счет их миграции по цепям полимера.

Трехкомпонентные слоистые структуры. Для увеличения расстояния между разделенными зарядами и времени жизни такого состояния к бислойной структуре DHDбее–B6PH добавлен монослой полимера PHT (60 мол. %). С помощью ЛБ-метода были приготовлены образцы со следующей структурой:

ITO/ODA(9)/PHT (вниз, вверх)/B6PH (вниз)/DHDбее (вверх)/ODA(20)/InGa.

Фото-вольтаические отклики измерялись либо при возбуждении первичного донора порфирина ($\lambda = 436$ нм), либо вторичного донора фталоцианина ($\lambda = 767$ нм). Амплитуда сигнала такого образца в три раза больше сигнала от бислойной структуры при оптическом возбуждении на длине волны 767 нм. Однако разница оказалась еще заметнее при возбуждении первичного донора ($\lambda = 436$ нм) (рис. 10). В эксперименте плотность энергии возбуждения для бислойного образца в 5.3 раза больше, чем для образца с добавлением слоя PHT. В результате амплитуда сигнала трехкомпонентного образца оказалась в 15 раз больше, чем бислойного и почти в 500 раз больше сигнала от монослоя молекул диады DHDбее (10 мол. %). Такое увеличение сигнала можно объяснить наличием трехступенчатого фотоиндуцированного направленного

перемещения заряда. Первая ступень – внутримолекулярный перенос электрона от фотовозбужденного первичного донора порфирина на фуллерен. Вторая и третья ступени – межмолекулярные переходы электрона сначала с фталоцианина на катион порфирина, а затем с политиофена на катион фталоцианина. Таким образом, электроны оказывались на фуллерене, а дырки на политиофене. Время жизни состояния с разделенными зарядами в образце значительно превышает аналогичный параметр для монослойного и бислойного образцов по указанным выше причинам.

Относительные чувствительности образцов. Сравнение образцов было выполнено путем расчета их относительных чувствительностей к возбуждающему излучению. Амплитуды фото-вольтаических откликов нормализованы посредством энергий возбуждения. На рис. 11 суммированы полученные результаты. В чередующихся структурах чувствительность образцов выше при оптическом возбуждении первичных доноров (порфирина в DHDбее или фталоцианина в B6PF). Для бислойных образцов B6PH/DHDбее и PHT/B6PF результаты измерений идентичны. Наибольшие величины чувствительности получены для образцов, приготовленных на основе трех активных соединений: диады DHDбее, фталоцианина B6PH и политиофена PHT. При оптическом возбуждении первичного донора на длине волны 436 нм чувствительность образцов достигала $27 \text{ В} \cdot \text{см}^2/\text{мДж}$.

Таким образом, с помощью техники Ленгмюра–Блоджетт приготовлены молекулярные пленки фталоцианинов и диад фталоцианина-фулле-

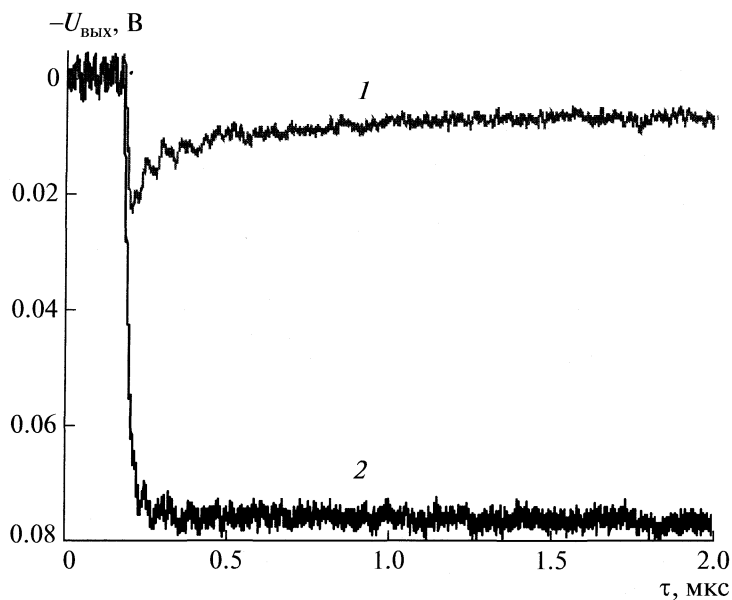


Рис. 10. Фото-вольтаический сигнал бислойной ЛБ-структуры В6РН-DHD6еe/ODA (1) и его изменение при добавлении к такому бислою двух монослоев РНТ/ODA (2).

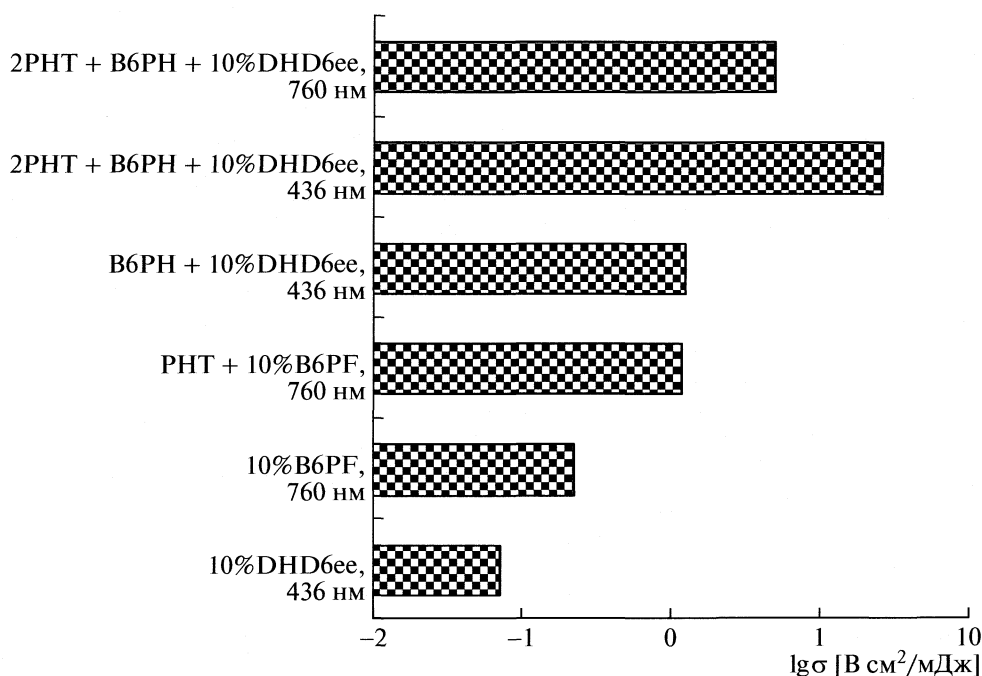


Рис. 11. Относительные чувствительности (σ) образцов различного состава к возбуждающему лазерному излучению, рассчитанные по результатам фото-вольтаических измерений.

рена, а также диады порфирина-фуллерена и политиофена. Многослойные структуры созданы с целью расширения области поглощения света этими пленками. Измерены амплитуды фото-вольтаических откликов образцов. Сигналы регистрировали путем измерения максвелловского заряда смещения с временным разрешением в

интервале от наносекунд до миллисекунд. Добавление слоя вторичного электронного донора, состоявшего на 100% из молекул фталоцианина В6РН, к монослою молекул диады порфирина-фуллерена DHD6еe (10 мол. %) привело к заметному увеличению фото-вольтаического отклика образца, но не повлияло на темп рекомбинации

зарядов. Наибольшую эффективность в преобразовании света в электрический потенциал продемонстрировали образцы, в которых одновременно присутствовали слои политиофена, фталоцианина и диады порфирина-фуллерена.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Академии Финляндии (Грант № 07-02-91016-АФ_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maggini M., Scorrano G., Prato M.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 9798.
2. *Liddell P.A., Sumida J.P., Macpherson A.N. et al.* // Photochem. Photobiol. 1994. V. 60. P. 537.
3. *Hauke F., Hirsch A., Liu S.-G. et al.* // Chem. Phys. Chem. 2002. V. 3. № 2. P. 195.
4. *Okamoto K., Mori Y., Yamada H. et al.* // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. № 2. P. 474.
5. *Roberts G.* (Ed.) // Langmuir-Blodgett Films, N.Y.: Plenum Press, 1990.
6. *Guldi D.M.* // Chem. Commun. (Cambridge U.K.) 2000. V. 5. P. 321.
7. *Imahori H.* // Bul. Chem. Soc. Jpn. 2007. V. 80. № 4. P. 621.
8. *El-Khouly M.E., Rogers L.M., Zandler M.E. et al.* // Chem. Phys. Chem. 2003. V. 4. № 5. P. 474.
9. *Neugebauer H., Loi M.A., Winder C. et al.* // Solar Energy Mater. Sol. Cells. 2004. V. 83. № 2–3. P. 201.
10. *Marczak R., Sgobba V., Kutner W., Gadde S., D'Souza F., Guldi D.M.* // Langmuir 2007. V. 23. № 4. P. 1917.
11. *Tkachenko N.V., Vuorimaa E., Kesti T. et al.* // J. Phys. Chem. B 2000. V. 104. P. 6371.
12. *Vuorinen T., Kaunisto K., Tkachenko N.V. et al.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 5383.
13. *Ikonen M., Sharonov A., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H.* // Adv. Mater. Opt. Electron. 1993. V. 2. P. 115.
14. *Ikonen M., Sharonov A., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H.* // Ibid. 1993. V. 2. P. 211.
15. *Alekseev A.S., Tkachenko N.V., Tauber A.Y. et al.* // Chem. Phys. 2002. V. 275. P. 243.
16. *Алексеев А.С., Домнин И.Н., Ткаченко Н.В. и др.* // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2003. № 5. С. 27.
17. *Алексеев А.С., Домнин И.Н., Ткаченко Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 543.
18. *Алексеев А.С., Ефимов А.В., Ткаченко Н.В. и др.* // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2008. № 4. С. 36.
19. *Efimov A., Vainiotalo P., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H.* // J. Porph. Phthaloc. 2003. V. 7. № 9. P. 610.
20. *Isosomppi M., Tkachenko N.V., Efimov A. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 430. № 1–3. P. 36.
21. *Gulbinas V., Chachisvilis M., Valkunas L., Sundstrom V.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 2213.

УДК 532.7+537.84

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

© 2010 г. С. Одинаев, К. Комилов, А. Зарипов

Таджикский государственный национальный университет, Душанбе

E-mail: k.komilov@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2009 г.

На основе ранее полученных динамических выражений численно исследована зависимость коэффициентов вязкости магнитных жидкостей от параметров состояния. Показано, что с ростом плотности и концентрации значения коэффициентов объемной η_v и сдвиговой η_s вязкости магнитной жидкости на основе керосина возрастают, а с ростом температуры — уменьшаются; с увеличением градиента напряженности магнитного поля эти коэффициенты возрастают. Получено удовлетворительное согласие результатов с экспериментальными данными.

Коэффициенты вязкости являются важнейшими параметрами, которые характеризуют диссипативные и структурные свойства коллоидных веществ, в частности магнитных жидкостей (МЖ). Они учитывают все механизмы внутреннего трения, характерные для МЖ, к которым относятся диссипация энергии в жидкости, трение жидкости о поверхность магнитных частиц и диссипация энергии, связанная с диполь-дипольным взаимодействием магнитных частиц.

Исследование зависимостей коэффициентов вязкости от температуры, плотности, концентрации, а также напряженности внешнего магнитного поля позволяет оценить вклад отдельных механизмов вязкой диссипации во внутреннее трение МЖ. В частности, исследование температурных зависимостей вязкости МЖ имеет большое практическое приложение в связи с расчетами устройств на основе МЖ, которые работают в широком температурном интервале [1]. В [2] экспериментально показано, что эффективная вязкость МЖ на основе керосина в интервале температур 233–333 К с ростом температуры уменьшается нелинейно.

В [3] обнаружена зависимость коэффициента вязкости МЖ на основе керосина от скорости сдвига и магнитного поля, содержащей магнитные частицы размером 13.6 нм. Результаты эксперимента показывают, что с ростом напряженности магнитного поля вязкость МЖ возрастает. В [4] экспериментально показано, что относительная вязкость МЖ на основе воды и магнитных частиц Fe_3O_4 в присутствии как параллельно, так и перпендикулярно приложенного магнитного поля с увеличением концентрации и напряженности магнитного поля возрастает. Согласно [5], величина относительной вязкости по мере возрастания

объемной концентрации магнитных частиц и увеличения значения параметра Ланжевена растет.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что вопрос о зависимости коэффициентов вязкости от различных параметров состояния МЖ еще недостаточно исследован. Существующие теории имеют либо статический, либо феноменологический характер. Для более детального анализа исследуемого вопроса необходимо построение теории на основе молекулярно-кинетического представления.

Цель настоящей работы численное исследование зависимостей коэффициентов вязкости от параметров состояния МЖ на основе метода молекулярно-кинетической теории. В [6] этим методом были исследованы вязкоупругие свойства МЖ в присутствии приложенного неоднородного магнитного поля. Были найдены микроскопические динамические выражения для коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкости в широком интервале частот:

$$\eta_s(\omega) = \frac{nkT\tau_1}{1 + (\omega\tau_1)^2} + \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{15} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi}{dr} \times \quad (1)$$

$$\times \int_0^r G_1(r, r_1, \omega) \left[1 + \frac{5\mu_0}{2\beta} (\mathbf{M}\mathbf{V}) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{\rho, T} \right] \left[\left(\frac{\partial g_0(r_1)}{\partial r_1} \right) r_1 \right] dr_1,$$

$$\eta_v(\omega) = \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{3} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi}{dr} \times \quad (2)$$

$$\times \int_0^r G_1(r, r_1, \omega) \left[\varphi(r_1) - \frac{\mu_0}{\beta} (\mathbf{M}\mathbf{V}) \left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \right)_{\rho, T} \left(\frac{\partial g_0(r_1)}{\partial r_1} \right) r_1 \right] dr_1,$$

где $G_1(r, r_1, \omega)$ —

$$G_1(r, r_1, \omega) = \frac{\tau_0}{2} \left(\frac{2}{\omega \tau_0} \right)^{1/2} [(\sin \varphi_1 - \cos \varphi_1) \times \\ \times \exp(-\varphi_1) - (\sin \varphi_2 - \cos \varphi_2) \exp(-\varphi_2)]$$

фурье-образ фундаментального решения уравнения Смолюховского для бинарной плотности;

$$\varphi_{1,2}(r, r_1, \omega) = (\omega \tau_0 / 2)^{1/2} (r \mp r_1),$$

$$\varphi(r_1) = 2n_0^2 g_0(r_1) \left\{ 1 + \frac{1}{6} \frac{\partial \ln g_0(r_1)}{\partial \ln r_1} - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \left[n \left(\frac{\partial g_0(r_1)}{\partial n} \right)_T + \gamma T \left(\frac{\partial g_0(r_1)}{\partial T} \right)_T \right] \right\},$$

$$\gamma = (mc_v)^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_n;$$

c_v – теплоемкость при постоянном объеме; $\Phi(\mathbf{r})$ – потенциал межчастичного взаимодействия; n_0 – равновесное значение плотности; $g_0(\mathbf{r}, n, T)$ – равновесная радиальная функция распределения (ФР) частиц; k – постоянная Больцмана, n – числовая плотность; T – абсолютная температура; $\tau_1 = m/2\beta$ – время трансляционной релаксации вязкого тензора напряжений; $\tau_0 = 1/\omega_0 = \beta \sigma^2 / 2kT$ – феноменологическое время структурной релаксации; σ – диаметр магнитных частиц; μ_0 – магнитная постоянная; β – коэффициент трения; \mathbf{M} – вектор намагниченности; $|\nabla H|$ – величина градиента напряженности магнитного поля; ρ – плотность МЖ.

Сложные функции (1) и (2) зависят от $\Phi(\mathbf{r}, \Omega)$ и $g_0(\mathbf{r}, n, T)$, вид которых не определен. Для проведения численных расчетов необходимо знание явного вида функций $\Phi(\mathbf{r}, \Omega)$ и $g_0(\mathbf{r}, n, T)$. Для их определения следует выбрать модель МЖ. На основе [5] потенциальную энергию межчастичного взаимодействия с учетом приложенного внешнего магнитного поля \mathbf{H} выбираем в виде:

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}) = \Phi^H(\mathbf{u}_{ij}) + \Phi^S(\mathbf{r}_{ij}), \quad (3)$$

где $\Phi^H(\mathbf{u}_{ij}) = -kTh(\mathbf{u}\mathbf{H})/H$ – потенциальная энергия взаимодействия частицы j с магнитным полем напряженности \mathbf{H} , направленным параллельно вектору ориентации магнитного момента частиц \mathbf{u} ; $h = \mu_0 m H / kT$ – параметр Ланжевена; m – магнитный момент частицы; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ – вектор относительного смещения частиц i и j ; $\Phi^S(r)$ – потенциал Леннард-Джонса.

$$\Phi^S(r) = 4\varepsilon \left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right].$$

В сферически-симметричном случае, следуя [7], радиальную ФР частиц выбираем в виде:

$$g(\mathbf{r}, n, T) = y(r, \rho^*) \exp(-\Phi(r)/kT), \quad (4)$$

где $y(r, \rho^*)$ – бинарная функция распределения двух полостей. Ввиду сложности выражений (1) и

(2) в первом приближении в качестве контактного значения $y(\rho^*)$ используем выражение Карнахана–Старлинга:

$$y(\rho^*) = (2 - \rho^*) / 2(1 - \rho^*)^3, \quad (5)$$

где $\rho^* = (\pi/6)n\sigma^3 = (\pi/6)\rho N_0\sigma^3/M$ – приведенная плотность МЖ N_0 – число Авогадро, M – молярная масса.

Подставляя (3)–(5) в (1) и (2), получим выражения для коэффициентов объемной η_v и сдвиговой η_s вязкости, которые являются удобными при проведении численных расчетов:

$$\eta_s = \eta_{sk}(\omega) - \frac{2\pi n^2 \sigma^3 kT}{45} \left(1 + \frac{15\mu_0 M_s \tau_0 |\nabla H|}{6\beta l} \right) J_1, \quad (6)$$

$$\eta_v(\omega) = \frac{2\pi n^2 \sigma^3 kT}{9} \times \quad (7)$$

$$\times \left[\left(\frac{1}{3} + \frac{\mu_0 M_s \tau_0 |\nabla H|}{\beta l} \right) J_1 - 2J_2 - J_3 + J_4 \right],$$

$$J_1 = \int_0^\infty dr D^*(r) \int_0^r G_1(r, r_1, \omega) D^*(r_1) g(r_1) dr_1,$$

$$J_2 = \int_0^\infty dr D^*(r) \int_0^r G_1(r, r_1, \omega) g(r_1) r_1 dr_1,$$

$$J_3 = \int_0^\infty dr D^*(r) \int_0^r G_1(r, r_1, \omega) g(r_1) y_2(\rho^*) r_1 dr_1,$$

$$J_4 = \int_0^\infty dr D^*(r) \int_0^r G_1(r, r_1, \omega) \left[\Phi^{*L-D}(r) - \Phi^{*H}(r) \right] g(r_1) r_1 dr_1,$$

$$D^*(r) = 6L^*(2r^{-6} - 1)r^{-5},$$

$$\Phi^{*L-D}(r) = \Phi^{L-D}(r)/kT = L^*(r^{-12} - r^{-6}),$$

$$\Phi^{*H}(r) = \Phi^H(r)/kT = -\mu_0 m |\nabla H| l / kT,$$

$$y_2(\rho^*) = (5 - 2\rho^*)\rho^* / (1 - \rho^*)(2 - \rho^*).$$

где $\eta_{sk}(\omega) = nkT\tau_1 / 1 + (\omega^*)^2$ – кинетическая часть коэффициента сдвиговой вязкости; $\omega\tau_1 = \omega^*$ – приведенная частота. При $r = r_1$ функция $D^*(r)$ переходит в $D^*(r_1)$, $l = 10^{-2}$ м – характерный размер системы; M_s – намагниченность насыщения; $L^* = 4\varepsilon/kT$; ε – глубина потенциальной ямы $\Phi(r)$, которая характеризует интенсивность межмолекулярных сил.

С использованием выражений (6) и (7) для МЖ на основе керосина и магнитных частиц Fe_3O_4 проведены численные расчеты зависимости коэффициентов вязкости от различных параметров состояния МЖ при фиксированном значении приведенной частоты $\omega^* \approx 10^{-7}$, которое соответствует реальной частоте $\omega = 10^5$ Гц. При

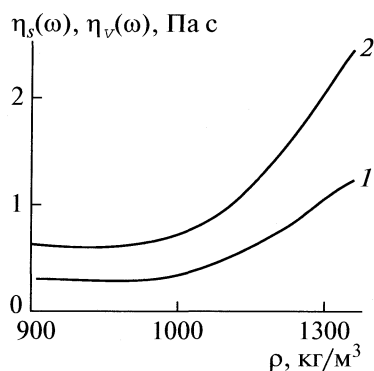


Рис. 1. Зависимости коэффициентов вязкости от плотности МЖ: 1 – η_s ; 2 – η_v .

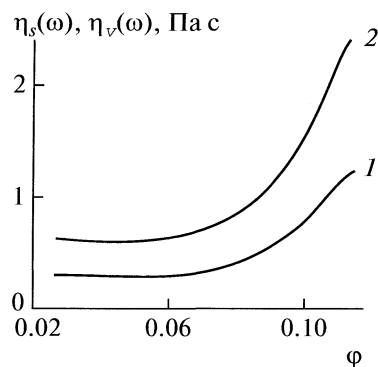


Рис. 2. Зависимости коэффициентов вязкости от концентрации: 1 – η_s ; 2 – η_v .

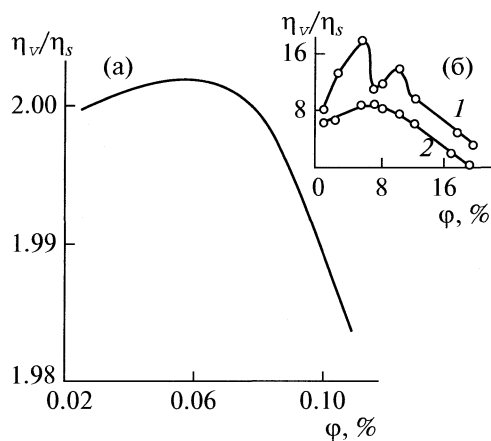


Рис. 3. Концентрационные зависимости $\eta_v(\omega)/\eta_s(\omega)$ магнитной жидкости на основе керосина; а – расчет по формулам (6) и (7), б – результаты работы [12].

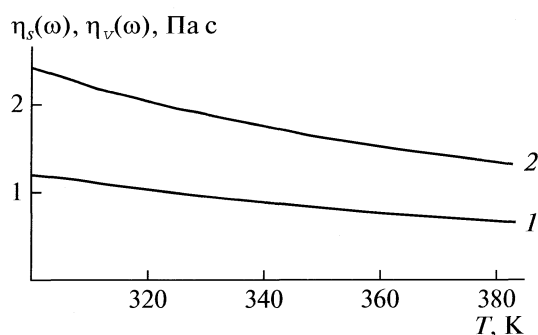


Рис. 4. Зависимости $\eta_s(\omega)$ (1) и $\eta_v(\omega)$ (2) магнитной жидкости на основе керосина от температуры.

этом для значения концентрации (ϕ), плотности МЖ (ρ) и намагниченности насыщения (M_s) при $T = 298\text{ К}$ воспользовались данными [8].

Плотностная и концентрационная зависимости коэффициентов η_v и η_s для МЖ на основе керосина при $T = 298\text{ К}$, $\omega^* = 10^{-7}$ ($\omega = 10^5\text{ Гц}$), $|\nabla H| = 10^2\text{ А/м}^2$ приведены на рис. 1 и 2.

Видно, что с увеличением плотности и концентрации МЖ значения коэффициентов вязкости возрастают нелинейно, в удовлетворительном согласии с результатами [9–11].

На рис. 3 отражена концентрационная зависимость отношения η_v/η_s МЖ при $T = 298\text{ К}$, $\omega = 10^5\text{ Гц}$, $|\nabla H| = 10^2\text{ А/м}^2$. На рис. 4 приведена зависимость коэффициентов η_v и η_s от температуры T при $\omega = 10^5\text{ Гц}$, $|\nabla H| = 10^2\text{ А/м}^2$ и плотности $\rho = 1340\text{ кг/м}^3$.

Из рис. 3 видно, что отношение η_v/η_s с увеличением концентрации уменьшается. Этот результат качественно согласуется с данными [12]. При фиксированных значениях приведенной частоты (ω^*), температуры (T) и $|\nabla H|$ отношение $\eta_v/\eta_s \approx 2$. Полученные результаты подтверждают правильность учета влияния структурной релаксации на вязкие свойства МЖ. Проведенный анализ показывает, что характер зависимости η_v и η_s от плотности и концентрации одинаков. Согласно рис. 4, значения η_v и η_s с увеличением температуры линейно уменьшаются, что находится в удовлетворительном согласии с результатами [9].

Зависимости коэффициентов η_v и η_s от значения $|\nabla H|$ при $\omega = 10^5\text{ Гц}$, $\rho = 1340\text{ кг/м}^3$ приведены на рис. 5. Видно, что коэффициенты вязкости η_v и η_s с увеличением значения $|\nabla H|$ линейно возрастают. Этот результат совпадает с данными [4, 5].

Таким образом, проведенные численные расчеты зависимости динамических коэффициентов переноса от термодинамических параметров состояния при фиксированной частоте, а также

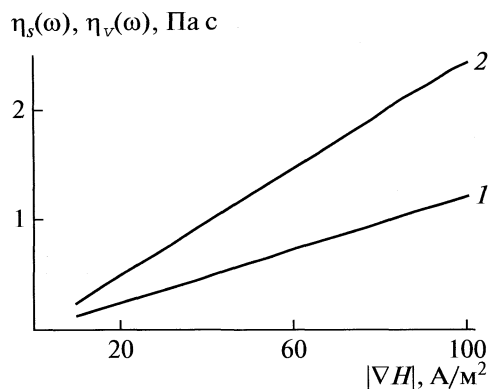


Рис. 5. Зависимости $\eta_s(\omega)$ (1) и $\eta_v(\omega)$ (2) магнитной жидкости на основе керосина от изменения $|\nabla H|$.

сравнение полученных результатов с имеющимися литературными данными показывают правильность учета вклада различных внутренних релаксационных процессов, в частности структурной релаксации протекающих в МЖ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матусевич Н.П., Орлов Л.П., Самойлов В.Б., Фертман В.Е. // Препринт Ин-та тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. Минск, 1985. № 12. 52 с.
2. Хамзаев Б.Х. // Тез. докл. конф. "Проблемы физики прочности и пластичности полимеров". Душанбе, 1986. С. 238.
3. Rosensweig R.E., Kaizer R., Miskolczy G. // J. Colloid and Interface Sci. 1969. V. 29. № 4. P. 680.
4. Li Q., Xuan Y., Wang J. // Intern. J. Thermophys. 2006. DOI: 10. 1007/s 10765-006-0015-8.
5. Ilg P., Kroger M., Hess S. // Phys. Rev. 2005. E 71. P. 051201.
6. Одинаев С., Комилов К., Зарипов А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 864.
7. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1980. 372 с.
8. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 239 с.
9. Rah K., Eu V.Ch. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 23. P. 10436.
10. Одинаев С., Адхамов А.А. Молекулярная теория структурной релаксации и явлений переноса в жидкостях. Душанбе: Дониш, 1998. 230 с.
11. Вислович А.Н., Демчук С.А., Кордонский В.И., Фертман В.Е. // Тр. Всесоюз. симп. по гидродинамике и теплофизике магнитных жидкостей. Саласпилс, 1980. С. 907.
12. Соколов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. Т. 51. № 6. С. 1057.

УДК 537.533.2.541.124

ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЭКЗОЭМИССИЯ С ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА МАГНИЯ

© 2010 г. **И. В. Крылова**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: krylova@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 08.06.2009 г.

Приведены результаты исследования фотостимулированной экзоэмиссии (ФСЭ) с оксида магния, влияния адсорбции активных газов (H_2 , O_2 , CO_2 , паров воды) на интенсивность и кинетику ее затухания. С учетом литературных данных показано, что ФСЭ возбуждается с локальных поверхностных центров, включающих пару низкокоординированных ионов $Mg_{нк}^{2+}-O_{нк}^{2-}$ и дырочные V_s -центры; эти же образования представляют активные центры фотосорбции, фотокаталитического окисления метана и некоторых других углеводородов.

Исследованиям фотосорбционных и фотокаталитических процессов на оксидах в последнее время уделяется мало внимания. Тем не менее фотоактивация гетерогенных реакций играет существенную роль как в фундаментальных исследованиях активных центров поверхности, так и в работах прикладного характера. Оксид магния является не только модельным соединением при исследованиях фотоактивированных процессов, но и активным фотокатализатором в ряде реакций окисления углеводородов.

Процессы фотосорбции и фотокатализа интенсивно исследовались в 70-х гг. прошлого века в связи с развиваемой электронной теорией катализа на полупроводниках [1, 2]. Объектами теоретических и экспериментальных исследований были в основном ZnO и TiO_2 . Впоследствии ввиду несоответствия между развиваемыми в теории механизмами реакций и экспериментальными данными исследователи в области гетерогенного катализа отказались от представлений о “коллективных” электронных взаимодействиях, основанных на зонной теории твердого тела, в пользу локальных взаимодействий субстрата с активными центрами, в том числе с поверхностными OH^- -группами [2]. В то же время авторы [3, 4] исследовали процессы фотовозбуждения и фотодиссоциации простых молекул на поверхности оксидов диэлектриков. Результаты трактовались с позиций локальных взаимодействий молекул с активными центрами поверхности, включая OH^- -группы. Авторы полагали, что в случае MgO фотовозбуждение электронов связано с генерацией поверхностных анионных вакансий (F_s^- -центров). Для их изучения предлагали использовать методы оптической спектроскопии, ЭПР, люминесценции, экзоэлектронной эмиссии (ЭЭ). Эти мето-

ды, кроме ЭЭ, были успешно использованы для исследования центров фотосорбции и фотокатализа [5–7].

В более поздних работах обзорного характера [8, 9] анализировались фотоиндуцированные окислительно-восстановительные реакции в нанокристаллических системах оксидов. Обсуждались процессы переноса электронов в коллоидных растворах, тонких пленках с целью их применения для конверсии солнечной энергии и фотокаталитической очистки воды. При этом рассматривались только оксиды-полупроводники. (TiO_2 , ZnO , WO_3 и др.) [8]. В [9] обсуждались процессы фотокатализа на полупроводниках для охраны окружающей среды – удаления из воздуха вредных выбросов, дезинфекции воды.

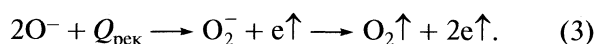
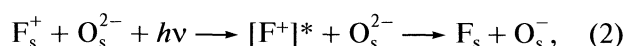
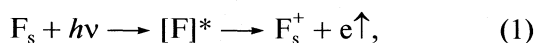
Авторы [10] исследовали фотосорбционные и фотокаталитические процессы взаимодействия водородсодержащего фреона с MgO . Действие мягкого ультрафиолетового облучения (УФО) с $\lambda = 300–400$ нм при этом соответствовало солнечному спектру в тропосфере. Установлено положительное влияние OH^- -групп на фотостимулированные процессы. Отмечен существенный вклад MgO в качестве компонента твердого аэрозоля тропосферы в удалении из газовой фазы фреона. Фотокаталитические реакции на MgO исследовали в реакциях изотопного обмена кислорода [4], низкотемпературного окисления метана [11] и других углеводородов [12], диспропорционирования NO [4, 7].

В [5, 6] подробно рассматриваются процессы возбуждения локальных поверхностных центров, определяющих особенности фотосорбционных и фотокаталитических процессов на MgO в области несобственного поглощения. Поскольку облучение приводит к разделению зарядов с образова-

Таблица 1. Влияние адсорбции газов на интенсивность (I , имп с^{-1}) и время затухания ($\tau_{1/2}$, с) фотостимулированной эмиссии с образца MgO (I)

№	Обработка	I	$\tau'_{1/2}$	$\tau''_{1/2}$	№	Обработка	I	$\tau'_{1/2}$	$\tau''_{1/2}$
1	ТВО, 400°C	5250	150	3100	6	ФС O ₂	22400	60	470
2	адсорбция H ₂ , 20°C	10100	80	2080	7	ТВО, 400°C	6650	—	—
3	ТВО, 400°C	7300	750	1400	8	адсорбция H ₂ , 400°C	11000	60	940
4	ФС H ₂	76000	130	1300	9	ТВО, 400°C	16000	100	1800
5	ТВО, 400°C	41000	150	2600	10	адсорбция O ₂ , 400°C	2300	2 максимума	

нием поверхностных центров как донорной (F_s), так и акцепторной (V_s) природы, указанные ниже процессы могут сопровождаться фотостимулированной эмиссией отрицательных зарядов:



Здесь F_s – поверхностные анионные вакансии (центры электронной природы) и O_s^{2-} , O_s^- (V_s , $O_s^{\delta-}$) – центры дырочной природы, $Q_{\text{рек}}$ – теплота рекомбинации.

По данным [5, 6] при действии УФО на низкокоординированных центрах поверхности MgO происходят фотосорбция газов (H₂, O₂, CO, NO, N₂O) и образование центров окраски, представляющих адсорбционные комплексы с F_s и V_s -центрами.

Фотостимулированная экзоэмиссия (ФСЭ) – нестационарная эмиссия отрицательных зарядов – происходит с поверхности твердых тел при действии света с длиной волны, превышающей порог фотоэффекта [13]. Ввиду малых токов ($\approx 10^{-17}$ А) ФСЭ регистрируют в режиме счета импульсов газопоточным счетчиком Гейгера или в вакууме вторично-электронным умножителем (ВЭУ). При нагревании образца в линейном режиме регистрируют термостимулированную экзоэмиссию (ТСЭ).

Цель настоящей работы – исследовать влияние адсорбции активных газов на параметры (интенсивность и кинетику затухания) ФСЭ. На основании анализа собственных и литературных данных сопоставить природу центров фотосорбции и фотокатализа с центрами ФСЭ с поверхности MgO и обсудить предполагаемый механизм этих процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования был поликристаллический MgO марки “ОЧ кл. А₂” с удельной поверхностью $s = 35 \text{ м}^2/\text{г}$. Использовали образцы,

подвергнутые дегидратации в разных условиях: при прокаливании на воздухе, 700°C с последующей термовакуумной обработкой (ТВО), 900°C (MgO-I) и при прокаливании на воздухе в течение 4 ч, 500°C (MgO-II). Источником УФО служила ртутно-кварцевая лампа СВД-120 с набором узкополосных фильтров. Регистрацию ФСЭ производили ВЭУ-6 в вакууме $\approx 10^{-4}$ Па. После подготовки к измерениям образец помещали в камеру для регистрации ФСЭ, подвергали ТВО при 400°C, затем проводили адсорбцию или фотосорбцию (ФС) газов (H₂, O₂, CO₂, паров H₂O) и после вакуумирования измеряли интенсивность и время затухания ФСЭ.

При снятии спектров возбуждения установлено, что ФСЭ с MgO проявляется при освещении из области длин волн с $\lambda \leq 400 \text{ нм}$ ($h\nu \geq 3 \text{ эВ}$) и монотонно нарастает с увеличением энергии облучения. Исследовали влияние УФО на параметры ФСЭ с $\lambda = 365 \text{ нм}$ (наибольшее воздействие).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены результаты влияния адсорбции газов на интенсивность и время затухания ФСЭ с поверхности MgO (I). Затухание, как правило, описывалось суммой двух экспонент с $\tau'_{1/2}$ и $\tau''_{1/2}$. В ряде случаев на кривой спада интенсивности ФСЭ наблюдался максимум, обусловленный изменением состава поверхностного слоя MgO в ходе адсорбции и последующего действия УФО.

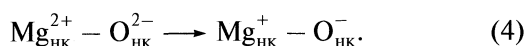
Адсорбция водорода при 20°C вдвое повышала интенсивность ФСЭ при одновременном увеличении скорости ее затухания. Последующая ТВО снижала интенсивность ФСЭ, но не до исходного значения (ср. № 1 и № 3 в табл. 1), т.е. по данным высокочувствительного метода ФСЭ, H₂ при комнатной температуре адсорбируется обратимо лишь частично, что не согласуется с данными [4]. Фотосорбция H₂ увеличивает I на порядок величины и повышает скорость ее затухания. Последующая ТВО лишь вдвое снижает I , так что фото-

Таблица 2. Влияние адсорбции газов на интенсивность ФСЭ (I , имп с^{-1}) и время затухания ($\tau_{1/2}$, с) ФСЭ с MgO(II)

№	Обработка	I	$\tau_{1/2}$
1	ТВО, 400°C	3100	–
2	адсорбция O ₂ , 400°C	1000	2 максимума
3	адсорбция CO ₂ , 200°C	3600	1 максимум
4	адсорбция H ₂ O, 400°C		800

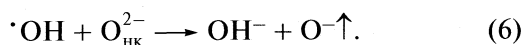
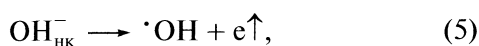
сорбция водорода оказывается более прочной, чем ее хемосорбция.

ФСЭ с MgO (I) обусловлена присутствием поверхностных дефектов, образующихся при высокотемпературной дегидратации [14], в том числе катионных вакансий (\square) с локализованными вблизи ионами O⁻ (O⁻ \square O⁻) – М-центров. ФСЭ при действии УФО из области несобственного поглощения может происходить за счет дополнительной энергии рекомбинации низкокоординированных ионов O_{нк}⁻, локализованных вблизи катионной вакансии, по схеме (3). Пара низкокоординированных ионов также может поглощать фотон [11]:



Последующая рекомбинация ионов O⁻, дающих слабый сигнал ЭПР, по схеме (3) приводит к ФСЭ.

Образец MgO (II) (табл. 2), прокаленный при 500°C, содержит значительное количество OH⁻-групп, диссоциирующих при действии УФО по схеме [11]:



Процессы (3) и (5), (6) могут сопровождаться ФСЭ отрицательных зарядов.

В [15] катионная вакансия в MgO рассматривалась как агрегат из низкокоординированных анионов: в плоскости (100) монокристалла она состоит из четырех ионов O²⁻ и может поглощать фотон ($h\nu = 254$ нм), тогда как единичный ион O²⁻ фотон не поглощает. При поглощении фотона образуются O⁻ + e, и электрон захватывается F-центром. Фотосорбция водорода в присутствии O⁻ приводит к гомолитической диссоциации молекулы H₂ с образованием OH⁻-групп: O⁻ + H₂ + O²⁻ \longrightarrow 2OH⁻ + e. Далее электрон может захватываться анионной вакансией с образованием F_s⁺ или ионом Mg_{нк}²⁺ с образованием Mg_{нк}⁺. Согласно [6], при фотосорбции водород образует адсорбционные комплексы с центрами дырочного типа

(O^{δ-}), что согласуется с [15]. По нашим данным, локализованные электроны могут испускаться с поверхности и активировать ФСЭ. В соответствии с [15], водород, фотосорбированный таким образом, при термопрограммированной десорбции (ТПД) дает пик в области 260°C.

В [16] адсорбцию водорода исследовали на MgO с наноразмерными частицами, имеющими высокую концентрацию низкокоординированных ионов и вакансий. В темноте имел место гетеролитический распад H₂ на ионных парах с образованием соседних (Mg)H⁻ и H⁺(O)-групп. При действии УФО происходил гомолитический распад с переносом заряда от (Mg)H⁻ к поверхностным анионным вакансиям с образованием центров окраски F_s⁺ и радикалов H[•]. Рекомбинация подвижных радикалов H[•] с выделением значительной энергии способствует эмиссии электронов с O_{нк}^{δ-} и F_s⁺-центров, и это существенно может увеличивать интенсивность ФСЭ, что и наблюдается в наших экспериментах (табл. 1, № 3 и № 4). Это помогает понять значительно большее увеличение I в результате фотосорбции водорода.

По данным ФСЭ (табл. 1) фотосорбированный водород прочно удерживается на поверхности MgO (№ 4 и № 5) и неполностью удаляется при ТВО. Последующая фотосорбция кислорода резко снижает I и увеличивает скорость ее затухания. Аналогичное действие оказывает и высокотемпературная хемосорбция кислорода (№ 10 в табл. 1) Согласно [4], полоса оптического поглощения, наведенная при фотосорбции на MgO водорода, полностью отбеливается при напуске кислорода при одновременном образовании O₂⁻ и OH-групп. Авторы [16] установили также, что кислород обесцвечивает центры окраски, образованные при фотосорбции водорода, и образует комплекс Mg²⁺(O₂⁻), обнаруженный методом ЭПР. Последующая ТВО вызывает лишь дополнительное снижение I . Высокотемпературная адсорбция водорода, однако, как и ранее (№ 2 и № 4 в табл. 1) вновь приводит к увеличению I , что обусловлено диссоциацией H₂ со стабилизацией на ионах O²⁻ и образованием гидрид-иона на поверхностных Mg²⁺ [17]. Образующиеся OH⁻-группы стимулируют ФСЭ. В [17] отмечается, что природа центров окраски на MgO в последние годы является предметом активной дискуссии, поскольку их присутствие в исходном материале существенно влияет на химическую активность поверхности. В связи с этим авторы [17] с использованием методов кластерных расчетов и с учетом присутствия на поверхности центров морфологической природы (ступеней, углов и др.) подробно рассмотрели и показали возможность образования парамагнитных центров окраски нового типа при

адсорбции водорода (H^+) (е), обнаруживающих высокую реакционную способность при адсорбции кислорода и азота с образованием O_2^- и N_2^- .

В табл. 2 приведены результаты исследования адсорбции газов на ФСЭ с образца MgO (II). Хемосорбция кислорода на образце MgO, подвергнутом ТВО, как и его фотосорбция (табл. 1) вызывает снижение интенсивности ФСЭ, но как и в случае MgO (I) кинетика затухания описывается сложной кривой с двумя максимумами, которая будет рассмотрена ниже. Снижение I в результате адсорбции кислорода может быть обусловлено прочной адсорбцией молекул O_2 на дырочных центрах V^{6-} , ответственных, по нашим представлениям, за ФСЭ (уравнения (3), (6). Адсорбция CO_2 вслед за адсорбцией кислорода приводит к увеличению I , также обнаруживается максимум на кривой затухания. В соответствии с [18], хемосорбция CO_2 происходит преимущественно на дефектах — низкокоординированных ионах O^{2-} на ступенях кристаллов с образованием CO_3^{2-} -иона, активирующего ФСЭ за счет фотоотрыва электрона. Гидроксилирование поверхности MgO в 5 раз повышает интенсивность ФСЭ в соответствии с процессами (5), (6).

Кинетика затухания ФСЭ описывалась, как правило, суммой двух экспонент. На рис. 1 в полулогарифмических координатах представлена кинетика затухания ФСЭ с образца MgO, вакуумированного при 20°C, содержащего большое количество OH^- -групп как изолированных, так и парных (связанных водородной связью). Две компоненты кривой свидетельствуют о наличии двух центров ФСЭ, характеризующих “быстрые” и “медленные” состояния. Выключение УФО после затухания ФСЭ и его последующее включение после 10-минутной выдержки в темноте приводит к резкому возрастанию I , выше первоначального значения. Подобный “эффект памяти” к предварительному действию УФО наблюдали авторы [4] при изучении адсорбции кислорода на MgO. После отключения УФО происходило дополнительное поглощение кислорода. “Эффект памяти” был обнаружен [4] и в ходе реакции изотопного обмена кислорода на предварительно облученном в вакууме MgO при последующем напуске газа (^{16}O , ^{18}O). Авторы [4] показали, что фотосорбция является динамическим адсорбционно-десорбционным процессом, однако не дали четкого объяснения наблюдаемым эффектам.

Затухание ФСЭ (рис. 1) обусловлено, в том числе, процессами фотодесорбции кислорода и фотоэмиссии электронов ((3), (5), (6)) за счет разрушения поверхностного эмиттирующего слоя MgO, содержащего низкокоординированные катионы и анионы. После отключения УФО вследствие диффузии из объема зарядов и адсорбции кисло-



Рис. 1. Кинетика затухания ФСЭ с образца MgO, вакуумированного при 20°C. Стрелки ↓ и ↑ означают выключение и последующее включение УФО.

рода из остаточного газа в вакууме происходит восстановление поверхностного слоя и зарядового равновесия — образование слоя низкокоординированных ионов. Параллелизм в ходе кинетики спада интенсивности ФСЭ до и после выдержки в темноте свидетельствует об одних и тех же процессах с участием в процессах тех же центров эмиссии.

Исследовано влияние электронной бомбардировки (ЭБ), используемой обычно для возбуждения экзоэмиссии, на параметры ФСЭ. Из рис. 2 следует, что действие ЭБ, существенно увеличивая интенсивность ФСЭ, не влияет на кинетику ее затухания (кривые 1 и 2). Фотосорбция кислорода (акцептора электронов) снижает интенсивность ФСЭ и увеличивает скорость ее затухания как до (кривая 3), так и после (кривая 4) действия ЭБ. Однако и в этом случае кинетика затухания ФСЭ описывается двумя прямыми с близкими временами затухания ($\tau_4' = 245 \text{ с}^{-1}$ и $\tau_3'' \approx 2000 \text{ с}^{-1}$) до и после ЭБ. Отсюда следует, что действие потока электронов не меняет природу центров ФСЭ, но лишь увеличивает их число.

В табл. 1 и 2 показано, что адсорбция кислорода и CO_2 вызывает на кривых затухания ФСЭ появление максимумов. На рис. 3 в качестве примера приведены кривые спада тока ФСЭ с образца MgO (II), содержащего адсорбированный CO_2 ,

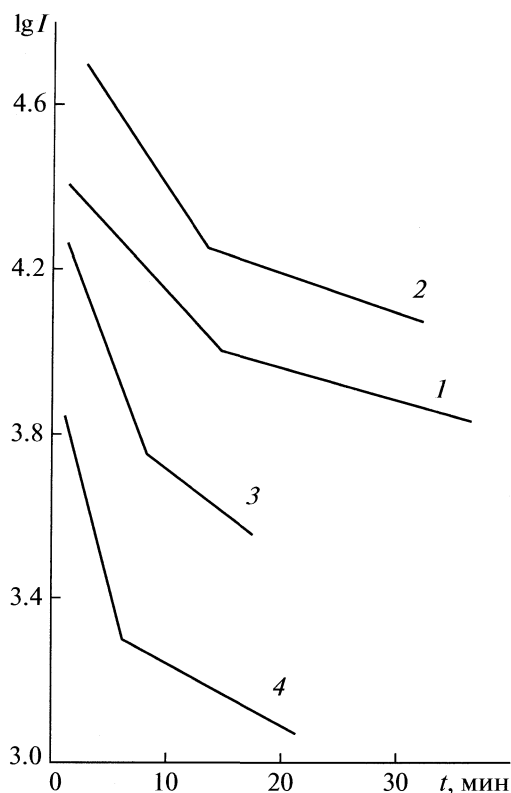


Рис. 2. Кинетика затухания ФЭС с образца MgO (II) после термовакуумной обработки (1, 2) и фотосорбции кислорода (3, 4); до (1, 4) и после (2, 3) электронной бомбардировки.

как до (кривая 1), так и после ЭБ (кривая 2). Появление максимумов обусловлено изменением химического состава и нарушением зарядового равновесия на поверхности: вследствие фотоэмиссии электронов и фотодесорбции носителей заряда—поверхностных ионов ($O_{\text{нк}}^-, O_{\text{нк}}^{2-}$), происходит спад I . Последующий рост тока ФЭС обусловлен диффузией из объема к поверхности слабо-связанных электронов и ионов кислорода.

При исследовании ФЭС с оксидов CeO_2 , CuO и MnO_2 [19] установлено, что вследствие восстановления поверхности оксидов в результате действия УФО (при ТВО) полный спад I до уровня фона в случае CuO и MnO_2 коррелирует с температурой их восстановления в водороде. В [20] отмечено, что как химическое восстановление, так и фотоперенос заряда (при действии УФО) происходят с переходом электрона с $O_{\text{нк}}^{2-}$ на орбиталь, локализованную на ионе металла (уравнение (4)). Следовательно, появление максимума на кинетических кривых спада ФЭС обусловлено частичным восстановлением состава поверхности (уравнения (1), (2) с последующей диффузией ионов кислорода из объема к поверхности).

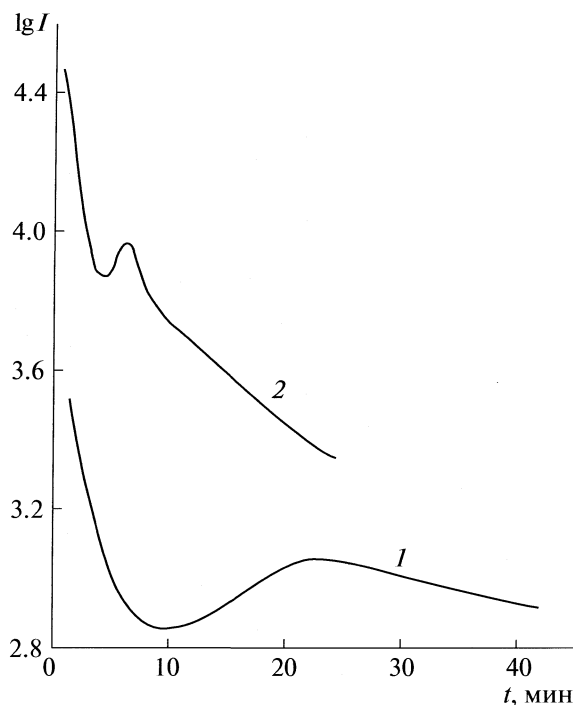


Рис. 3. Кинетика затухания ФЭС с образца MgO (II), содержащего адсорбированный CO_2 , до (1) и после (2) электронной бомбардировки.

В [4] показано, что фотосорбция (в том числе на MgO) представляет собой динамический адсорбционно-десорбционный процесс. В зависимости от условий (температуры, давления кислорода) преобладает фотосорбция или десорбция. В нашем случае (вакуум) условия сохранения химического и зарядового равновесия на поверхности возможны за счет диффузии ионов кислорода и электронов из приповерхностного слоя.

Термостимулированная эмиссия (ТСЭ) дает сведения об энергетическом распределении уровней локализации зарядов на поверхности (по уравнению Рендалла—Уилкинса $E = 25kT_{\text{max}}$) или энергии активации выхода зарядов с поверхности. На рис. 4 представлена ТСЭ с MgO после действия ЭБ (кривая 1) и УФО (кривая 2). Основные максимумы ТСЭ расположены при близких температурах: 140–150, 180 и 360°C. Это подтверждает сделанные на основании анализа кинетических кривых (рис. 2) предположения о том, что центры, образованные на поверхности MgO под действием УФО и ЭБ, имеют одну и ту же природу — низкокоординированные ионы кислорода, расположенные в активных местах поверхности кристаллов (в углах, на ребрах, ступенях и др.), присутствие которых обусловлено их морфологией.

Проведенное исследование показало, что фотостимулированная эмиссия с MgO происходит с активных центров, включающих поверхностные низкокоординированные ионы кислорода, ответ-

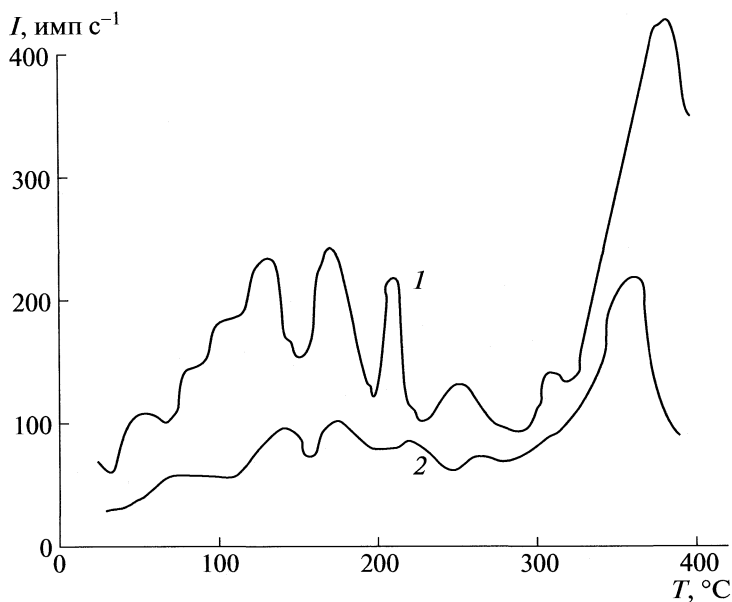


Рис. 4. Термостимулированная эмиссия с образца MgO (II) после возбуждения электронной бомбардировкой (1) и действия УФО (2).

ственных за образование центров окраски, фотосорбцию активных газов, фотокаталитические реакции окисления некоторых углеводородов, изотопного обмена кислорода и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках / Под ред. Ф.Ф. Волькенштейна. М.: Мир, 1969. 393 с.
2. Моррисон С.Р. // Химическая физики поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. (Morrison S.R. The Chemical Physics of Surfaces. N.Y., L.: Plenum Press, 1977).
3. Басов Л.Л., Котельников В.А., Лисаченко А.А. и др. // Успехи фотоники. Л.: ЛГУ, 1969. № 1. С. 78.
4. Лисаченко А.А., Вилесов Ф.И. // Там же. 1974. № 4. С. 18.
5. Климовский А.О., Лисаченко А.А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 7. С. 969.
6. Кузнецов В.Н., Климовский А.О., Лисаченко А.А. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 3. С. 659.
7. Лисаченко А.А. Электронные и атомно-молекулярные процессы на фотоактивированных поверхностях твердого тела: Автореф. дис. ...докт. физ-мат. наук. С.-Пб.: С-Пб. ГУ, 1996. 28 с.
8. Hagfeldt A., Gratzel M. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 49.
9. Hoffman M.R., Martin S.T., Choi W. et al. // Ibid. 1995. V. 95. P. 69.
10. Захаренко В.С., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 6. С. 834.
11. Tashiro T., Watanabe T., Kawasaki M. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89 (8). P. 1263.
12. Ito T., Kato M., Toi T. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1985. V. 81. P. 2835.
13. Крылова И.В. // Хим. физика. 2004. № 5. С. 838.
14. Dunski H., Jozwiak W.K., Sugier H. // J. Catal. 1994. V. 146. P. 166.
15. Ito T., Kawanami A., Toi K. et al. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 3910.
16. Sterrer M., Knozinger E. // Stud. Surf. Sci. and Catal. 2001. V. 140. P. 237.
17. Ricoi D., Pacchioni G., Sushko P.V. et al. // Surf. Sci. 2003. V. 542. № 3. P. 293.
18. Ochs D., Brause M., Braun B. et al. // Ibid. 1998. V. 397. № 1-3. P. 101.
19. Крылова И.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 5. С. 838.
20. McClure D.S. // Solid State Phys. 1996. V. 9. P. 399.

УДК 543.429.23:544.353.2:546.662

СОСТОЯНИЕ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ИОНОВ Gd^{3+} В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ ПО ДАННЫМ ^{17}O ЯМР

© 2010 г. В. Ю. Бузько, Д. В. Кашаев, И. В. Сухно, В. Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, Краснодар

E-mail: Buzyko@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 24.06.2009 г.

Методом ^{17}O ЯМР в диапазоне температур 223–413 К изучено состояние сольватации иона Gd^{3+} в N,N-диметилформамиде.

Сольватационное состояние ионов лантаноидов в N,N-диметилформамиде долгие годы интенсивно изучается различными экспериментальными методами [1–6]. Вместе с тем структурно-микродинамическое состояние иона Gd^{3+} и динамика его сольватации в N,N-диметилформамиде изучены недостаточно.

Отсутствие достоверных литературных данных по изучению сольватации иона Gd^{3+} в N,N-диметилформамиде методами ЯМР привело нас к изучению данной системы методом ЯМР на ядрах ^{17}O в широком диапазоне температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы безводный трифторметансульфонат гадолиния $Gd(CF_3SO_3)_3$ (Merck) и N,N-диметилформамид квалификации “х.ч.”, который очищался от парамагнитных примесей двукратной вакуумной перегонкой (0.8 кПа, 52°C) с промежуточной осушкой над CaH_2 . Содержание воды в N,N-диметилформамиде, определенное методом 1H -ЯМР составляло < 0.05 мас. %. Раствор соли гадолиния в N,N-диметилформамиде (5×10^{-3} М) готовился весовым способом с точностью не менее 0.01 мас. %.

Спектры ^{17}O -ЯМР раствора соли гадолиния в N,N-диметилформамиде получены на ЯМР-спектрометре JEOL JNM-ECA-400 на соответствующей резонансной частоте для ядра ^{17}O (54.2 МГц). Химические сдвиги ^{17}O определялись относительно воды в качестве внешнего стандарта, с точностью 0.01 м.д. Времена спиновой спин-спиновой релаксации ядер ^{17}O определяли стандартным образом по ширине линий ядер кислорода карбонильной группы N,N-диметилформамида на по-

лувысоте сигнала в приближении Лоренцевой формы. Точность определения T_2 была не хуже 5%. Точность стабилизации температуры – 0.2 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В присутствии парамагнитного иона Gd^{3+} сигнал ядер ^{17}O карбонильной группы N,N-диметилформамида испытывает заметное уширение без появления новых сигналов, что свидетельствует о быстром в шкале времени ЯМР химическом обмене. Известно, что при низких концентрациях парамагнитного иона металла индуцированный химический сдвиг ядер ^{17}O молекул растворителя связан с координационным числом ионом металла [7] следующим образом:

$$\Delta = N\rho_s\Delta_0, \quad (1)$$

где N – координационное число, ρ_s – статистическая вероятность нахождения ядер ^{17}O в сольватной оболочке иона Gd^{3+} , Δ_0 – предельный парамагнитный химический сдвиг ядер ^{17}O в сольватированном ионе Gd^{3+} .

Показано [7], что с использованием известных значений координационного числа (КЧ) и предельного парамагнитного химического сдвига ядер ^{17}O в гидратированном трехзарядном ионе лантаноида можно рассчитывать КЧ этих ионов в других O-донорных растворителях. Используя экспериментальное значение молярного парамагнитного химического сдвига ядер ^{17}O – 2082 ppm/моль в октагидратированном ионе $Gd(H_2O)_8^{3+}$ из работы [8] и термодинамические характеристики температурной зависимости парамагнитного химического сдвига ядер ^{17}O в водном растворе $Gd(ClO_4)_3$ из работы [9] нами рассчитана температурная зависимость КЧ иона Gd^{3+} в N,N-диметилформамиде (рис. 1). Анализ приведенной зависимости показывает, что при температурах выше 290 К наблюдается резкое снижение КЧ по-видимому за счет интенсивной ионной ассоциации иона Gd^{3+}

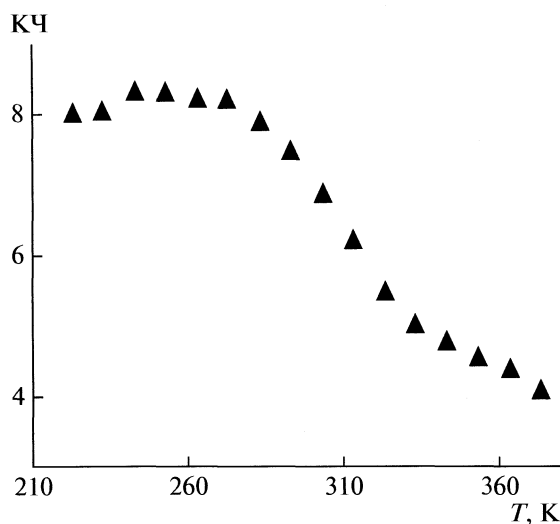


Рис. 1. Температурная зависимость рассчитанного координационного числа иона Gd^{3+} в N,N-диметилформамиде.

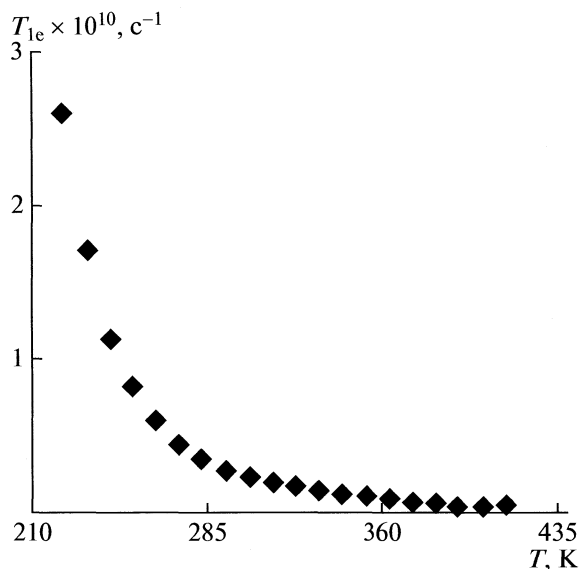


Рис. 2. Температурная зависимость T_{1e} иона Gd^{3+} в N,N-диметилформамиде.

с трифлат-ионом. Заметим, что рассчитанное нами среднее значение КЧ для 298 К равно 7.2 близко к оценке 7.5 ± 0.1 из работы [4] по данным метода EXAFS.

Поскольку известно, что для ядер ^{17}O в спин-спиновой магнитной релаксации в присутствии парамагнитного иона Gd^{3+} доминирует скалярный вклад [10], то наблюдаемая скорость спин-спиновой релаксации ядер ^{17}O сольватной оболочке иона Gd^{3+} может быть выражена [10]:

$$\frac{1}{T_2} \approx \frac{S(S+1)}{3} \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 \tau_{sc}, \quad (2)$$

где S — значение электронного спина парамагнитного иона ($S = 7/2$), A/\hbar — константа изотропного сверхтонкого взаимодействия ядер ^{17}O с ионом Gd^{3+} .

Известно, что корреляционными временами для скалярного вклада в наблюдаемую скорость релаксации ядер ^{17}O могут являться как время спин-решеточной релаксации T_{1e} парамагнитного иона $\text{Gd}(\text{III})$, так время химического обмена τ_B [10]. Таким образом:

$$1/\tau_{sc} = 1/T_{1e} + 1/\tau_B. \quad (3)$$

Рассчитанное нами корреляционное время скалярной магнитной релаксации ядер ^{17}O N,N-диметилформамиде в сольватной оболочке иона Gd^{3+} судя по диапазону величин, является временем спин-решеточной электронной релаксации T_{1e} парамагнитного иона $\text{Gd}(\text{III})$. Температурная зависимость T_{1e} иона Gd^{3+} в N,N-диметилформамиде приведена на рис. 2.

Рассчитанная величина энергии активации процесса спин-решеточной электронной релаксации парамагнитного иона Gd^{3+} в N,N-диметилформамиде для области температур 223–273 К составляет 17.6 ± 0.1 кДж/моль, а для высокотемпературного диапазона 283–413 К около 7.5 ± 0.6 кДж/моль.

Заметим, что рассчитанные величины энергии активации близки к диапазону оценок 10–16 кДж/моль для акваиона Gd^{3+} из данных по ширине линий ЭПР в водных растворах его солей [10–13].

Таким образом, на основании данных метода ^{17}O ЯМР определено, что в диапазоне температур 223–413 К координационное число иона Gd^{3+} в N,N-диметилформамиде уменьшается с 8 до 4, по видимому из-за увеличения лабильности молекул растворителя в координационной сфере иона Gd^{3+} и его интенсивной ионной ассоциации с трифлат-анионом. Рассчитанные величины энергии активации процесса спин-решеточной электронной релаксации парамагнитного иона Gd^{3+} в N,N-диметилформамиде близки к таковым для акваиона Gd^{3+} .

Авторы выражают благодарность Dr. S. I. Ishiguro (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University, Japan) за предоставленные полезные материалы и Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (код проекта № 07-03-00991).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pisaniello D.L., Merbach A.E.* // *Helv. Chim. Acta*, 1982. V. 65. № 2. P. 573.
2. *Pisaniello D.L., Helm L., Meier P., Merbach A.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. № 14. P. 4528.
3. *Silber H.B., Gilbert D.M., Riddle M.R.* // *J. Less-Common Metals*. 1983. V. 94. P. 319.
4. *Ishiguro S., Umebayashi Y., Kato K. et al.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. V. 94. P. 3607.
5. *Ishiguro S., Umebayashi Y., Komia M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 226. P. 103.
6. *Umebayashi Y., Matsumoto K., Mekata I., Ishiguro S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 5599.
7. *van Loon A.M., van Bekkum H., Peters J.A.* // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38. P. 3080.
8. *Djanashvili K., Platas-Iglesias C., Peters J.A.* // *Dalton Trans.* 2008. P. 602.
9. *Cossy C., Helm L., Merbach A.E.* // *Inorganic Chemistry*. V. 27. № 11. 1988. P. 1973.
10. *Southwood-Jones R.V., Earl W.L., Newman K.E., Merbach A.E.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. № 12. P. 5909.
11. *Rast S., Fries P.H.* // *Ibid.* 2000. V. 113. № 19. P. 8724.
12. *Вишневская Г.П., Фролова Е.Н., Фахрутдинов А.Р.* // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 5. С. 874.
13. *Zhou X., Westlund P.O.* // *Spectrochim. Acta. Part A*. 2005. № 62. P. 335.

УДК 541.18

PREDICTION OF SILVER NANOPARTICLES SIZE SYNTHESIZED IN MICROEMULSION SYSTEM

© 2010 г. A. Salabat

Chemistry Department, Arak University Iran

E-mail: a-salabat@araku.ac.ir

Received July 7, 2009

Abstract – Nanoparticle synthesis within the aqueous cores of water-in-oil reverse micelle systems is a viable method, which allows control over the size and shape of the particles. The intermicellar exchange rate is affected by the bulk solvent type, the contents dissolved within the core, and the size of the reverse micelle or the water content, referred to as the W value, where W is the molar ratio of the water to surfactant concentrations. In this study a soft sphere model was used to predict ultimate silver nanoparticle particle sizes obtained in AOT reverse micelle. In this model a total interaction energy is implemented to represent the attractive van der Waals forces acting between the metallic particles and the repulsive osmotic and elastic forces, which result from the surfactant tail–tail and solvent–tail interactions responsible for the steric stabilization of the metallic particles within the microemulsion. Result from the model accurately predicts the ultimate silver nanoparticle sizes.

INTRODUCTION

Nanoparticles, which are defined as particles with diameters of about 100 nm or less, are technologically significant, since they are utilized to fabricate structures, coatings, and devices that have novel and useful properties due to the very small dimensions of their particulate constituents. Nanoparticle synthesis in microemulsions has been a hot research topic since the early 1980s, when the first colloidal solutions of platinum, palladium and rhodium metal nanoparticles were prepared [1]. The factors controlling the ultimate size and shape of particles grown within the reverse micelles remain an area of significant interest [2–5]. The work by Shah et al. [6] proposed a model that takes a soft sphere approach to balance the attractive van der Waals force with steric repulsive forces to determine the total interaction energy. This model was to study agglomeration stability of copper [7] and gold [8] nanoparticles in reverse micelle systems. To model the metallic nanoparticle synthesis within the reverse micellar system, the soft sphere approach was modeled as a spherical metallic nanoparticle surrounded by an anionic surfactant, Sodium *bis*(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT), monolayer with the alkyl tails interacting with the bulk solvent. In this work, a similar theoretical approach is used to predict the ultimate silver nanoparticle size that can be synthesized and stabilized in the AOT reverse micelle system.

MODEL

In order to predict particles size, we studied the agglomeration stability of silver nanoparticles inside reverse micelles by calculating the total interaction ener-

gy Φ_{total} between pairs of particles as a function of particle size. A soft sphere model was used in which the reverse micelle was replaced by a silver nanoparticle with an adsorbed monolayer of AOT suspended in hexane. In this way, the effect of water inside the reverse micelle was neglected as a first approximation. It is believed that after particle formation the water in the micelle mainly hydrates the surfactant head groups.

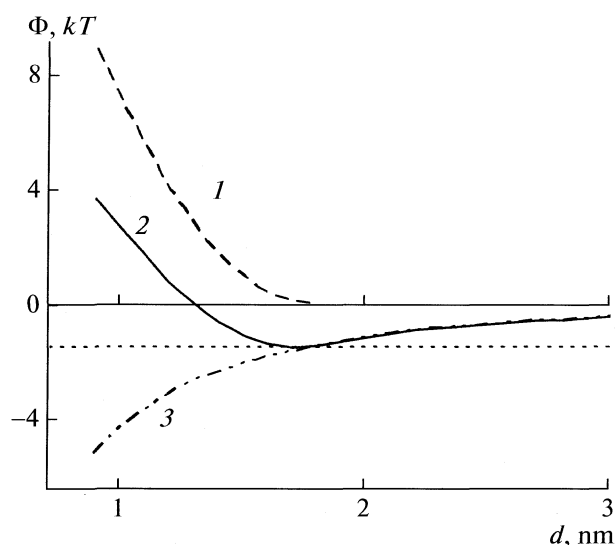
The total interaction energy Φ_{total} between two reverse micelles containing silver nanoparticles can be calculated from the sum of the interactions which govern the stability of the nanoparticles. The van der Waals interaction is the dominant attraction, and is dependent on the particle radius R , the center to center separation distance d , and the Hamaker constant A_{131} which plays an important role in the description of the attraction energy between particles. Subscript 1 in the Hamaker constant refers to particles of the same material, separated by a continuous medium, represented through subscript 3. Under our conditions the Hamaker constant will always be positive and the van der Waals interaction (Φ_{vdw}) is given by:

$$\Phi_{\text{vdw}} = -\frac{A_{131}}{6} \left[\frac{2R^2}{d^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{d^2} + \ln \left(\frac{d^2 - 4R^2}{d^2} \right) \right], \quad (1)$$

$$A_{131} = (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2})^2, \quad (2)$$

where R and d are particles radius and center to center separation, respectively; the term A_{11} represents the silver–silver nanoparticle interaction, taken here as 3.1×10^{-19} J, and A_{33} corresponds to the solvent interaction, which for hexane we take as 4.78×10^{-20} J.

Another important effect that contributes to the total interaction energy is the repulsive forces due to



Contributions to the total interaction energy model for silver nanoparticles coated with AOT dispersed in hexane: (1) Φ_{osm} ; (2) Φ_{total} ; (3) Φ_{vdW} ; d is the separation distance.

overlapping of the surfactant tails covering the silver nanoparticles, and their interactions with the surrounding solvent molecules. These interactions can be modeled as an osmotic repulsion Φ_{osm} , which depends on various thermodynamic properties of the system, such as the solubility of the surfactant molecules in the organic solvent, and the reaction temperature:

$$\Phi_{\text{osm}} = \frac{4\pi RkT}{V_{\text{solv}}} \phi^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(l - \frac{h}{2} \right)^2, \quad l < h < 2l. \quad (3)$$

Here k is Boltzmann's constant, V_{solv} is the molecular volume of the hexane, ϕ is the volume fraction occupied by the AOT molecule, χ is the Flory–Huggins interaction parameter, l is the chain length of the AOT, and h represents the particle–particle separation distance. The volume fraction and Flory–Huggins parameter may be calculated from:

$$\phi = 0.9 \left[\frac{3R^2l}{(R+l)^3 - R^3} \right], \quad (4)$$

$$\chi = \frac{\bar{v}_3}{R'T} (\delta_3 - \delta_2)^2, \quad (5)$$

$$h = d - 2R. \quad (6)$$

In equation (5), \bar{v}_3 represents the molar volume of the hexane, R' is the gas constant, and δ_i are the Hilde-

brand solubility parameters, in which δ_3 corresponds to the hexane solubility, and δ_2 is related to the AOT solubility, which when calculated according to group contribution methods is equal to 12.26 MPa^{0.5} [7]. The total interaction is the sum of the van der Waals and osmotic contributions, which we calculate as a function of particle–particle separation distance and the size of the particles.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure exhibits the results of the total interaction energy calculations for silver nanoparticles coated with AOT surfactant as a function of the separation distance and particle size in hexane. A local minimum is observed at 1.7 nm separation distance. The presence of such local minimum could lead to reversible flocculation of growing particles during synthesis. Therefore the change in interaction energy with increasing particle size was considered and compared the depth of the local energy well to $-1.5kT$, for which thermal energy would not prevent agglomeration [9]. The model predicts silver particles diameter of 3.8 nm at W value of 10. The experimental particle sizes are reported as 3.9 nm [10]. Comparison of the experimental particle sizes and the model predictions shows good agreement in this system.

REFERENCES

1. M. Boutonnet, J. Kitzling, P. Stenius, *Colloids Surf.* **5** 209 (1982).
2. J. Eastoe, M.J. Hollamby, L. Hudson, *Adv Colloid Interface Sci.* **128–130**, 5 (2006).
3. M.P. Pileni, *Langmuir*, **13**, 3266 (1997).
4. J. Eastoe, B. Warne, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1–8**, 800 (1996).
5. A. Salabat, J. Eastoe, K.J. Mutch, R.F. Tabor, *J. Colloid Interface Sci.* **318**, 244 (2008).
6. P.S. Shah, J.D. Holmes, K.P. Johnston, B.A. Korgel, *J. Phys. Chem. B.* **106**, 2545 (2002).
7. C.L. Kitchens, M.C. McLeod, C.B. Roberts, *J. Phys. Chem. B.* **107**, 11331 (2003).
8. A.P. Herrera, O. Resto, J.G. Briano, C. Rinaldi, *Nanotechnology.* **16**, 618 (2005).
9. D.F. Evans, H. Wennerstrom, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry and Technology Meet.* 2nd edn (Canada: Wiley, 1999).
10. W. Zhang, X. Qiao, J. Chen, *Chem. Phys.* **330**, 495 (2006).

УДК 541.11/.123:579.864.1

БИОЭНЕРГЕТИКА РОСТА КУЛЬТУРЫ ЛАКТОБАЦИЛЛ НА РАЗЛИЧНЫХ ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

© 2010 г. В. Ф. Урьяш*, И. С. Горлова**, Н. В. Новоселова*, Н. К. Конькова**

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского

**Филиал ФГУП НПО "Микроген" МЗ РФ Нижегородское предприятие по производству
бактерийных препаратов "ИмБио"

E-mail: gorlova@imbio.ru; ltch@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 20.07.2009 г.

В дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-1 измерена величина энергии (энтальпии), выделяющейся при размножении лактобацилл на различных питательных средах. Установлено, что процесс культивирования лактобацилл на изученных питательных средах сопровождается выделением энергии. Показано, что вид кривых зависимости тепловыделения от времени аналогичен кривым роста популяции микроорганизмов. Сделан вывод, что величина выделяющейся энергии зависит от типа питательной среды.

Комплексная система стандартизации медицинских биологических препаратов, в том числе и бактериологических питательных сред, предусматривает применение унифицированных методов оценки качества готовых препаратов [1]. В работе [1] предлагается оценивать качество питательных сред на основании кривой роста микроорганизмов. График зависимости численности микроорганизмов от времени имеет S-образный вид [2]. Для построения кривых роста используют колориметрический метод, определяя на фотоэлектроколориметре оптическую плотность бактериальных суспензий. Однако этим методом невозможно отличить жизнеспособные бактерии от неживых, он занимает много времени и не лишен субъективных ошибок. Поэтому мы применили термохимический метод для изучения процесса культивирования лактобацилл (ЛБ) на различных питательных средах с целью разработки объективной инструментальной методики оценки их качества. Использование указанного метода для решения поставленной задачи возможно, так как процесс размножения микроорганизмов сопровождается выделением энергии [3]. В литературе имеются отдельные публикации об использовании калориметрии в биологии [4–10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные образцы. ЛБ имеют форму палочек длиной 1–8 мкм и относятся к факультативным анаэробам или микрофилам, т.е. не гибнут в присутствии кислорода, но могут обходиться и без него.

Выращивали ЛБ по стандартной методике [11] на питательной среде Рогозы, модифицированной (МРС) при 310 ± 1 К в течение 6–8 ч при перемешивании. Величину рН поддерживали в интервале 5.6–5.8 в течение всего процесса культивирования. Выращенные ЛБ центрифугировали для отделения от питательной среды и продуктов метаболизма и промывали стерильным физиологическим раствором (0.9 мас. % NaCl в воде). Затем микробную массу подвергли лиофильному высушиванию во флаконах объемом 50 мл. Полученный продукт представлял собой белый сыпучий порошок, содержащий 5.3×10^9 жизнеспособных ЛБ в расчете на 1 мл. Для экспериментов по культивированию ЛБ выбраны следующие питательные среды: казеиново-дрожжевая (КД), молочно-солодовая (МС), молочно-дрожжевая (МД), а также МРС с глюкозой (МРС + Гл) и МРС без глюкозы.

Аппаратура и методика измерений. Для измерения величины энергии (энтальпии, $\Delta_{\text{культ}}H$), выделяющейся при размножении ЛБ на различных питательных средах, использовали дифференциальный микрокалориметр ДАК-1-1 (типа Тиана–Кальве [4]). Этот прибор позволяет непрерывно регистрировать выделение или поглощение очень малых количеств энергии в форме теплоты при определенной температуре в интервале 298–373 К в течение длительного периода времени [12]. ЛБ в физиологическом растворе запаивали в тонкостенные стеклянные ампулы (из расчета 0.25 г ЛБ на 1 мл раствора), а питательные среды заливали в предварительно стерилизованные металлические ампулы, закрываемые тефлоновыми пробками. После установления термического равновесия (при 310 К) между ячейками ка-

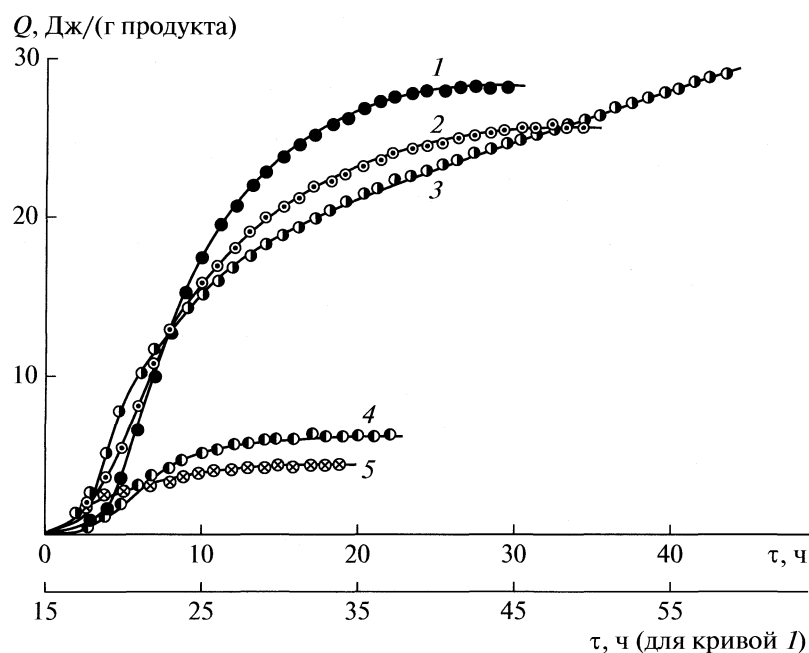


Рис. 1. Кривые зависимости от времени (τ) энергии в форме теплоты (Q), выделяющейся при культивировании ЛБ на различных питательных средах: 1 – МРС + Гл, 2 – МРС, 3 – МС, 4 – МД, 5 – КД.

лориметра проводили смешение реагентов путем разбивания стеклянной ампулы и перемешивания. В получаемое значение энергии вносили поправки на эффекты, сопровождающие разбивание ампулы, перемешивание реагентов и испарение растворителя.

Калибровку калориметра проводили электрическим током. Время измеряли секундомером с точностью 0.1 с. Для оценки погрешности измерений, а также проверки методики на отсутствие систематической ошибки определяли интегральную энтальпию растворения КСl квалификации “х.ч.” в бидистиллированной воде. Опыты проводили в тех же условиях, что и эксперименты по определению энтальпии исследуемого процесса культивирования ЛБ. Установлено, что погрешность отдельных измерений энтальпии растворения КСl в воде составляет 4%, а ошибка определения среднего результата, выраженная доверительным интервалом с вероятностью 95%, не превышала 2%. С такой погрешностью наши результаты совпадали с надежными литературными данными при 310 К (16020 ± 30 Дж/(моль КСl), молярная концентрация КСl – 0.278 [13]).

Получаемые в опытах дифференциальные кривые выделения или поглощения энергии в форме теплоты несут информацию о скорости указанных процессов, а площадь, заключенная между кривой и осью времени, соответствует количеству энергии, сопровождающей изучаемый процесс. Используя калибровочную кривую для данного

опыта, методом взвешивания [4] находили изменение энтальпии в исследуемом процессе. Об окончании процесса судили по выходу дифференциальной кривой на нулевой уровень.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты представлены на рис. 1, 2. Как видно из рисунков, процесс культивирования ЛБ на изученных питательных средах сопровождается выделением теплоты [Q , Дж/(г продукта)¹]. Кривая роста популяции микроорганизмов имеет S-образный характер [2]. Ее можно разделить на четыре участка: начальная фаза (лаг-фаза), характеризующаяся адаптацией популяции к питательной среде и незначительным ростом микроорганизмов; вторая – логарифмическая фаза, в которой происходит интенсивный экспоненциальный рост (скорость процесса достигает максимального значения); после этого скорость роста начинает снижаться и наступает третья фаза замедления; четвертая конечная фаза стационарная (плато), когда общий рост прекращается, и численность популяции остается постоянной. Зависимости теплоты (Q), выделяющейся в процессе культивирования ЛБ, от времени (τ) (рис. 1) имеет тот же вид, что и кривые роста микроорганизмов и на них можно выделить те же участки. По мнению автора работы [5], экзотермичность про-

¹ Под “(г продукта)” подразумеваем массу (г) исходных лактобацилл.

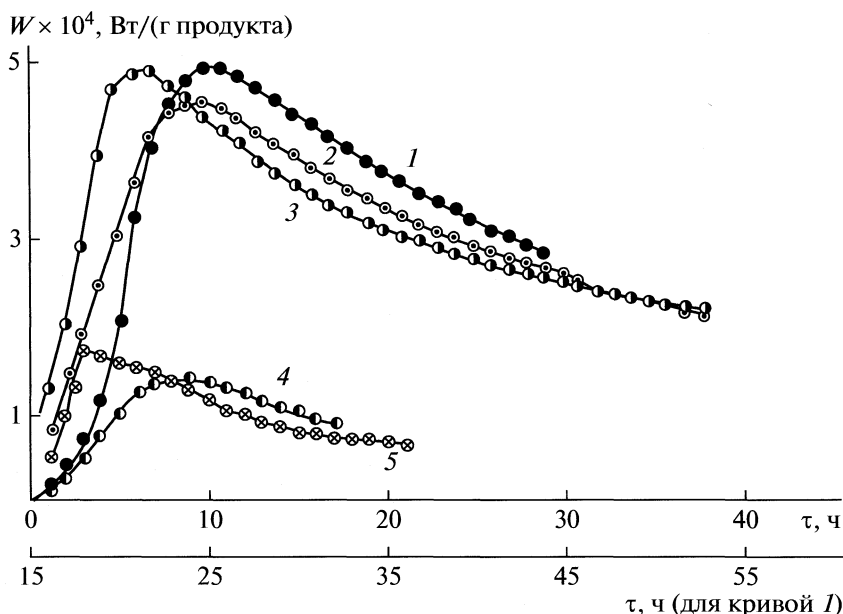
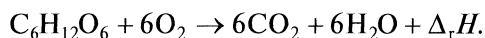


Рис. 2. Кривые зависимости мощности (W) процесса культивирования ЛБ от времени (τ) на различных питательных средах. Обозначения см. рис. 1.

цесса культивирования микроорганизмов связана с тем, что первичная суммарная реакция, протекающая в клетках, может быть выражена уравнением:



Проведенные эксперименты показали, что величина выделяющейся энергии ($\Delta_{\text{культ}} H$) зависит от типа питательной среды. Она наибольшая в случае (МРС + Гл) и наименьшая для КД. Удаление глюкозы из питательной среды МРС приводит к уменьшению количества выделяющейся энергии. Так как ЛБ пересекали на одноименные питательные среды, адаптация популяции к условиям культивирования не наблюдалась. Поэтому на полученных кривых $Q = f(\tau)$ (рис. 1, кривые 2–5) отсутствовала лаг-фаза.

В одном случае, когда был перерыв между выращиванием ЛБ и экспериментом в калориметре, на кривой $Q = f(\tau)$ проявилась лаг-фаза, определяемая адаптацией культуры (рис. 1, кривая 1) к питательной среде. Таким образом, в калориметре мы имеем возможность регистрировать размножение ЛБ (т.е. живые бациллы). Зависимость мощности [W , Вт/(г продукта)], сопровождающей процесс культивирования ЛБ, от времени имеет экстремальный характер (рис. 2). Причем время достижения максимального значения мощности различно для популяций, выращиваемых на разных питательных средах. В соответствии с рекомендациями [1] качество питательной среды тем лучше, чем выше прирост биомассы в единицу времени. Эти показатели соответствуют высо-

те экстремума и времени его достижения (τ_{max}) на кривой $W = f(\tau)$. Чем меньше τ_{max} , тем лучше адаптивность среды к трофическим (питательным) потребностям ЛБ. Также, чем выше экстремальное значение мощности, тем больше субстрата потребляется на прирост биомассы. Таким образом, экспериментатор получает высокоточный объективный инструментальный (термохимический) метод построения кривых роста. Проведенные эксперименты показали, что величина энергии, выделяющейся при культивировании ЛБ ($\Delta_{\text{культ}} H$), зависит от типа питательной среды.

Таким образом, предложен объективный высокоточный инструментальный метод определения качества питательных сред, предназначенных для культивирования ЛБ, на основании термохимических данных об энтальпии, выделяющейся в результате такого процесса. При этом автоматически получающаяся кривая зависимости выделяющейся теплоты от времени отображает кривую роста микроорганизмов, по которой можно оценивать качество питательного субстрата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева З.М., Бендас Л.Г., Ельчинова Е.А., Шепилова Р.Г. Методические рекомендации к контролю питательных сред по биологическим показателям. М.: Минздрав СССР, 1980. 15 с.
2. Грин Н., Стаут У., Тейлор Д. Биология. М.: Мир, 1990. Т. 3. 374 с.
3. Иванов В.Н. Энергетика роста микроорганизмов. Исследование жизнедеятельности микроорганиз-

- мов на основе баланса макроэнергетических соединений. Киев: Наукова думка, 1981. 139 с.
4. Кальве Э., Праг А. Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 252 с.
 5. Крешек Г. // Биохимическая термодинамика / Под ред. М. Джоунса. М.: Мир, 1982. С. 315.
 6. Gustafsson L. // Thermochim. Acta. 1991. V. 193. P. 145.
 7. Boling E.A., Blanchard G.G., Russel W.J. // Nature. 1973. V. 241. P. 472.
 8. Li Xie Chang, Hong Wang, Sheng Qu Song // Thermochim. Acta. 1995. V. 253. P. 175.
 9. Liu Yi, Feng Ying, Xie Changli et al. // Chin. J. Appl. Chem. 1996. V. 13. № 2. P. 95.
 10. Forte L., Vinci G., Antonelli M.L. // Anal. Lett. 1996. V. 29. № 13. P. 2347.
 11. Ленинджер А. Основы биохимии М.: Мир, 1985. Т. 1. 365 с.
 12. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машинов Л.Б., Гермер Ю.Э. // VI Всесоюзн. конфер. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
 13. Мищенко С.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.

УДК 541.15;541.12;538.6

ОБНАРУЖЕНИЕ АССОЦИАТОВ ТЕТРАХЛОРИДА УГЛЕРОДА В ИЗООКТАНЕ

© 2010 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 04.08.2009 г.

Методами криоскопии и радиоспектроскопии исследована способность тетрахлорида углерода образовывать агломераты $(\text{CCl}_4)_n$ с $n \geq 4$ в циклогексане, да и в самом тетрахлориде углерода. Приведены дополнительные аргументы в пользу образования подобных агломератов CCl_4 в изооктане, исходя из анализа имеющихся результатов по аннигиляции позитронов в растворах CCl_4 в изооктане.

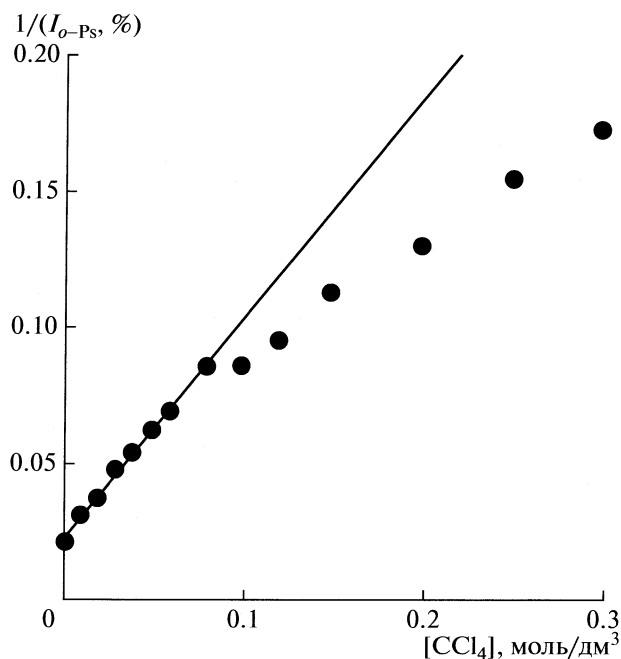
Давно известно, что многие полярные молекулы, например, молекулы спиртов, будучи растворены в неполярной жидкости, скажем, в углеводороде, при достаточной концентрации образуют агломераты (ассоциаты) [1]. Эти агломераты, помимо прочего, являются эффективными ловушками избыточных квазисвободных электронов. Поэтому наличие агломератов отчетливо проявляется при импульсном облучении смеси углеводород–спирт быстрыми (~ 1 МэВ) электронами. Возникшие при ионизации молекул многочисленные вторичные электроны после термализации захватываются спиртовыми агломератами и сольватируются в них. О появлении в агломератах сольватированных электронов можно судить, регистрируя их характерный оптический спектр поглощения света в области длин волн ≈ 600 – 800 нм [2]. Другой эффект, производимый спиртовыми агломератами, их ингибирующее действие на вероятность образования атомов позитрония (Ps), возникающих при прохождении быстрых позитронов через смеси углеводород–спирт [3]. Образованию Ps препятствует захват агломератами электронов из трека быстрого позитрона (e^+). На то, что ингибирование обусловлено именно захватом трековых электронов агломератами полярных молекул (помимо спирта такое же действие проявляют и водные агломераты в диоксане) убедительно указывает целый ряд особенностей ингибирования образования позитрония в смесях углеводород–спирт и диоксан–вода [4].

Механизм образования агломератов молекулами воды и спиртов в жидких неполярных средах обычно связывают со способностью этих молекул образовывать между собой довольно прочные водородные связи. Менее ясно, как в неполярной среде образуют агломераты растворенные в ней

неполярные молекулы, такие, как, например, CCl_4 или CS_2 . Способность четыреххлористого углерода к образованию агломератов в циклогексане обнаружена в [5]. Криоскопические данные показывают, что молекулы CCl_4 образуют в циклогексане агломераты $(\text{CCl}_4)_n$, где $n \geq 4$.

Авторы [6] на основании радиоспектроскопических исследований в микроволновом диапазоне пришли к заключению, что в жидком четыреххлористом углероде наряду с мономерными молекулами CCl_4 имеются также димеры, тримеры и более сложные агломераты $(\text{CCl}_4)_n$. Мономерные молекулы CCl_4 не имеют электрического дипольного момента. При образовании же агломератов происходит перераспределение электронной плотности молекул. Когда конфигурация агломератов не имеет центра симметрии, молекула агломерата приобретает электрический момент. Оказалось, что и в самом жидком тетрахлориде углерода имеются полярные ассоциаты, так что эффективный момент, приходящийся на одну молекулу CCl_4 , составляет 0.1 D. Ассоциация молекул CCl_4 подтверждается исследованиями ИК-спектров. Энергия связи между молекулами в агломерате составляет ~ 0.04 эВ, а среднее время жизни агломерата $(\text{CCl}_4)_n$ в тетрахлориде углерода $\sim 10^{-12}$ с [7].

Несмотря на то, что приведенные данные представляются достаточно убедительными аргументами в пользу способности молекул CCl_4 к агломерации, тем не менее, следует иметь в виду, что они получены косвенными методами. В этой ситуации возможность получить подтверждение заключения о существовании агломератов посредством еще одного метода является весьма желательной. Нам показалось целесообразным по-



Вариация $1/I_{o-Ps}$ ($\%^{-1}$) CCl_4 в изооктане [4].

пытаться извлечь аргументы в пользу образования агломератов CCl_4 из анализа данных по аннигиляции позитронов в бинарной смеси изооктан– CCl_4 .

Посмотрим, как изменяется вероятность образования позитрония в смеси изооктан–тетрахлорид углерода. Вообще, в конденсированной среде образование Ps происходит на конечном участке трека быстрого позитрона, на котором потерявший свою энергию позитрон оказывается окруженным гроздьё примерно из 30–40 ион-электронных пар, занимающими сфероидальный объем с линейными размерами $\sim 100 \text{ \AA}$. В радиационно-химической литературе подобное скопление ион-электронных пар, вероятно, из-за своей формы получило название блоба (blob – висящая капля). Внутри блоба создаются благоприятные условия для протекания реакции между позитроном и термализовавшимися, но не успевшими еще сольватироваться электронами [3, 8–10]:



Эта реакция конкурирует с другими химическими процессами, в частности, с захватом электронов растворенным веществом S или молекулами растворителя, конечно, если они обладают положительным средством к электрону:



Молекула CCl_4 в изооктане ведет себя как эффективный акцептор квазисвободных электронов. Поэтому при увеличении концентрации CCl_4 в изооктане согласно блобовой модели его образования следовало бы ожидать, что величина, обратная вероятности I_{o-Ps} образования Ps, должна линейно возрастать с увеличением концентрации CCl_4 [3, 8–10]:

$$\frac{I_{o-Ps}^0}{I_{o-Ps}} = 1 + q_S [CCl_4], \quad (3)$$

где I_{o-Ps}^0 и I_{o-Ps} – выходы *орто*-Ps в чистом растворителе и в присутствии акцептора S электронов, а q_S – коэффициент ингибирования образования Ps акцептором:

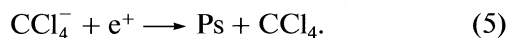
$$q_S = \frac{k_S V_0}{k N_0}. \quad (4)$$

В (4) k и k_S – константы скорости реакций (1) и (2) соответственно, V_0 – сфероидальный объем позитронного блоба, содержащего изначально N_0 ион-электронных пар. Для данного растворителя коэффициент ингибирования образования Ps акцептором электронов (S) пропорционален константе скорости его реакции (2) с электронами блоба: $q_S \propto k_S$.

Зависимость (3) вытекает из рекомбинационной (блобовой) модели образования Ps. Она подтверждена обширными экспериментальными данными по ингибирующему действию на выход позитрония со стороны многих акцепторов электронов.

Влияние концентрации CCl_4 на величину $1/I_{o-Ps}$ обратного выхода образования *о*-Ps показано на рисунке. Как видно, при низких концентрациях линейная зависимость (3) действительно имеет место¹. Но начиная с концентрации CCl_4 , большей 0.1 М, происходит значительное отклонение от линейности. Тангенс угла наклона кривой, характеризующий ингибирующую способность CCl_4 убывает.

Для объяснения убывания наклона авторы работы [11] приписывают молекуле CCl_4 противоречивое свойство – достаточно долго, но вместе с тем весьма слабо удерживать захваченный электрон и, если случится, легко отдавать его оказавшемуся рядом с ней позитрону:



¹ Линейный закон (3) для слабо концентрированных растворов CCl_4 в углеводородах и спиртах подтверждает целый ряд экспериментальных данных, приведенных в [3].

Однако протекание такой реакции трудно оправдать, имея в виду совокупные величины сродства к электрону у CCl_4 (0.2 эВ), энергию сольватации аниона CCl_4^- (1.1 эВ), а также аналогичные значения для атома Cl (3.6 эВ) и его аниона Cl^- (1.7 эВ) [12]. Анион CCl_4^- очень быстро диссоциирует, его время жизни определяется периодом колебания атомов Cl ($\sim 10^{13}$ с) [13]. Уменьшение демонстрируемой на рисунке кажущейся ингибирующей способности тетрахлорида углерода с увеличением его содержания в растворе, на наш взгляд, есть прямое следствие образования агломератов $(\text{CCl}_4)_n$.

Когда молекулы акцептора электронов (в данном случае CCl_4) в растворителе наряду с мономерами также формируют n -меры, член, описывающий ингибирование в уравнении (3), приобретает вид:

$$q_s[\text{CCl}_4] \propto \sum_{n=1}^{\infty} k_n c_n, \quad (6)$$

где c_n — концентрация n -мера (агломерата), а k_n — константа скорости реакции захвата агломератом квазисвободного электрона с длиной дебройлевской волны ($\lambda \approx 10 \text{ \AA}$):

$$\begin{aligned} k_n &\approx 4\pi D_e(\lambda + R_n) \approx 4\pi D_e(\lambda + R_1 n^{1/3}) = \\ &= k_1 \frac{\lambda + R_1 n^{1/3}}{\lambda + R_1}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $R_n \approx R_1 n^{1/3}$ — радиус агломерата (n -мера), а D_e — коэффициент диффузии электрона.

Ввиду того, что концентрации различных агломератов CCl_4 в изооктане нам не известны, обратимся к работе [1], в которой определены относительные содержания спиртовых n -меров в смеси n -гексан—этанол от мольной доли этанола. Для качественной оценки предположим, что соотношение между концентрациями различных агломератов CCl_4 в изооктане похоже на соотношение спиртовых n -меров в n -гексане.

В [1] показано, что доля крупных n -меров CCl_4 ($n > 2$) по мере роста содержания молекул CCl_4 быстро становится доминирующей, стремясь к 70%, в то время как доли димеров и мономеров возрастают до 25 и 5% соответственно. В результате ингибирующая способность растворенного CCl_4 становится пропорциональной

$$k_1 c_1 + k_2 c_2 + \sum_{n \geq 3} k_n c_n \Rightarrow \sum_{n \geq 3} k_n c_n. \quad (8)$$

Сохраняя только главный член суммы, для которого $n = n_*$, причем заведомо $n_* \geq 3$, учитывая (7) и принимая во внимание высокую долю (70%) крупных n -меров, в итоге получаем:

$$q[\text{CCl}_4] \Rightarrow \frac{\lambda + R_1 n_*^{1/3}}{(\lambda + R_1) n_*} k_1 [\text{CCl}_4], \quad (9)$$

тогда как для низких концентраций

$$q[\text{CCl}_4] \propto k_1 [\text{CCl}_4]. \quad (10)$$

Наличие в выражении (9) сомножителя $(\lambda + R_1 n_*^{1/3})/(\lambda + R_1) n_*$, значительно меньшего единицы ($n_* \geq 3$), свидетельствует о том, что с ростом концентрации CCl_4 тангенс угла наклона кривой на рисунке должен не оставаться постоянным, а уменьшаться, в согласии с тем, что и происходит на самом деле.

Таким образом, уже качественное обсуждение проделанных экспериментов по аннигиляции позитронов в системе изооктан—тетрахлорид углерода дает дополнительные независимые аргументы в пользу существования агломератов из неполярных молекул (CCl_4) в неполярном растворителе (изооктан). Извлечение из экспериментов количественных параметров, характеризующих агломераты $(\text{CCl}_4)_n$, требует, во-первых, предварительного построения теоретической модели ранних физико-химических процессов в треках быстрых электронов в растворах CCl_4 в изооктане и, во-вторых, объединения этой модели со специфическими реакциями в треке позитрона. Мы планируем построить такую модель, провести обработку и осмысление имеющихся данных в рамках нашего подхода.

Проверкой справедливости изложенных выше соображений могли бы послужить также результаты экспериментов по измерению зависимости выхода позитрония от концентрации CCl_4 , проделанные при температурах, отличных от комнатной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Ness H.C., Van Winkle T., Richtol H.H., Hollinger H.B. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 1483.
2. Baxendale J.H., Sharpe P.H.G. // Chem. Phys. Letters. 1976. V. 41. P. 440.
3. Бяков В.М., Ничипоров Ф.Г. Внутритрековые химические процессы. М.: Энергоатомиздат, 1985. 152 с.
4. Byakov V.M., Grafutin V.I., Ilyukhina O.V. // Chemické Zvesti (Chemical Papers). 1996. V. 50. № 2. P. 45.

5. *Воронков М.Г., Позднякова М.В., Жагата Л.А.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 40. С. 1425.
6. *Шахпаронов М.И., Капиткин Б.Т., Левин В.В.* // Там же. 1972. Т. 46. С. 498.
7. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики в газах и растворах. М.: Изд-во МГУ, 1991.
8. *Буаков V.M.* // Internat. J. Radiat. Phys. Chem. 1976. V. 8. P. 283.
9. *Буаков V.M., Stepanov S.V.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1996. V. 210 (2). P. 371.
10. *Stepanov S.V., Буаков V.M.* Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry / Ed. by Y.C. Jean, P.E. Mallone, and D.M. Schrader Singapore; World Scientific Publications, 2003. Chapter 5.
11. *Ferreira Marques M.F.* // J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles. 1996. V. 210, № 2. P. 625.
12. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th edition / Ed. by Lide D.R. Boca Raton, N. Y.: CRC Press, 1998.
13. *Bühler E.* // Radiat. Phys. Chem. 2001. V. 60. № 4–5. P. 323.

УДК 544.344.9, 544.351.3-16.032.4

РАСЧЕТ ОБЛАСТЕЙ СУЩЕСТВОВАНИЯ ОСАДКОВ В СИСТЕМАХ ИОН МЕТАЛЛА–H₂O–КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ АГЕНТ С УЧЕТОМ РАСТВОРИМОСТИ ИНТЕРМЕДИАТОВ

© 2010 г. Р. А. Юсупов, С. А. Бахтеев, С. Г. Смердова

Казанский государственный технологический университет

E-mail: said-bah@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.08.2009 г.

Предложены основы расчета областей выделения осадков с использованием нового условия насыщенности раствора – растворимости по интермедиату, необходимого для расчета областей существования оксидов и оксигидроксидов металлов, а также для других соединений, например, тонких пленок сульфидов металлов.

Области существования осадков (ОСО) и области существования тонких пленок (ОСП) оксидов и сульфидов металлов, оксигидроксидов и многих других соединений не рассчитываются с помощью общеизвестных констант произведения растворимости K_s и молекулярной растворимости K_0 . Поэтому возникает необходимость использования дополнительного условия насыщенности раствора. На примере системы Pb(II)–

H₂O–OH[–] рассмотрим основы расчета ОСО оксидов и оксигидроксида и ОСП PbS. На рис. 1 представлены экспериментальные данные и стехиометрический состав осадков, заимствованные из работы [1]. В этой работе установлено, что после ОСО Pb(OH)_{2s} следует ОСО PbO · Pb(OH)_{2s}, далее следуют ОСО сначала PbO_s(зеленый), а потом PbO_s(красный). Нами проведен расчет зависимости условных мольных долей осадков оксо-

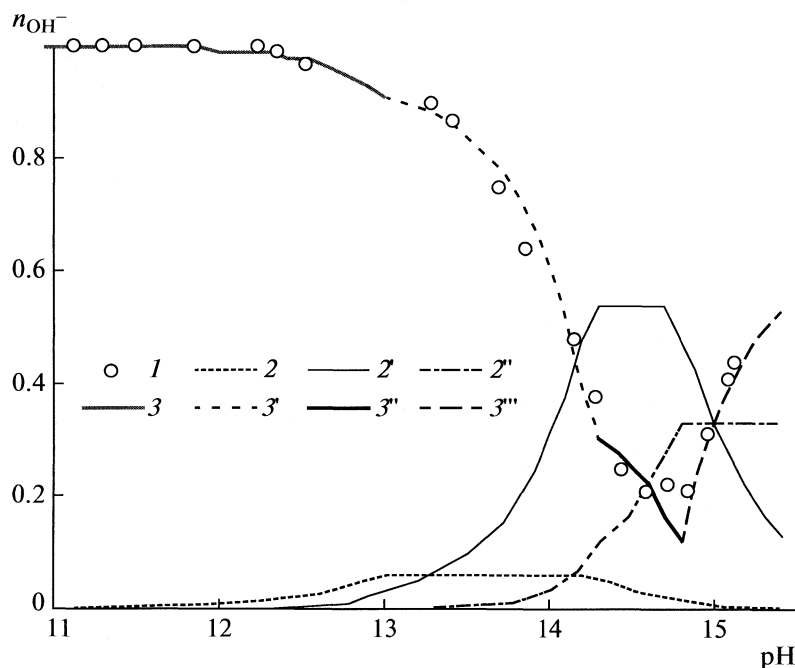


Рис. 1. Экспериментальная зависимость условных мольных долей осадков Pb(II) (1), расчетные зависимости мольных долей Pb(OH)₃[–] (2), Pb(OH)₄^{2–} (2') и Pb(OH)₅^{3–} (2''), расчетные зависимости условных мольных долей осадков Pb(OH)_{2s} (3), PbO · Pb(OH)_{2s} (3'), PbO_s(зеленый) (3'') и PbO_s(красный) (3''') от pH раствора. Значения pH раствора до 12 измерены, а после 12 – рассчитаны.

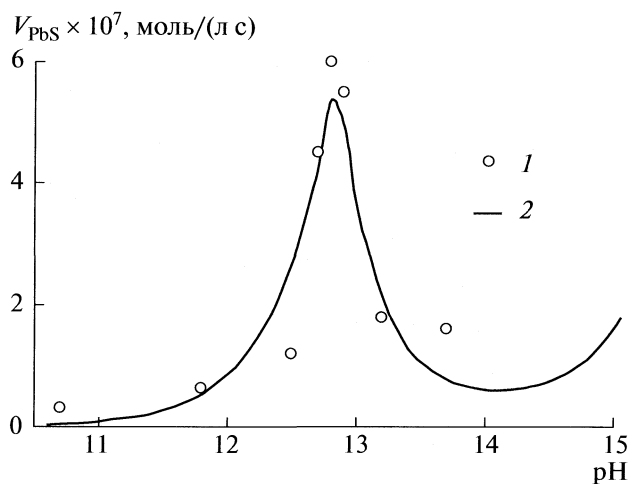
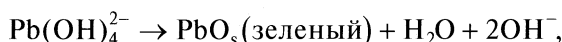
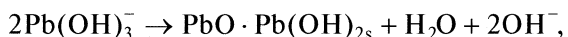


Рис. 2. Экспериментальная зависимость относительной толщины пленок PbS от pH раствора в системе Pb(II)–H₂O–OH[–] – тиомочевина (1) и расчетная зависимость скорости образования PbS от pH раствора (2). Значения pH раствора до 12 измерены, а после 12 – рассчитаны.

гидроксида и оксидов в этой системе. Как видно из рис. 1, имеет место хорошее совпадение данных эксперимента и расчетной кривой. На рис. 1 также представлены расчетные значения мольных долей Pb(OH)₃[–], Pb(OH)₄^{2–}, Pb(OH)₅^{3–}. Данные кривые имеют ровный участок над соответствующим осадком. В основе расчета ОСО в области pH 11–15 в системе Pb(II)–H₂O–OH[–] нами выбраны следующие реакции:



Предположим, что в этой области pH в растворе существуют только следующие соединения: Pb²⁺, Pb(OH)⁺, Pb(OH)₂, Pb(OH)₃[–], Pb(OH)₄^{2–}, Pb(OH)₅^{3–}. Тогда общая растворимость S записывается следующим образом:

$$S = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb}(\text{OH})^+] + [\text{Pb}(\text{OH})_2] + \\ + [\text{Pb}(\text{OH})_3^-] + [\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Pb}(\text{OH})_5^{3-}].$$

Условия насыщенности раствора (УНР) над осадками PbO · Pb(OH)_{2s}, PbO_s(зеленый) и PbO_s(красный) определяются следующими выражениями:

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^3 K_1 K_2 K_3 = [\text{Pb}(\text{OH})_3^-] = K_{\text{SI1}}, \quad (1)$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^4 K_1 K_2 K_3 K_4 = [\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}] = K_{\text{SI2}}, \quad (2)$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 = [\text{Pb}(\text{OH})_5^{3-}] = K_{\text{SI3}}, \quad (3)$$

где K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 – ступенчатые константы устойчивости классического ряда гидроксокомплексов

Pb(II); $K_{\text{SI1}}, K_{\text{SI2}}, K_{\text{SI3}}$ – константы растворимости по интермедиату над осадками PbO · Pb(OH)_{2s}, PbO_s(зеленый), PbO_s(красный) соответственно. Условия (1)–(3) содержат информацию о наличии постоянных концентраций в растворе соединений Pb(OH)₃[–], Pb(OH)₄^{2–}, Pb(OH)₅^{3–} над осадками PbO · Pb(OH)_{2s}, PbO_s(зеленый), PbO_s(красный) соответственно.

Таким образом, мы даем следующее определение УНР по интермедиату:

“в насыщенном растворе над осадком существует соединение (интермедиат), отличающееся по химическому составу от состава осадка, причем концентрация интермедиата является константой K_{SI} независимо от присутствия в растворе других соединений”.

По нашим оценкам $K_{\text{SI1}} = 0.012$ моль/л, $K_{\text{SI2}} = 0.075$ моль/л, $K_{\text{SI3}} = 0.050$ моль/л. Такие значения позволяют экспериментально доказать наличие постоянной концентрации соединения в растворе над соответствующим осадком, например, полярографическим методом [1].

Рассмотрим применение УНР по интермедиату для расчета ОСП PbS при введении в систему тиоамида (ТА). Обычно в таком случае используется K_s , например, для расчета растворимости сульфида свинца: $K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]$. Отсюда возникает необходимость расчета концентрации сульфид-иона. При этом принимается, что происходит щелочной гидролиз ТА [2]. Подобный подход слишком упрощает расчет ОСО и ОСП PbS. Не улучшает моделирования даже предположение об образовании комплексов Pb²⁺ с ТА [2]. Для достоверного моделирования процесса образования PbS необходимы применение УНР по интермедиату и учет гидроксокомплексов, образующихся в системе в значимых количествах, а также соединений, существующих в незначимых количествах (менее 0.01 мол. доли), но определяющих УНР по какому-либо осадку. В качестве примера на рис. 2 представлены экспериментальная кривая (работа [3]) зависимости толщины выделившейся на стеклянной подложке пленки PbS от pH раствора и расчетная зависимость скорости образования PbS от pH раствора. Данные зависимости рассчитывались следующим образом.

1. При введении ТА в систему Pb(II)–H₂O–OH[–] начинается кинетический процесс образования PbS на подложке в виде тонкой поликристаллической пленки. На первом этапе происходит накопление Pb(OH)₂ · ТА за счет взаимодействия Pb(OH)₂ и ТА. Поскольку концентрация Pb(OH)₂ в растворе незначительна (согласно [4–6] $K_0 \approx 10^{-5.5}$ моль/л) по сравнению с исходными концентрациями Pb(II) и ТА, то восстановление концентрации Pb(OH)₂ и

дальнейшее накопление $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{TA}$ происходит за счет распада $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ до $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

2. Скорость образования PbS (v_{PbS}) определяется концентрацией комплекса $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{TA}$ (c) и величиной каталитической поверхности PbS (s_{PbS}) на подложке (K и K' – коэффициенты пропорциональности):

$$v_{\text{PbS}} = Kcs_{\text{PbS}} = K'c[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]s_{\text{PbS}}$$

3. В конечном итоге зависимость v_{PbS} от рН раствора в кинетическом режиме процесса образования пленки вследствие зависимости от $c[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]$ имеет пикообразный характер (рис. 2), причем положение пика скорости реакции находится в точке перехода осадка $\text{Pb}(\text{OH})_{2\text{с}}$ в осадок $\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_{2\text{с}}$, поскольку при больших значениях рН от этой точки концентрация $\text{Pb}(\text{OH})_2$ меньше K_0 и резко падает. Толщина пленки пропорциональна c , и поэтому имеет место хорошая корреляция между v_{PbS} и толщиной пленки PbS .

Следует отметить, что пленка образуется только в области указанного выше пика скорости реакции, хотя осадок PbS образуется в области от рН 5–15 за счет других параллельных реакций, как например щелочной гидролиз TA . $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{TA}$ является интермедиатом в процессе образования пленки PbS . Влияние гидроксокомплексов на образование пленок сульфидов подтверждает зависимость скорости образования Ti_2S от рН раствора [7]. В системе $\text{Ti}(\text{I})-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^- - \text{TA}$ не образуются гидроксокомплексы в значимых концентрациях. Концентрация интермедиата $\text{TiOH} \cdot \text{TA}$ пропорциональна концентрации ионов гидроксила в системе, поэтому скорость образования Ti_2S начиная с рН 12 линейно растет с увеличением рН раствора. Скорость образования Ti_2S существенно превышает скорость гидролиза TA , что свидетельствует об образовании Ti_2S через интермедиат $\text{TiOH} \cdot \text{TA}$.

Концентрации интермедиатов и УНР по интермедиатам лежат в основе расчета ОСП, хотя при этом система находится в кинетическом режиме. В созданной на основе УНР по интермедиату математической модели равновесий нами также учитывается влияние дополнительного комплексообразующего агента, введенного в систему, для того чтобы увеличить общую концентрацию иона металла в растворе за счет предотвращения выделения осадков гидроксида и оксигидроксида. Хотя введение в систему дополнительного комплексообразующего агента приводит к замедлению реакции образования сульфида, но за более длительное время реакции получают пленки с лучшими свойствами и большей толщиной.

УНР по интермедиату было использовано нами в системах с другими ионами металлов ($\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{V}(\text{V})$), в которых также имело место хорошее совпадение данных эксперимента и расчетной кривой ОСО и ОСП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юсупов Р.А., Абзалов Р.Ф., Мовчан Н.И., Смердова С.Г. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 625.
2. Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Иванов П.Н. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 9. С. 1037.
3. Юсупов Р.А., Михайлов О.В. Глубокий ионный обмен в металлосульфидных имплантатах. Казань: ФЭН, 2004. 220 с.
4. Савенко В.С. // Геохимия. 1990. № 6. С. 842.
5. Савенко В.С. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 3. С. 526
6. Юсупов Р.А., Михайлов О.В. // Там же. 2002. Т. 47. № 7. С. 1177.
7. Юсупов Р.А., Попель А.А., Сальников Ю.И., Трифонова Н.М. // Химия и хим. технол. 1979. Т. 22. № 5. С. 515.

УДК 544.723.23

О МЕХАНИЗМЕ ИЗМЕНЕНИЙ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ Si(100)

© 2010 г. С. Н. Новиков, С. П. Тимошенко

Московский институт электронной техники (ТУ)

E-mail: viktor@mail.ru

Поступила в редакцию 01.07.2009 г.

На основании анализа экспериментально полученных изменений работы выхода электрона (РВЭ) из поверхности монокристаллического кремния (100) при хемосорбции воды с использованием термической и радиационной обработки предложен физический механизм снижения и повышения РВЭ, связанный с представлением об энергетическом воздействии на поверхность когерентной фазы сорбированной воды.

Метод контактной разности потенциалов, широко применяемый для исследования поверхности твердых тел, основан на изменении работы выхода электрона из твердого тела при сорбции на его поверхности частиц (молекул, кластеров), имеющих значительный дипольный момент. В случае полупроводника работа выхода электрона [1]

$$\phi = \varepsilon_s + \delta + V_D, \quad (1)$$

где $\varepsilon_s = \varepsilon_v + V_S$; ε_s и ε_v — энергии, связанные с процессами на поверхности и в объеме соответственно. Согласно энергетической зонной схеме кристалла, величины δ (энергия сродства свободного электрона к решетке) и ε_v зависят от природы твердого тела, тогда как величины V_S и V_D (изгиб зон и дипольная составляющая) — определяются как природой твердого тела, так и свойствами адсорбированных на поверхности молекул.

В обобщающей работе [1] приведен обширный экспериментальный материал, показывающий, что выражение для ϕ справедливо для описания самых разнообразных эффектов на различных объектах. Поэтому в нашем случае для выяснения механизма изменения ϕ при сорбции необходимо предельно сузить задачу. В настоящей работе исследование проводилось на образцах хорошо изученного полупроводника — полированном монокристаллическом кремнии; в качестве сорбата использовались пары воды. Энергетическое воздействие на образцы, содержащие сорбированную воду, осуществлялось двумя путями: тепловой обработкой (ТО) и радиационной обработкой облучением γ -квантами (РО).

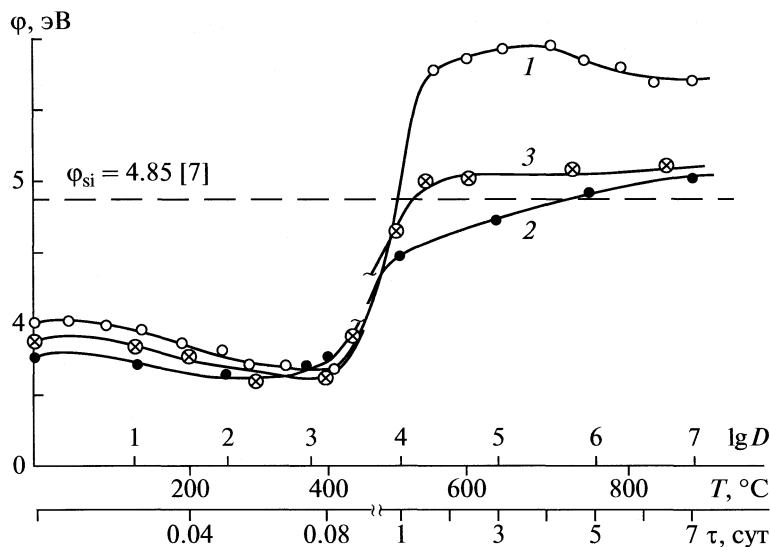
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изменения РВЭ при воздействии различных видов энергии изучали на образцах Si(100), вырезанных их стандартных (используемых в технологии

микроэлектроники) пластин кремния n -типа с ориентацией (100) (толщина образцов 0.3–0.4 мм, длина 3–5 см, ширина 1.0–1.5 см). Образцы Si(100), полированные с одной поверхности, имели пленки термического оксида ($h = 110 \text{ \AA}$). Толщина оксида контролировалась эллипсометрически. Поскольку пластины и образцы находились в атмосферных условиях, то на их поверхности всегда присутствовала хемосорбированная вода [2]. Обращалось особое внимание на идентичность кремниевых образцов, подвергавшихся различным воздействиям. Полученные результаты свидетельствуют о том, что это условие выполнялось: величины ϕ исходных образцов были весьма близки (рисунок).

РВЭ экспериментальных образцов измеряли методом статического конденсатора с ионизированным промежутком [3] в атмосферных условиях. Термообработку экспериментальных образцов проводили в камерной печи путем выдержки при заданной температуре t_1 в течение $\cong 10$ –15 мин, затем образец извлекали из печи и после охлаждения до $t_{\text{ком}} \cong 20^\circ\text{C}$ производили определение ϕ_1 . После измерения образец вновь помещали в печь и проводили ТО при следующей t_2 и т.д. Полученные зависимости $\phi = f(t)$ были обсуждены ранее в [4]. Типичная зависимость $\phi = f(t)$ показана на рисунке.

Радиационную обработку экспериментальных образцов (РО) проводили с помощью γ -излучения ^{60}Co -пушки; ϕ образцов измеряли через 1–2 ч после облучения. Затем образец подвергали воздействию следующей дозы γ -излучения. В результате были получены зависимости $\phi = f(D)$, где D (в радах, 1 рад = 10^{-2} Дж/кг) — поглощенная доза, т.е. величина энергии ионизирующего излучения, переданная веществу [5]. Зависимости $\phi = f(D)$



Зависимости работы выхода электрона ϕ образцов монокристаллического кремния (100) с хемосорбированной на его поверхности водой от температуры термообработки образцов (T), от поглощенной образцами дозы ($\lg D$) γ -излучения (2) и от времени экспозиции τ образцов в атмосфере 100%-ной влажности (3).

были обсуждены ранее в [6]. Типичная кривая $\phi = f(\lg D)$ приведена на рисунке.

На рисунке приведена также кинетическая зависимость $\phi = f(\tau)$, где τ — время экспозиции образцов в атмосфере 100%-ной влажности при комнатной температуре. Для получения кинетических кривых образцы Si(100) после измерения исходных ϕ помещали в эксикатор с дистиллированной водой при комнатной температуре. Периодически образцы извлекали из эксикатора и в течение 5–10 мин производили измерения ϕ в атмосферных условиях, затем образцы вновь помещали в эксикатор. Полученные таким образом кинетические кривые $\phi = f(\tau)$ были ранее обсуждены в [2]. Типичная зависимость $\phi = f(\tau)$, полученная таким образом, показана на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных, приведенных на рисунке видно, что зависимости ϕ от температуры, поглощенной дозы и времени экспозиции образцов в насыщенных парах воды симбатны, т.е. на всех указанных зависимостях имеет место резкий рост РВЭ при соответствующих изменениях T , $\lg D$ и τ , связанный с изменением состояния воды, сорбированной образцами Si(100)¹. Рассмотрим этот неожиданный результат более подробно.

¹ Проведенное ранее обсуждение этих результатов в работах [1, 6] показало, что как в случае ТО, так и при РО, структурных изменений в монокристаллическом кремнии (фазовые переходы) или образований радиационных дефектов поверхности в условиях наших опытов не происходило.

При анализе данных рисунка, в первую очередь, обращает на себя внимание значительное отличие измеренных величин ϕ исходных образцов от справочного значения $\phi_{Si} = 4.85$ эВ [7]. Как было показано в [2], это различие зависит от степени окисления поверхности кремния, т.е. от количества центров хемосорбции на поверхности. Наименьшие отличия ϕ от ϕ_{Si} наблюдаются для низкотемпературных оксидных пленок (естественный оксид) толщиной $h \approx 30$ Å, наибольшие — для термических оксидных пленок с $h \approx 100$ – 150 Å. При $h > 150$ Å различия ϕ и ϕ_{Si} уменьшаются, по-видимому, в результате пассивации поверхности плотным оксидом [4].

Таким образом, можно считать установленным, что наблюдаемые отличия ϕ исходных образцов от ϕ_{Si} — проявление известного эффекта — снижения РВЭ при экспозиции твердых тел в условиях влажной атмосферы. Другая общая особенность кривых на рисунке — резкое увеличение ϕ при $\approx 500^\circ\text{C}$, $\lg D \approx 4$ – 5 и $\tau \approx 1$ сутки, которое имеет место как в случае более активных ($h \approx 100$ – 150 Å), так и для менее активных пленок. На рисунке 1 приведены данные для наиболее активных окисленных образцов Si(100) с $h \approx 110$ Å.

Эффект увеличения ϕ изучался многими авторами (см. например [8]). В [4] он был объяснен нами диссоциацией сорбированной на поверхности H_2O с образованием гидроксильных групп OH^- , заряжающих поверхность отрицательно и тем самым повышающих ϕ . Аналогично был объяснен нами и наблюдаемый рост ϕ при РО [6]. Таким образом, в этих случаях увеличение ϕ при

400–600°C или при $\lg D > 4-5$ связывалось с дополнительной энергией, подводимой извне в виде тепла или излучения.

Однако, приведенную на рисунке кинетическую зависимость $\varphi = f(\tau)$ объяснить таким образом не удастся, поскольку процесс насыщения образцов парами воды проводили в изотермических условиях (при комнатной температуре). Откуда же в этом случае поступает энергия, необходимая для диссоциации воды (или кластеров), сопровождающаяся ростом φ ? Ответ на этот вопрос требует пояснений.

Исследования структуры жидкости, в частности воды, имеют длинную историю. Однако до настоящего времени число работ, посвященных этой проблеме, продолжает расти. Не вдаваясь в подробности (полная история вопроса содержится, например, в [9]), можно считать общепризнанным, что: а) жидкая вода не является конденсированной средой с гомогенной структурой, а содержит две (а, может быть, и более) фазы, обладающих различным строением (а, стало быть, и свойствами); б) кластеры этих фракций присутствуют не только в жидкой воде, но и в парах воды, следовательно, могут сорбироваться поверхностью твердых тел, как это имеет место, по-видимому, в нашем случае.

Теоретическое рассмотрение структуры воды с учетом квантовых эффектов взаимодействия ее молекул, проведено в работе [10]. Созданная авторами оригинальная теория когерентной воды позволяет не только объяснить основные термодинамические свойства, но и рассчитать ее характерные параметры. В соответствии с концепцией авторов [10], вода представляет собой двухфазную конденсированную систему, основную часть которой (~87%) составляют несвязанные молекулы H_2O . Однако вторая фаза – когерентная вода (~13%) – содержит высокоориентированные (когерентные) ассоциаты, рассеянные в структурной сетке обычной воды. Эти кластеры имеют пониженную плотность и вследствие стремления системы к минимальной энергии переходят в основное состояние с более высокой плотностью. При этом выделяется энергия, вероятно, в виде когерентного излучения (сверхизлучение Дике [11]) с длиной волны, определяемой размером областей когерентности.

Двухфазность жидкой воды была показана также нами экспериментально в работе [12], посвященной влиянию надмолекулярных образований на кинетику испарения воды. Было установлено, что в чистой воде (в отличие от растворов) скорость испарения при комнатной температуре на начальном участке наблюдения (первые 10–15 мин) существенно превышает скорость при больших временах наблюдения. Это объясняется более слабыми связями и более высокой подвижно-

стью испаряющихся частиц (кластеров H_2O) по сравнению с основным окружением. При этом было показано, что сорбция данных частиц на поверхности приводит к уменьшению РВЭ кремния (см. область $\tau < 1$ суток кривой $\varphi = f(\tau)$ на рисунке), а увеличение времени экспозиции – к росту φ (область $\tau > 1$ суток).

Можно предположить, что вода при хемосорбции в форме когерентных кластеров отдает энергию поверхности Si(100), результатом чего является снижение РВЭ ($\varphi < \varphi_{Si}$). Увеличение времени экспозиции τ образцов в парах воды, т.е. возрастание на поверхности количества энергетических частиц, эквивалентно ТО при $t > 500^\circ C$ или РО при $\lg D > 5$ и приводит к распаду когерентных кластеров (переходу воды в основное состояние) а также к диссоциации H_2O , что сопровождается ростом φ ($\varphi \rightarrow \varphi_{Si}$). Заметим, что в биологии роль воды как источника и трансформатора энергии высокой плотности в живых системах общепризнана [13].

На основании проведенного выше обсуждения можно предположить, что энергия, переданная когерентными кластерами воды поверхности при сорбции (обусловившая снижение φ), должна быть равна энергии, при которой водные кластеры разрушаются и φ возвращаются к уровню φ_{Si} (см. рисунок). Следовательно, пользуясь зависимостью $\varphi = f(\lg D)$, можно оценить порядок величины этой энергии. Как видно из рисунка, поглощенная энергия D при РО, необходимая для восстановления φ до уровня φ_{Si} , составляет $\sim 10^5$ рад или 18 Дж/моль. Если учесть, что количество частиц (молекул) воды на поверхности образцов составляет $\sim 0.5 \times 10^{15}$ [4], то энергетическое воздействие, передаваемое поверхности одной сорбированной частицей воды, может быть оценено величиной $\sim 2 \times 10^{-6}$ Дж.

Обращает на себя внимание, что величина энергии, необходимой для снижения (и затем повышения) φ , является малой и не связана с удалением H_2O , так как энергия термодесорбции воды с силикатной поверхности в $\sim 10^3$ раз превышает полученную выше оценочную величину ~ 18 Дж/моль [14]. Следовательно, наблюдаемый нами эффект увеличения φ не может быть объяснен десорбцией воды.

Таким образом, можно предположить, что физический механизм наблюдаемого изменения РВЭ заключается в энергетическом воздействии сорбированных когерентных кластеров воды (снижение φ), при этом распад указанной когерентной структуры с появлением на поверхности Si(100) основной фазы воды в виде молекул H_2O и ионов OH^- приводит к повышению φ до уровня φ_{Si} . Предложенный выше гипотетический меха-

низм изменения РВЭ при сорбции на поверхности твердого тела полярных веществ, разумеется, требует прямого экспериментального подтверждения. Однако с учетом того, что известные нам попытки объяснения этого явления носят сугубо формальный характер (см. например [15, 16]), представленная высказанная точка зрения имеет право на обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. С. 133.
2. *Новиков С.Н., Тимошенков С.П.* // Российские нанотехнологии. 2006. № 1, 2. С. 217.
3. *Новиков С.Н., Тимошенков С.П.* // Изв. Вузов. Электроника, 2000. № 5. С. 81.
4. *Новиков С.Н., Тимошенков С.П.* Вода на оксидных поверхностях. Учебное пособие. М.: МИЭТ, 2004. С. 59.
5. *Кудряшов Ю.Б.* Радиационная биофизика. М.: Физматлит, 2004. С. 41.
6. *Новиков С.Н., Тимошенков С.П.* О влиянии сорбированной воды на радиационные эффекты оксидированных алюминия и кремния (100). VI междунар. семинар "Радиационная физика металлов и сплавов". Снежинск, 2005. С. 130.
7. *Физические величины.* Справочник. М.: Энергтоатомиздат, 1991. С. 568.
8. *Thiel P.A., Madey T.E.* // Surf. Sci. Rep. 1987. V. 7. P. 211.
9. *Синюков В.В.* Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976. С. 5–255.
10. *Arani R., Bono J., Prepara G.* // Int. J. Mod. Phys. B. 1995. V. 9. № 15. P. 1813.
11. *Андреев А.В., Емельянов В.И., Ильинский Ю.А.* // Успехи физ. наук. 1980. Т. 131. В. 4. С. 676.
12. *Новиков С.Н., Ермолаева А.И., Тимошенков С.П., Минаев В.С.* // Журн. физ. химии. В печати.
13. *Voikov V.L.* Water and the Cell. Book Pollack. NL: Springer, 2006. P. 285–298.
14. *Zhuravlev L. T.* // Col. And Surf. A. 2000. V. 173. P. 10.
15. *McDonald J.R., Barlow C.A.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 2. P. 412.
16. *Mola E.E., Vicent J.L.* // Surf. Sci. 1986. V. 172. P. 153.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА ДЛЯ МОЛОДЕЖИ “АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ”

При финансовой поддержке Федерального Агентства по науке и инновациям (Государственный контракт № 02.741.11.2030) в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова (НИФХИ) в период с 9 по 13 ноября 2009 г. проведена Всероссийская школа по актуальным проблемам физической химии. Карповский институт имеет большой опыт в организации научных мероприятий: здесь успешно работали семь Международных школ повышения квалификации “Инженерно-химическая наука для передовых технологий”, множество национальных и международных конференций по физико-химической тематике.

Среди участников настоящей Школы более 150 студентов, аспирантов, молодых преподавателей вузов и научных сотрудников из 42 регионов России. Участники Школы не только прослушали интересные лекции, но представили в секционных и стендовых докладах результаты своих исследований.

Основная тематика работы Школы была связана с общими вопросами физической химии, поведением аэродисперсных систем, физико-химическими основами получения материалов (в том числе фильтрующих материалов и мембран) с новыми свойствами, различными аспектами катализа, радиационной химией. Для чтения лекций были приглашены известные российские ученые, определяющие направления научных исследований.

Изучение образования, трансформации и переноса аэродисперсных систем, вопросы исследования их физико-химических свойств, разработка методов улавливания аэрозолей – важнейшие задачи, стоящие перед физической химией как наукой. В лекции *А.А. Лушников* (НИФХИ им. Л.Я. Карпова) изложены физико-химические основы аэрозольной науки. В лекции *А.Е. Алояна* (ГВЦ РАН) подробно рассмотрены вопросы переноса аэрозолей. Представлены современные численные методы, позволяющие решить сложные системы уравнений, и приведены результаты сопоставленных с экспериментом расчетов переноса аэрозолей в региональном и глобальном масштабах. Лекция *А.А. Кириша* (РНЦ “Курчатовский институт”) посвящена вопросам высокоэффективной фильтрации аэрозолей. Сформулированы нерешенные задачи теории фильтрации и предложены пути их решения. В лекции *Б.И. Огородникова* (НИФХИ им. Л.Я. Карпова) представ-

лены результаты многолетних исследований физико-химических характеристик радиоактивных аэрозолей – продуктов аварии на Чернобыльской АЭС. В лекции *А.И. Ризина* (СНИИП Росатома) изложены метрологические основы измерения физико-химических характеристик аэрозолей. В лекции *М.В. Курейцева* (TSI inc., Minnesota, USA) дан обзор новейших разработок компании TSI – мирового лидера аэрозольного приборостроения в области генераторов аэрозольных частиц и исследования их физико-химических свойств.

Ряд лекций посвящен теории и практике катализа. В лекции *Ю.С. Мардашева* (МГПУ) рассмотрены некоторые проблемы теории катализа. По мнению автора, путь решения общей проблемы каталитического действия заключается в изучении энтропийного понимания действия катализатора и исследование влияния катализатора на нелинейность процессов вдали от равновесия.

В лекции *В.И. Бухтиярова* (Институт катализа им. Борескова СО РАН) представлены результаты двух недавних работ, проводимых в лаборатории исследования поверхности, которые демонстрируют возможность использования размерных эффектов для увеличения активности наноразмерных катализаторов. Лекция *В.Ф. Третьякова* (ИНХС им. А.В. Топчиева) посвящена рассмотрению механизма селективного восстановления NO_x углеводородами на оксидных катализаторах. Лекция *О. Н. Темкина* (МГАТХТ им. Д.И. Менделеева) “Нелинейные эффекты в динамике реакций в гомогенном металлокомплексном катализе” посвящена использованию кинетической модели для описания нелинейных эффектов, описывающей колебательные процессы в реакции окислительного карбонилирования. Лекция по основам молекулярной фотоники – науки о поведении и свойствах электронно-возбужденных молекулярных систем – подготовлена *В.Г. Плотниковым* (Центр фотохимии РАН).

Тематика других лекций была связана с перспективой применения комплексов металлов в качестве наноразмерной элементной базы в молекулярной электронике и фотонике (*Я.З. Волошин*, ИНЭОС РАН, НИФХИ им. Л.Я. Карпова), физико-химическими основами кристаллохимии и свойствами перовскитоподобных оксидов (*Е.Д. Политова*, НИФХИ им. Л.Я. Карпова). Современное состояние исследований в области изучения закономерностей полимеризации было

рассмотрено в лекции еще одного представителя Карповского института – *Г.И. Литвиненко*. Закономерностям радиационной гетерогенной газофазной полимеризации и практическим применениям разрабатываемого сотрудниками Карповского института и Физико-технологического института РАН метода электронно-лучевого парофазного нанесения тонких полимерных плёнок и наноструктур была посвящена лекция *М.А. Брука*.

С лекцией о физико-химических основах радиационно-химических технологий для модификации полимерных материалов (на примере создания нового поколения фторопластовых материалов, обладающих комплексом уникальных эксплуатационных и физико-механических свойств), выступил *С.А. Хатинов* (НИФХИ им. Л.Я. Карпова).

Представленные в рамках Школы секционные доклады отличались широтой охвата тематики, а

в ряде случаев – нестандартными подходами к решению традиционных задач физической химии. Материалы Школы изданы в виде тезисов докладов и CD с презентациями, сопровождаемыми звукозаписью. На CD имеются также тексты лекций.

В заключение отметим, что существенную организационную и финансовую поддержку Школе оказал ЦОРНК “Обнинский полис” в рамках работ, финансируемых Российским гуманитарным научным фондом (проект 09-06-59602 а/Ц). В частности, был организован опрос участников, по результатам которого определена эффективность усвояемости информации участниками. Результаты опроса позволят исправить имеющиеся недостатки при проведении Школ для повышения эффективности подобных мероприятий в будущем.

А. К. Будыка

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

В системе интернет для бесплатного пользования размещен созданный на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова банк данных по адсорбции и углеродным адсорбентам (<http://www.adsorption.ru>, <http://adsbank.chem.msu.ru>).

Авторы будут признательны всем желающим за предоставленные дополнительные экспериментальные данные по адсорбции различных субстратов или смесей субстратов на различных адсорбентах, а также за новые данные по химико-технологическим характеристикам адсорбентов.

*Руководитель проекта,
проф. А.М. Толмачев*

Подписка на электронные версии текущих и архивных выпусков “Журнала физической химии” доступна на сайте “Научная Электронная Библиотека eLIBRARY.RU” по адресу: <http://elibrary.ru>. Библиография и аннотации статей представлены на этом сайте в открытом доступе. Сотрудники отдела продаж в максимально короткий срок обработают Ваш заказ и ответят на все вопросы, связанные с электронной подпиской на полнотекстовую версию журнала. Обращаться по тел. **8(495)9350101** или по электронной почте: sales@elibrary.ru

Сдано в набор 15.01.2010 г.

Подписано к печати 28.04.2010 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 6.2 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.5

Тираж 220 экз.

Зак. 460

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП «Типография “Наука”», 121099 Москва, Шубинский пер., 6