

ISSN 0044-4537

Том 84, Номер 8

Август 2010



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 84 № 8 2010 Август

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

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов,
Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*),
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин,
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 8, 2010

Модели кластерообразования фуллеренов в растворах

М. В. Авдеев, В. Л. Аксенов, Т. В. Тропин

1405

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Динамика образования твердого вещества в сильно пересыщенных средах

И. В. Мелихов, Н. Б. Михеев, С. А. Кулюхин

1417

Расчет граничных условий образования твердой фазы сульфидов и селенидов металлов осаждением тио-, селеномочевинной

В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева

1421

Связь температурного коэффициента поверхностного натяжения и диаграмм состояния

В. Ф. Коливердов

1427

Термодинамические свойства гликолевой кислоты и гликолида

В. Н. Емельяненко, С. П. Вережкин, Е. Н. Степурко, Г. Н. Роганов, М. К. Георгиева

1434

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Зависимость кислородообменных свойств $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ от метода синтеза

А. О. Туракулова, Н. В. Залетова, В. В. Лукин

1442

Устойчивость в химических и биологических системах.
Многостадийные полиферментные реакции

С. Д. Варфоломеев, А. В. Луковенков

1448

Кинетика низкотемпературной жидкофазной эпитаксии в системе $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Te}$

И. П. Москвин, Л. В. Рашковецкий, Ф. Ф. Сизов

1458

Характер взаимодействия CO , H_2 , CH_3OH с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}-\text{Zn}$ -оксидным катализатором

Л. Н. Курина, Н. И. Косова, Л. П. Шляева, Е. А. Никитич

1464

Влияние коксообразования на процесс превращения бутиленов на высококремнеземном цеолитном катализаторе

Ф. А. Гашимов, А. И. Кожаров, П. А. Надиров, Дж. И. Мирзаи

1468

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Теплоемкость и плотность растворов перхлоратов натрия и калия в метилпирролидоне при 298.15 К и различных концентрациях

А. Н. Новиков

1473

Сравнительный анализ диаграмм растворимости тройных систем иод–вода–алканол при 25°C

Т. М. Варламова, Е. М. Рубцова, С. П. Муштакова

1476

Применение концепции сольватационных избытков для изучения взаимного распределения частиц компонентов раствора в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3$

А. А. Пендин, А. С. Казак

1481

Модель Ван-дер-Ваальса и уравнение состояния растворов нитробензол–алканы вблизи критической температуры расслоения

А. Д. Алехин, Б. Ж. Абдикаримов, Ю. Л. Остапчук, Е. Г. Рудников

1488

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Водородная связь и дипольный момент в суб- и сверхкритической воде вблизи кривой насыщения

О. В. Ведь, Д. Л. Гурина, М. Л. Антипова, В. Е. Петренко 1495

Спектральные характеристики кластеров воды в присутствии диоксида азота

А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова 1501

Математическое моделирование колебаний низкой частоты, наблюдавшихся при диффузии вещества сквозь мембрану

Н. А. Тихонов 1506

Влияние условий формирования структуры на физико-химические свойства озонированных шунгитов

Г. И. Емельянова, Л. Е. Горленко, Н. Н. Рожкова, М. Н. Румянцева, В. В. Лунин 1513

Самоорганизация сетчатой структуры полиуретана

М. Р. Киселев, В. И. Ролдугин 1519

Спин-переходные свойства комплексов Fe(III) с гетарилформазаном в ионообменном полимере (ЭПР-исследование)

Г. П. Вишневская, Е. Н. Фролова, И. В. Овчинников, И. Г. Первова, З. Г. Резинских 1525

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Оптические свойства покрытий окисленного графита и его интеркалированного соединения с додекагидро-клозо-додекаборатом аммония

В. И. Салдин, А. А. Карпенко, А. К. Цветников 1532

Фотостимулированные изменения в спектрах наноразмерных пленок WO₃

Э. П. Суровой, С. В. Бин, Н. В. Борисова 1539

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние одновалентного электролита на эффективность солюбилизационной композиции при темплатном синтезе кремнеземных наносорбентов

Н. А. Ярошенко, С. И. Трофименко, Я. Говорек, Ю. Л. Зуб 1544

Сорбция метаналя низкоосновным анионообменником

И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев 1555

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Сорбция катехинов в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии

Р. В. Шафигулин, К. В. Егорова, А. В. Буланова 1561

Динамическая хроматомембранная жидкостная хемосорбция микропримесей из газовой фазы в политетрафторэтиленовых матрицах, модифицированных сорбционно-активным материалом

О. В. Родишков, А. С. Бугайченко, Л. Н. Москвин 1568

Влияние давления на разделяющие свойства колонок в газовой хроматографии

А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов 1572

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Инициирование свободнорадикальной полимеризации ацетиленовых мономеров при низкотемпературном действии молекулярного хлора

А. А. Козловский, Д. А. Гордон, В. А. Володина, А. И. Большаков, А. И. Михайлов

1579

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Оценка верхнего предела концентрации углерода в кристаллах карбида бора

С. В. Коновалихин, В. И. Пономарев

1586

Влияние структуры макроцикла на энтальпии растворения производных тетрапиридилпорфирина в воде

М. Б. Березин, Н. М. Березина, М. И. Базанов, А. И. Вьюгин, А. С. Семейкин, А. В. Глазунов

1591

Люминесцентные и магнитные свойства разнолигандных трифторацетатов европия

И. В. Калиновская, И. А. Ткаченко, А. Г. Мирочник, В. Е. Карсеев, В. Я. Кавун

1594

Методология феноменологических расчетов в рядах замещенных бензола

Ю. Г. Папулов, О. В. Артюхова

1597

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на монографию А.Б. Ярославцева "Химия твердого тела"

(М.: Научный мир, 2009, 325 с.)

1600

Сдано в набор 15.02.2010 г.	Подписано к печати 27.05.2010 г.	Формат бумаги $60 \times 88\frac{1}{8}$		
Цифровая печать	Усл. печ. л. 25.0	Усл. кр.-отт. 5.6 тыс.	Уч.-изд. л. 24.9	Бум. л. 12.5
	Тираж 220 экз.	Зак. 461		

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

УДК: 544.35.03;544.351;544.353.3;544.015.2

МОДЕЛИ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ В РАСТВОРАХ

© 2010 г. М. В. Авдеев*, В. Л. Аксенов** **, Т. В. Тропин*

*Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка,
Дубна, Московская область

**Российский научный центр “Курчатовский институт”, Москва
E-mail: avd@nf.jinr.ru; тел: 8(49621)62674

Поступила в редакцию 30.07.2009 г.

Дан обзор работ по экспериментальному и теоретическому изучению проблем образования и роста кластеров в растворах фуллеренов. Рассмотрены общие вопросы кластерообразования фуллеренов в растворах. Выделены основные направления и задачи исследований. Для растворов различной полярности обобщены экспериментальные данные, полученные различными методами, включая спектроскопию ультрафиолетового и видимого излучений, динамическое светорассеяние, малоугловое рассеяние нейтронов, масс-спектрометрию, просвечивающую электронную микроскопию и др. Обсуждены условия образования кластеров и механизм их стабилизации, а также роль кластерообразования в ряде эффектов, наблюдаемых в изучаемых системах. Рассмотрены модели роста кластеров на основе теории нуклеации для растворов фуллеренов разной полярности. Показано, что для описания наблюдаемого кластерного состояния требуются модификации кинетических уравнений классического подхода, использующего капельную модель кластеров. Модифицированные кинетические уравнения с поправками, учитывающими механизм стабилизации кластеров, применены для анализа роста кластеров и связанных с ним явлений.

Взаимодействие недавно открытых новых форм углерода (фуллеренов [1, 2], нанотрубок [2], наноалмазов [3, 2]) с различными растворителями представляет актуальную проблему, связанную напрямую с использованием указанных систем в современных нанотехнологиях, и, в особенности, в биомедицинских приложениях. Так, в последние годы активно изучаются возможности медицинских применений фуллеренов (высокосимметричных молекул C_{60} , C_{70}) и их комплексов [4–7]. Фуллерены проявляют сильные антиоксидантные свойства [8–12], что обуславливает развитие их терапевтического использования при лечении, например, нейродегенеративных заболеваний (болезни Паркинсона, Альцгеймера). Некоторые производные фуллеренов проявляют ингибирующую активность по отношению к протеазам вируса иммунодефицита, что предлагается использовать в подавлении его активности [13]. Доложено [14–17] о противоопухолевой активности фотовозбуждаемых производных фуллеренов. Практически сферическая структура молекулы C_{60} в сочетании с ее размером (~1 нм), дает возможность использования фуллеренов для борьбы с вирусом гриппа посредством создания чисто механических препятствий для проникновения вирусов внутрь клеток [18–20].

Естественным требованием в реализации вышеобозначенных применений является наличие устойчивых и управляемых жидких систем, содержащих фуллерены. Однако в общем случае современные структурные исследования указывают

на сложное поведение фуллеренов и их производных в растворах, связанное с образованием кластеров (агрегатов) [21]. Изучение кластерообразования в таких растворах требует комплексного подхода и детального изучения для различных классов растворителей и внешних условий. За последние годы накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал по данной теме. Настоящий обзор призван обобщить этот материал и прояснить ряд принципиальных вопросов.

Следует отметить фундаментальный интерес к рассматриваемой проблеме, связанный с общими вопросами кластерной организации вещества. В отличие от многих коллоидных систем, в случае растворов фуллеренов мы имеем дело с кластерами, состоящими из хорошо определенных мономеров с одним размером; более того, наиболее распространенный фуллерен C_{60} может рассматриваться практически как сферически симметричная частица, что снимает многие вопросы учета анизотропии мономеров при кластеризации. Таким образом, базовые предположения теоретических моделей о монодисперсности и сферичности мономеров полностью реализуются для кластеров в растворах фуллерена C_{60} . По этой причине в представляемой работе в основном рассматриваются именно растворы данного типа фуллеренов. Возникновение кластеров в растворах фуллеренов переводит данные системы из состояния молекулярного раствора в состояние

коллоидного раствора. Термин раствор далее используется в обобщенном смысле.

РАСТВОРИМОСТЬ И КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Фуллерены, в отличие от графита и алмаза, растворимы в широком классе растворителей [21–23]. Эту особенность связывают [21] со структурой фуллеренов, которая имеет сильное сродство со многими органическими растворителями. Также существенным фактором является слабая, в отличие от графита и алмаза, межмолекулярная связь в кристаллах фуллеренов, фуллеритах. Несмотря на обширные экспериментальные данные по растворимости фуллеренов [22–27], обобщенного параметра, определяющего концентрацию насыщения в заданном растворителе по его параметрам (полярность, полярность, размер молекул, энергетические характеристики и пр.), ввести не удается [23]. Тем не менее, можно выделить влияние полярности растворителя.

Дипольный момент высокосимметричных молекул C_{60} практически равен нулю, что определяет лиофобный характер взаимодействия данного фуллерена с полярными растворителями. Так, концентрации насыщения растворов C_{60} в слабополярных жидкостях с диэлектрической проницаемостью $\epsilon < 10$ (толуол, бензол, сероуглерод, нафталин) лежат в диапазоне 1–50 мг/мл (максимальные концентрации C_{60} в районе 40–50 мг/мл наблюдаются в производных нафталина, таких как диметилнафталин, 1-хлорнафталин и др.). В полярных растворителях с $\epsilon > 10$ (спирты, пиридин, N-метилпирролидон) растворимость значительно меньше и составляет не более 1 мг/мл. В отношении воды ($\epsilon \sim 80$) молекулы C_{60} проявляют полную гидрофобность (растворимость $< 10^{-11}$ мг/мл). Последний факт является одной из главных проблем для биомедицинских применений фуллеренов.

Для “помещения” фуллерена C_{60} в воду используют различные приемы, приводящие к образованию коллоидных растворов. В частности, прямая стабилизация фуллерена в воде осуществляется посредством его модификации (синтез дифильных производных) [28, 29] или солюбилизации с помощью поверхностно-активных веществ [30–33]. Существуют также способы не прямой стабилизации, например, метод замены растворителя (диспергирование в воду молекулярных растворов фуллерена, в которых органический растворитель не смешивается с водой) [34–38]. В этом случае образуются плотные агрегаты, на поверхности которых молекулы фуллерена взаимодействуют с водой с образованием двойного электрического слоя, однако механизм этого взаимодействия до конца не ясен. Есть данные [39], что

коллоидный раствор немодифицированного C_{60} в воде можно получить с помощью крайне длительного высокочастотного взбалтывания водной взвеси фуллерита.

Следует также отметить важное прикладное значение возможности растворения фуллеренов, связанное с разделением смесей C_{60}/C_{70} в различных растворителях и их смесях. Различия в термодинамических параметрах растворения данных фуллеренов предоставляют широкие возможности в выборе схемы разделения в зависимости от приложения (например, выделение чистых фуллеренов из сажи, хроматография, изучение химических реакций с участием фуллеренов) [40–42, 27].

Как было отмечено ранее [21], удельная поверхностная энергия взаимодействия молекул фуллеренов друг с другом и с молекулами растворителя близки, что определяет тенденцию к образованию кластеров фуллеренов в растворах, наблюдавшихся различными методами. Кластеры в растворах C_{60} имеют широкий набор структурных свойств. Их размеры колеблются в диапазоне 1–500 нм. Они могут быть плотно упакованными или иметь фрактальную структуру. Тенденция к кластерообразованию наиболее сильно проявляется в достаточно полярных растворителях. Для слабополярных растворителей экспериментальные данные по кластерообразованию часто противоречивы: для одних и тех же растворов в одних случаях кластеры наблюдаются, а в других имеются четкие указания на молекулярные свойства растворов.

Принимая во внимание экспериментальные свидетельства образования кластеров, предложена [21] общая теория формирования кластеров в растворах фуллеренов, которая использовалась в объяснении аномальной зависимости растворимости фуллерена C_{60} от температуры. При температуре ~ 280 К в ряде растворов (растворы C_{60} в толуоле, сероуглероде, гексане, ксилоле) наблюдается максимум растворимости [43, 44]. Первоначально данный пик связали [45] с фазовым переходом в твердой фазе (фуллерите), имеющим место при 260 К [46, 47]. Однако энтальпия перехода превосходила энтальпию растворения фуллеренов в несколько раз.

В работе [21] кластеры фуллеренов рассматривались как дополнительная равновесная фаза, а термодинамические параметры, описывающие равновесие между отдельными молекулами фуллерена, кластерами и твердой фазой в двух состояниях были подобраны так, чтобы повторить температурную зависимость растворимости. При этом энергия образования кластера рассчитывалась исходя из капельной модели. В результате были получены равновесные функции распределения кластеров по размерам (числам агрегации), зависящие от температуры.

Следует отметить, что, несмотря на качественное объяснение обсуждаемой зависимости, структурного подтверждения данная теория не получила. Позже, для объяснения рассматриваемого эффекта была предложена альтернативная модель [48, 23]. Она базировалась на возможном образовании кристаллосольватов при кристаллизации фуллерена из раствора. Пик растворимости в температурной зависимости объяснялся в этом случае также изменением состояния твердой фазы, однако в качестве причины был рассмотрен переход от кристаллов к кристаллосольватам. Термодинамические характеристики растворов, рассчитанные исходя из данной модели, хорошо согласуются с экспериментальными значениями. В пользу данной модели свидетельствует также тот факт, что для некоторых растворов пик в температурной зависимости растворимости фуллерена расположен гораздо выше по температуре, например, для бромбензола он наблюдается при 350 К [49], для стирола при 330 К [27], и, таким образом, наблюдаемый эффект никак не может быть связан с фазовым переходом в кристаллах фуллерена при комнатной температуре.

РАСТВОРЫ НИЗКОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Как отмечено выше, слабополярные растворители (условно $\varepsilon < 10$) хорошо растворяют фуллерены. На спектре поглощения ультрафиолетового и видимого излучений (УФ-Вид) в таких растворах наблюдаются пики (рис. 1), характерные для одиночных фуллеренов в газе [50] и фуллеренов в кристаллическом состоянии [1, 51, 52], но смещенные в зависимости от растворителя (спектры сняты на спектрофотометре НТАСН-2000, ОИЯИ). Существование предела насыщения фуллеренов в данных растворителях указывает на молекулярный тип растворов, т.е. молекулы фуллеренов находятся в растворе в одиночном состоянии, а при перенасыщении раствора начинается образование твердой фазы фуллеренов (кристаллизация). Измеренные значения удельного парциального объема молекулы C_{60} в толуоле и сероуглероде с помощью прецизионной денситометрии совпадают с объемом, соответствующим радиусу Вандер-Ваальса молекулы [53]. Реологические измерения раствора C_{60} в декалине подтверждают молекулярное состояние фуллерена [54].

Однако состояние молекулярного раствора не всегда устойчиво. Как обнаружено в ряде экспериментальных работ, в таких растворах могут образовываться различные кластеры. Кластеры фуллеренов наблюдались для растворов C_{60} в бензоле с помощью динамического светорассеяния (ДСР) [55–58], в толуоле с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) [59], в сероуглероде с помощью позитронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого

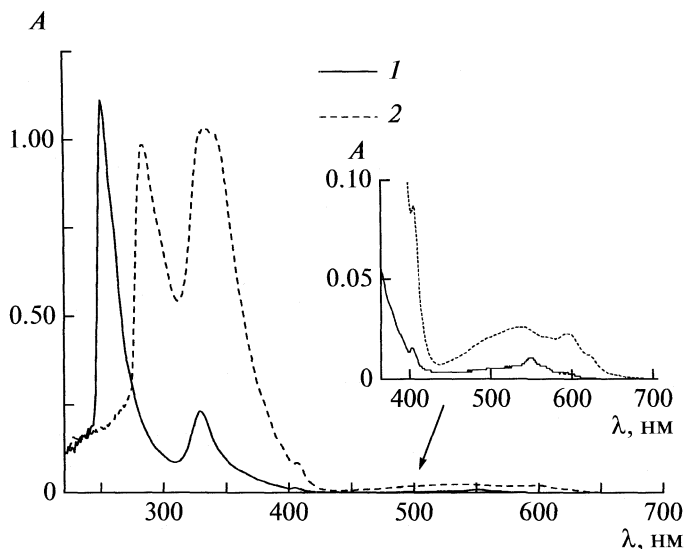


Рис. 1. Спектры поглощения для растворов C_{60} в гексане (1, $c = 0.04$ мг/мл) и толуоле (2, $c = 2.0$ мг/мл).

разрешения [60], а также МУРН [61–63]. На основе данных УФ-Вид спектроскопии сделан вывод [53] о существовании кластеров C_{70} в сероуглероде. На рис. 2 в качестве примера мы приводим данные МУРН (установка ЮМО, реактор ИБР-2, ОИЯИ), полученные на растворе C_{60} в сероуглероде при температуре $\sim 20^\circ$. Отклонения в малых углах от кривых рассеяния, рассчитанных для одиночных молекул фуллерена, свидетельствуют об образовании кластеров размером ~ 6 нм (среднее число агрегации ~ 1700). В отличие от бензола [55, 56] кластеры в сероуглероде достаточно стабильны к ультразвуку и температуре (в диапазоне $15\text{--}50^\circ\text{C}$).

Следует отметить, что наблюдаемые кластеры не описываются кластерной моделью растворения [21], которая дает существенно меньшие размеры агрегатов. Как видно из рис. 2, соответствующие кривые рассеяния, рассчитанные исходя из функций распределения кластеров по размерам согласно кластерной модели растворения [21], сильно отличаются от экспериментальных кривых. Такое же принципиальное отличие от модели можно наблюдать для кривых МУРН на кластерах в толуоле [59]. Кластеры, наблюдаемые в сероуглероде с помощью ПЭМ [60], значительно больше: их размер составляет ~ 100 нм. Влияние таких кластеров на кривые МУРН, представленные на рис. 2, мало. Также обнаружено, что образование кластеров определяется некоторой критической концентрацией C_{60} в начальном растворе (перед приготовлением для экспериментов ПЭМ). Подобное заключение сделано и для растворов C_{60} в бензоле [58].

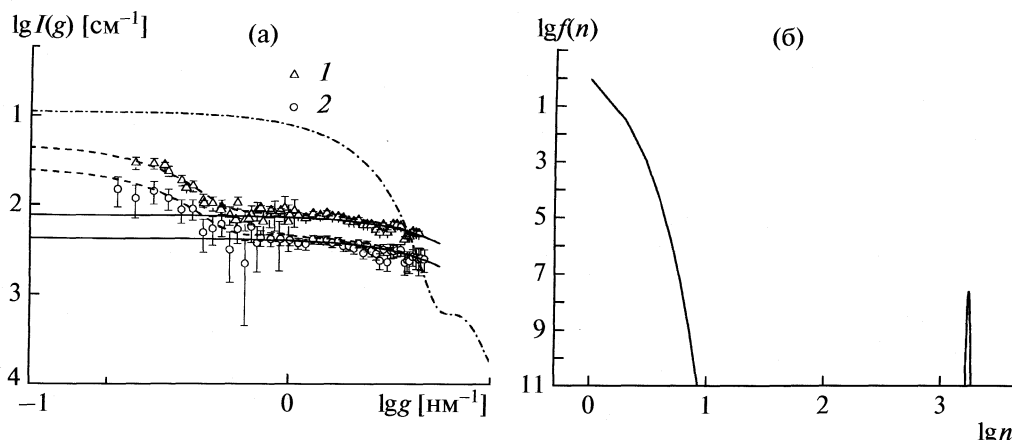


Рис. 2. Кривые МУРН (а) для растворов C_{60} в сероуглероде (1 – 7.6, 2 – 3.9 мг/мл). При растворении использовалось ультразвуковое воздействие (~20 мин). Сплошные линии соответствуют рассеянию на одиночных молекулах C_{60} (расчет), штриховые – расчет на основе функции распределения по размерам (б); штрихпунктирная линия – кривая рассеяния, рассчитанная на основе кластерной модели растворения фуллерена [21].

Возможной причиной образования кластеров являются неравновесные условия в приготовлении данных растворов. Начиная с первых работ по исследованию растворимости фуллеренов в различных растворителях [22], для ускорения растворения используют ультразвук или интенсивное перемешивание в течение длительного времени (до двух дней), что естественным образом может приводить к перенасыщению раствора. Влияние ультразвука на результаты по определению концентраций насыщения фуллеренов отмечалось для различных растворителей [22, 64, 65]. Не исключено, что при использовании ультразву-

ка в процессе растворения проявляется температурная зависимость растворимости фуллерена. Воздействие ультразвуком, с одной стороны, ведет к насыщению раствора, а с другой – к нагреванию раствора, что снижает растворимость. Конкуренция двух факторов может переводить систему в перенасыщенное состояние. При использовании ПЭМ берут каплю исследуемого раствора и испаряют растворитель, заведомо создавая условия для перенасыщения.

Влияние условий приготовления исследовано в работах [61–63]. Кривые рассеяния МУРН снимались для максимально возможного диапазона по переданному импульсам $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ (λ – длина волны нейтрона, θ – угол рассеяния) на растворах, приготовленных в наиболее равновесных условиях. Порошок фуллерена C_{60} добавлялся в сероуглерод, и смесь оставалась в покое до полного растворения фуллерена в течение трех дней при постоянной температуре. Измеренные после этого кривые рассеяния (малоугловой дифрактометр БНЦ, Будапешт) указывают на отсутствие кластеров в растворе, что подтверждает сделанное предположение (рис. 3). Наряду с кривыми рассеяния, представленными в двойном логарифмическом масштабе, на рис. 3 также показаны графики Гинье, соответствующие поведению вида:

$$I(q) = I(0)\exp(-q^2 R_g^2/3), \quad (1)$$

где R_g – так называемый радиус инерции распределения рассеивающей плотности внутри и в окрестности молекулы фуллерена, а $I(0)$ – интенсивность рассеяния в нулевой угол, которая зависит от концентрации растворенного фуллерена, контраста (квадратичной разности средних плотностей рассеяния фуллерена и растворителя) и квадрата объема фуллерена. Размер фуллерена в

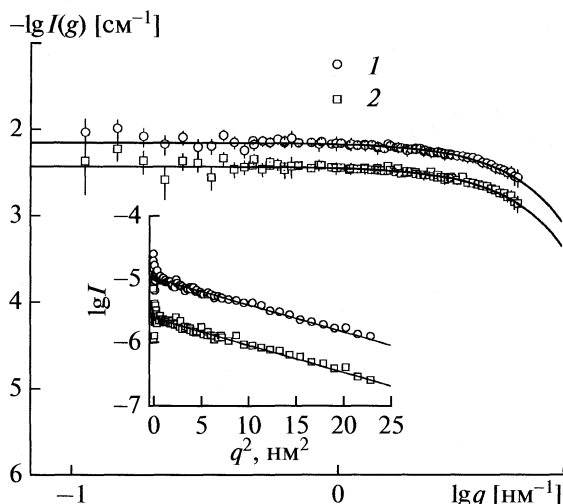


Рис. 3. Кривые МУРН для растворов C_{60} в сероуглероде (1 – 7.9, 2 – 4.08 мг/мл) после равновесного растворения фуллерена. Сплошные линии показывают рассеяние, рассчитанное для одиночных молекул C_{60} . На вставке изображены соответствующие графики Гинье (1).

растворе, полученный из МУРН, составил 1.2 нм, что на 15% выше, чем ожидаемое значение исходя из данных рентгеновской дифракции на кристаллах, содержащих C_{60} [1]. Это расхождение полностью повторяет результаты других работ по МУРН на системе C_{60} — сероуглерод [66–73], в которых раствор готовился с применением ультразвука, но кривые рассеяния получены в более узком диапазоне по переданным импульсам ($q > 0.5 \text{ нм}^{-1}$).

В работе [62] высказано предположение, что за данное расхождение может быть ответственно небольшое количество малых кластеров (димеров, тримеров и т.д.), которые эффективно увеличивают кажущийся размер фуллерена в растворе. Недавнее моделирование средствами молекулярной динамики также показывает [63], что обсуждаемое увеличение размера фуллерена в МУРН не есть следствие сольватационной оболочки — специфической организации растворителя CS_2 в окрестности молекулы C_{60} . Подобная оболочка была предложена ранее [68, 70] исходя из данных МУРН.

Таким образом, рост кластеров в растворителях низкой полярности, вероятнее всего, есть отражение перехода в слабопересыщенное состояние из-за внешних воздействий при растворении, т.е. при равновесном растворении образуются молекулярные растворы. Следует отметить, что кинетика растворения фуллеренов в этом случае имеет сложный характер. Так, в случае молекулярного раствора в сероуглероде отслеживание концентрации фуллерена с помощью УФ-Вид-спектроскопии обнаруживает немонотонное поведение концентрации растворенного фуллерена со временем (несколько дней) после помещения C_{60} в растворитель [53]: при количестве добавляемого в раствор C_{60} заведомо большем, чем концентрация насыщения, сначала текущая концентрация достигает некоторого максимума, а потом уменьшается и стремится в итоге к концентрации насыщения. Уменьшение концентрации фуллерена в течение нескольких дней после растворения наблюдались и в экспериментах МУРН для аналогичного раствора [74].

ПОЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

Если в слабополярных растворителях образование кластеров фуллеренов определяется условиями приготовления раствора, то для полярных растворителей (условно $\epsilon > 10$) экспериментальные данные указывают однозначно на образование кластеров через некоторое время после растворения. Характерное время их роста может составлять недели и месяцы. При этом размер кластеров достигает субмикронных размеров (до 500 нм) и после этого остается стабильным (в те-

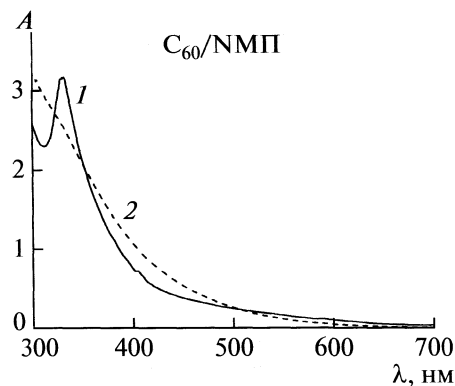


Рис. 4. Сглаживание спектра поглощения со временем (временной сольватохромизм): 1 — свежий раствор, 2 — спустя месяц после растворения.

чение года и более). Данный размер хорошо регистрируется ДСР. С помощью данного метода такие кластеры молекул C_{60} наблюдались в различных азотсодержащих растворителях: пиридин [75], N-метил-пирролидон (НМП) [76], бензонитрил [58], а также в смесях бензол-спирт [77, 58].

Рост кластеров подтверждается зависимостью от времени вязкости раствора после его приготовления [78]. Так как растворимость фуллеренов в полярных растворителях значительно меньше, чем в слабополярных растворителях, изучение влияния полярности растворителя на кластерообразование проводят в смесях слабополярный — полярный растворитель [58, 76–81]. Варьируя объемную долю полярной компоненты изменяют диэлектрическую проницаемость в широком диапазоне. Замечено, что образование кластеров C_{60} начинается в смесях с $\epsilon > 13$ [58]. Для растворов C_{70} этот порог значительно больше, $\epsilon > 30$ [81].

В полярных растворах фуллеренов наблюдается временной сольватохромный эффект: сглаживание со временем характеристических пиков в спектрах поглощения растворов. На рис. 4 представлен пример такого сглаживания для раствора C_{60} в НМП (спектрофотометр НІТАСНІ-2000, ОИЯИ). В ряде работ [75, 82–87] проявление данного эффекта связывают с процессами образования кластеров. Так, в работе [75] предполагалось, что сглаживание спектра поглощения в полярных растворах связано с усилением релеевского рассеяния, которое добавляет компоненту пропорциональную λ^{-4} (λ — длина волны излучения). Однако, на рис. 4, как и в других работах по данной системе [83, 85], отчетливо видно исчезновение пика при небольшом увеличении общей абсорбции, что не может быть объяснено добавлением некоторого фона степенного типа. В работе [87] показано, что сглаживание не может быть объяснено поправками к закону Рэлея (аналогичными рассеянию Ми), связанными с размерами класте-

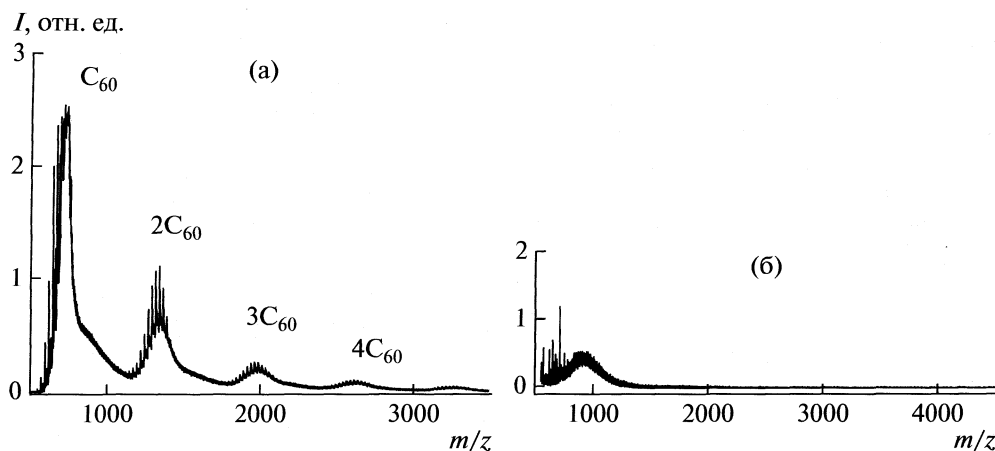


Рис. 5. Данные масс-спектрометрии для раствора C_{60} —НМП сразу после приготовления (а) и спустя месяц (б); I — интенсивность.

ров. Также установлено, что рассеяние Рэлея для кластеров фуллерена размером до 100 нм существенно только в области $\lambda > 700$ нм [36].

Если принять, что причиной сольватохромного эффекта является образование кластеров, тогда их организация в данном случае принципиально отличается от предыдущего случая слабополярных растворителей. Характеристический пик при $\lambda = 330$ нм на рис. 4 отвечает молекуле фуллерена. Он наблюдается для всех состояний фуллерена: газ, молекулярный раствор и кристаллы [50]. Исчезновение этого пика свидетельствует о появлении качественно новых связей между молекулами C_{60} в кластере. Таким образом, для объяснения наблюдаемого сглаживания спектров с ростом кластеров, мы должны предположить некоторую некристаллическую (аморфную или полимернообразную) структуру кластеров C_{60} , которая изменяет спектр поглощения отдельного фуллерена в составе кластера. Однако образование такой структуры видится маловероятным.

Другая возможная причина изменения спектра — специфическое взаимодействие растворенного фуллерена с растворителем. Как было заключено в [88–90], C_{60} является хорошим акцептором электронов и образует комплексы с переносом заряда, что может рассматриваться как возможный источник сольватохромного временного эффекта. Кандидатом на образование комплекса с фуллереном является полярная группа (азот в составе азотсодержащих растворителей, ОН в составе спиртов). В этом случае сольватохромный эффект в полярных растворах фуллеренов связывался с образованием комплексов с переносом заряда в работах [83–85].

Итак, в процессе растворения фуллерена в полярном растворителе первоначально образуется молекулярный раствор, который со временем превращается в коллоидный раствор, где отдель-

ные несвязанные молекулы фуллерена отсутствуют. Это подтверждается результатами масс-спектрометрии (рис. 5), полученными [91] для свежего и старого растворов C_{60} в НМП (Bruker Daltonics Autoflex II, ИХМ НАНУ, Киев). В высушенном свежем растворе мы видим преимущественно мономеры C_{60} и некоторую долю малых кластеров из двух, трех и т.д. молекул C_{60} . Для высушенного старого раствора масс-спектр со слабым мономерным пиком указывает на образование коллоида.

Исчезновение свободных мономеров в растворе подтверждается экстракцией фуллерена в добавляемый в систему растворитель, который не смешивается с НМП [82]. В частности, в качестве такого растворителя можно использовать гексан. Фуллерен, экстрагируемый в гексан после растворения в НМП, дает несглаженный спектр, как на рис. 1, по которому можно точно определить концентрацию экстрагируемого фуллерена. Показано [82], что экстракция меняется в течение месяца после приготовления раствора C_{60} —НМП и в итоге падает до нуля. Это свидетельствует о том, что, во-первых, фуллерен переходит в гексан только в виде мономеров, и, во-вторых, со временем свободные момеры C_{60} в НМП исчезают.

Естественный вопрос — почему рост кластеров останавливается? Как будет показано ниже, исходя из теоретических расчетов в рамках теории нуклеации нельзя описать наблюдаемые кластеры как квазиравновесное состояние, соответствующее медленной кристаллизации. Возможный механизм стабилизации можно связать с появлением новых донорно-акцепторных связей между фуллереном и молекулами растворителя. Данные связи изменяют интерфейс фуллерен—растворитель и образуют эффективно стабилизационную оболочку вокруг кластера. Характерное время появления донорно-акцепторных связей должно быть порядка времени роста кластеров.

К интересным эффектам для растворов фуллерена в полярных растворителях приводит их смешивание с другими растворителями. Так, для системы C_{60} –пиридин добавление воды (полное смешивание с пиридином) сопровождается сильным сольватохромным эффектом [75, 92, 93]: малиновый цвет раствора изменяется на желтый как следствие появления новых полос поглощения ($\lambda = 460$ и 620 нм) в спектре видимого излучения, качественные изменения в спектре поглощения происходят и в ультрафиолетовой области. При этом в системе с помощью ДСР и МУРН наблюдались кластеры значительно меньшего размера (несколько 10 нм), чем в начальном растворе. При добавлении воды в систему C_{60} –НМП сольватохромный эффект несколько слабее, чем для предыдущего раствора, однако четко фиксируется появление (рис. 6) тех же новых полос поглощения ($\lambda = 460$ и 620 нм) [86, 87]. Показано [75, 86, 94], что подобные эффекты имеют критический характер: они становятся заметными только после определенного количества воды (40–50% в пересчете на конечный раствор). С помощью комплексного исследования, включающего спектроскопию поглощения в видимой и УФ-области с экстракцией в гексан, МУРН и МС, было обнаружено [86, 87, 91, 95], что обсуждаемая реорганизация кластеров довольно необычна: добавление воды вызывает отщепление отдельных молекул C_{60} (мономеров) от кластеров, что приводит к эффективному уменьшению последних. Необычность данного механизма состоит в том, что, как было отмечено выше, повышение полярности смеси (которое имеет место при добавлении воды) должно инициировать рост кластеров. Здесь же мы наблюдаем обратный эффект: фуллерены начинают растворяться в смеси и переходят в нее в виде отдельных молекул, т.е. некоторым образом наблюдается частичный переход к молекулярному раствору.

Полярные растворители типа азотсодержащих растворителей с ароматическими кольцами в структуре могут хорошо смешиваться и со слабополярными растворителями. Добавление таких растворителей, например, в раствор C_{60} –НМП, также приводит к уменьшению кластеров [96]. Проявление эффекта также требует определенного количества добавляемого толуола (>50% в пересчете на конечный раствор), однако сольватохромный эффект [91] не затрагивает область $\lambda > 460$, как в случае с добавлением воды. Из последнего наблюдения следует, что появляющиеся полосы около $\lambda = 460$ и 620 нм в спектрах на рис. 6 связаны с взаимодействием фуллерена и воды. Отметим, что данная схема добавления слабополярного растворителя существенно отличается от упомянутых выше экспериментов со смесями [58, 76–81]. В данном случае новый растворитель добавляется в коллоидный раствор с образовавши-

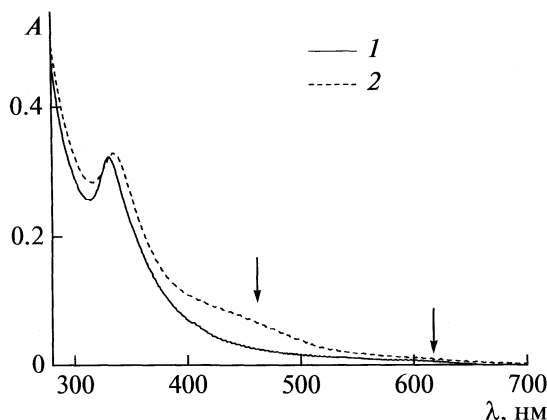


Рис. 6. Сольватохромный эффект C_{60} –НМП (1) и при добавлении в раствор C_{60} –НМП воды (2) по истечении 10 дней после приготовления начального раствора. Объемная концентрация воды в конечной смеси составляет 50%. Наряду с усилением и смещением пика при $\lambda = 340$ нм появляются новые полосы поглощения, отмеченные стрелками.

мися кластерами, в то время как в другом случае фуллерен добавлялся изначально в смесь двух растворителей, либо полярный растворитель добавлялся в изначально молекулярный раствор на основе слабополярного растворителя.

Следует заметить, что приготовление растворов фуллеренов в полярных растворителях требует применения дополнительных внешних воздействий (ультразвук и перемешивание). В противном случае равновесное растворение будет занимать длительное время (недели). При недолгом (по сравнению с временами роста кластеров) использовании ультразвука (~10 мин) или перемешивания (1 час) образуются, как уже было отмечено, растворы близкие к молекулярным. Также можно отметить хорошую повторяемость результатов различных исследовательских групп.

Таким образом, можно утверждать, что растворы фуллеренов в полярных растворителях изначально образуются как перенасыщенные системы. Более сильное перенасыщение в сравнении со слабополярными растворителями вызывает более значительную агрегацию, т.е. переход в кристаллическую фазу. Если в слабополярных растворителях только часть фуллерена из раствора (вероятно, избыточный фуллерен) переходит в кластеры, то в полярных растворителях фактически весь фуллерен, помещенный в раствор, является избыточным и через некоторое время переходит в кластерное состояние. Как мы полагаем, дополнительное химическое взаимодействие (образование во времени донорно-акцепторных связей) замедляет и стабилизирует этот процесс. Таким образом, можно заключить, что временной сольватохромный эффект в полярных растворителях не является следствием образования кла-

стеров, а происходит параллельно с кластерообразованием как результат образования донорно-акцепторных комплексов.

Для сильнополярных растворителей, где фуллерены растворяются очень плохо, существует возможность синтеза коллоидных растворов методом замены растворителя, упоминавшимся выше в отношении воды. Реализацию этого метода для ацетонитрила, этанола, ацетона можно найти в работе [97]. Там же предложена схема образования таких растворов: диспергируемые в полярный растворитель капли органического раствора начинают испаряться, что приводит к кристаллизации фуллерена внутри капель. При полном испарении органического растворителя полярный растворитель взаимодействует с молекулами фуллерена на поверхности кристаллитов (замена растворителя), образуя стабилизирующую зарядовую оболочку.

Важным аспектом является наблюдение в водных коллоидных растворах C_{60} полос поглощения на $\lambda = 460$ и 620 нм, которые определяют желтоватый цвет раствора. Они полностью повторяют соответствующие полосы, получаемые при добавлении воды в систему типа C_{60} —НМП (рис. 6). Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что фуллерен взаимодействует с водой с образованием специфических полос поглощения. Опять же мы видим здесь прямое указание на образование комплексов с переносом заряда фуллерен-полярная группа, что, по-видимому, отвечает за образование зарядовой оболочки и стабилизацию кластеров.

КИНЕТИКА РОСТА КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Наряду с теоретическим описанием конечного квазиравновесного состояния обсуждаемых кластеров [21, 48], в работах [98–100] рассмотрена возможность описания роста кластеров фуллерена на основе кинетических уравнений теории нуклеации. Основы классической теории нуклеации, заложенные Д. Гиббсом [101], были существенно развиты в работах Фольмера и Вебера [102, 103] и, позднее, в работах Френкеля и Зельдовича [104, 105]. Современный вид и терминологию данная теория приобрела в последующих работах [106–109].

В [98–100] для описания кластеров фуллеренов использовалась капельная модель [21, 108], в которой работа по образованию кластера размера n определяется как:

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \alpha_2 n^{2/3}, \quad (2)$$

где $\Delta\mu$ — разность химического потенциала свободного мономера в растворе и мономера в составе кластера, а параметр α_2 отвечает поверхностной энергии кластера. Первоначально идея при-

менения кинетического подхода основывалась на характерных особенностях поведения роста кластеров, предсказываемого классической теорией [108, 109]. В частности, на стадии так называемого независимого роста (сформированные в процессе нуклеации кластеры конкурируют между собой: более крупные кластеры преимущественно поглощают мономеры, отделившиеся от меньших кластеров) общее количество кластеров и размер меняются сравнительно медленно. Задачей ставилась проверка возможности наблюдения кластеров в растворах C_{60} исходя из оценки времени данной стадии с использованием параметров реальных систем.

Построенные кинетические уравнения [98–100], базирующиеся на уравнениях Фоккера—Планка и Френкеля—Зельдовича [104, 105], описывали эволюцию во времени функции распределения кластеров по размерам — $f(n, t)$, объемную концентрацию в растворе кластеров, состоящих из n мономеров (кластер размера n):

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = & w_{n-1, n}^{(+)} f(n-1, t) + w_{n+1, n}^{(-)} f(n+1, t) - \\ & - w_{n, n+1}^{(+)} f(n, t) - w_{n, n-1}^{(-)} f(n, t), \end{aligned} \quad (3)$$

$$f(n, t = 0) = \begin{cases} 0, & n > 1, \\ c, & n = 1. \end{cases} \quad \sum_{n=1}^{\infty} n f(n, t) = c,$$

где c — концентрация молекул C_{60} на единицу объема раствора; $w_{n-1, n}^{(+)}$, $w_{n, n-1}^{(-)}$ — вероятности элементарного процесса присоединения — отщепления в единицу времени мономера к кластеру, которые определяются параметрами раствора: концентрацией, температурой, коэффициентом диффузии, удельным объемом C_{60} в кластере. Образование кластеров становится возможным при пресыщении раствора над пороговой концентрацией $c_{\text{eq}}^{(\infty)}$ (пересыщенный раствор). Как для слабополярных (сероуглерод, бензол), так и для полярных растворителей (НМП, пиридин) численный анализ $f(n, t)$ дает время стадии независимого роста кластеров C_{60} менее 1 мс [98, 99], что не может объяснить образование в растворах кластеров, стабильных в течение существенно более длительного времени.

Рассмотрим возможные ограничения на рост кластеров в рамках кинетических уравнений [100]. В частности, введем в выражение (2) дополнительное степенное слагаемое:

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \alpha_2 n^{2/3} + kn^{\beta}, \quad (4)$$

где $k > 0$ и $\beta > 1$. Теперь, в отличие от (2), работа образования кластера имеет характерный минимум, соответствующий некоторому стабилизированному размеру. Для слабополярных растворов, где характерный размер кластера составляет менее 10 нм (при плотной упаковке $n < 6000$), дан-

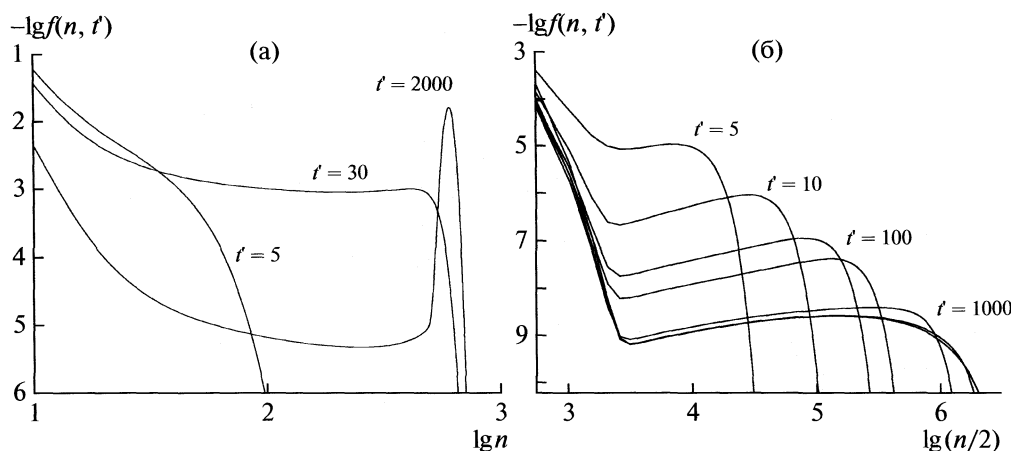


Рис. 7. Эволюция функции распределения $f(n)$ как результат расчетов в рамках модели ограниченного роста (а) и модели образования ограничивающих связей (б). Используется условное время t' [97–99].

ный подход позволяет качественно промоделировать (рис. 7а) наблюдаемую на практике функцию распределения по размерам $f(n)$. Видно, что через некоторое время устанавливается некоторое равновесное состояние системы, в котором средний размер кластеров медленно приближается к характерному значению, задаваемому выражением (4), т.е. постепенно все кластеры в системе приобретают наиболее выгодный, с энергетической точки зрения, размер.

Случай полярных растворов, где размер кластеров C_{60} может составлять до 500 нм [48, 49, 110], что соответствует числам агрегации порядка 10^8 , численное решение кинетических уравнений вида (3) встречает трудности из-за ограничений в счетных возможностях компьютеров. Для таких растворов видятся перспективными экспериментальные исследования кинетики роста кластеров в начальном (средний размер кластеров до 10 нм) и промежуточном (средний размер кластеров до 100 нм) временных этапов, где кинетическая теория может применяться довольно эффективно.

Другой способ ограничения роста кластеров в рамках уравнений (3) основан на выводе о возможном образовании во времени донорно-акцепторных связей между молекулами C_{60} и растворителем, обсужденном выше. Влияние новых связей моделируем, как изменение вероятностей:

$$w_{n,m}^{(\pm)} \rightarrow w_{n,m}^{(\pm)} e^{-(t-t_0)/t'}, \quad (5)$$

где t_0 — некоторое время задержки при образовании новых связей, t' — характерное время образования новых связей. Результаты расчета эволюции $f(n)$ согласно данной модификации представлены на рис. 7б для некоторых условных значений параметров раствора. Опять же, для сравнения конечных состояний с большими кластерами требуется очень большое расчетное время, недоступное на данный момент. Существенным отличием

от предыдущего случая является широкое распределение конечной $f(n)$, что наблюдается экспериментально для полярных растворов.

В работах [100, 111] показано, что модификацией уравнений (3) с учетом кластерообразования можно описать эффект временной зависимости концентрации после растворения (C_{60} в сероуглероде [51]). Основная идея такой модификации — введение в уравнения (3) слагаемого, отвечающего за седиментацию больших кластеров. При этом дополнительно следует учитывать скорость поступления мономеров в раствор. Как результат, параметр c в (3) становится зависимым от времени. Зависимость $c(t)$ анализировалась численным образом.

В рамках описанной модели выделено три режима кинетики растворения в зависимости от различных соотношений между скоростью поступления мономеров и оседания кластеров: монотонный, немонотонный и автоколебательный. Немонотонный режим поведения $c(t)$, наблюдаемый на практике, отвечает сильному запаздыванию седиментации относительно поступления молекул фуллерена в раствор. В этом случае на кривой $c(t)$ наблюдаются затухающие колебания концентрации вокруг предельной величины. Как правило, именно эту величину определяют экспериментально и приравнивают к концентрации насыщения раствора.

Наконец, кинетические уравнения были привлечены [112] для анализа эффектов разбавления в полярных кластерных растворах (например, добавление воды в C_{60} —НМП). Разбавление моделировалось изменением параметров растворителя в сторону большей полярности. Показано, что при разбавлении системы при различных соотношениях параметров наблюдаются как понижение, так и повышение среднего размера кластеров. Однако, главный результат — отсутствие кри-

тичности в изменениях среднего числа мономеров и среднего размера кластеров при разбавлении системы — указывает, что наблюдаемая в экспериментах реорганизация кластеров, не может быть описана изменением концентрации раствора и термодинамических характеристик растворителя.

Таким образом, образование кластеров в растворах фуллеренов определяется неравновесными условиями растворения, приводящими к пресыщенному состоянию. В таком состоянии возникают коллоидные растворы, стабилизируемые со временем посредством специфического взаимодействия (донорно-акцепторные связи) между молекулами фуллерена и растворителя. Появление новых связей является причиной сольватхромного эффекта в растворах фуллеренов. Кластерообразование значительно сильнее проявляется в полярных растворителях вследствие большего пресыщения из-за меньшей растворимости по сравнению со слабополярными растворителями. Отметим, что при равновесном квазистатическом растворении фуллеренов всегда образуется молекулярный раствор, для которого можно определить концентрацию насыщения. Последний параметр есть термодинамическая характеристика раствора, которая определяет возможность появления кластеров. Реальная концентрация фуллеренов в пресыщенных растворах превышает концентрацию насыщения вследствие стабилизации кластеров.

Появление и рост кластеров в растворах фуллеренов могут быть описаны в рамках теории нуклеации. Как результат, мы получаем временную эволюцию функции распределения кластеров по размерам (числам агрегации), определяемую термодинамическими параметрами раствора и степенью пресыщения. Классический подход с использованием капельной модели кластеров не объясняет существование стабильных кластеров. Для описания наблюдаемого кластерного состояния фуллеренов в растворах требуются модификации кинетических уравнений, учитывающие механизм стабилизации кластеров. Такой учет приводит к моделям ограниченного роста, которые дают качественное согласие с экспериментальными наблюдениями с точки зрения конечного квазистационарного состояния растворов. Интересные перспективы применения данной теории связаны с возможностями экспериментальных исследований по кинетике роста кластеров фуллеренов. Строго определенная структура фуллерена C_{60} и его почти сферическая симметрия выделяет кластерные растворы C_{60} как системы, полностью удовлетворяющие базовым предположениям классической теории нуклеации.

Модифицированные кинетические уравнения применены в анализе явлений, связанных с образованием кластеров. Показано, что учет седиментации кластеров в пресыщенных растворах объ-

ясняет немонотонное поведение во времени концентрации фуллерена при его растворении. Рассмотрено влияние разбавления кластерного раствора в различных условиях на функцию распределения кластеров по размерам.

В заключении отметим, что обсуждаемые задачи крайне важны для практических применений фуллеренов, в особенности в областях, связанных с бионанотехнологиями, требующих стабильные и управляемые жидкие системы. Процессы кластерообразования играют существенную роль в синтезе стабильных жидких дисперсий фуллеренов в воде. Увеличение свободной активной поверхности в таких системах (в пределе, при диспергировании отдельных фуллеренов) остается актуальной задачей, прежде всего, для использования в медицинских целях.

Авторы признательны М.В. Коробову, О.А. Кизиме, С.В. Снегиру и В.И. Петренко за продуктивные дискуссии по представленной теме и ряд экспериментальных данных по растворам фуллеренов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // *Nature*. 1990. V. 347. P. 354.
2. Dai L. // *Carbon nanotechnology* / Ed. by L. Dai. Elsevier. 2006.
3. Ozawa M., Inakuma M., Takahashi M. et al. // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 1201.
4. Jensen A.W., Wilson S.R., Schuster D.I. // *Bioorg. Med. Chem.* 1996. V. 4. P. 767.
5. Da Ros T., Prato M. // *Chem. Commun.* 1999. V. 73. P. 663.
6. Wilson S.R. // *Chemistry, Physics, and Technology* / Ed. by K. Kadish, R. Ruoff. N.Y.: John Wiley and Sons, 2000.
7. Пиотровский Л.Б., Еропкин М.Ю., Еропкина Е.М. и др. // *Психофармакология и биологическая наркологи́я*. 2007. Т. 7 № 2. С. 1548.
8. Tsuchiya T., Yamakoshi Y., Miyata N. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1995. V. 206. P. 885.
9. Dugan L.L., Turetsky D.M., Du C. et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1997. V. 94. P. 9434.
10. Guldi D.M., Asmus K.D. // *Rad. Phys. Chem.* 1999. V. 56. P. 449.
11. Bensasson R.V., Brettreich M., Frederiksen J. et al. // *Free Rad. Biol. Med.* 2000. V. 29. P. 26.
12. Oberdörster E. // *Environ. Health Perspect.* 2004. V. 112. P. 1058.
13. Friedman S.H., DeCamp D.L., Sijbesma R.P. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 6505.
14. Tokuyama H., Yamago S., Nakamura E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 7918.
15. Iwamoto Y., Yamakoshi Y. // *Chem. Commun.* 2006. V. 54. P. 4805.
16. Yamakoshi Y., Umezawa N., Ryu A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 12803.

17. Ikeda A., Sato T., Kitamura K. et al. // Org. Biomol. Chem. 2005. V. 3. P. 2907.
18. Piotrovsky L.B. // Mol. Mater. 2000. V. 13 P. 41.
19. Пиотровский Л.Б., Козелецкая К.Н., Медведева Н.А. и др. // Вопр. вирусологии. 2001. № 3. С. 38.
20. Сироткин А.К., Пиотровский Л.Б., Познякова Л.Н., Киселев О.И. // Вопр. биол., мед. и фарм. химии. 2005. № 3. С. 21.
21. Безмельницын В.Н., Елецкий А.Б., Окунь М.В. // Успехи физ. наук. Т. 168. P. 1195.
22. Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3379.
23. Korobov M.V., Smith A.L. // Fullerenes : Chemistry, Physics and Technology / Ed. by K.M. Kadish, R.S. Ruoff. N.Y.: John Wiley&Sons Inc, 2000.
24. Семенов К.Н., Арапов О.В., Пяртман А.К. и др. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 1. С. 39.
25. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Пяртман А.К. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 5. С. 843.
26. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В. // Там же. 2008. Т. 82. № 8. С. 1483.
27. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В., Трофимова М.А. // Там же. 2008. Т. 82. № 11. С. 2193.
28. Sano M., Oishi K., Ishi-i T., Shinkai S. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3773.
29. Lai D.T., Neumann M.A., Matsumoto M., Sunamoto J. // Chem. Lett. 2000. V. 29. P. 64.
30. Andersson T., Nilsson K., Sundahl M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. V. 8. P. 604.
31. Yamakoshi Y., Yagami T., Fukuhara K. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. V. 10. P. 517.
32. Eastoe J., Crooks E.R., Beeby A., Heenan R.K. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 245. P. 571.
33. Sitharaman B., Asokan S., Rusakova I. et al. // Nano Lett. 2004. V. 4. № 9. P. 1759.
34. Scriven W.A., Tour J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 4517.
35. Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. V. 11. P. 1281.
36. Deguchi S., Alargova R.G., Tsujii K. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 6013.
37. Avdeev M.V., Khokhryakov A.A., Tropin T.V. et al. // Ibid. 2004. V. 20. P. 4363.
38. Scharff P., Risch K., Carta-Abelmann L. et al. // Carbon. 2004. V. 42. P. 1203.
39. Brant J.A., Labille J., Bottero J.Y., Wiesner M.R. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 1794.
40. Арапов О.В., Семенов К.Н., Чарыков Н.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. Вып. 2. С. 203.
41. Кескинов В.А., Пяртман А.К., Чарыков Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 407.
42. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В. и др. // Там же. 2009. Т. 83. № 1. С. 72.
43. Doome R.J., Dermaut S., Fonseca A. et al. // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. P. 1593.
44. Zhou X. // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. P. 285.
45. Ruoff R.S. // Nature. 1993. V. 362. P. 140.
46. Heiney P.A., Fischer J.E., McGhie A.R. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2911.
47. David W.I.F., Ibberson R.M., Dennis T.J.S. et al. // Europhys. Lett. 1992. V. 18. P. 219.
48. Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V., Olofsson G. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 1339.
49. Korobov M.V., Mirakian A.L., Avramenko N.V. et al. // Ibid. 1998. V. 102. P. 3712.
50. Smith A.L. // J. Phys. B. 1996. V. 29. P. 4975.
51. Hebard A.F., Haddon R.C., Fleming R.M., Kortan A.R. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 2109.
52. Kazaoui S., Ross R., Minami N. // Solid State Commun. 1994. V. 90. P. 623.
53. Tomiyama T., Uchiyama S., Shinohara H. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 264. P. 143.
54. Lozano K., Gaspar-Rosas A., Barrera E.V. // Carbon. 2002. V. 40. P. 271.
55. Ying Q., Marecek J., Chu B. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 219. P. 214.
56. Ying Q., Marecek J., Chu B. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 4.
57. Rudalevige T., Francis A.H., Zand R. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 9797.
58. Nath S., Pal H., Sapre A.V. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 327. P. 143.
59. Torok G., Lebedev V.T., L. Cser // Phys. Solid State. 2002. V. 44. P. 572.
60. Bokare A.D., Patnaik A. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 4529.
61. Tropin T.V., Avdeev M.V., Aksenov V.L. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. P. 616.
62. Авдеев М.В., Тропин Т.В., Аксенов В.Л. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 12. С. 3.
63. Avdeev M.V., Tropin T.V., Bodnarchuk I.A. et al. // J. Chem. Phys. Submitted 2010. V. 132. P. 164515.
64. Mandrus D., Kele M., Hettlich R.L. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 123.
65. Beck M. // Pure Appl. Chem. 1998. V. 70. P. 1881.
66. Affholter K.A., Henderson S.J., Wignall G.D. et al. // J. Chem. Phys. V. 99. P. 9224.
67. Girifalco L.A. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 858.
68. Gripon C., Legrand L., Rosenman I., Boue F. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 1996. V. 4. P. 1195.
69. Melnichenko Y.B., Wignall G.D., Compton R.N., Bakale G. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 4724.
70. Henderson S.J. // Langmuir. 1997. V. 13. P. 6139.
71. Migliardo F., Magazu V., Migliardo M. // J. Mol. Liq. 2004. V. 110. P. 3.
72. Branca C., Magazu V., Mangione A. et al. // Diamond Rel. Mater. 2004. V. 13. P. 1333.
73. Henderson S.J., Hettich R.I., Compton R.N., Bakale G. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 5426.
74. Tropin T.V., Avdeev M.V., Aksenov V.L., Rosta L. // BNC Progress Report 2002–2003. Budapest: KFKI, 2004.

75. Mrzel A., Mertelj A., Omerzu A. et al. // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 11256.
76. Alfe M., Apicella B., Barbarella R. et al. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 405. P. 193.
77. Nath S., Pal H., Palit D.K. et al. // J. Phys. Chem. B 1998. V. 102. P. 10158.
78. Baltog I., Baibarac M., Mihut L. et al. // Romanian Rep. Physics. 2005. V. 57. P. 837.
79. Ghosh H.N., Sapre A.V., Mittal J.P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 9439.
80. Nisha J.A., Premila M., Sridharan V. et al. // Carbon. 1998. V. 36. P. 637.
81. Nath S., Pal H., Sapre A.V. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 360. P. 422.
82. Кузума О.А., Korobov M.V., Avdeev M.V. et al. // Phys. Chem. Lett. Submitted. 2010. In press.
83. Бирюлин Ю.Ф., Евлампиева Н.П., Меленевская Е.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 26. С. 39.
84. Cheng J., Fang Y., Huang Q. et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 330. P. 262.
85. Yevlampieva N.P., Biryulin Yu.F., Melenevskaja E.Yu., et al. // Coll. Surf. A. 2002. V. 209. P.167.
86. Аксенов В.Л., Авдеев М.В., Кузума О.А. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 479.
87. Кузума О.А., Bulavin L.A., Aksenov V.L. et al. // Materials structure. 2008. V. 15. P. 17.
88. Allemand P.M., Koch A., Wudl F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 1050.
89. Sension R.J., Szarka A.Z., Smith G.R., Hochstrasser R.M. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 185. P. 179.
90. Wang Y. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 764.
91. Кузума О.А., Bulavin L.A., Aksenov V.L. et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. P. 610.
92. Aksenov V.L., Avdeev M.V., Mihailovic D. et al. // Electronic Properties of Novel Materials – Molecular Nanostructures / Ed. by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth N.Y.: AIP Conf. Proc. 2001. V. 541. P. 66.
93. Aksenov V.L., Avdeev M.V., Timchenko A.A. et al. // Frontiers of Multifunctional Nanosystems / Ed. by E. Buzaneva and P. Scharff Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002. P. 281.
94. Aksenov V.L., Avdeev M.V., Tropin T.V. et al. // Physica B. 2006. V. 385–386. P. 795.
95. Кузума О.А., Авдеев М.В., Аксенов В.Л. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 12. С. 11.
96. Кузума О.А., Avdeev M.V., Petrenko V.I., Garamus V.M. // GeNF Annual Report 2009. , Geesthacht: GKSS, 2009.
97. Alargova R.G., Deguchi S., Tsujii K. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 10460.
98. Aksenov V.L., Avdeev M.V., Tropin T.V. et al. // Electronic Properties of Molecular Nanostructures / Ed. by H. Kuzmany N.Y.: AIP Conf. Proc. 2005. V. 786. P. 37.
99. Аксенов В.Л., Тропин Т.В., Авдеев М.В. и др. // Физ. элем. частиц и атом. ядра. 2005. Т. 36. С. 108.
100. Aksenov V.L., Avdeev M.V., Tropin T.V. et al. // J. Mol. Liq. 2006. V. 127. P. 142.
101. Гиббс Дж. У. Термодинамические работы. М.; Л.: Гостехиздат, 1950.
102. Volmer M., Weber A. // Z. Phys. Chem. 1926. B. 119. S. 227.
103. Volmer M. Kinetic der Phasenbildung. Dresden, Leipzig: Steinkopf Verlag, 1926.
104. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
105. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
106. Binder K., Stauffer D. // Adv. Phys. 1976. V. 25. P. 343.
107. Binder K. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 4425.
108. Schmelzer J.W.P., Röpke G., Priezhev V.B. / Ed. by Nucleation Theory and Applications. Dubna; JINR, 1999.
109. Gutzow I., Schmelzer J. The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization. Berlin: Springer, 1995.
110. Korobov M.V., Ivanova N.I., Kojemyiakina N.V. et al. // BNC Progress Report 2002–2003. Budapest; KFKI, 2004.
111. Тропин Т.В., Авдеев М.В., Аксенов В.Л. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. С. 467.
112. Аксенов В.Л., Тропин Т.В., Кузума О.А. и др. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 5. С. 992.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 54-138+541.182.2/3

ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА В СИЛЬНО ПЕРЕСЫЩЕННЫХ СРЕДАХ

© 2010 г. И. В. Мелихов, Н. Б. Михеев, С. А. Кулюхин

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

Поступила в редакцию 29.06.2009 г.

Исходя из представления о выделении вещества из пересыщенной среды как процессах зарождения, роста и агрегирования его частиц, сформулировано кинетическое уравнение для изменения функции распределения частиц по состояниям, соответствующим опытным данным. Это уравнение, отражающее требование сохранения числа частиц образующейся фазы, упрощено до уравнений Лиувилля, Фоккера–Планка, Фаркаша и Зельдовича.

В последнее время в связи с запросами нанотехнологий и поиском новых наноматериалов увеличилась потребность в ультрадисперсных твердых веществах, которые обычно получают из высокопересыщенных сред [1]. В связи с этим появилась необходимость в уточнении моделей образования твердого вещества в таких средах.

Основные из распространенных моделей фазообразования исходят из представления о том, что частицы зарождаются путем объединения молекул среды в кластеры, которые, достигнув “критического” размера [2, 3], приобретают способность к быстрому молекулярному росту [4–6] и объединению в агрегаты [7, 8]. При этом рост и агрегацию можно рассматривать как непрерывные процессы, а агрегация протекает столь медленно, что становится заметной только после завершения роста частиц [9–11]. Данные предположения, подтвержденные при исследовании систем с малым пересыщением среды [9–11], становятся гипотетическими применительно к средам высокого пересыщения. В связи с этим представляется целесообразным разработать кинетическую модель, учитывающую дискретность укрупнения частиц и возможную соизмеримость скоростей объединения молекул, кластеров и малых агрегатов. Подходы к такой модели, в которой произвольные допущения заменены функциями, подлежащими экспериментальному определению, рассмотрены далее.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассматриваемая система

Рассматриваются процессы в пересыщенном растворе (паре) фазообразующего вещества А. В исходный момент времени вещество А находится в среде в виде отдельных молекул. Молекулы об-

единяются в первичные частицы, которые укрупняются в результате присоединения отдельных молекул А. Первичные частицы объединяются в агрегаты первого поколения, где они продолжают присоединять молекулы А. Агрегаты первого поколения объединяются в агрегаты второго поколения, продолжая расти путем присоединения молекул и первичных частиц и т.д. В результате в любой момент t в среде присутствуют: первичные частицы ($q = 1$), которые до момента t укрупнились исключительно путем присоединения отдельных молекул; агрегаты первого поколения ($q = 2$), которые образовались из двух первичных частиц и укрупнились за счет присоединения отдельных молекул и первичных частиц и т.д.

Каждая частица характеризуется параметрами $\mathbf{X} = \{X_1 \dots X_i \dots X_p\}$, где X_i – масса, пространственные координаты и скорость движения центра массы, характеристики формы, структуры и состава частиц.

Каждый параметр изменяется дискретно в моменты столкновений частицы с другими молекулами и частицами, причем

$$\frac{\Delta \mathbf{X}}{\Delta t} = \mathbf{G} + \xi(\Delta t). \quad (1)$$

где $\Delta \mathbf{X}$ – изменение $\mathbf{X}$ за время Δt , $\mathbf{G}$ – скорость направленного изменения $\mathbf{X}$, $\xi(\Delta t)$ – случайная функция, которая, судя по опытным данным центрирована и дельта-коррелирована [9, 11]. При этом $\mathbf{G} = \{G_{xi}\}$ при $G_{xi} = a_x \omega - b_x v$, где a_x и b_x – характерные скачки X_i при единичных актах воздействия среды на частицу; ω и v – частоты следования актов воздействия, приводящих к возрастанию и уменьшению X_i .

Частицы распределены по состояниям в соответствии с дискретной функцией

$$\Psi(\mathbf{X}) = \sum_q \frac{N_q(\mathbf{X})}{\Delta \mathbf{X}_{qd}}, \quad (2)$$

где $N_q(\mathbf{X})$ — число частиц q вида в состоянии $\mathbf{X}$ в единице объема, $\Delta \mathbf{X}_{qd}$ — доверительный интервал $\mathbf{X}$.

Условие сохранения числа молекул и частиц

Если каждую частицу характеризовать принадлежностью к одному из q -видов и числом n составляющих ее молекул, то можно принять, что в любой момент t

$$N_A = \int_V \left(C_A + \sum_q \sum_n n N_{qn} \right) dV, \quad (3)$$

где N_A — число молекул, введенных в систему, V — ее объем, C_A — локальная объемная концентрация молекул A в среде, $N_{qn} = \sum_{\mathbf{X}} N_{qn}(\mathbf{X})$, $N_{qn}(\mathbf{X})$ — число частиц в состоянии $(q, n, \mathbf{X})$.

Изменение концентрации N_{qn} за время Δt равно

$$\Delta N_{qn} = (\Omega_{q+} + \Omega_{q-} - \Omega_{qn}) \Delta t \quad (4)$$

при

$$\Omega_{q+} = \sum_a \alpha_{q-1, n-a} N_{q-1, n-a} N_{q-1, a} - \beta_{q-1, n} N_{qn}, \quad (5)$$

$$\Omega_{q-} = \sum_{p=1}^{q-1} \sum_{a=1}^{n-1} (\alpha_{q, n-a} N_{q, n-a} - \alpha_{qn} N_{q, n}) N_{pa} - \beta_{qn} N_{q, n} + \sum_b \beta_{q, n+b} N_{q, n+b}, \quad (6)$$

$$\Omega_{qn} = \sum_{p, a > n} \alpha_{q, n} N_{q, n} N_{p, a} - \sum_{p, b} \beta_{p, n+b} N_{p, n+b}, \quad (7)$$

где α_{qn} и β_{qn} — соответствующие частотные функции, характеризующие объединение частиц при парных столкновениях и их распад, a и b — числа молекул, задействованных в акте присоединения и распада.

Соотношение (5) характеризует процесс зарождения частиц q -вида, причем зародышами первичных частиц являются кластеры из двух молекул (димеры) при $N_{0,1} = N_{1,1} = C_A$, зародышами первичных агрегатов — кластеры из двух первичных частиц и т.д. Формулы (6) и (7) отражают представление о том, что частицы укрупняются в результате преобладания объединений над распадами.

Состояние частицы q -вида может изменяться без изменения n [12]. Поэтому при $X_i \neq n$ по аналогии с соотношением (4) имеем

$$\frac{\Delta N_{qn}(X_i)}{\Delta t} = \sum_{a_x} (F_{x-a_x} - F_x) + \sum_{b_x} (\Phi_{x-b_x} - \Phi_x), \quad (8)$$

где $\Delta N_{qn}(X_i)$ — изменение концентрации $N_{qn}(X_i)$ частиц в состоянии (q, n, X_i) за время Δt , $F_x = \omega N_{qn}(X_i)$, $\Phi_x = \nu N_{qn}(X_i)$.

Соотношения (2)–(8) характеризуют подходы к прямому определению частотных функций ω , ν , α_{qn} и β_{qn} с помощью результатов морфологического анализа первичных частиц и агрегатов.

Кинетические уравнения

От дискретного описания можно перейти к континуальной модели, приняв, что

$$\sum_n N_{qn} = \int \varphi_q(n, t) dn, \quad (9)$$

где $\varphi_q(n, t) = \partial N_{qn} / \partial n$, N_{qn} — концентрация частиц, содержащих менее n молекул.

Соотношение (9) дает возможность, обозначив $\alpha_{qn} N_{qn} = F_q$, $\beta_{qn} N_{qn} = \Phi_q$ и представив эти функции в виде рядов Тейлора, выразить формулу (6) в виде

$$\frac{\partial \varphi_q(n, t)}{\partial t} = \sum_{p=1}^{q-1} \sum_k \frac{1}{k!} \left[(\bar{b}_{q1})^k \frac{\partial^k \Phi_q}{\partial n^k} + (-\bar{a}_{q1})^k \frac{\partial^k F_q}{\partial n^k} \right] + \hat{\Omega}_{q+} - \hat{\Omega}_{q-}, \quad (10)$$

где $\hat{\Omega}_{q\pm}$ — непрерывные аналоги функций $\Omega_{q\pm}$, $\bar{b}_{q1}$ и $\bar{a}_{q1}$ — средние значения b и a для частиц q_1 -вида.

С помощью функций $\varphi_q(n, t)$ можно перейти к распределению

$$\varphi_q(\mathbf{X}, t) = \varphi_q(n, t) f_q(X_i)_n \cdots f_q(X_p)_n,$$

где $f_q(X_i)_n$ — плотность распределения частиц в состоянии (q, n) по параметрам $X_i \neq n$ которые могут изменяться независимо от n .

При $F_x = \omega f_q(X_i)_n$ и $\Phi_x = \nu f_q(X_i)_n$ аналогично (10) имеем

$$\frac{\partial f_q(X_i)_n}{\partial t} = \sum_k \frac{1}{k!} \left\{ (-a_x)^k \frac{\partial^k F_x}{\partial X_i^k} + b_x^k \frac{\partial^k \Phi_x}{\partial X_i^k} \right\}. \quad (11)$$

Подходы к определению частот элементарных процессов

Так как частоты α_{qn} и β_{qn} чувствительны к форме и адсорбционной способности частиц [13, 14], то можно принять, что поверхность частицы является совокупностью однородных участков, удовлетворяющих условиям $\alpha_{qn} = \sum_k \alpha_k S_k / S$, $\beta_{qn} = \sum_k \beta_k S_k / S$, где α_k и β_k — частоты присоединения и отрыва частиц $(q-1)$ -вида от участка k , S_k — площадь участка при $S = \sum_k S_k$.

При образовании первичных частиц адсорбированные молекулы А некоторое время пребывают в состоянии одиночных адсорбированных молекул, а затем десорбируются или присоединяются к двумерным кластерам молекул, формирующимся на поверхности частицы. Тенденция к образованию двумерных кластеров проявляется, в частности, в распространенности послойного роста кристаллов [15]. При этом

$$\frac{\Delta n_{Ak}}{\Delta t} = \sigma_{qn} S_k / S - (\omega_k + \nu_k) n_{Ak}, \quad (12)$$

где Δn_{Ak} — изменение числа одиночных адсорбированных молекул на участке S_k за время Δt , σ_{qn} — частота поступления молекул А из среды, $\omega_k = \omega_{k0} \exp(-\varepsilon_{\omega}/k_B T)$ и $\nu_k = \nu_{k0} \exp(-\varepsilon_{\nu}/k_B T)$, — вероятности перехода одиночных молекул в двумерный кластер и десорбции в единицу времени; ε_{ω} и ε_{ν} — энергии активации соответствующих переходов, k_B — постоянная Больцмана, T — температура среды.

Учитывая условие (12), при квазистационарном состоянии адсорбированных молекул имеем

$$\alpha_k = \sigma \omega_k / (\omega_k + \nu_k), \quad (13)$$

причем в паре $\sigma = \sigma_y P_A / (2\pi m_0 k_B T)^{1/2}$, а в неподвижном растворе $\sigma = \sigma_y (l + l_A)(D + D_A) C_A$, где σ_y — неизвестная функция, P_A — парциальное давление молекул А в паре, $l = (v_0 n)^{1/3}$, $l_A = v_0^{1/3}$, m_0 и v_0 — масса и объем молекулы, D и D_A — коэффициенты диффузии частицы и молекул А в среде.

Частоту β_k , характеризующую уход молекул из двумерных кластеров в среду, целесообразно находить в форме

$$\beta_k = \frac{k_B T}{\hbar} \chi_k \exp(-\varepsilon_k / k_B T), \quad (14)$$

где $\hbar$ — постоянная Планка, χ_k — функция, отражающая специфику двумерных кластеров,

$$\varepsilon_k = \sum_{i=1}^p \varepsilon_i + \varepsilon_{\infty} [1 - \chi l_m / (l - l_0)], \quad (15)$$

ε_i — энергия активации разрыва единичной связи уходящей молекулы с ближайшими соседями по двумерному кластеру, p — число таких связей, ε_{∞} — энергия активации преодоления дальнедействующего притяжения ко всем атомам частицы размером $l \rightarrow \infty$, χ — неизвестная функция, l_m и l_0 — границы интервала l , в котором размер частицы существенно влияет на ε_k .

Частотные функции и энергии активации, входящие в формулы (12)–(15), аналогичны обычно используемым характеристикам [5, 6, 8, 16, 17], но в рамках данной модели вид этих функций считается неизвестным.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенная модель отличается от обычно используемых моделей последовательным переходом от дискретного описания состояния частиц к непрерывному и учетом возможной близости скоростей укрупнения первичных частиц и агрегатов. При этом учитывается, что дискретность характерна не только для начальной стадии процесса, когда размер частиц соизмерим с размером молекул, но и для поздних его стадий, когда доминирует образование агрегатов (формулы (4)–(8)). В данной модели не детализировалась роль случайных колебаний скорости изменения свойств частиц, как это принято при описании стохастических процессов и, в частности, химических реакций в аэрозолях [5, 18], так как имелась возможность принять, что функция $\xi(\Delta t)$ в формуле (1) центрирована и дельта-коррелирована.

В модель не входит представление о “критическом зародыше”, так как рассматриваются процессы как до, так и после его образования. Не исключено, что при некотором размере частицы частота β_{qn} столь резко уменьшается, что эту частицу можно считать критическим зародышем, аналогичным тому, который используют в флуктуационной теории нуклеации [2, 3, 19, 20]. Однако прежде следует обнаружить такое уменьшение экспериментально. Судя по работам [21, 22], это можно сделать с помощью микроскопических методов. Однако и по микроскопическим данным часто трудно отличить первичные частицы от агрегатов [23, 24].

В рамках континуальной модели, если пренебречь вкладами третьего и последующих членов ряда в уравнении (10), то при частотах α_{qn} и β_{qn} , слабо зависящих от n , получим

$$\frac{\partial \Phi_q(n, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left[G_{qn} \Phi_{qn} + D_{qn} \frac{\partial \Phi_q}{\partial n} \right] + \hat{\Omega}_{q+} - \hat{\Omega}_{q-}, \quad (16)$$

где $G_{qn} = \sum_{p=1}^{q-1} (b_{pn} \beta_{qn} - a_{pn} \alpha_{pn} N_p)$, $D_{qn} = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{q-1} (b_{pn}^2 \beta_{qn} + a_{pn}^2 \alpha_{pn} N_p)$.

При линейном распределении $\Phi_q(n, t)$ уравнение (16) принимает форму уравнения Лиувилля, которое часто используют для описания дисперсных систем [25, 26], а при нелинейном распределении — форму уравнения Фоккера–Планка [9, 11, 27]. При $p = q - 1$ уравнение (10) можно преобразовать в уравнения, которые использовали Фаркаш [28], Зельдович [29], и другие [8, 30, 31], причем становится ясным, какие предположения приводят к этим уравнениям и когда нецелесообразно использовать нормальное или логнормальное распределения, распространенные при рассмотрении, например, аэрозолей [32–34].

Аналогично для $f_q(X_i, t)$ имеем

$$\frac{\partial f_q(X_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X_i} \left[G_{qx} f_q + D_{qx} \frac{\partial f_q}{\partial X_i} \right], \quad (17)$$

где $G_{qx} = b_x v - a_x \omega$, $D_{qx} = \frac{1}{2}(b_x^2 v + a_x^2 \omega)$.

На функции, входящие в формулы (16) и (17), не наложено никаких ограничений, что эквивалентно отсутствию произвольных допущений при формулировке данной модели. При этом соотношения (12)–(15) приближены к тем, которые сейчас используют для описания явлений при малых пересыщениях [11, 26, 35–37]. В частности, соотношение (15) приближено к формуле Гиббса–Томсона–Толмена с заменой удельной поверхностной энергии на неизвестную функцию.

При накоплении информации об эволюции функции распределения частиц выделяющейся фазы по свойствам (с учетом изменения массы, площади поверхности и других свойств каждой частицы) систематизирующую роль могут сыграть априорная модель укрупнения частиц, основанные на дискретном и континуальном описании процесса. При этом модель, основанная на детализации перехода от дискретного к континуальному описанию, приводит к кинетическому уравнению, отличающемуся от используемых в настоящее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nalwa W.R.* Handbook of Nanostructured Materials on Nanotechnology. V. 1–5. Boston: Academic Press, 2000.
2. *Becker R., Doring W.* // Ann. Phys. 1935. V. 24. № 5. P. 719.
3. *Ford I.J.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. № 5. P. 5615.
4. *Williams M.M.R., Loyalka S.K.* Aerosol Science. Theory and practice. Oxford: Pergamon Press, 1991.
5. *Lushnikov A.A., Kulmala M.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. P. 3157.
6. *Friedlander S.K.* Fundamentals of Aerosol Dynamics. N.Y. 2000.
7. *Волощук В.М., Седунов Ю.С.* Процессы коагуляции в дисперсных системах. Л.: Гидрометеиздат, 1975.
8. *Долгонос Б.М.* Нелинейная динамика экологических и гидрологических процессов. М.: Метромом, 2008.
9. *Мелихов И.В.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2. С. 476.
10. *Kim D.S., Hong S.V., Kim Y.J., Lee K.W.* // J. Aerosol. Sci. 2006. V. 37. № 12. P. 1781.
11. *Мелихов И.В.* Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: “Бином”, 2006.
12. *Weber A.P., Friedlander S.K.* // J. Aerosol. Sci. 1997. V. 28. № 1. P. 179.
13. *Wetters T.A.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 27. № 5. P. 5686.
14. *Willett L.J., Hashim S.A.F., Thompson R.V., Layalkar S.K.* // J. Aerosol. Sci. 1999. V. 30. № 5. P. 569.
15. *Saito Y.* Statistical Physics of Crystal Growth. Singapore: World Scientific. 1996.
16. *Van de Ven T.G.M.* Colloid Hydrodynamics. London: Acad. Press. 1989.
17. *Помогайло А.С., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах М.: Химия, 2000.
18. *Хорстхемке В., Лефевр Р.* Индуцированные шумом переходы. М.: Мир, 1987.
19. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления Л.: Химия, 1967.
20. *Kashchiev D.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 3749.
21. *Lall A.A., Rong W.R., Madler L., Friedlander S.K.* // J. Aerosol. Sci. 2008. V. 39. № 2. P. 403.
22. *Kirchner U., Scheer V., Vogt R., Kadi R.* // J. Aerosol. Sci. 2009. V. 40. № 1. P. 55.
23. *Melikhov I.V., Kelebeev A.S., Bacic S.* // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 112. № 1. P. 54.
24. *Мелихов И.В., Мухеева И.Е.* Рудин В.Н. // Коллоидн. журн. 1988. Т. 50. № 5. С. 885.
25. *Lushnikov F.F., Bhatt J.S., Ford I.J.* // J. Aerosol. Sci. 2003. V. 34. № 9. P. 1117.
26. *Лушников А.А., Загайнова В.А., Аграновский И.Е., Любовева Ю.С.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 10. С. 1950.
27. *Кляцкин В.И.* Динамика стохастических систем. М.: Физматлит, 2003.
28. *Farkas L.* // Z. Phys. Chem. 1927. B. 125. № 1. S. 236.
29. *Зельдович Я.Б.* // Журн. эксперим. теорет. физики. 1942. Т. 12. № 3. С. 525.
30. *Мелихов И.В., Меркулова М.С.* Сокристаллизация М.: Химия, 1975.
31. *Падохин В.А., Зуева Г.А.* // Теорет. основы хим. технологий. 2009. Т. 43. № 5. С. 536.
32. *Wilck M.* // J. Aerosol. Sci. 2001. V. 32. № 9. P. 1111.
33. *Voutilainen F., Kaipio J.P.* // Ibid. 2002. V. 33. № 8. P. 1181.
34. *Park S.H., Lee K.W., Shimada M., Okuyama K.* // Ibid. 2002. V. 33. № 9. P. 1297.
35. *Куни Ф.И., Русанов А.И., Шекин А.К., Гринин А.П.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 957.
36. *Vehkamäki H., Ford I.J.* // J. Phys. Chem. 2006. V. 112. № 9. S. 4193.
37. *Xe H.* // J. Aerosol. Sci. 2009. V. 40. № 1. P. 277.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.216.2

РАСЧЕТ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ ОСАЖДЕНИЕМ ТИО-, СЕЛЕНОМОЧЕВИНОЙ

© 2010 г. В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева

Уральский государственный технический университет — УПИ им. первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

E-mail: mln@ural.ru

Поступила в редакцию 14.07.2009 г.

Предложены расчетные уравнения, позволяющие определять граничные условия образования твердой фазы сульфидов и селенидов металлов различной валентности с использованием как констант разложения тио-, селеномочевина, так и кинетической зависимости накопления халькогенид-иона в реакционной системе. Показан вклад в определение граничных условий формирования твердой фазы кристаллизационного фактора, учитывающего процесс зародышеобразования халькогенида металла. Выведены расчетные уравнения, определяющие граничные условия образования основных примесных фаз при гидрохимическом осаждении халькогенидов: гидроксида и цианамид металла.

Гидрохимическое осаждение халькогенидов металлов широко используется в полупроводниковом материаловедении при получении тонких пленок различных функциональных материалов. В настоящее время этот метод, в основе которого лежат коллоидно-химические превращения, относят к одному из наиболее перспективных для получения наноматериалов [1]. Особое значение для оптоэлектроники имеют используемые на практике технологии химического осаждения фоточувствительных пленок сульфидов и селенидов свинца, кадмия, цинка, олова, ртути, а также твердых растворов на их основе [2, 3]. В качестве халькогенизатора при этом используется, как правило, тио- либо селеномочевина. Однако часто нахождение условий осаждения халькогенидов металлов и образующихся при этом примесных фаз (область рН, начальные концентрации соли металла, халькогенизатора, лигандов и температуры синтеза) ведется за счет выполнения значительного объема экспериментальных исследований без привлечения предварительных химико-аналитических расчетов. Приводимые же в ряде работ по гидрохимическому синтезу расчеты ионных равновесий в растворах [2, 4, 5] ограничиваются определением условий образования преимущественно фаз гидроксида металла, роль которой важна для реализации процесса зарождения. Поведение халькогенизаторов в реакционной системе и возможные механизмы их разложения, позволяющие определить условия образования того или иного халькогенида металла, в них не рассматриваются.

Впервые в практику определения условий образования сульфидов и селенидов металлов учет разложения халькогенизаторов был введен в работе [6]. Осаждение твердой фазы представлялось в виде нескольких последовательных реакций, среди которых рассматривались диссоциация тио-, селеномочевина на цианамид и сероводород (селеноводород), ионизация последних с образованием сульфид (селенид)-ионов и взаимодействие их с незакомплексованными ионами металла.

Подобная методика позволяла до начала эксперимента расчетным путем прогнозировать условия образования халькогенида металла в зависимости от состава и рН реакционной смеси, используя термодинамические константы устойчивости его комплексных форм, константы ионизации некоторых компонентов системы, величину произведения растворимости халькогенида металла, а также приведенную константу разложения халькогенизатора. Методика также позволяла рассчитать потенциальную возможность образования основных сопутствующих фаз: гидроксида и цианамид металла.

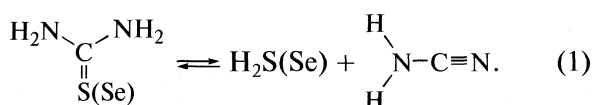
Однако расчеты, проводимые по [6], как показали сравнительные экспериментальные исследования [3, 7], дают приближенную оценку условий образования. Основные причины расхождений с экспериментом — игнорирование критических условий зародышеобразования осаждаемой фазы, а также отсутствие данных по температурным зависимостям используемых констант, в первую очередь, констант разложения халькогенизаторов. Затрудняет использование обсуждаемой методики

и отсутствие расчетных уравнений для металлов различных валентностей. Названные причины снижают эффективность применения расчетного метода для проведения целенаправленного гидрохимического синтеза халькогенидов металлов и твердых растворов на их основе.

В настоящей работе — разработана обобщенная расчетная методика, более адекватно отражающая экспериментальные данные и предназначенная для определения граничных условий образования твердых фаз сульфидов и селенидов металлов при гидрохимическом осаждении с использованием тио-, селеномочевин с учетом начального пересыщения по халькогениду в растворе. Методика также ориентирована на нахождение граничных условий образования сопутствующих фаз (гидроксида и цианида металла) и учет температурного фактора.

В основе существующих представлений о механизме взаимодействия тио-, селеномочевин с солями металлов, как отмечено в работе [8], лежит либо реакция Me^{n+} с ионами S^{2-} (Se^{2-}), образующимися в растворе при щелочном гидролизе халькогенизаторов [6], либо процесс образования в системе тио- или селеномочевинных комплексов металла с их последующим разложением. Анализ природы этих взаимодействий не является задачей настоящей работы. Данное разделение весьма условно, так как для одного и того же металла термодинамически возможно образование халькогенида по обоим указанным механизмам.

В основе предлагаемой в настоящей работе методики расчета лежит механизм образования халькогенида металла, предложенный в работе [6]. В соответствии с ним, сульфид (селенид)-ионы образуются в процессе разложения тио-, селеномочевин, продуктами превращения которых на первом этапе являются серо-, селеноводород и цианамид:



В работе [9] был подтвержден обратимый характер этой реакции применительно к разложению тиомочевин.

Известно, что формирование твердой фазы возможно лишь при возникновении зародышей критического размера, для образования которых необходима соответствующая степень пересыщения по халькогениду металла. Иначе говоря, ионное произведение в момент зарождения твердой фазы халькогенида металла должно в определенной мере превышать его произведение растворимости. Критическая степень пересыщения связана с величиной критического радиуса зародыша соотношением Томсона—Оствальда [10]:

$$\ln \Delta_{\text{кр}} = 2\sigma V_{\text{м}} / RT r_{\text{кр}}, \quad (2)$$

где $\Delta_{\text{кр}}$ — величина критического пересыщения, σ — удельная поверхностная энергия на границе раздела фаз, $V_{\text{м}}$ — молярный объем осаждаемой фазы, $r_{\text{кр}}$ — радиус зародыша критического размера, R — газовая постоянная, T — температура, К.

Очевидно, что учет зародышеобразования при определении граничных условий формирования твердой фазы халькогенида металла позволяет повысить точность расчетов, т.е. более надежно определить необходимую минимальную концентрацию соли металла $c_{\text{Ме}}^{\text{н}}$, с которой начинается процесс фазообразования в тех или иных условиях. В связи с этим граничным условием образования сульфида (селенида) металла является равенство ионного произведения незакомплексованных ионов металла Me^{n+} и халькогенид-ионов X^{2-} (S^{2-} , Se^{2-}) в системе произведению растворимости халькогенида, увеличенному на величину критического пересыщения

$$[Me^{n+}]^m [X^{2-}]^n = \text{ПР}_{\text{Ме}X} \Delta_{\text{кр}}. \quad (3)$$

Фактически это уравнение характеризует материальный баланс процесса. Определив зависимости концентраций Me^{n+} и X^{2-} от условий (содержания в системе активных компонентов, pH и других факторов) и оценив величину $\Delta_{\text{кр}}$, возможно считать $c_{\text{Ме}}^{\text{н}}$.

Концентрацию незакомплексованных ионов металла легко рассчитать из анализа ионных равновесий по приведенной в [3] методике, используя константы нестойкости (константы образования) всех присутствующих в системе комплексных ионов:

$$[Me^{n+}] = \alpha_{\text{Ме}^{n+}} c_{\text{Ме}}, \quad (4)$$

где $\alpha_{\text{Ме}^{n+}}$ — долевая концентрация незакомплексованных ионов металла; $c_{\text{Ме}}$ — концентрация соли металла. Использование различных по силе лигандов и изменение их содержания позволяет регулировать количество незакомплексованных ионов металла в растворе. Концентрация ионов X^{2-} может быть рассчитана из величин констант гидролитического разложения тио-, селеномочевин [6, 11, 12]. Константа равновесия процесса разложения тио-, селеномочевин согласно [6, 11] может быть представлена в следующем виде:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{X}][\text{H}_2\text{CN}_2]}{[\text{N}_2\text{H}_4\text{CX}]} = \frac{[X^{2-}][\text{CN}_2^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{N}_2\text{H}_4\text{CX}]K_{\text{H}_2\text{X}}K_{\text{H}_2\text{CN}_2}}, \quad (5)$$

где $[\text{H}_2\text{X}]$, $[\text{H}_2\text{CN}_2]$, $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CX}]$ — равновесные концентрации серо-, селеноводородной кислоты, цианида и халькогенизатора (тио-, селеномочевин), соответственно; $K_{\text{H}_2\text{X}}$, $K_{\text{H}_2\text{CN}_2}$ — константы ионизации халькогеноводородной кислоты и цианида.

Учитывая, что при разложении водных растворов тио-, селеномочевин халькогеноводород и

цианамид образуются в эквимольных количествах $c_{\text{пр}}$, суммарные содержания всех халькогенид-ионов в растворе равны:

$$c_X = c_{\text{ц}} = c_0 = c_{\text{пр}}, \quad (6)$$

где c_X , $c_{\text{ц}}$ — аналитические концентрации серо-, селеноводорода, а также продуктов их ионизации. Очевидно c_X и $c_{\text{ц}}$ можно представить в виде

$$c_X = [\text{H}_2\text{X}] + [\text{HX}^-] + [\text{X}^{2-}], \quad (7)$$

$$c_{\text{ц}} = [\text{H}_2\text{CN}_2] + [\text{HCN}_2^-] + [\text{CN}_2^{2-}]. \quad (8)$$

Уравнение (5) через долевые концентрации продуктов разложения может быть записано:

$$K_c = c_X \alpha_{\text{H}_2\text{X}} c_{\text{ц}} \alpha_{\text{H}_2\text{CN}_2} / [\text{N}_2\text{H}_4\text{CX}], \quad (9)$$

а с учетом выражения (6) после несложных преобразований (9) приобретет вид:

$$K_c = c_0^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^4 / [\text{N}_2\text{H}_4\text{CX}] \beta_X \beta_{\text{ц}}, \quad (10)$$

где

$$\beta_X = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{\text{HX}^-} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{\text{H}_2\text{X}}, \quad (11)$$

$$\beta_{\text{ц}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{\text{HCN}_2^-} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{\text{H}_2\text{CN}_2}. \quad (12)$$

Здесь K_{HX^-} и $K_{\text{HCN}_2^-}$ — константы ионизации серо-, селеноводородной кислоты и цианамид-иона по первой ступени.

Отсюда аналитическая концентрация серо-, селеноводорода и продуктов его ионизации в водном растворе халькогенизатора составит:

$$c_X = (\beta_X \beta_{\text{ц}} K_c [\text{N}_2\text{H}_4\text{CX}])^{1/2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2. \quad (13)$$

Используя уравнение (13), можно определить равновесную аналитическую концентрацию халькогенид-ионов (S^{2-} , Se^{2-}) и цианамид-ионов:

$$\begin{aligned} [\text{X}^{2-}] &= \alpha_{\text{X}^{2-}} c_X = \frac{K_{\text{H}_2\text{X}}}{\beta_X c_X} \\ &= \frac{K_{\text{H}_2\text{X}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \left(K_c [\text{N}_2\text{H}_4\text{CX}] \frac{\beta_{\text{ц}}}{\beta_X} \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} [\text{CN}_2^{2-}] &= \alpha_{\text{CN}_2^{2-}} c_{\text{ц}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{CN}_2}}{\beta_{\text{ц}} c_{\text{ц}}} \\ &= \frac{K_{\text{H}_2\text{CN}_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \left(K_c [\text{N}_2\text{H}_4\text{CX}] \frac{\beta_X}{\beta_{\text{ц}}} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Подстановка в (3) концентрации незакомплексованных ионов металла из (4), концентрации халькогенид-ионов (14) и величины критического пересыщения (2) дает выражение, характеризующее граничные условия образования твердой фазы халькогенида металла. Заменяя $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CX}]$ на $c_{\text{ХГ}}^{\text{р}}$, получим

$$\begin{aligned} (\alpha_{\text{Me}^{n+}} c_{\text{Me}})^m \left(\frac{K_{\text{H}_2\text{X}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \sqrt{K_c c_{\text{ХГ}}^{\text{р}} \frac{\beta_{\text{ц}}}{\beta_X}} \right)^n &= \\ = \text{PP}_{\text{Me}_m\text{X}_n} \exp \left(\frac{2\sigma V_m}{RT r_{\text{кр}}} \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Уравнением (16) удобнее пользоваться в логарифмической форме, решив относительно концентрации соли металла, обеспечивающей начало процесса фазообразования $c_{\text{Me}}^{\text{н}}$:

$$\begin{aligned} \lg c_{\text{Me}}^{\text{н}} &= \frac{1}{m} \lg \frac{\text{PP}_{\text{Me}_m\text{X}_n}}{k_{\text{H}_2\text{X}}^n \left(K_c c_{\text{ХГ}}^{\text{р}} \beta_{\text{ц}} / \beta_X \right)^{1/2}} - \\ &- \frac{2n}{m} \text{pH} - \lg \alpha_{\text{Me}^{n+}} + \frac{2\sigma V_m}{2.3 RT r_{\text{кр}}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Выражение (17) может быть применено для расчета граничных условий образования сульфидов и селенидов металлов любой валентности. Отметим только, что для халькогенидов двухвалентных металлов, имеющих общую формулу MeX , значения стехиометрических коэффициентов m и n в нем, как и в других ниже приведенных уравнениях, равны единице.

Из анализа выражения (17) следует, что начальная концентрация соли металла, обеспечивающая зарождение твердой фазы сульфида или селенида, определяется значениями ряда справочных термодинамических величин и параметров системы: произведением растворимости халькогенида металла, pH среды, равновесной концентрации халькогенизатора, константами устойчивости комплексов металла с введенными в систему лигандами. Можно заметить, что наиболее сильное влияние на величину $c_{\text{Me}}^{\text{н}}$ оказывают щелочность среды и процесс комплексобразования, выражаемый через $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$. Введение в систему лигандов, способных образовывать прочные комплексы с металлом, может вообще исключить образование твердой фазы сульфида (селенида) металла, что наблюдается, например, при добавке высокой концентрации трилона Б в раствор для осаждения PbS.

Известно, что поверхность микрокристаллов халькогенидов металлов обладает высокой избыточной энергией, составляющей в зависимости от той или иной кристаллографической грани от 0.5 до 3.0 Дж/м² [13]. Нами была проведена сравнительная оценка $\Delta_{\text{кр}}$ и величин критических радиусов зародышеобразования $r_{\text{кр}}$ ряда сульфидов и селенидов металлов. Это осуществлялось двумя экспериментальными методами: нахождением $\Delta_{\text{кр}}$ как отношения ионного произведения и произведения растворимости халькогенида металла для различных составов реакционных смесей по факту образования его осадка в течение 24 ч с момента сливания реагентов и по результатам сравнительных кинетических исследований осаждения сульфидов и селенидов металлов в условиях самопроизвольного и контролируемого зарождения твердой фазы. Последнее обеспечивалось путем введения в систему предварительно покрытого слоем халькогенида металла стеклянного по-

рошка [14]. Рассчитанные в обоих случаях значения $r_{кр}$ оказались достаточно близки. При осаждении твердой фазы PbS, CdS, PbSe величины $\Delta_{кр}$ в зависимости от условий процесса и природы халькогенида находились в диапазоне от 3.3×10^3 до 10^5 . Вычисленные по ним с использованием соотношения (2) величины критических радиусов зародышей составили $(2.6-3.8) \times 10^{-9}$ м. Для Ag_2S величина $r_{кр}$ несколько меньше — 1.8×10^{-9} м. Подстановка этих значений в расчетную формулу (17) дает удовлетворительное согласие c_{Me}^H с экспериментом для различных по составу реакционных смесей. Для халькогенидов металлов, формирующих кубическую решетку, расчет минимального радиуса критического зародыша можно проводить, используя результаты работы [15]. Термодинамическим анализом в ней показано, что критический зародыш кристаллической фазы кубической структуры должен иметь в своем составе 216 структурных единиц. Используя это значение, определение радиуса зародыша со структурой типа NaCl (B1) можно провести по формуле, предложенной в [8]:

$$r_{кр} = (3Mn/4\pi\rho N_A)^{1/3}, \quad (18)$$

где ρ — плотность сульфида или селенида металла, M — молекулярная масса вещества, n — число атомов в зародыше, N_A — число Авогадро.

Несомненно, что альтернативой расчетному определению концентрации халькогенид-ионов являются кинетические зависимости гидролитического разложения халькогенизатора. Для системы $N_2H_4CS-NaOH$ скорость накопления ионов S^{2-} была определена в работе [16] для области pH > 11.5:

$$dc_S/d\tau = (6.7 \pm 0.4) \times 10^{-4} c_{N_2H_4CS} c_{OH^-}^{1.2}, \quad (19)$$

где $c_{N_2H_4CS}$ и c_{OH^-} — начальные концентрации тиомочевина и гидроксид-иона. Интегрирование уравнения (19) позволяет найти в растворе тиомочевина суммарную концентрацию сероводорода и продуктов его ионизации (S^{2-} , HS^-) в любой момент времени τ в зависимости от щелочности среды:

$$c_X = c_{XH} \left(1 - \exp(-6.7 \times 10^{-4} c_{OH^-}^{1.2} \tau)\right). \quad (20)$$

В связи с этим расчет второго сомножителя в левой части уравнения (16), характеризующего концентрацию S^{2-} -ионов, упрощается:

$$[X^{2-}]^n = (\alpha_{X^{2-}} c_X)^n, \quad (21)$$

где $\alpha_{X^{2-}} = K_{H_2S}/\beta_X$.

В итоге после подстановки и логарифмирования уравнение (16) приобретет вид:

$$\lg c_{Me}^H = \frac{1}{m} \lg PP_{MeX_n} - \frac{n}{m} \lg \frac{c_{XH} K_{H_2X}}{\beta_X} \left(1 - \exp(-6.7 \times 10^{-4} c_{OH^-}^{1.2} \tau)\right) - \lg \alpha_{Me^{n+}} + \frac{2\sigma V_m}{2.3RT r_{кр}}. \quad (22)$$

Использование уравнения (22) в расчетах повышает их точность, так как появляется возможность оценки изменения граничных условий образования сульфида металла с учетом изменения концентрации S^{2-} -ионов во времени. На рис. 1 для сравнения представлены графические зависимости $-\lg c_{Me}^H(p c_{Me}^H) = f(pH)$, характеризующие граничные условия образования сульфида свинца в гидроксидной системе $Pb(CH_3COO)_2-N_2H_4CS-NaOH$ при 298 К, рассчитанные по методике [6] и с использованием выведенных нами уравнений (17) и (22). Справочные данные для расчета взяты из [12] K_c , [17] PP_{PbS} , [18] K_{H_2S} , [19] $K_{H_2CN_2}$, K_{HCN_2} . Здесь же приведены экспериментальные данные образования сульфида свинца в реакционной смеси. Расчет критического радиуса зародыша $r_{кр}$ проводился по формуле (18) при $n = 216$ [15]. В расчетах использовалось значение поверхностного натяжения для грани (111) PbS, равное 0.5 кДж/м² [13]. Условия осаждения PbS, ограниченные кривыми 2 и 3, найдены с учетом кристаллизационного фактора. Расчет по уравнению (20), представленный кривой 3, учитывает интенсивность разложения тиомочевина по истечении 3 ч от начала процесса. Как видно из рис. 1, граничные условия образования сульфида свинца, учитывающие кристаллизационный фактор, лучше соответствуют экспериментальным результатам по сравнению с рассчитанными по методике [6]. Особенно это касается расчета по уравнению (22), в котором используется кинетическая зависимость накопления S^{2-} -ионов (кривая 3). Используя выражения (17), (22), можно целенаправленно подходить к процессу выбора условий синтеза сульфидов и селенидов металлов (вид лиганда, pH процесса, начальная концентрация соли металла), предсказывать состояния системы и определять способы воздействия на него.

Низкая растворимость большинства цианамидов и гидроксидов металлов, способных образоваться в системе, обеспечивает в ряде случаев возникновение высокого уровня пересыщения по ним в используемых реакционных смесях. Актуальным является прогнозирование условий образования $PbCN_2$ и $Pb(OH)_2$, так как они оказывают значительное влияние как на механизм зарождения халькогенидной фазы, так и на ее структуру и электрофизические свойства.

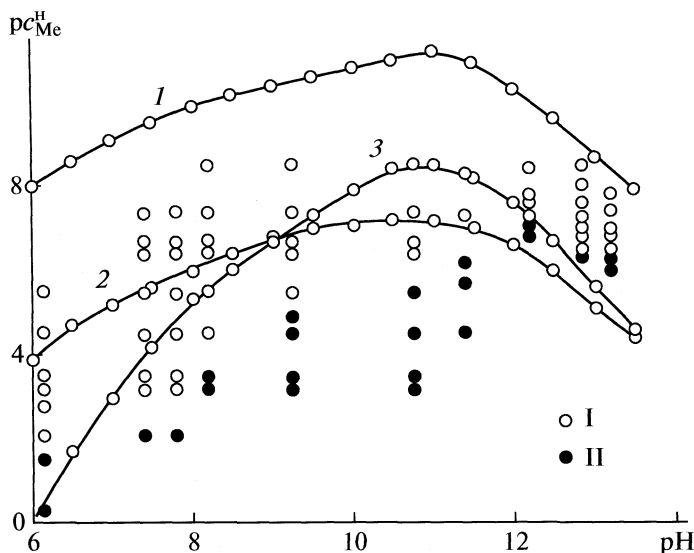


Рис. 1. Граничные условия образования сульфида свинца в системе $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--N}_2\text{H}_4\text{CS--NaOH}$ при 298 К, $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.3$ моль/л; 1 – расчет по методике [6], 2 – по уравнению (17), 3 – по уравнению (22) через 3 ч от начала процесса; I – условия отсутствия осадка PbS, II – условия его образования в течение 24 ч с момента приготовления реакционной смеси.

Граничные условия образования цианамидов и гидроксида металла определяются соответствующими равенствами:

$$\text{PR}_{\text{Me}_m(\text{CN}_2)_n} = [\text{Me}^{n+}]^m [\text{CN}_2^{2-}]^n, \quad (23)$$

$$\text{PR}_{\text{Me}(\text{OH})_n} = [\text{Me}^{n+}] [\text{OH}^-]^n. \quad (24)$$

После преобразований с учетом (4) и (15) и подстановки в (24) концентрации гидроксид-ионов, выраженной через константу автопротолиза воды K_w , начальные концентрации соли металла, обеспечивающие образование цианамидов и гидроксида, соответственно составят:

$$\lg c_{\text{Me}}^{\text{H}} = \frac{1}{m} \lg \text{PR}_{\text{Me}_m(\text{CN}_2)_n} - p\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \frac{n}{m} \left[pK_{\text{H}_2\text{CN}_2} + 2\text{pH} - \frac{1}{2} \lg \left(K_c c_{\text{XГ}}^{\text{H}} \frac{\beta_{\text{X}}}{\beta_{\text{II}}} \right) \right], \quad (25)$$

$$\lg c_{\text{Me}}^{\text{H}} = \lg \text{PR}_{\text{Me}(\text{OH})_n} - \lg \alpha_{\text{Me}^{n+}} - n(\lg K_w + \text{pH}). \quad (26)$$

На рис. 2 представлены результаты расчета по уравнениям (25), (26) граничных условий образования гидроксида и цианамидов свинца из реакционной смеси $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--N}_2\text{H}_4\text{CS--NaOH}$ при температуре 298 К. Расчет проводился с использованием следующих значений произведений растворимости: $\text{PR}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 3.0 \times 10^{-16}$ [20], $\text{PR}_{\text{PbCN}_2} = 1.58 \times 10^{-16}$ [21]. Как видно из рис. 2, в рассматриваемой системе создаются условия образования $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в диапазоне pH 8–13, а также не исключена вероятность осаждения PbCN_2 .

Поскольку значения большинства используемых констант приведены в справочной литературе только для стандартных условий, определение

c_{Me}^{H} выполняется обычно для 298 К. Расчеты при температурах, отличных от стандартной, стали возможны после того, как нами были установлены температурные зависимости K_c тиомочевины в диапазоне 293–353 К и селеномочевины в интервале 293–333 К [12], а также констант ионизации цианамидов по первой и второй ступеням $K_{\text{H}_2\text{CN}_2}$, K_{HCN_2} [19] в диапазоне 293–353 К. Использование этих экспериментальных результатов в расчетах позволяет повысить точность прогноза

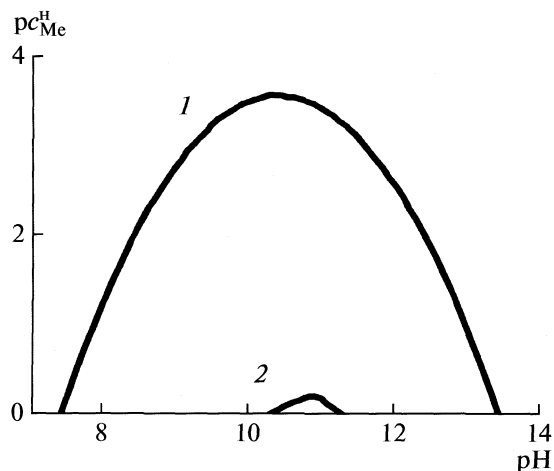


Рис. 2. Граничные условия образования гидроксида (1), цианамидов (2) свинца из реакционной смеси $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--N}_2\text{H}_4\text{CS--NaOH}$ при температуре 298 К по уравнениям (25), (26). Концентрация тиомочевины $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ в системе 0.3 моль/л.

образования твердой фазы халькогенидов металлов при проведении процесса в температурных условиях, отличных от 298 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
2. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир, 1986. 460 с.
3. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 210 с.
4. Meherzi-Maghraoui H., Dachraoui M., Belgacem S. et al. // Thin Solid Films. 1996. V. 288. P. 217.
5. Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Урицкая А.А., Magerl A. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 82. № 7. С.1282.
6. Китаев Г.А., Больщикова Т.П., Фофанов Г.М. и др. // Тр. Уральского политехн. ин-та, 1968. № 170. С. 113.
7. Китаев Г.А., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // Физика кристаллизации. Тверь: Изд-во Тверск. гос. ун-та, 1994. С. 29–38.
8. Макурин Ю.Н., Плетнев Р.Н., Клецев Д.Г., Желонкин Н.А. Промежуточный комплекс в химических реакциях. Свердловск: Уро АН СССР, 1990. 198 с.
9. Китаев Г.А., Романов И.Т. // Изв вузов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. № 9. С. 1427.
10. Фролов Ю.Н. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989. 462 с.
11. Китаев Г.А., Романов И.Т. // Изв вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 6. С. 941.
12. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Дивинская Г.Г., Морозова И.М. // Вестн. УГТУ. Сер. хим. 2003. № 3 (23). С. 120.
13. Таусон В.Л., Абрамович М.Г. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах. Новосибирск: Наука, 1988. 272 с.
14. Маскаева Л.Н., Китаев Г.А., Марков В.Ф. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. Красноярск: Краснояр. гос. техн. ун-т, 1999. С. 42.
15. Ахумов Е.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 12. С. 1425.
16. Романов И.Т. Исследование реакций разложения и синтеза тиомочевины в водных растворах: Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Уральск. политехн. ин-т, 1975. 131 с.
17. Егоров А.М. // Журн. неорган. химии. 1957. Т. 2. № 2. С. 460.
18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
19. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Виноградова Т.В., Березюк В.Г. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 1. С. 84.
20. Добош Д. Электрохимические потенциалы. М.: Мир, 1980. 355 с.
21. Китаев Г.А., Больщикова Т.П., Ятлова Л.Е. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 11. С. 2173.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.612+620.181

СВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

© 2010 г. В. Ф. Коливердов

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

E-mail: privatdocent@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.07.2009 г.

Выведена формула, устанавливающая связь температурного коэффициента поверхностного натяжения и температуры кристаллизации, которая подтверждена экспериментально для растворов NaOH и $ZnCl_2$. Определена закономерность чередования структур на диаграммах состояния. Установлена связь между структурами на диаграммах состояния и структурами в адсорбированном поверхностном слое жидких растворов при микроконцентрациях поверхностно-активного компонента.

Более ста лет ученых привлекал вопрос о связи поверхностного натяжения и диаграмм состояния (диаграмм кристаллизации), т.е. вопрос о связи поверхностных и объемных свойств. О значении этой проблемы в 1957 г. В.К. Семенченко [1] писал: “Если бы удалось установить однозначное соответствие между диаграммами состояния и диаграммами поверхностного натяжения, то мы располагали бы мощным средством исследования связи между строением жидкой и твердой фаз”. Однако многочисленные попытки решения этой проблемы не приводили к успеху.

Первый решающий шаг в направлении правильного решения вопроса был сделан А.И. Русановым [2], когда он для определения структурообразования привлек статистический смысл второго закона термодинамики: изменение энтропии показывает направление структурообразования. Но понадобилось 40 лет, чтобы был сделан второй шаг [3] и появилось уравнение, связывающее энтропию и температурный коэффициент поверхностного натяжения. После этого вопрос становился прозрачным. Будущие трудности еще не виделись, но ясно было, что связь есть, и ее можно определить и теоретически и экспериментально.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Остывание тела описывается законом Стефана–Больцмана:

$$dQ/dt = A\gamma(T^4 - T_0^4), \quad (1)$$

где Q — количество тепла; t — время; A — постоянный коэффициент теплоизлучения, учитывающий отличие излучающего тела от абсолютно черного; γ — постоянная Стефана, T и T_0 — абсолютная температура соответственно тела и окружающей среды; dQ/dt — скорость изменения количества тепла. Во время кристаллизации $T = T_k$. Но в это время тело продолжает излучать тепло.

Сохранение температуры обусловливается тем, что потери тепла на излучение компенсируются выделением тепла от процесса кристаллизации, т.е. от структурной перестройки атомов (молекул) внутри тела.

Парциальная энтропия характеризуется количеством тепла, затрачиваемого или выделяемого при структурной перестройке, в расчете на один атом (молекулу) внутри тела и на один градус. Поэтому процесс выделения тепла при кристаллизации можно записать так

$$dQ/dt = S_1 \frac{dn}{dt} T_k, \quad (2)$$

где S_1 — парциальная энтропия, dn — количество атомов (молекул), участвующих в процессе кристаллизации за время dt ; T_k — абсолютная температура кристаллизации.

Из (1) и (2) получаем

$$A\gamma(T_k^4 - T_0^4) = S_1 \frac{dn}{dt} T_k. \quad (3)$$

Обозначая $B = \frac{A\lambda}{dn/dt}$ и учитывая, что $T_0 < T_k$ и $(T_0/T_k)^4 \ll 1$, из (3) находим

$$S_1 = BT_k^3. \quad (4)$$

В условиях опыта величина B — постоянная.

Вспомним, что температурный коэффициент поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ и парциальная энтропия S_1 по [3] определяются уравнением

$$\partial\sigma/\partial T = -S_0 + \Gamma S_1, \quad (5)$$

где S_0 — энтропия растворителя, Γ — адсорбция примеси. Из (4) и (5) находим

$$\partial\sigma/\partial T = -S_0 + \Gamma BT_k^3. \quad (6)$$

Выражение (6) является прямой функциональной связью температурного коэффициента поверхностного натяжения и диаграмм состояния, причем чувствительность $\partial\sigma/\partial T$ к структур-

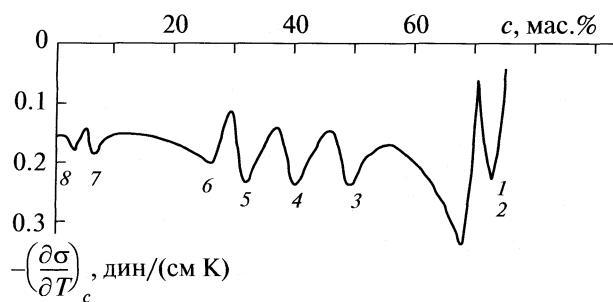


Рис. 1. Зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения $(\partial\sigma/\partial T)_c$ от концентрации щелочи NaOH.

ным изменениям значительно выше, чем чувствительность T_k на диаграммах состояния. Следствием этого может быть то, что на кривых $\partial\sigma/\partial T = f(c)$ могут проявиться структуры, незаметные на диаграммах состояния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводились по методике [3], т.е. использовался метод максимального давления в пузырьке. Ошибка измерения поверхностного натяжения 0.5%, температурного коэффициента 2%. Измерения производились на растворах NaOH и $ZnCl_2$. Концентрированные растворы имеют повышенную вязкость. Поэтому правильные замеры получаются при измерениях по первому пузырьку. Поскольку проскок пузырька создает удар, разрушающий структуру, следующий замер необходимо делать через 4–5 мин.

Результаты измерения температурного коэффициента поверхностного натяжения растворов щелочи NaOH в зависимости от концентрации в диапазоне от 75% до 0 показаны на рис. 1. Ввиду необычности кривой, хотя и ожидаемой по теории, измерения были повторены полностью, а некоторые участки и по третьему разу. Наличие всех минимумов при повторных измерениях под-

твердилось. Абсолютное значение минимумов и максимумов не всегда совпадает при повторе, по-видимому, вследствие того, что задаваемые концентрации не всегда попадают в экстремальные точки.

На рис. 1 цифрами под кривой обозначены номера минимумов по мере уменьшения концентрации с:

№	1	2	3	4	5	6	7	8
c, %	74	69	50	41	32	26.6	6.4	2.3

Результаты измерения растворов $ZnCl_2$ представлены на рис. 2. Цифрами под кривой обозначены номера минимумов по мере уменьшения концентрации с:

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
c, %	84	83	81	77	74	70	68	12	10

Вследствие сильной температурной зависимости для растворов $ZnCl_2$ расчеты поверхностного натяжения производились по изотермам и независимо измеренным политермам в диапазоне температур 60–70°C. Первые растворы обеих систем прогревались при 90°C до полного растворения. Для приготовления растворов применялись дистиллированная вода, NaOH и $ZnCl_2$ марки “ч.д.а.”.

Изучаемые системы имели наибольшие концентрации 75% для NaOH– H_2O и 85% для $ZnCl_2$ – H_2O . При больших концентрациях до 100% обычно считают, что имеет место чистый второй компонент. Но если бы мы могли измерить поверхностное натяжение дальше на этом “чистом компоненте”, то обнаружили бы новые структуры, а на самом последнем проценте (от 99 до 100%) увидели бы, как разворачивается заново вся диаграмма состояния. В литературе это явление не описано. Поэтому в конце статьи мы приводим наши данные по металлическим растворам, на которых бы-

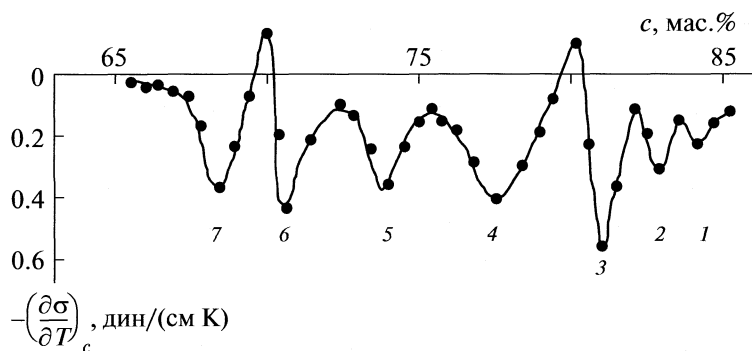


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения $(\partial\sigma/\partial T)_c$ от концентрации $ZnCl_2$.

ло обнаружено указанное явление. В качестве растворителей использовались Jn, Bi, Pb. В качестве добавок применялись Rb и Cs, которые проявляют чрезвычайно высокую поверхностную активность. Методика и исходные данные давно опубликованы [5] за исключением того материала, который мы здесь сообщим. Напомним методу очень коротко.

Измерения поверхностного натяжения металлических растворов производились методом максимального давления в капле с помощью вакуумного гравитационного прибора Пугачевича [4], снабженного микробюреткой. Диапазон концентраций 10^{-4} – 10^{-1} ат. %. Интервал температур: от температуры плавления до 500°C . Чистота металлов 99.99 и 99.999. Дозировка осуществлялась с помощью сильно разбавленного раствора. Ошибка измерений 0.5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 приведена диаграмма состояния системы NaOH–H₂O [6]. Сравнение с рис. 1 показывает хорошее совпадение экстремальных точек. Минимумы температурного коэффициента поверхностного натяжения на рис. 1 расположены при тех же концентрациях, что и максимумы на диаграмме состояния рис. 3. Это подтверждает теоретическое предсказание, вытекающее из (6). Номера структур 1, 7 и 8 на диаграмме состояния отсутствуют. Их мы обсудим позже. Для системы ZnCl₂–H₂O также структуры на диаграмме состояния хорошо согласуются со структурами 3–7 на рис. 2. Номера структур 1, 2, 8, 9 на диаграмме состояния отсутствуют. Их мы обсудим позже. Представляет интерес выявить закономерность расположения структур по оси концентраций.

Структура твердого тела предполагает жесткое расположение частиц по узлам кристаллической решетки. Например, для простой кубической решетки частицы располагаются от отдельно выбранной частицы на расстояниях d , определяемых выражением

$$d/d_0 = (n^2 + m^2 + l^2)^{1/2}, \quad (7)$$

где d_0 – наименьшее расстояние между частицами; n, m, l – целые числа 0, 1, 2, 3, Отношение d/d_0 имеет ряд дискретных значений:

Порядок	1	2	3	4	5	6
d/d_0	1	1.41	1.73	2	2.23	2.45

Таким образом, структура твердого тела включает в себе набор однотипных решеток, вставленных одна в другую, как матрешки.

Если построить график зависимости вероятности W нахождения частицы в данной точке от расстояния d , то во всех точках (7) $W = 1$, а в

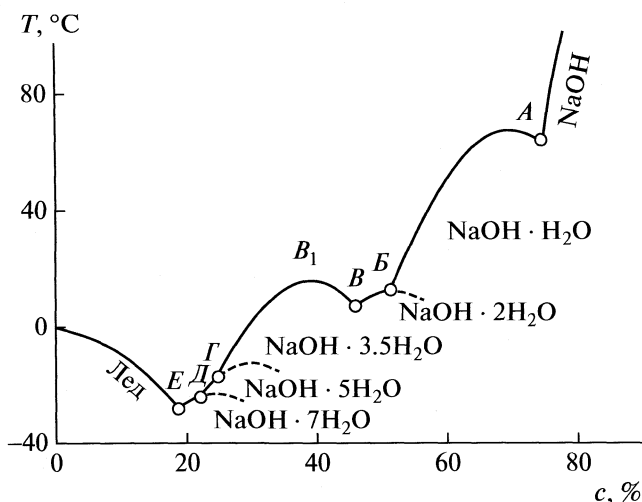


Рис. 3. Диаграмма состояния системы NaOH–H₂O, c – содержание NaOH в водном растворе.

остальных точках $W = 0$. И спектр $W = f(d)$ будет линейчатый. Структура жидкого тела по квазикристаллической теории представляется в виде мерцающей кристаллической решетки, размытой тепловым движением. Вследствие этого вероятность $W < 1$, и спектр $W = f(d)$ имеет форму волнообразной кривой с максимумами в точках, соответствующих (7). В рентгенографии и нейтронографии такой волнообразный спектр можно наблюдать [7] потому, что рассеивание X-лучей и нейтронов от разных решеток регистрируется под разными углами. Поэтому весь спектр регистрируется одновременно. Практически для воды [8] и для растворов щелочи [9] это в пределах 2–3 решеток.

При измерении поверхностного натяжения чувствительная к изменению структуры величина $\partial\sigma/\partial T$ реагирует на суммарное взаимодействие всех решеток. Поэтому выявить взаимодействие отдельных решеток чистой жидкости не удастся. Но при измерении $\partial\sigma/\partial T$ для растворов положение меняется. Растворитель увеличивает расстояние d между частицами растворенного вещества. Плавное изменение концентрации c , можно плавно изменять d . Появляется возможность на фоне суммарного действия растворителя регистрировать изменения отдельных структур растворенного компонента. Поскольку величины d будут проходить значения, соответствующие различным значениям W , то ожидаемая кривая $\partial\sigma/\partial T = f(d)$ или $\partial\sigma/\partial T = f(c)$ будет иметь волнообразный характер. А экстремальные точки этой кривой должны будут соответствовать уравнению (7). Таким образом, в этом случае регистрация структур происходит не одновременно, а последовательно по мере изменения концентрации.

Таблица 1. Расчет экспериментальных (d) и теоретических (d_1) межмолекулярных расстояний кристаллогидратов $\text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

№	c	n	μ	ρ	d	d_1	$d_1 \times 2^{-3}$
1	1	0	40	2.13	3.15	3.15	
2	0.69	1	58	1.73	3.82	4.44	3.52
3	0.50	2	76	1.53	4.36	5.45	4.32
4	0.41	3.5	103	1.43	4.93	6.30	5.00
5	0.32	5	130	1.34	5.45	7.02	5.57
6	0.26	7	166	1.26	6.03	7.72	6.12
7	0.74	1.5	78	1.80	4.16	5.37	4.26

Обозначения: c и μ — концентрация и молекулярная масса кристаллогидратов.

По (5) значение $\partial\sigma/\partial T$ пропорционально энтропии S , которая по Больцману равна

$$S = k \ln w = -k \ln W, \quad (8)$$

где k — постоянная Больцмана. Термодинамическая (w) и математическая (W) вероятности связаны отношением: $W = 1/w$. Поэтому изменения $\partial\sigma/\partial T$ направлены противоположно изменениям W : максимумы W соответствуют минимумам $\partial\sigma/\partial T$.

Есть еще одно существенное отличие метода $\partial\sigma/\partial T$ от рентгенографии. Вопреки теоретической W экспериментальная вероятность W_0 в рентгенографии быстро затухает. Для большего соответствия с опытом было введено предположение о влиянии на вероятность взаимодействия ближайших атомов и в выражение вероятности введен поправочный множитель $g(R)$

$$W_0 = g(R)W. \quad (9)$$

Введение такой поправки свело на нет значение W . Ее полностью заменила быстро затухающая функция радиального распределения $g(R)$.

В отличие от этого в методе $\partial\sigma/\partial T$ в соответствии с (8) теоретическая вероятность определяет величину $\partial\sigma/\partial T$ в неизменном виде. Поэтому положения структур регистрируются в соответствии с линейчатым спектром $W = f(d)$. В рентгенографии функция $g(R)$ дает только первый максимум, совпадающий с линейчатым спектром.

В табл. 1 в графе “Эксперимент” помещены результаты расчетов межмолекулярных расстояний d системы $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$, определенные по формуле

$$d = (1/N)^{1/3} = (\mu/\rho c N_0)^{1/3}, \quad (10)$$

где N — число молекул в 1 см^3 , ρ , c и μ — плотность, концентрация и молекулярная масса соответственно, N_0 — число Авогадро.

Экспериментально найденные по измерению $\partial\sigma/\partial T$ концентрации кристаллогидратов очень близки к концентрациям, рассчитанным по химическим формулам. Это свидетельствует о том,

что в точках минимума $\partial\sigma/\partial T$ мы имеем дело не с растворами, а с чистыми кристаллогидратами в расплавленном состоянии. Поэтому для расчета по (10) концентрация берется $c = 1$ и молекулярная масса кристаллогидрата μ . По этим же формулам производился расчет минимального межмолекулярного расстояния d_0 для твердой щелочи NaOH . Расчет теоретических d_1 производился по (7) при $d_0 = 3.15 \text{ \AA}$.

Сравнение показывает, что экспериментальные значения d меньше теоретических d_1 . Здесь мы сталкиваемся с вопросом, который возник и был решен на заре возникновения теории электролитической диссоциации [10]. Причина расхождения объясняется тем, что число частиц в растворе оказалось в 2 раза больше, чем принималось теоретически. Поэтому объем, приходящийся на одну частицу стал вдвое меньше и расстояние между частицами уменьшилось в $\sqrt[3]{2}$ раз. Теоретические значения d_1 , деленные на $\sqrt[3]{2}$, хорошо согласуются с экспериментальными значениями. В последней строке табл. 1 приведен расчет гипотетической структуры $1.5\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая отсутствует на диаграмме состояния, но уверенно воспроизводится при измерении $\partial\sigma/\partial T$.

Таким образом, закономерность расположения структур кристаллогидратов по мере уменьшения концентрации повторяет закономерность расположения структур в растворяемом веществе по мере увеличения размеров решеток. В литературе упоминания о такой закономерности отсутствуют.

Для системы $\text{ZnCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ получены аналогичные результаты, причем структуры при 84 и 83%, отсутствующие на диаграммах состояния, по расчетам предположительно должны иметь формулы $3\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно.

Природа колебательных изменений температурного коэффициента хорошо выявляется при использовании фундаментального закона Больцмана (8). Второе слагаемое в (6), как и в (5), пред-

ставляет полную энтропию второго компонента $BGT_k^3 = \Gamma S_1 = S$. Заменяя его значением S по (8), получим

$$\partial\sigma/\partial T = -S_0 - \frac{k}{D} \ln W, \quad (11)$$

где D — коэффициент, учитывающий размерность. Отсюда осциллирующий характер W и, следовательно, равенство (11) очевидно.

Интегрируя (11) по температуре, можно получить уравнение, похожее на уравнение Шишковского, но включающее также и осцилляции

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{kT}{D} \lg W.$$

Отсюда следует, что при образовании структуры на изотерме должны наблюдаться искажения в виде минимума и максимума. Такие искажения изотерм у растворов HCl, NaCl, KCl при концентрациях ~0.1 М (менее 8 мас. %) наблюдали авторы [11]. В [3] и в настоящей работе такие искажения изотерм наблюдались нами на всех растворах при образовании структуры. Причем величина размаха между минимумом и максимумом для NaOH составляла ~1 дин/см, а для растворов ZnCl₂ достигала 16 дин/см.

Каждый тип кристаллической решетки имеет свой характерный спектр вероятности $W = f(d)$. При расплавлении кристалла теряются жесткие связи. Вместе с ними теряется специфичность родного кристалла. В жидком состоянии преобладает сферическая симметрия. Решеток с таким свойством немного: плотная гексагональная, плотная кубическая, объемно-центрированная кубическая, простая кубическая и тетрагональная. Именно эти решетки были выбраны в свое время Дебаем и Менке [12] для выяснения структуры жидкой ртути. Спектры этих решеток, рассчитанные Дебаем и Менке, приводятся в [13]. К сожалению, эти кривые немного “испорчены” желанием авторов придать им форму, близкую к функциям радиального распределения. Поэтому некоторые линии спектров смазаны. В методе $\partial\sigma/\partial T$ желательно иметь точные численные значения для каждой линии. В табл. 2 мы приводим такие данные, рассчитанные по геометрическим построениям. Для тетрагональной решетки значения определены по данным [12]. Сравнивая экспериментальные кривые $\partial\sigma/\partial T = f(c)$ с табл. 2, можно определить тип решетки. Например, твердая щелочь NaOH имеет ромбическую решетку. В растворах, по нашим измерениям, она трансформируется в кубическую.

До сих пор мы рассматривали структуры в области макрокonzентраций. Теперь обратимся к области микроkonzентраций. На рис. 4 в нижней части показана зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения $\partial\sigma/\partial T$ системы индий–цезий. Экспериментальные точ-

Таблица 2. Теоретические значения d/d_0 линейчатого спектра вероятности различных решеток (ПГ — плотная гексагональная, ПК — плотная кубическая, ОЦК — объемно-центрированная кубическая, КП — кубическая простая, ТГ — тетрагональная)

Порядок	ПГ	ПК	ОЦК	КП	ТГ
1	1	1	1	1	1
2	1.73	1.41	1.16	1.41	1.38
3	2	1.73	1.63	1.73	1.66
4	2.64	2	1.91	2	1.98
5	3	2.24	2.01	2.24	2.15
6	3.46	2.46	2.31	2.46	2.60
7	3.6	2.64	2.52	2.83	2.93
8	4	2.83	2.58	3	3.13

ки охватывают диапазон концентраций от 10^{-3} до 10^{-1} ат. % цезия. На общий куполообразный вид кривой накладываются отдельные максимумы и минимумы $\partial\sigma/\partial T$, обусловленные образованием организованных структур интерметаллических соединений. Схема рис. 4 преследует цель показать связь структур, образуемых в области микроkonzентраций, со структурами на диаграммах состояния в области макрокonzентраций. Ход рассуждений в общем такой же, как и примененный ранее при расчете кристаллогидратов. Отличие лишь в способе нахождения межатомных расстояний в поверхностном слое.

Структуры в поверхностном слое формируются из реальной концентрации атомов, т.е. из полного содержания. Формулы нахождения полного содержания по идее Русанова [2] выведены Покровским [14], но они достаточно сложны. Исходя из идей Русанова и Покровского, мы использовали упрощенный вариант, применимый для случая высокой поверхностной активности компонентов. Адсорбция представляет избыточную поверхностную концентрацию сверх объемной. Поэтому для нахождения полного содержания n_1 первого компонента необходимо к адсорбции прибавить объемную долю в поверхностном слое:

$$n_1 = \Gamma_1 + c_1 n_{01}^{2/3}. \quad (12)$$

Здесь адсорбция Γ_1 представляет число атомов первого компонента на площади 1 см², n_{01} — число атомов первого компонента в 1 см³, c_1 — его объемная концентрация, ат. доли. Показатель степени 2/3 переводит объемные величины в поверхностные.

Величина n_{01} определяется как

$$n_{01} = \rho N_0 / \mu,$$

где ρ — плотность, N_0 — число Авогадро, μ — молекулярная масса. Число атомов второго (поверх-

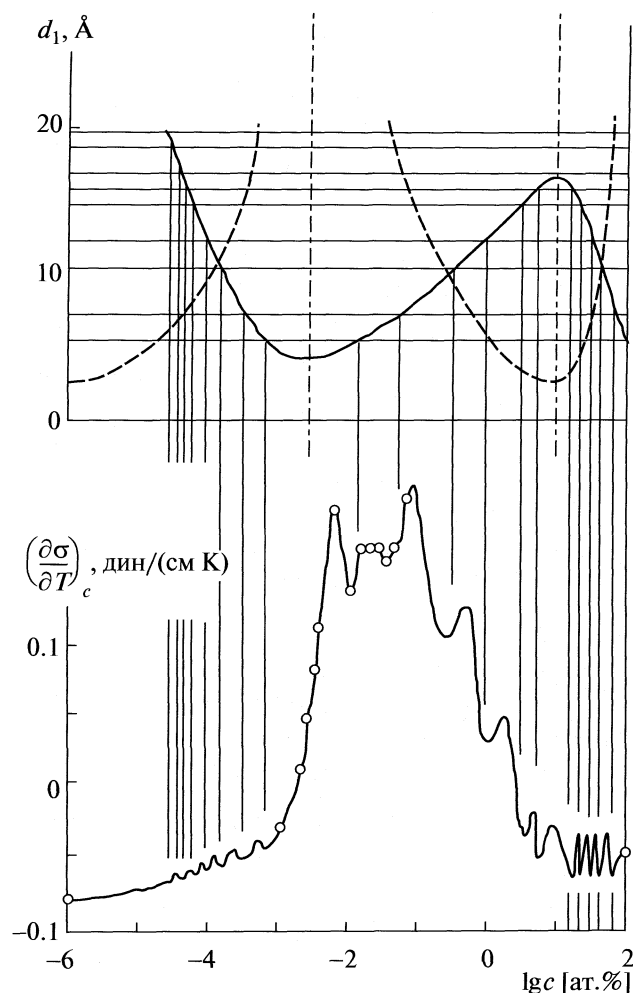


Рис. 4. Зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения $(\partial\sigma/\partial T)_c$ и межатомных расстояний d от концентрации цезия (c) в системе индий–цезий.

носно-неактивного) компонента определяется из условия вытеснения

$$\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2 = 1, \quad (13)$$

где ω_1 и ω_2 — площадки, занимаемые атомами первого и второго компонентов. Комбинируя (12) и (13), находим

$$n_2 = \frac{w_1}{w_2} [-\Gamma_1 + (1 - c_1) n_{01}^{2/3}].$$

Кривая $n_1 = f(c)$ имеет N-образную форму, поскольку адсорбция по [1] представляет острый пик, спадающий до нуля с ростом концентрации, а объемная доля растет пропорционально концентрации c . Кривая $n_2 = f(c)$ имеет И-образную форму.

Межатомные расстояния для квадратной решетки на поверхности будут

$$d_1 = (1/n_1)^{1/2}, \quad d_2 = (1/n_2)^{1/2}.$$

Зависимость d_1 от концентрации представляет И-образную форму показанную на рис. 4 жирной линией в верхней части. А зависимость $d_2 = f(c)$ имеет N-образную форму (тонкая линия). Когда адсорбция занимает один слой полностью, то в этом месте $n_2 = 0$ и, следовательно, $d_2 \rightarrow \infty$. Кривая претерпевает разрыв. При $c_1 \rightarrow 100$ ат. % тоже имеем $n_2 \rightarrow 0$ и $d_2 \rightarrow \infty$.

Теоретические структуры d_1 , рассчитанные для квадратной решетки для твердого первого компонента, проведены в виде горизонтальных линий. Пересечение горизонтальных линий с жирной линией $d_1 = f(c)$ обозначают точки образования структур, а вертикальные линии из этих точек до кривой $\partial\sigma/\partial T = f(c)$ показывают концентрации, при которых образуются минимумы $\partial\sigma/\partial T$, т.е. структуры. Эксперимент показывает действительное обнаружение структур при этих концентрациях.

Горизонтальные линии пересекают жирную И-образную линию в трех местах. Левый участок с концентрациями менее 10^{-4} ат. % не изучен. Участок от 10^{-1} до 10 ат. % тоже не изучен. От 10 до 50–70 ат. % — это область макрокonzентраций, в которой измеряются диаграммы состояния. Вертикальные линии, проведенные в этой области до пересечения с осью абсцисс, должны показывать концентрации структур на диаграммах состояния. Сравнение с диаграммами изученных систем подтверждает это.

Интересны для обсуждения представленные на рис. 4 еще некоторые моменты. Жирная и тонкая линии пересекаются в трех точках, в которых концентрация равна 50 ат. %. Левую и среднюю точки обсуждать не будем из-за отсутствия экспериментальной информации. Правая точка находится в центре больших концентраций. Теоретические структуры предсказываются от нее справа и слева. Если обозначить компоненты А и В, а их числа молекул соответственно x и y , теоретически должны существовать соединения $A_x B_y$ как с $x < y$, так и с $x > y$. Для металлических систем действительно это наблюдается. Но у кристаллогидратов всегда $x < y$, у них всегда воды больше 50 мол. %. На диаграммах состояния после соединения АВ всегда пишут: чистый компонент А. Между тем соединения с $x > y$ встречаются не только у металлических систем. Например, у систем Na_2S-S и $ZnCl_2-NH_3$ соединения с $x > y$ имеют место. Причина отсутствия таких структур у кристаллогидратов в литературе не упоминается. В наших измерениях были обнаружены структуры, содержащие воды меньше 50 мол. %. Мы предполагаем, что это могут быть кристаллогидраты состава $A_x B_y$ с $x > y$.

У ряда авторов [2, 11, 15] и в наших работах при малых концентрациях электролитов наблюдают-

ся структуры, которые отсутствуют на диаграммах состояния. Этот вопрос требует отдельного изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Долгое время связь между поверхностными и объемными свойствами оставалась невыясненной. Сравнения диаграмм поверхностного натяжения и диаграмм кристаллизации не давали ожидаемого результата. Только после работ [2, 3] стало возможным определение такой связи, но не для поверхностного натяжения, а для температурного коэффициента поверхностного натяжения и температуры кристаллизации. В настоящей работе выведено уравнение, показывающее функциональную связь этих величин. Эксперименты, проведенные автором на растворах NaOH и $ZnCl_2$, в соответствии с предсказанием теории, показали совпадение структур, определяемых по изменению температурного коэффициента поверхностного натяжения и по диаграммам состояния. Использование геометрических представлений модели решетки в сочетании со структуроопределяющим свойством парциальной энтропии позволило количественно сравнить структуры кристаллогидратов (и интерметаллических соединений) как при макроконцентрациях, так и при микроконцентрациях в поверхностном слое.

Таким образом, обнаружена возможность прогнозировать диаграмму состояния по изменению температурного коэффициента при микроконцентрациях и наоборот. Одновременно была выявлена закономерность расположения структур в жидких растворах по оси концентраций. Она оказалась тождественной с закономерностью расположения структур в растворяемом веществе. Обнаружены структуры кристаллогидратов, которые

отсутствуют на диаграммах состояния. Предполагено, что это — ранее не описанные в литературе структуры кристаллогидратов с содержанием воды менее 50 мол. %.

Приношу благодарность кафедре общей физики ЮФУ за внимательное обсуждение настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: ГИТТЛ, 1957.
2. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
3. Коливердов В.Ф. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 6.
4. Пугачевич П.П., Тимофеевичева О.А. // Докл. АН СССР. 1951. Т. 79. С. 831.
5. Коливердов В.Ф. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 9. С. 2360.
6. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1970.
7. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. школа, 1976.
8. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
9. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Высш. шк., 1980.
10. Бродский А.И. Физическая химия. М.: ГИТИХЛ, 1948.
11. Федорова А.А., Улитин М.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7.
12. Debye P., Menke H. // Phys. Z. 1930. В. 31. S. 797.
13. Радченко И.В. // УФН. 1957. Т. 61. № 2.
14. Покровский Н.Л. Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный, 1977.
15. Ребиндер П.А. Избранные труды. М.: Наука, 1978.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.472.2:544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ГЛИКОЛИДА

© 2010 г. В. Н. Емельяненко*, С. П. Веревкин*, Е. Н. Степурко**,
Г. Н. Роганов**, М. К. Георгиева***

* Университет города Росток, Германия

** Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь

*** Болгарская академия наук, Институт органической химии, София, Болгария
E-mail: roganov@iut.by

Поступила в редакцию 13.08.2009 г.

Калориметрическим методом определены величины энтальпий сгорания и образования гликолевой кислоты (I) и гликолида (II). С использованием метода потока получена температурная зависимость давлений паров I и II, найдены энтальпии сублимации. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии найдена энтальпия плавления I. С использованием *ab initio* метода (DFT) определены устойчивые конформеры, рассчитаны совокупности фундаментальных колебаний и моменты инерции конформеров I и II. Составным методом G3MP2 найдены полные и относительные энергии наиболее устойчивых конформеров соединений, выполнена оценка энтальпий образования I и II в газовой фазе. Определены величины термодинамических свойств в состоянии идеального газа в интервале 0–1500 К. Выполнен термодинамический анализ процессов получения II из I и образования из I и II полигликолида (III).

Гликолевая кислота (гидроксиэтановая кислота) обладает рядом важных свойств, обуславливающих ее широкое практическое применение в различных сферах, среди которых косметология и дерматология, нефтегазовая, кожевенная, текстильная и пищевая промышленности. Она широко используется в качестве мономера для получения биоразлагаемых полимеров и сополимеров.

Гликолид (1,4-диоксан-2,5-дион) имеет практическую ценность, прежде всего, как мономер для получения биоразлагаемых гомополимеров и сополимеров с заданными свойствами, используемых, главным образом, в медицине в качестве саморассасывающихся имплантантов.

До настоящего времени термодинамические свойства гликолевой кислоты в конденсированном состоянии не изучались; лишь на основании молекулярных и спектральных характеристик гликолевой кислоты (I) выполнены расчеты термодинамических функций соединения в состоянии идеального газа [1]. В [2–4] получены энтальпии образования, энтальпии фазовых переходов гликолида (II); из измерений температурной зависимости теплоемкости, включая и криогенную область, определены термодинамические свойства соединения в конденсированном состоянии.

В настоящей работе экспериментально определены энтальпии образования I и II, энтальпия плавления I, измерены давления пара соединений, выполнены квантово-химические расчеты и по молекулярным и спектральным данным рассчитаны величины термодинамических свойств

соединений в состоянии идеального газа в интервале 0–1500 К. Выполнен термодинамический анализ получения II из I, а также полимера из I и II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образца. Коммерческие образцы I (“Fluka”, >99%) и II (“Sigma–Aldrich”, >99.0%) дополнительно очищали методом фракционной вакуумной возгонки. Чистоту образцов определяли методом капиллярной хроматографии (хроматограф Hewlett Packard 3390A, газ-носитель — азот, капиллярная колонка SE-30 длиной 25 м), она составляла не менее 99.8%.

Калориметрический эксперимент. Теплоту сгорания кристаллических гликолевой кислоты и гликолида измеряли в модифицированном калориметре В-08МА с изотермической оболочкой и стационарной бомбой. Методика и особенности проведения калориметрического эксперимента описаны в [5, 6]. Тепловое значение калориметра (ϵ) устанавливали по теплоте сгорания эталонной бензойной кислоты NIST SMR 39j. По результатам 12 опытов $\epsilon = 14816.3 \pm 0.9$ Дж К⁻¹. В качестве вспомогательного вещества использовали полиэтилен с известной энергией сгорания (-46351.6 ± 3.7 Дж г⁻¹). Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Определения давлений паров и энтальпий сублимации. Давления пара и энтальпии сублимации определяли методом потока, особенности проведения которого описаны в [8, 9]. Уравнение тем-

Таблица 1. Результаты калориметрического эксперимента по сжиганию гликолевой кислоты и гликолида ($T = 298.15 \text{ K}$, $p^\circ = 0.1 \text{ МПа}$)

m , г	m' , г	m'' , г	ΔT_c , К	$-(\varepsilon_{\text{calor}}) \times (-\Delta T_c)$, Дж	$-(\varepsilon_{\text{cont}}) \times (-\Delta T_c)$, Дж	$\Delta U_{\text{decomp}}(\text{HNO}_3)$, Дж	$\Delta U_{\text{сонт}}$, Дж	$-m'\Delta_c u'$, Дж	$-m''\Delta_c u''$, Дж	$-\Delta_c u^\circ$ (кр.), Дж г ⁻¹
гликолевая кислота										
0.982419	0.001060	0.297681	1.53881	22799.4	26.73	30.46	17.19	17.96	13797.99	9123.0
2.379208	0.000986	0.088859	1.74572	25865.1	34.22	23.89	34.92	16.71	4118.76	9122.8
1.029476	0.000916	0.333514	1.67852	24869.4	29.65	33.45	18.55	15.52	15458.91	9104.3
1.048852	0.000882	0.307599	1.61019	23857.1	28.23	34.64	18.33	14.95	14257.71	9114.4
1.003086	0.001002	0.292566	1.53540	22748.9	26.69	31.06	17.19	16.98	13560.90	9121.1
1.251543	0.000868	0.343959	1.84906	27396.3	33.77	35.84	22.14	14.71	15943.05	9120.2
гликолид										
1.030343	0.000981	0.154176	1.34728	19961.7	21.82	31.06	19.28	16.62	7146.30	12394.2
0.984983	0.001231	0.224952	1.53135	22688.9	25.21	38.82	19.67	20.86	10426.89	12394.0
1.037826	0.001084	0.283633	1.75893	26060.9	29.64	45.39	21.73	18.37	13146.84	12389.5
0.997225	0.001050	0.299261	1.77397	26283.7	29.88	45.39	21.25	17.79	13871.2	12392.3
0.996805	0.001004	0.296151	1.76316	26123.6	29.70	38.23	21.24	17.01	13727.07	12389.3
1.062323	0.000940	0.296739	1.82047	26972.6	30.90	41.21	22.49	15.93	13754.33	12396.9

Обозначения: m , m' и m'' — массы вещества, нитки и ампулы соответственно; расшифровка остальных символов в [7]; $-\Delta_c u^\circ = 9117.6 \pm 3.0$ и 12392.7 ± 1.2 Дж г⁻¹ для гликолевой кислоты и гликолида соответственно.

пературной зависимости давлений паров имеет

$$\ln p[\text{Па}] = \frac{a}{R} - \frac{b}{RT} - \frac{c}{R} \ln \frac{T}{298.15}.$$

Значения $a = 314.2$ и 229.3 , $b = 97073.2$ и 95842.8 , $c = 16.3$ и 27.0 для гликолевой кислоты и гликолида соответственно. Перенесенное за время опыта количество вещества определяли весовым методом. Точность взвешивания составляла 1×10^{-4} г. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК). Температуру и энтальпию плавления I определяли с использованием дифференциально-сканирующего калориметра Perkin-Elmer DSC-2C, методика проведения эксперимента описана в [8]. Для калибровки ДСК применяли высокочистый индий ($T_m = 429.8 \text{ K}$, $\Delta_m H^\circ = 28.5 \text{ Дж г}^{-1}$). Температура плавления образца I составила 351.3 K , $\Delta_m H^\circ(T_m = 351.3 \text{ K}) = 19.3 \text{ кДж моль}^{-1}$. Погрешность измерений: $\pm 0.5 \text{ K}$ для температуры и $\pm 0.2 \text{ кДж моль}^{-1}$ для энтальпии плавления. Энтальпия плавления гликолида найдена в [2, 4]. Экстраполяцию величин энтальпий сублимации и плавления на стандартные условия проводили с учетом разности величин теплоемкостей соединений в соответствующих агрегатных состояниях. Разности теплоемкостей определяли по методике [10], они составили 16.3 и $27.0 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$ для I и II соответственно. Совокупность полученных

энтальпийных характеристик соединений представлена в табл. 3.

РАСЧЕТЫ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ И СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

В связи с наличием в молекуле гликолевой кислоты полярных пространственно сближенных гидроксильной и карбоксильной групп следует ожидать, что в конформационном распределении кислоты будут преобладать пространственные конфигурации, стабилизированные за счет образования внутримолекулярных водородных связей. Их структуры представлены на рис. 1. Конформационный состав I изучался в работах экспериментального [11–20] и теоретического [11, 12, 19, 21–24] характера. В [14, 15] методами нейтронной дифракции и рентгеновского анализа определена кристаллическая структура I; молекулы I вследствие образования межмолекулярных водородных связей имеют немного скошенное строение и внутримолекулярные водородные связи согласно структуре k1. Исследования методами микроволновой спектроскопии [13, 16–18] и электронной дифракции [20] показали, что наиболее энергетически устойчивая конформация в газовой фазе имеет плоское строение скелета молекулы. Авторы [20] указали также на присутствие в газовой фазе второго конформера, строение которого соответствует конформеру k2.

Таблица 2. Результаты измерений давлений паров и энтальпий сублимации (кДж моль⁻¹) гликолевой кислоты и гликолида методом потока

T , К	m , мг	$V(N_2)$, дм ³	$W(N_2)$, дм ³ ч ⁻¹	p , Па	$p_{\text{экср}} - p_{\text{расч}}$, Па	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ$
гликолевая кислота						
322.8	4.8	36.65	3.25	4.36	0.04	91.8
325.7	11.3	65.71	4.62	5.75	-0.11	91.8
327.2	10.0	48.57	8.21	6.80	-0.04	91.7
328.2	9.1	39.57	8.30	7.56	-0.02	91.7
330.7	9.9	33.17	7.80	9.79	0.01	91.7
333.2	11.9	30.78	8.51	12.7	0.16	91.6
335.7	9.5	18.93	7.94	16.4	0.3	91.6
338.2	9.6	15.28	8.26	20.7	0.17	91.6
340.6	9.6	11.84	7.80	26.3	0.52	91.5
341.6	12.2	14.37	7.91	27.6	-0.76	91.5
343.1	13.9	13.78	5.40	32.9	0.24	91.5
343.1	11.7	11.90	7.85	31.9	-0.62	91.5
гликолид						
325.9	12.4	196.6	7.34	1.36	-0.03	87.0
329.9	9.4	98.44	7.34	2.04	-0.02	86.9
332.9	16.6	125.8	7.34	2.81	0.07	86.9
338.7	8.6	36.81	7.34	4.94	0.23	86.7
342.9	13.7	44.27	7.34	6.54	-0.30	86.6
347.7	10.7	20.79	7.34	10.85	0.40	86.5
352.6	9.8	13.45	7.34	15.34	-0.48	86.3

Примечание. Средние значения $\Delta_{\text{ср}}^g H_m(298.15 \text{ К}) = 92.2 \pm 0.6$ и 87.8 ± 1.6 кДж моль⁻¹ для гликолевой кислоты и гликолида соответственно.

Таблица 3. Энтальпийные характеристики гликолевой кислоты и гликолида при 298.15 К, кДж моль⁻¹

$-\Delta_c H_m^\circ$ (кр)	$-\Delta_f H_m^\circ$ (кр)	$\Delta_{\text{исп}} H^\circ$	$\Delta_m H^\circ$	$\Delta_{\text{sub}} H^\circ$	$-\Delta_f H_m^\circ$ (г)
гликолевая кислота					
692.2 ± 0.5	666.5 ± 0.6	74.9 ± 0.6	17.3 ± 0.2	92.2 ± 0.6	574.3 ± 0.8
гликолид					
1436.0 ± 0.4	709.7 ± 0.7	75.1 ± 1.6	—	87.8 ± 1.6	621.9 ± 1.8
1441.8 ± 0.6 [4]	704.0 ± 0.6 [4]	—	12.7 ± 0.2 [2, 4]	88.4 ± 0.8 [3]	615.6 ± 1.0
1445.4 ± 0.6 [2, 3]	700.3 ± 0.6 [2, 3]	—	—	—	611.9 ± 1.0

Примечание. Величина $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ найдена как разность $\Delta_{\text{sub}} H^\circ - \Delta_m H^\circ$.

При изучении ИК-спектра гликолевой кислоты в аргонной матрице при температуре жидкого гелия [11] и в более поздней работе [19] по конформационному анализу кислоты методом МР2/6-31(*d*, *p*), результаты которого были подтверждены экспериментальными измерениями микроволновых спектров, помимо k1 был идентифицирован конформер k3. В [12] были изучены ИК-спектры гликолевой кислоты, изолированной в аргонной и ксенонной матрицах (при 10 и 20 К) и идентифицированы три различных конформера кислоты,

соответствующие структурам k1, k2 и k3. На основании сопоставления расчетных и экспериментальных вращательных постоянных различных конформеров гликолевой кислоты авторы [19] указали на возможность существования неплоской пространственной формы наиболее устойчивого конформера k1 с двугранным углом $O_1-C_2-C_3=O_4 \sim 7^\circ$. В расчетах *ab initio* [19] найдена относительная энергия между этим неплоским конформером k1 и его плоским аналогом, которая составила всего 15 Дж моль⁻¹, что, как отмечено авторами

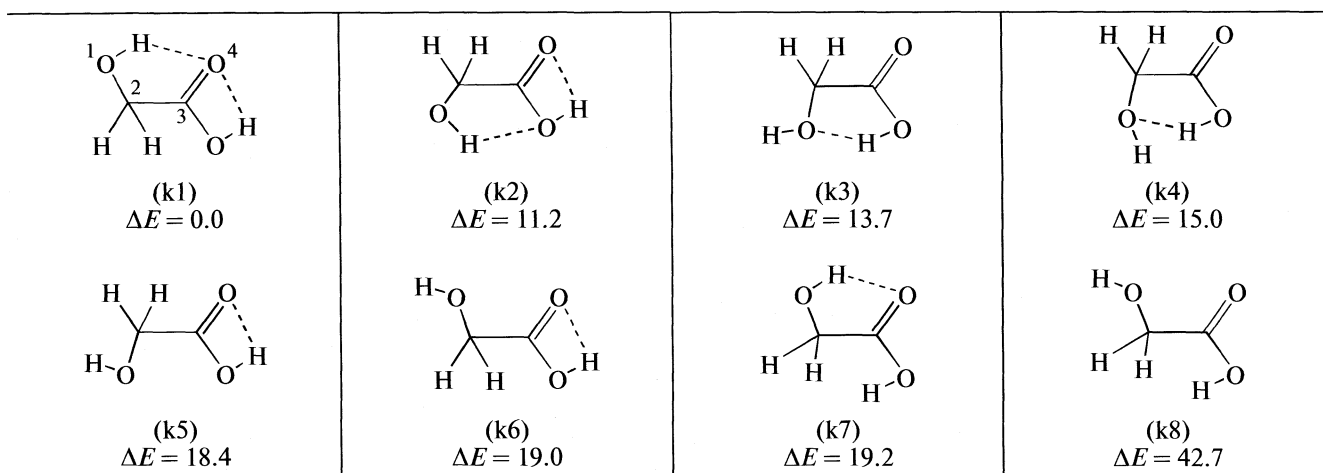
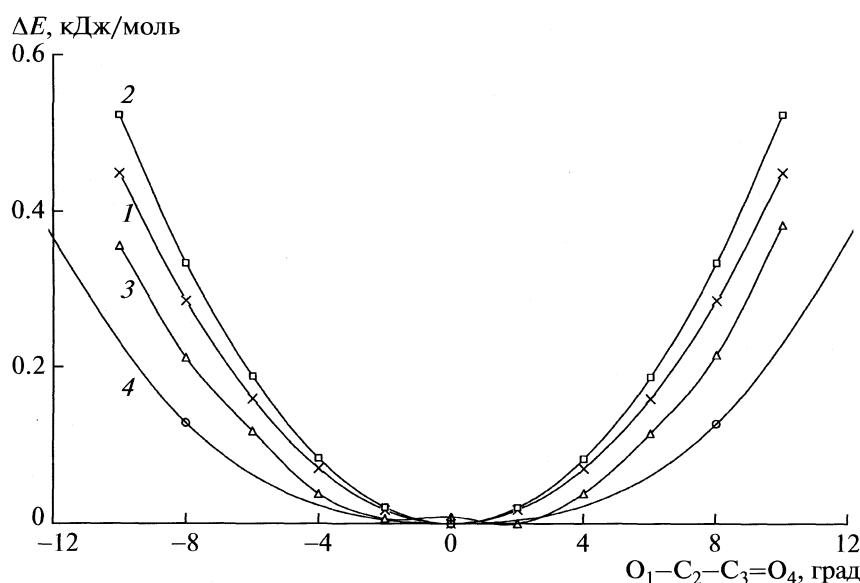


Рис. 1. Структура наиболее устойчивых конформеров гликолевой кислоты.


 Рис. 2. Потенциальные кривые внутреннего вращения наиболее устойчивого конформера (k1) гликолевой кислоты (угол $O_1-C_2-C_3=O_4$, равный 0° , соответствует плоскому строению); 1 – расчет методом B3LYP/6-311++G(3df, dp), 2 – PBE/PBE/6-311++g(3df, 3pd), 3 – MP2/6-311++G(3df, 3dp), 4 – QCISD/cc-pVDZ.

[19], намного меньше погрешности использованных ими экспериментальных и расчетных методов. Результаты конформационного анализа [19] были приняты в качестве исходных данных для определения термодинамических свойств I в состоянии идеального газа в работе [1].

Оптимизация геометрии, расчеты колебательных и структурных характеристик выполнены нами методом B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) [25], относительные энергии конформеров находились составным методом G3MP2 [26] с использованием программы Gaussian 03 [27]. Полученный конформационный состав гликолевой кислоты по первым трем конформерам (k1–k3, рис. 1) согла-

суется с результатами описанных выше экспериментальных работ.

Строение наиболее устойчивого конформера гликолевой кислоты (k1) дополнительно уточнялось нами с использованием базиса 6-311++G(3df, 3dp) и методов функционала плотности B3LYP, PBE/PBE, теории возмущения Меллера–Плессе второго порядка MP2, а также метода объединенных кластеров QCISD (базис cc-pVDZ). Расчеты методами DFT и QCISD указывают на плоское строение наиболее устойчивого конформера, а расчеты с использованием теории Меллера–Плессе – на скошенное (рис. 2). При этом обнаруженное различие в значениях энергии между

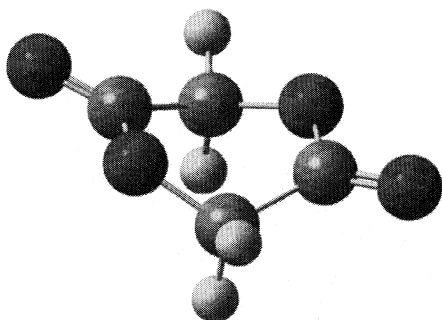


Рис. 3. Строение молекулы гликолида.

ними (~ 10 Дж моль $^{-1}$) почти на два порядка меньше погрешности вычислительных методик. В определениях термодинамических функций соединения нами принято плоское строение наиболее устойчивого конформера k1. На основании сопоставления энергий конформеров k1 и k7, а также k1 и k6 энергии стабилизирующих конформер k1 водородных связей оценены в ~ 19 кДж моль $^{-1}$ (G3MP2 метод).

Конформеры k2–k5 имеют скошенное строение (двугранный угол $O_1-C_2-C_3=O_4$ для k2–k5 равен -153.4° , -173.0° , 168.9° , 165.0° соответственно (MP2full/6-31(d)) и представлены парами зеркально-изомерных форм с равной энергией. Поворотные изомеры k6–k8 имеют плоское строение. В связи с малой энергетической стабильностью конформер k8 в определениях термодинамических функций не учитывался.

В работе [28] измерены ИК-спектры гликолевой кислоты и ее дейтерированных аналогов в аргонной матрице и выполнена их интерпретация. Недостающее в измеренном спектре [28] волновое число 2940 см $^{-1}$ взято нами из экспериментального ИК-спектра [29]. Необходимо отметить хорошую согласованность экспериментальных и расчетных частот ((B3LYP/6-311++G(3df, 3dp), масштабирующий множитель 0.9787). Для определения термодинамических функций гликолевой кислоты использовали следующие экспериментальные частоты: 3561; 3561; 2940; 2928; 1774; 1452; 1439; 1332; 1265; 1231; 1143; 1019; 1090; 854; 638; 618; 495; 468; 281; 270; 152 см $^{-1}$. Моменты инерции молекулы I найдены из микроволновых спектров [13, 16]: $I_A I_B I_C = 4550.13 \times 10^{-117}$ г 3 см 6 .

Молекула гликолида вследствие наличия p – π сопряжения в циклической системе имеет конформацию несколько искаженной “ванны” и представлена парой зеркально-изомерных форм (B3LYP/6-311++G(3df, 3pd), рис. 3).

Неполный ИК-спектр II в твердом состоянии был измерен в [30]. Недостающие волновые числа получены расчетом (B3LYP/6-311++G(3df, 3dp) с использованием масштабирующих множителей

1.0384 в интервале частот 0 – 1000 см $^{-1}$ и 0.9816 для частот ниже 1000 см $^{-1}$: 81*, 202, 240, 418, 442, 450, 560, 590, 631, 798, 824*, 886, 989*, 1017*, 1051, 1100, 1177*, 1211, 1245, 1279*, 1369*, 1370*, 1454*, 1465*, 1770, 1798, 2977*, 2978*, 3100*, 3101* см $^{-1}$ (звездочкой отмечены расчетные частоты). Произведения моментов инерции получены расчетным путем: $I_A I_B I_C = 54133.35 \times 10^{-117}$ г 3 см 6 .

Определения величин термодинамических функций I и II по молекулярным и спектральным данным проводились по методике [31, 32] для наиболее устойчивого конформера каждого соединения. Функции смещения стереоизомерных форм найдены по методике [31]. При этом составы равновесных смесей стереоизомеров для различных температур получены с учетом их относительных энергий при допущении равенства энтропий. Экстраполяция значений энтальпий и энергии Гиббса образования на широкий температурный интервал выполнена с использованием термодинамических функций элементов из [33]. Результаты расчета представлены в табл. 4.

Полученная по молекулярным и спектральным данным величина абсолютной энтропии гликолида при 298.15 К (337.82 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$) в пределах экспериментальной погрешности совпадает с измеренной энтропией соединения [2–4], пересчитанной на газовую фазу с использованием значений полученных нами энтальпий испарения и давлений паров (S_m° (г, 298.15 К) = 333.7 ± 5.4 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины термодинамических свойств гликолевой кислоты получены впервые. Причин различия повторно измеренных нами величин энтальпий сгорания и образования кристаллического гликолида с результатами работ [2–4] (табл. 3) на основе экспертного анализа методик очистки вещества и проведения калориметрического эксперимента обнаружить не удалось.

Для дополнительной оценки надежности величин энтальпий образования использован композитный метод G3MP2, позволяющий оценивать значения энтальпий образования органических соединений в газовой фазе со средним отклонением ± 5.0 кДж моль $^{-1}$ [26]. Энтальпии образования I и II получены с использованием процедур “из реакции атомизации” и “из реакции разделения связей”. Необходимые величины энтальпий образования вспомогательных веществ взяты из [34, 35], совокупность реакций и результаты расчета представлены в табл. 5. Сравнительный анализ расчетных и имеющихся экспериментальных величин энтальпий образования II позволяет охарактеризовать полученную в данной работе величину как более надежную.

Таблица 4. Термодинамические свойства гликолевой кислоты и гликолида, идеальный газ

T, K	C_p°	S_m°	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	Φ_m°	$-\Delta_f H_m^\circ$	$-\Delta_f G_m^\circ$
гликолевая кислота						
0	0.00	0.00	0.00	0.00	559.19	559.19
100	45.07	237.41	36.98	200.44	565.97	543.38
150	55.39	257.62	41.38	216.24	568.58	531.50
200	66.39	275.04	46.24	228.80	570.83	518.79
273.16	84.61	298.37	54.02	244.35	573.56	499.28
298.15	91.18	306.06	56.86	249.20	574.30	492.46
300	91.67	306.62	57.07	249.55	574.35	491.95
400	115.90	336.44	68.86	267.58	576.24	464.15
500	133.11	364.29	80.12	284.17	576.82	436.04
600	144.06	389.60	89.93	299.67	576.67	407.89
700	151.53	412.40	98.22	314.18	576.18	379.80
800	157.33	433.02	105.26	327.76	575.48	351.67
900	162.26	451.85	111.33	340.52	574.62	323.88
1000	166.61	469.17	116.64	352.53	573.61	296.07
1100	170.51	485.24	121.36	363.87	572.48	268.37
1200	174.00	500.23	125.61	374.62	571.24	240.78
1300	177.12	514.28	129.45	384.83	569.89	213.29
1400	179.90	527.51	132.96	394.55	568.47	185.93
1500	182.38	540.01	136.17	403.83	566.98	158.67
гликолид						
0	0.00	0.00	0.00	0.00	602.71	602.71
100	50.62	258.91	40.34	218.58	610.73	581.43
150	63.18	281.76	45.81	235.94	613.98	566.06
200	76.97	301.80	51.86	249.94	616.90	549.64
273.16	98.18	328.91	61.41	267.50	620.74	524.38
298.15	105.48	337.82	64.80	273.02	621.90	515.52
300	106.02	338.47	65.05	273.42	621.98	514.86
400	133.68	372.84	78.82	294.02	625.82	478.54
500	157.25	405.29	92.22	313.06	628.50	441.39
600	176.40	435.71	104.71	331.00	630.27	403.79
700	191.85	464.11	116.10	348.01	631.31	365.95
800	204.41	490.57	126.38	364.19	631.74	327.88
900	214.73	515.26	135.64	379.62	631.67	290.04
1000	223.30	538.34	143.99	394.35	631.17	252.10
1100	230.48	559.97	151.54	408.44	630.34	214.23
1200	236.53	580.29	158.37	421.92	629.25	176.45
1300	241.67	599.44	164.59	434.85	627.92	138.75
1400	246.05	617.51	170.26	447.25	626.46	101.22
1500	249.81	634.62	175.44	459.18	624.86	63.77

 Примечание. $\Delta_f H_m^\circ$ и $\Delta_f G_m^\circ$ в кДж моль⁻¹, остальные функции — в Дж моль⁻¹ К⁻¹.

Таблица 5. Результаты квантово-химических расчетов $\Delta_f H_m^\circ$ (г) гликолида и гликолевой кислоты, 298.15 К, кДж моль⁻¹

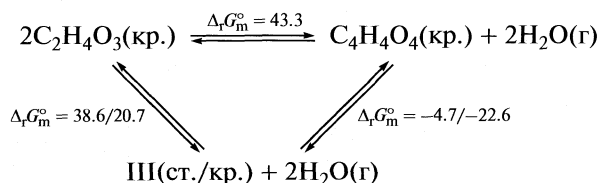
Реакция	$-\Delta_f H_m^\circ$ (г)
гликолид	
$C_4H_4O_4 + 12CH_4 = 4CH_3OH + 6C_2H_6$	625.9
$C_4H_4O_4 + 16CH_4 = 4H_2O + 10C_2H_6$	622.0
$C_4H_4O_4 + 2C_3H_8 = SS\text{-лакtid} + 2C_2H_6$	619.0
$C_4H_4O_4 + 2C_3H_8 = RS\text{-лакtid} + 2C_2H_6$	620.0
атомизация	622.4
среднее	621.9
гликолевая кислота (наиболее устойчивый конформер)	
$C_2H_4O_3 + 5CH_4 = 3CH_3OH + 2C_2H_6$	576.8
$C_2H_4O_3 + 8CH_4 = 3H_2O + 5C_2H_6$	575.9
$C_2H_4O_3 + C_2H_6 = C_2H_5OH + CH_3COOH$	580.8
атомизация	574.5
среднее	577.0

Полученные нами величины термодинамических свойств для гликолевой кислоты в состоянии идеального газа (табл. 4) существенно отличаются от определенных ранее в работе [1] в связи с различием принятых конформационных расщеплений молекул гликолевой кислоты, отличающихся, прежде всего, выбором наиболее энергетически стабильной формы (плоская или скошенная). Например, различие в S_m° при 298.15 К составляет 12.6 Дж моль⁻¹ К⁻¹. Предпочтение реализованному нами или в работе [1] варианту расчета может быть отдано при появлении экспериментальных данных о температурной зависимости теплоемкости кислоты, включая и криогенную область, и определении на этой основе величины абсолютной энтропии гликолевой кислоты, с которой можно будет сопоставить результаты расчетов и подтвердить выбор конформационной модели соединения.

На основе полученных нами (табл. 2–4) и известных из литературы [2, 3, 36] величин энтальпий образования и абсолютных энтропий для гликолевой кислоты, гликолида и полигликолида в различных конденсированных состояниях выполнен расчет термодинамических характеристик реакций и констант равновесия получения гликолида из гликолевой кислоты и образования из них полимера в расчете на повторяющееся звено полимерной цепи ($-C_4H_4O_4-$).

Из проведенного термодинамического анализа следует, что реакции получения гликолида и полигликолида (III) из гликолевой кислоты характеризуются уменьшающимися с ростом температуры положительными значениями энергии Гиббса. В связи с этим для смещения равновесия

в сторону образования гликолида и полигликолида следует повышать температуру в зоне реакции и удалять выделяющуюся воду. Поскольку процессы образования полимера и гликолида характеризуются величинами $\Delta_f G_m^\circ$ одного порядка, образуется смесь этих продуктов. Для получения гликолида по реакции деполимеризации ($\Delta_f G_m^\circ > 0$) процесс необходимо проводить при повышенной температуре и удалении гликолида из зоны реакции. Полимеризация гликолида с раскрытием цикла термодинамически разрешена в рассматриваемом интервале температур (100–580 К). Схема равновесных превращений соединений при 298.15 К представлена ниже ($\Delta_f G_m^\circ$, кДж моль⁻¹):



Термодинамические свойства H_2O (г) найдены экстраполяцией соответствующих величин из [37]; физические состояния веществ: кр. — кристаллическое, ст. — стеклообразное.

Термодинамические характеристики реакций с участием гликолевой кислоты получены впервые. Результаты анализа обосновывают условия протекания рассмотренных процессов при синтезе полимера, определенные эмпирическим путем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dorofeeva O., Novikov V.P., Neumann D.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2001. V. 30. № 2. P. 475.
2. Лебедев Б.В., Евстропов А.А., Купарисова Е.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 3. С. 669.
3. Лебедев Б.В., Евстропов А.А., Купарисова Е.Г., Белов В.И. // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. № 1. С. 29.
4. Lebedev B.V., Kulagina T.G., Smirnova N.N. // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. P. 1383.
5. Емельяненко В.Н., Веревкин С.П., Буракова Е.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 9. С. 1708.
6. Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P., Heintz A. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 3930.
7. Sunner S., Mansson M. Experimental chemical thermodynamics. V.1: Combustion Calorimetry. N.Y.; L.: Pergamon Press, 1979.
8. Verevkin S.P., Schick C. // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 946.
9. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // Ibid. 2001. V. 46. P. 1593.
10. Chickos J.S., Acree W.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2003. V. 32. P. 5519.
11. Hollenstein H., Ha T.-K., Gunthard H.H. // J. Mol. Struct. 1986. V. 146. P. 289.
12. Reva I.D., Jarmelo S., Lapinski L., Fausto R. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 389. P. 68.

13. *Blom C.E., Bauder A.* // *Ibid.* 1981. V. 82. № 3. P. 492.
14. *Ellison R.D., Johnson C.K., Levy H.A.* // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1971. V. 27. P. 333.
15. *Pijper W.P.* // *Ibid.* 1971. V. 27. P. 344.
16. *Hasegawa H., Ohashi O., Yamaguchi I.* // *J. Mol. Struct.* 1982. V. 82. P. 205.
17. *Blom C.E., Bauder A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 2993.
18. *Scharpen L.H.* // *Symp. Mol. Struct. Spectrosc. Ohio. Abstr. E4.* 1972. P. 77.
19. *Godfrey P.D., Rodgers F.M., Brown R.D.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 2232.
20. *Iijima K., Kato M., Beagley B.* // *J. Mol. Struct.* 1993. V. 295. P. 289.
21. *Newton M.D., Jeffrey G.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 2413.
22. *Ha T.-K., Blom C.E., Gunthard H.H.* // *J. Mol. Struct.* 1981. V. 85. P. 285.
23. *Flock M., Ramek M.* // *Int. J. Quant. Chem.* 1992. S26. P. 505.
24. *Jensen F.* // *Acta Chem. Scand.* 1997. V. 51. P. 439.
25. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
26. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A.* // *Ibid.* 2000. V. 112. P. 1125.
27. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr. T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* Gaussian 03. Revision B. 04. Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
28. *Hollenstein H., Schar R.W., Schwizgebel N. et al.* // *Spectrochimica Data.* 1983. V. 39A. № 3. P. 193.
29. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology // <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> date of access.
30. *Kister G., Cassanas G., Fabregue E., Bardet L.* // *Eur. Polym. J.* 1992. V. 28. № 10. P. 1273.
31. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л. Термодинамика и равновесия изомеров. Мн.: Университетское, 1986.
32. *Frenkel M.L., Kabo G.Ja., Marsh K.N. et al.* Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. Thermodynamics Research Center, College Station: Texas, USA (TRC Date Series). 1994. V. 1.
33. The thermodynamic Tables non-hydrocarbons. Thermodynamics Research Center, College Station: Texas, USA, 1991.
34. *Pedley J.P., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical Data of Organic Compounds, 2nd ed.; L.: Chapman and Hall, 1986.
35. Емельяненко В.Н., Веревкин С.П., Стенурко Е.Н. и др. // Изв. НАН Беларуси. В печати.
36. *Лебедев Б.В.* // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. № 12. С. 1149.
37. *Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник. Рек. Гос. службой стандартных справочных данных. ГСССД Р-76-98. М.: Изд-во МЭИ, 1999.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183

ЗАВИСИМОСТЬ КИСЛОРОДООБМЕННЫХ СВОЙСТВ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ОТ МЕТОДА СИНТЕЗА

© 2010 г. А. О. Туракулова, Н. В. Залетова, В. В. Лунин

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

E-mail: atur@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 08.07.2009 г.

Методами температурно-программированного восстановления и окисления (ТПВ–ТПО) исследованы кислородообменные свойства образцов $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, приготовленных традиционным методом соосаждения и с использованием биотемплата (сосновые опилки). Установлено, что использование темплата, а также присутствие в нем катионов щелочных и щелочно-земельных металлов обеспечивают высокую подвижность кислорода и высокое значение емкости по кислороду в биоморфном оксиде; примеси вызывают сегрегацию Ce- и Zr-обогащенных фаз при высокотемпературных обработках, приводящую к ухудшению редокс-свойств биоморфного образца. Показано, что несмотря на это, способность биоморфного образца служить “кислородным буфером” остается высокой по сравнению с соосажденным оксидом, прошедшим аналогичные обработки.

Смешанные оксиды CeO_2 – ZrO_2 вызывают в последние годы большой интерес в связи с их интенсивным использованием в автомобильной промышленности. Они являются основными компонентами трехмаршрутных катализаторов и выполняют роль кислородного буфера [1, 2]. Благодаря низкому редокс-потенциалу системы $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ оксид способен легко поставлять либо поглощать кислород при изменении соотношения воздух/топливо в реальных условиях эксплуатации автомобиля. Количество кислорода в решетке бинарного оксида, участвующего в таком процессе, определяет емкость системы по кислороду (oxygen storage capacity – OSC).

Емкость по кислороду бинарного оксида связана с содержанием церия в системе, в то время как содержание циркония определяет термическую стабильность системы [3]. В [4] отмечается, что наилучшими характеристиками по кислородообменным свойствам и термической стабильности обладает система $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, фазовый состав которой представлен псевдокубической t'' фазой с искаженной кислородной субрешеткой.

Согласно фазовой диаграмме системы CeO_2 – ZrO_2 , существуют монофазные области моноклинной (m) – при содержании CeO_2 менее 10 мол. %, и кубической (c) – при содержании оксида церия больше 80 мол.%. В промежуточной области наблюдается ряд стабильных и метастабильных фаз тетрагональной (t) симметрии. Согласно классификации Yashima [5], в этом диапазоне могут быть идентифицированы три различные тетрагональные фазы – t , t' и t'' . В связи с этим при синтезе бинарного оксида состава $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ практически не удается получить го-

могенную систему. Как известно [1], фазовый состав и соответственно редокс-свойства такого твердого раствора определяются методом синтеза и условиями предобработок. Несмотря на большое количество работ, посвященных системам Ce–Zr, разработка методов синтеза, обеспечивающих гомогенность твердого раствора, остается актуальной задачей.

Известно [6], что одним из способов получения гомогенных и устойчивых к спеканию оксидных систем, является метод синтеза с использованием темплата. В работе приготовлен оксид состава $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ с применением в качестве структурного темплата природного объекта – древесины. Отличительная особенность биологических темплатов по сравнению с традиционными – присутствие в них, кроме органических компонентов, минеральных примесей (ионов щелочных и щелочно-земельных металлов), которые могут включаться в структуру полученного материала [7].

Системы, полученные с использованием биологических объектов, в измененном масштабе копируют морфологию и текстуру биотемплата, а огромное разнообразие древесных материалов позволяет варьировать морфологию и текстуру конечных продуктов [8]. Такие системы получили в литературе название биоморфных.

В настоящей работе проведено сравнение физико-химических свойств биоморфного оксида $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ со свойствами бинарного оксида, полученного традиционным методом соосаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Биоморфный оксид $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ получали путем пропитки сосновых опилок (*pinus sylvestrius*) с размером частиц 0.63–1.25 мм раствором нитратов соответствующих компонентов ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{ALDRICH})$). Содержание соли в растворе выбирали таким образом, чтобы отношение массы образовавшихся в процессе термических обработок чистых оксидов к массе опилок составляло 1 : 10. Высушенные образцы подвергали отжигу на воздухе при 600°C в течение 4 ч.

Для сравнения приготавливали систему $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ методом соосаждения гидроксидов металлов раствором аммиака из растворов смеси нитратов церия и циркония (pH 10–11). Промытые и высушенные на воздухе осадки отжигали при 600°C в течение 4 ч.

Удельную поверхность образцов ($s_{\text{уд}}$) определяли по низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ (“AUTOSORB-1”).

Элементный анализ на содержание Ca, Mg, K проводили методом атомной эмиссионной спектроскопии в Центре химического анализа CNRS (Франция).

Кислородообменные свойства катализаторов изучали методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) и окисления (ТПО) (редокс-обработки) на приборе Zeton Altamira, AMI-200. Восстановление проводили в токе смеси H_2 и Ar (5% H_2) при нагревании от комнатной температуры до 1000°C. Импульсное окисление восстановленных образцов осуществляли при 500°C (10% O_2 в He, $v = 253$ мкл) до полного насыщения системы кислородом.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку образцов проводили на приборе Advanced D8 powder X-ray Diffractometer фирмы BRUKER с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0.15406$ нм). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$. Съемку проводили по точкам с интервалом 0.05 град и экспозицией 20 с. Анализ фазового состава проводился путем сравнения с данными компьютерной базы данных STOE WinXPOW.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические характеристики Ce-Zr -систем

В табл. 1 представлены величины удельной поверхности, насыпной плотности и процентное содержание щелочных и щелочно-земельных металлов в исходных образцах. Исследуемые системы имеют сравнимую величину удельной поверхности, однако насыпная плотность различается в ~35 раз, что свидетельствует о высокой пористо-

Таблица 1. Физико-химические характеристики систем $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$

$\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$	$s_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\rho, \text{ г}/\text{см}^3$	Me, мас. %		
			K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Биоморфный	72	0.07	0.58	1.21	0.24
Соосажденный	54	2.44	—	—	—

сти биоморфного образца. Элементный анализ показал присутствие в биоморфном образце щелочных и щелочно-земельных металлов. Эти примеси являются минеральными компонентами древесины и включаются в структуру оксида в результате использования ее в синтезе. Рентгенофазовый анализ исходных образцов $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ не позволяет однозначно интерпретировать полученные дифрактограммы. Маленькая интенсивность и увеличенная ширина рефлексов свидетельствуют о том, что образцы слабокристалличны.

В работе проведено сравнение термической стабильности приготовленных в работе систем. Для этого их подвергали прокаливанию при 1000°C в течение 2 ч. Оказалось, что биоморфный образец более устойчив к спеканию, удельная поверхность этого оксида после отжига составила 21 м²/г, тогда как для спеченного соосажденного оксида — лишь 2 м²/г. Термическая стабильность биоморфного оксида может быть связана с высокой пористостью системы, а также с использованием темплата при синтезе [6].

Высокотемпературная обработка исходных оксидов на воздухе позволяет идентифицировать в спеченных системах несколько церий- и цирконий-обогащенных фаз, что выражено особенно ярко в случае биоморфного образца. Прокаленный биоморфный образец представляет собой смесь нескольких фаз: $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Zr}_{0.82}\text{Ce}_{0.18}\text{O}_2$. Состав спеченного соосажденного образца выражен следующими фазами: $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_2$. В данном случае отсутствуют фазы $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.82}\text{Ce}_{0.18}\text{O}_2$, что свидетельствует о меньшей склонности соосажденного оксида к расслаиванию твердого раствора. Данные рентгенофазового анализа позволяют сделать заключение, что структура исходных образцов метастабильна.

Подвижность кислорода и емкость по кислороду исходных образцов $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

Количественной характеристикой способности катализатора к обратимой потере кислорода кристаллической решетки является ее емкость по кислороду. В литературе для оценки величины OSC используется метод ТПВ. Суть метода заключается в измерении количества водорода [9,

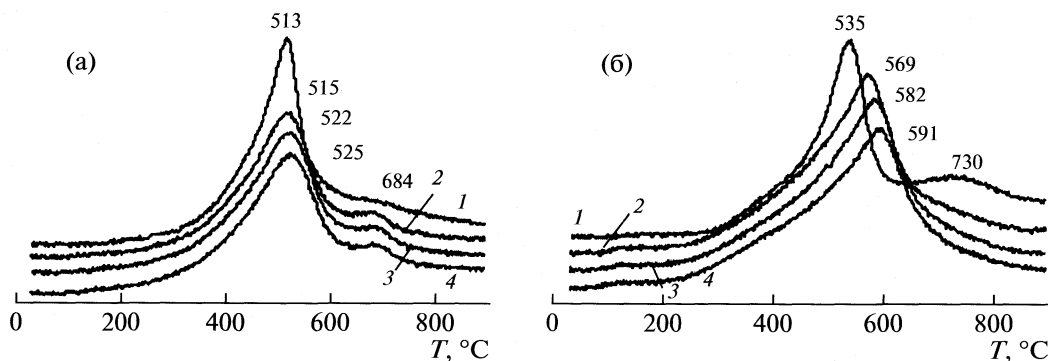


Рис. 1. ТПВ-профили свежеприготовленных биоморфной (а) и соосажденной (б) систем; 1 – ТПВ-1, 2 – ТПВ-2, 3 – ТПВ-3, 4 – ТПВ-4.

10] или СО [11], вступающего в реакцию с кислородом оксида при равномерном повышении температуры. В качестве параметров, характеризующих свойства катализатора, используются температура максимальной скорости восстановления образца ($T_{\max}$), связанная с подвижностью структурного кислорода, и количество вступившего в реакцию восстановителя, характеризующее запас “подвижного” кислорода.

Количественную оценку емкости по кислороду обычно проводят, подавая импульсы кислорода на восстановленный образец после каждого цикла ТПВ [12, 13]. По сравнению с расчетами по данным ТПВ это позволяет избежать ошибок, связанных с явлениями адсорбции/десорбции H_2 или СО в процессе восстановления и со спеканием образца при проведении эксперимента в области высоких температур.

В настоящей работе кислородообменные свойства исходных и спеченных систем исследованы в четырех последовательных циклах ТПВ–ТПО. Значения OSC выражены в процентном соотношении количества восстановленного церия к общему количеству ионов церия в системе.

На рис. 1 приведены кривые ТПВ, полученные на свежеприготовленных системах, а в табл. 2 – значения OSC и удельная поверхность исходных

Ce–Zr-оксидов в четырех последовательных редокс-циклах. Как видно из рис. 1, температура максимума на кривой восстановления свежеприготовленной биоморфной системы на 22 К ниже, чем в случае соосажденного аналога. Это различие связано с высокой пористостью и высоким значением удельной поверхности биоморфной системы по сравнению с соосажденным аналогом, а также высокой подвижностью кислорода в нем. Высокая подвижность кислорода в биоморфном оксиде обусловлена присутствием низковалентных катионов (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}), которые, как известно [14], создают дополнительные кислородные вакансии и способствуют увеличению подвижности кислорода.

Редокс-циклы вызывают спекание оксидов, причем потеря поверхности у соосажденного образца намного выше, чем у биоморфного аналога (табл. 2). Спекание вызывает сдвиг основных пиков на ТПВ-кривых для обеих систем в высокотемпературную область. Это смещение коррелирует с изменениями величин $s_{уд}$ в процессе редокс-циклов. На профиле ТПВ-1 биоморфного образца присутствует единственный пик, тогда как на последующих профилях появляется дополнительный эффект в высокотемпературной области. Для соосажденного оксида характерна противоположная картина: на первом ТПВ-профиле имеются два пика, а в последующих редокс-циклах пик в высокотемпературной области исчезает.

Исходные образцы существенно отличаются по количеству мобильного кислорода (табл. 2). Значение OSC для биоморфного образца выше, чем у соосажденного аналога. Высокое значение OSC свежеприготовленного биоморфного $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ обусловлено равномерным распределением ионов церия и циркония в твердом растворе, чему способствует применение темплата при синтезе.

Проведение редокс-циклов по-разному влияет на емкость систем по кислороду: OSC биоморфного оксида уменьшается, тогда как в случае со-

Таблица 2. Емкость по кислороду (OSC, %) и удельная поверхность ($s_{уд}$, m^2/g) свежеприготовленных систем CeO_2 – ZrO_2 в четырех последовательных редокс-циклах (ТПВ)

Величина	ТПВ-1	ТПВ-2	ТПВ-3	ТПВ-4
биоморфный				
OSC	78	70	68	65
$s_{уд}$	72	46	44	43
соосажденный				
OSC	31	52	56	56
$s_{уд}$	54	7	4	3

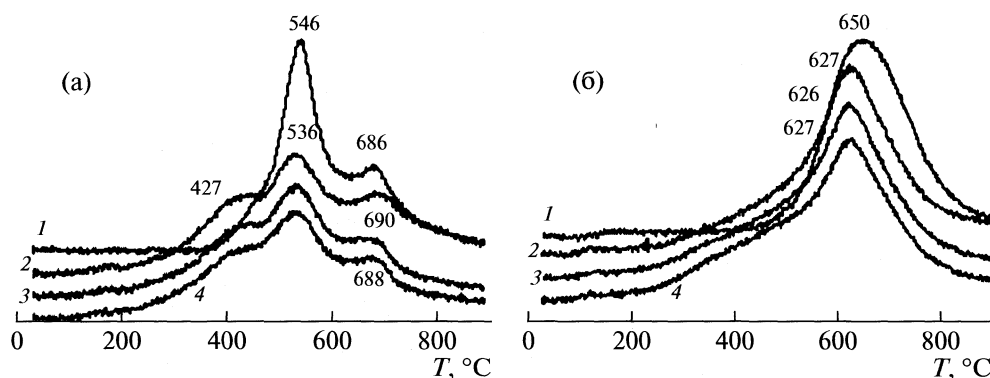


Рис. 2. ТПВ-профили спеченных биоморфной (а) и соосажденной (б) систем; 1–4 – см. рис. 1.

осажденного образца наблюдается увеличение данной величины, особенно после первого редокс-цикла (табл. 2). Рентгенофазовый анализ биоморфного образца, проведенный после первой окислительно-восстановительной обработки показал присутствие в оксиде кубической церий- и тетрагональной цирконий-обогащенных фаз следующего состава: $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Zr}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Zr}_{0.82}\text{Ce}_{0.18}\text{O}_2$. По-видимому, изначально гомогенный биоморфный оксид содержал фазы, близкие по составу и структуре к псевдокубической фазе t'' - $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, что обеспечивало высокую емкость по кислороду. Метастабильность системы, т.е. ее способность к сегрегации фаз при высокотемпературной обработке, может быть вызвана присутствием примесных катионов металлов, встроенных в структуру биоморфного образца [15]. Кристаллизация в исходном оксиде нескольких фаз, отличных по составу и структуре от t'' -фазы, вызывает уменьшение OSC биоморфного оксида. Известно, что тетрагональные фазы с высоким содержанием циркония ($\geq 80\%$) характеризуются меньшим количеством мобильного кислорода, способного принимать участие в окислительно-восстановительных процессах [5, 14, 16]. Уменьшение OSC в последующих циклах (табл. 2), вероятно, связано с тем, что вклад цирконий-обогащенной фазы растет с увеличением количества редокс-циклов, которым подвергается образец.

При формировании тетрагональной t -фазы происходит изменение длины связей катион–анион [6]. Это приводит к более устойчивому, состоянию системы, что снижает подвижность кислорода в образце и соответственно увеличивает температуру восстановления оксида. Поэтому образование t -фазы в биоморфном оксиде сопровождается появлением высокотемпературного пика на ТПВ-профиле. Что касается соосажденного образца, то метод синтеза в сочетании с мягкими условиями отжига не позволяет получить гомогенную (по фазовому и химическому соста-

ву) и до конца выкристаллизованную систему. Это отражается на характере ТПВ-кривой свежеприготовленного оксида (ТПВ-1, присутствие двух пиков) и на величине емкости по кислороду, которая существенно ниже, чем у его биоморфного аналога. После первого редокс-цикла на последующих ТПВ-профилях соосажденного образца исчезает высокотемпературный пик, а также наблюдается резкое увеличение OSC. Причину такого поведения соосажденного оксида можно связать с гомогенизацией системы в процессе редокс-цикла. Как известно [12, 13], редокс-циклы, включающие глубокое восстановление (до 1000°C) с последующим окислением при умеренных температурах (500°C) приводят к выравниванию фазового и химического состава системы. Рентгенограммы образца до и после первого редокс-цикла не позволяют выявить присутствия нескольких фаз.

Воздействие спекания на кислородообменные свойства систем $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

В работе исследовано влияние высокотемпературных обработок на редокс-свойства Ce – Zr -систем. На рис. 2 представлены профили ТПВ спеченных образцов. Видно, что отжиг вызывает увеличение температуры восстановления обеих систем. Причин, вызывающих увеличение температуры восстановления оксида, несколько. Высокотемпературная обработка на воздухе бинарных оксидов приводит к значительному спеканию образцов. Кроме того, происходит кристаллизация церий- и цирконий-обогащенных фаз, которая сопровождается обогащением поверхности систем цирконием [17]. Поэтому сдвиг основного пика в область высоких температур может быть обусловлен как потерей пористости и уменьшением удельной поверхности образцов, так и образованием Zr -обогащенной оболочки на поверхности оксидов, которая обладает меньшей подвижностью кислорода и препятствует выходу кислорода из объема системы. Расслоение твердо-

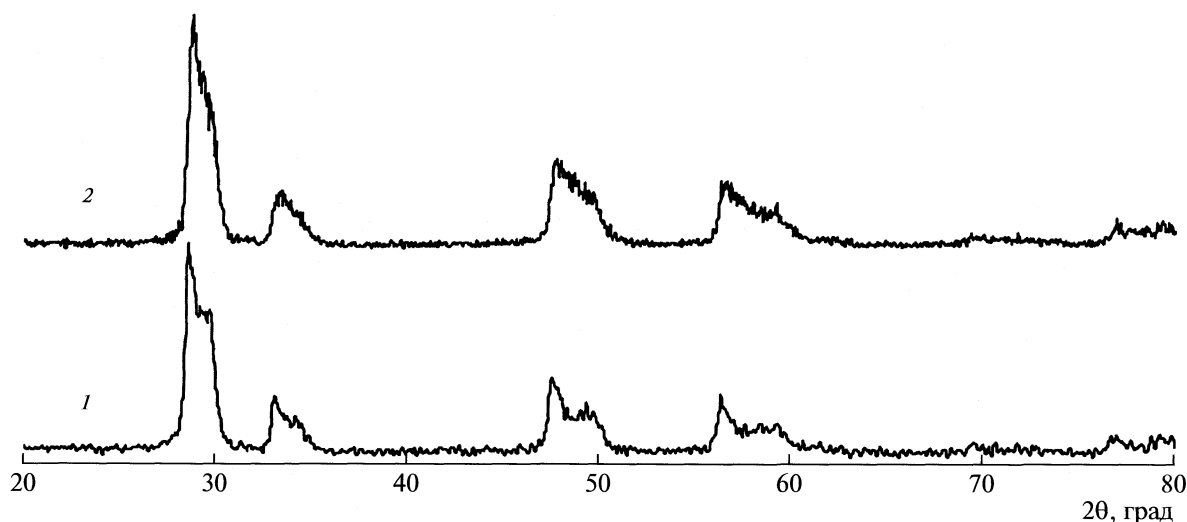


Рис. 3. Данные РФА для спеченного биоморфного образца $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$; 1 – до первого редокс-цикла, 2 – после него.

го раствора вызывает появление дополнительного высокотемпературного пика на ТПВ-профиле спеченного биоморфного оксида. Поскольку восстановление соосажденной системы происходит при более высоких температурах ($\sim 650^\circ\text{C}$), то на ТПВ-профиле не идентифицируются эффекты, относящиеся к разным фазам.

После первого редокс-цикла оба спеченных образца проявляют заметное улучшение подвижности кислорода: основной пик на ТПВ-кривых смещается в область более низких температур. Кроме того, на кривых появляются низкотемпературный пик и низкотемпературное плечо в случае биоморфного и соосажденного $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ соответственно.

Рентгенофазовый анализ прокаленных систем после редокс-цикла 1 свидетельствует о гомогенизации твердого раствора. На рис. 3 в качестве примера представлены данные РФА для спеченного биоморфного образца до и после редокс-цикла 1. Как видно из рис. 3, в результате окислительно-восстановительной обработки наблюдается сближение рефлексов, относящихся к церий- и цирко-

ний-обогащенным фазам, что свидетельствует о стремлении системы к гомогенизации. Это положительно влияет на мобильность кислорода и объясняет смещение основного пика на ТПВ-кривых в низкотемпературную область. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [12, 13].

Появление низкотемпературных пиков в результате редокс-циклов характерно только для спеченных систем [12, 13]. Природа этого явления широко обсуждается в литературе и авторы [18] полагают, что этот эффект связан с диффузией ионов церия к поверхности оксида через оболочку Zr-обогащенной фазы, образовавшуюся в результате отжига, т.е. с обогащением поверхности бинарного оксида церием. Значение OSC для обеих спеченных систем несколько возрастает в результате проведения редокс-циклов (табл. 3). Редокс-обработки практически не влияют на величину удельной поверхности спеченных образцов (табл. 3).

Таким образом, спекание по-разному влияет на кислородообменные свойства систем: увеличивает OSC соосажденного оксида и уменьшает в случае биоморфного. Отжиг соосажденной системы приводит к ее упорядочиванию и лучшей кристаллизации, что положительно влияет на величину OSC. Аналогичная обработка биоморфного оксида приводит к образованию цирконий- и церий-обогащенных фаз, что вызывает уменьшение OSC.

Расслоение фаз в Ce–Zr-оксидах промежуточного состава частично или полностью обратимо [12, 13]. Подобный эффект однако не наблюдается для биоморфного оксида, в котором кристаллизация некоторого количества Zr- и Ce-обогащенных фаз при высоких температурах практически необратима. Несмотря на негативное влияние

Таблица 3. Емкость по кислороду (OSC, %) и удельная поверхность ($s_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) спеченных Ce–Zr-оксидов в четырех последовательных редокс-циклах

Величина	ТПВ-1	ТПВ-2	ТПВ-3	ТПВ-4
биоморфный				
OSC	45	49	48	49
$s_{\text{уд}}$	21	20	20	19
соосажденный				
OSC	47	50	50	51
$s_{\text{уд}}$	2	2	2	2

высокотемпературных обработок, спеченный биоморфный образец характеризуется высокой емкостью по кислороду. Подвижность кислорода в этом образце выше, чем в соосажденной системе, прошедшей аналогичные предобработки.

Таким образом, образец, полученный с помощью биотемплата, обладает высокой термической стабильностью, количество подвижного кислорода и его активность в биоморфном оксиде выше, чем у его традиционного аналога.

Модификация системы минеральными компонентами древесины (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}), играет двоякую роль. С одной стороны, включение данных катионов в структуру свежеприготовленного оксида способствует увеличению количества кислородных дефектов. Это положительно влияет на кислородообменные свойства свежеприготовленной системы. С другой стороны, при воздействии высоких температур рассматриваемые ионы вызывают сегрегацию и стабилизацию Ce- и Zr-обогащенных фаз, что негативно отражается как на мобильности кислорода, так и на общем значении OSC.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 07-03-01017а, № 07-03-92106).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaspar J., Fornasiero P., Balducci G. et al.* // *Inorg. Chim.* 2003. V. 349. P. 217.
2. *Kang Z.C.* // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 408. P. 1103.
3. *Cuif J.P., Blanchard G., Touret O. et al.* // *SAE 970463.* 1997.
4. *Vlaic G., Di Monte R., Fornasiero P. et al.* // *J. Catal.* 1999. V. 182. P. 378.
5. *Yashima M., Morimoto K., Ishizawa N., Yoshimura M.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. № 11. P. 2865.
6. *Di Monte R., Kaspar J.* // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. P. 633.
7. *Cao J., Rambo C.R., Sieber H.* // *Ceram. Int.* 2004. V. 30. Iss. 7. P. 1967.
8. *Rambo C.R., Cao J., Sieber H.* // *Materials Chem. and Phys.* 2004. V. 87. № 2–3. P. 345.
9. *Yao H.C., Yao Y.F. Yu.* // *J. Catal.* 1984. V. 86. P. 254.
10. *Su E.C., Montreull C.N., Rothshild W.G.* // *Appl. Catal.* 1985. V. 17. P. 75.
11. *Luo M.-F., Zheng X.-M.* // *Appl. Catal. A: General.* 1999. V. 189. № 1. P. 15.
12. *Liotta L.F., Macaluso A., Longo A. et al.* // *Appl. Catal. A: General.* 2003. V. 240. № 1–2. P. 295.
13. *Liotta L.F., Macaluso A., Pantaleo G. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2003. V. 26. P. 235.
14. *Markaryn G.L., Ikryannicova L.N., Muravieva G.P. et al.* // *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1999. V. 151. P. 435.
15. *Vidmar P., Fornasiero P., Kaspar J. et al.* // *J. Catal.* 1997. V. 171. P. 160.
16. *Rao G.R., Kaspar J., Meriani S. et al.* // *Catal. Lett.* 1994. V. 24. Iss. 1–2. P. 107.
17. *Bozo C., Gaillard F., Nolgen G.* // *Appl. Catalysis A: General.* 2001. V. 220. Iss. 1–2. P. 69.
18. *Kozlov A.I., Kim D.H., Yezerets A., Andersen P. et al.* // *J. Catal.* 2002. V. 209. № 2. P. 417.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.4

УСТОЙЧИВОСТЬ В ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ. МНОГОСТАДИЙНЫЕ ПОЛИФЕРМЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ

© 2010 г. С. Д. Варфоломеев, А. В. Луковенков

Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва
E-mail: luks@list.ru

Поступила в редакцию 18.07.2009 г.

Рассмотрены общие принципы теории устойчивости решений дифференциальных уравнений. Проведен анализ устойчивости уравнений, описывающих динамику изменения концентраций реагентов в полиферментных биохимических цепях. Рассмотрены различные механизмы образования устойчивых и неустойчивых стационарных состояний, проанализированы несбалансированные режимы и коллапс. Изучено влияние на устойчивость систем токсинов и лекарственных препаратов. На основании положений теории устойчивости дана интерпретация патологических процессов.

В настоящее время методы химической кинетики лежат в основе исследования и описания динамики химических (в том числе биохимических) процессов. Использование методов математического моделирования привело к возникновению количественных моделей химических [1, 2] и биохимических [3–7] реакций, популяционной динамики [8–10] и теории клеточного роста [11–13]. Общность методов обусловлена общностью решаемой задачи — количественное исследование поведения системы во времени. Тем не менее, некоторые вопросы в настоящее время находятся вне поля зрения исследователей. Одним из ключевых является вопрос об устойчивости решений предлагаемых моделей и соответственно устойчивости в поведении моделируемых систем. Речь, в первую очередь, идет о многостадийных последовательных реакциях в живых системах. В данной работе на основе общего подхода анализируется поведение полиферментных цепей.

УСТОЙЧИВОСТЬ РЕШЕНИЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Устойчивость. Общие принципы

Существенный прорыв в исследовании проблемы был осуществлен А.М. Ляпуновым в его классической работе [14] (см. также [15–17]). Математические определения понятия устойчивости, данные Ляпуновым, таковы.

Пусть рассматривается набор функций $X_i(t)$, являющихся решением системы n уравнений вида

$$dX_i(t)/dt = f_i(X_1, X_2, \dots, X_n); \quad i = 1, \dots, n \quad (1)$$

при начальных условиях $X_i(0) = X_{i0}$, и набор функций $\varphi_i(t)$, являющихся решением той же системы при иных начальных условиях: $X_i(0) = \varphi_i(0)$. Реше-

ние $X_i(t)$ называется *устойчивым в смысле Ляпунова*, если для любого сколь угодно малого $\varepsilon > 0$, можно найти $\delta(\varepsilon) > 0$ такое, что для любого решения $X_i(t)$ ($i = 1, \dots, n$), при условии выполнения неравенства по начальным условиям

$$|X_i(0) - \varphi_i(0)| < \delta(\varepsilon); \quad i = 1, \dots, n \quad (2)$$

справедливы неравенства

$$|X_i(t) - \varphi_i(t)| < \varepsilon; \quad i = 1, \dots, n. \quad (3)$$

Если эти условия не выполняются, т.е. при сколь угодно малом $\delta > 0$ хотя бы для одного $X_i(t)$, $i = 1, \dots, n$ неравенства не выполняются, решение системы $\varphi_i(t)$ называется *неустойчивым*.

Решение называют *асимптотически устойчивым*, если оно устойчиво в смысле Ляпунова, и при этом разность решений, определяемых различными начальными условиями $|X_i(0) - \varphi_i(0)| < \delta(\varepsilon)$, $i = 1, \dots, n$, стремится к нулю:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |X_i(t) - \varphi_i(t)| = 0. \quad (4)$$

Для задач химической кинетики принципиально важно поведение решений, получаемых в виде экспоненциальных функций [1, 18]. Устойчивость или неустойчивость экспоненциальных решений зависит от знака показателя экспоненты. Действительно, если решение имеет вид:

$$X(t) = X_0 e^{-kt}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} |X_0 e^{-kt} - X'_0 e^{-kt}| &\geq |X_0 - X'_0| e^{-kt}, \\ \lim_{t \rightarrow \infty} (|X_0 - X'_0| e^{-kt}) &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

значит, по определению, решение асимптотически устойчиво. Напротив, при положительном показателе экспоненты разность решений при

различных начальных условиях выходит за пределы любого ε :

$$|X_0 - X_0'|e^{kt} \rightarrow \infty \quad (7)$$

при $t \rightarrow \infty$, а значит, решение неустойчиво.

Описание кинетических задач в большинстве случаев может быть сведено к системе линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами [18]:

$$\begin{cases} dX_1(t)/dt = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{1n}X_n \\ dX_2(t)/dt = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + \dots + a_{2n}X_n \\ \dots \\ dX_n(t)/dt = a_{n1}X_1 + a_{n2}X_2 + \dots + a_{nn}X_n \end{cases} \quad (8)$$

Как известно, частные решения этой системы даются функциями

$$X_i(t) = \alpha_i e^{\lambda_i t}, \quad (9)$$

где показатели экспонент находятся как корни $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ характеристического уравнения:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (10)$$

В уравнениях (9) α_i , в принципе, может быть полиномом, зависящим от времени (в случае, если среди λ_i имеются кратные корни), но при стремлении времени к бесконечности главную роль начинает играть экспоненциальный член. Частные решения системы (8) будут иметь вид экспоненциальных функций с показателями $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ соответственно, общее решение найдется как сумма частных.

В соответствии с изложенными выше соображениями (см. формулы (6) и (7)), если все корни характеристического уравнения (10) имеют отрицательные действительные части, система уравнений асимптотически устойчива. Наоборот, если хотя бы один из корней положителен, система неустойчива.

Таким образом, для решения многих задач удобным является анализ знаков корней характеристических уравнений, в ряде систем — знаков показателей экспоненциальных функций. Неустойчивые решения характеризуются положительными показателями экспонент и при $t \rightarrow \infty$ стремятся к бесконечности.

В большом числе случаев необходим анализ чувствительности системы к какому-либо численному параметру (константе процесса). При этом полезным представляется анализ условий и значений параметров, при которых система неустойчива, т.е. при которых характеристики или

стационарные уровни переменных становятся неопределенно большими.

Устойчивость стационарных состояний

Принципиально важным является вопрос об устойчивости стационарных состояний. Применительно к задачам химической кинетики заслуживает упоминания теорема, доказательство которой можно найти в [17]. Если в уравнении

$$dx/dt = ax^r + g(x), \quad (11)$$

r — натуральное число, $a \neq 0$, $g(0) = 0$ и функция $g(x)$ имеет порядок по x не меньший, чем $r + 1$ (при разложении в ряд Маклорена), то нулевое решение $x(t) = 0$ уравнения (11) асимптотически устойчиво только при одновременном выполнении двух условий: 1) r нечетно, 2) $a > 0$. Если хотя бы одно из этих условий не выполнено, то нулевое решение уравнения (11) неустойчиво.

Из теоремы легко установить такое следствие. Если у уравнения

$$dx/dt = f(x) \quad (12)$$

существует стационарное (не зависящее от времени) решение $x(t) = x_{st}$, функция $f(x)$ разлагается в ряд Тейлора в окрестности любой точки, и, кроме того, не все кратные производные $f^{(m)}(x_{st})$ равны нулю (т.е. найдется наименьшее натуральное l , такое, что $f^{(l)}(x_{st}) \neq 0$), то решение $x(t) = x_{st}$ асимптотически устойчиво только при одновременном выполнении следующих двух условий: 1) l нечетно, 2) значение $f^{(l)}(x_{st}) < 0$. Если хотя бы одно из этих условий не выполнено, то решение $x(t) = x_{st}$ уравнения (12) неустойчиво.

Доказательство следствия несложно. Путем замены $x = y + x_{st}$ вопрос об устойчивости ненулевого решения уравнения (12) сводится к вопросу об устойчивости нулевого решения уравнения

$$dy/dt = f(y + x_{st}). \quad (13)$$

Но, как отмечалось выше, функция f разлагается в ряд:

$$f(y + x_{st}) = f(x_{st}) + \sum_{m=1}^{\infty} f^{(m)}(x_{st}) y^m / m! = \sum_{m=1}^{\infty} f^{(m)}(x_{st}) y^m / m!, \quad (14)$$

поскольку только при условии $f(x_{st}) = 0$ решение $x(t) = x_{st}$ может быть стационарным. Коэффициенты ряда (14) суть кратные производные функции $f(x)$. По условию, существует наименьшее $m = l$, такое, что $f^{(l)}(x_{st}) \neq 0$. Тогда все члены разложения (14) с $m < l$ обращаются в нуль, а набор членов с $m > l$ (т.е. $m \geq l + 1$) можно трактовать как $g(x)$ в терминах указанной выше теоремы. Значит, согласно теореме, для асимптотической устойчиво-

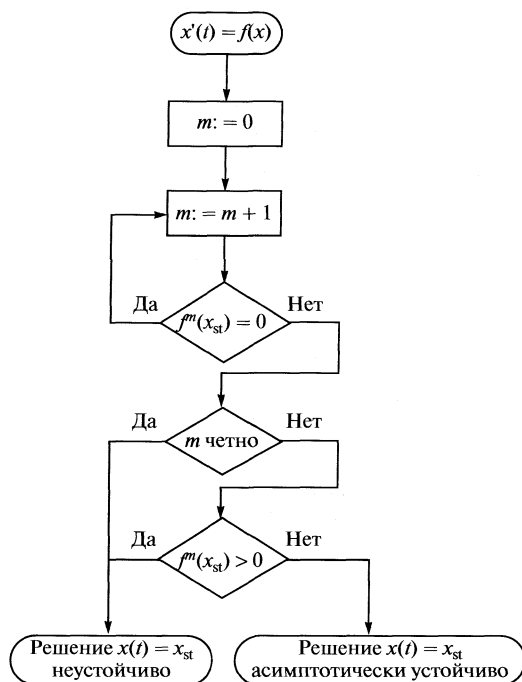


Рис. 1. Блок-схема алгоритма исследования стационарных состояний на устойчивость.

сти решения $x(t) = x_{st}$ уравнения (12) производная $f^{(l)}(x_{st})$ должна иметь нечетный порядок l и быть отрицательной. В противном случае, опять же согласно теореме, стационарное решение $x(t) = x_{st}$ уравнения (12) будет неустойчиво.

Таким образом, для определения устойчивости или неустойчивости того или иного стационарного решения $x(t) = x_{st}$ уравнения (12), необходимо действовать согласно показанной на рис. 1 блок-схеме. Особым является случай, когда все производные $f^{(m)}(x)$ функции $f(x)$ в точке $x = x_0$ обращаются в нуль (цикл на блок-схеме). Однако для химической кинетики он не представляет интереса.

При кинетическом анализе наибольший интерес представляет именно исследование на устойчивость стационарных решений, а также решений с выходом на стационарное состояние. Указанное следствие открывает общий алгоритм анализа устойчивости стационарного решения, если его удалось найти для уравнения с одной переменной. Однако обычно вокруг начальной точки, определяющей асимптотически устойчивое решение, существует некоторая область, в которой соответствующие частные решения стремятся к указанному асимптотически устойчивому решению. Такие решения называются стягивающими, и они также асимптотически устойчивы.

ПОЛИФЕРМЕНТНЫЕ МЕТАБОЛИЧЕСКИЕ ЦЕПИ. УСТОЙЧИВЫЕ СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ, НЕСБАЛАНСИРОВАННЫЕ РЕЖИМЫ И КОЛЛАПС

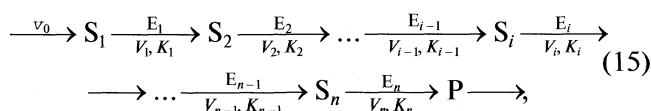
В химической кинетике можно найти много примеров устойчивого и неустойчивого поведения. Так, описание релаксационной кинетики многостадийных химических и ферментативных реакций приводит к характеристическим уравнениям, корни которых отрицательны, что делает систему асимптотически устойчивой [18]. С другой стороны, динамика автокаталитических процессов, разветвленных цепных реакций описывается уравнениями с положительными показателями экспоненциальных функций, что характеризует эти системы как неустойчивые. В биологических системах неустойчивым решениям уравнений (8) соответствуют рост микроорганизмов на начальном этапе и размножение раковых клеток [11], а также (согласно некоторым моделям), рост популяции человека [19].

Принципиально важная и отличительная черта любой системы, которую мы определяем как живую, — сбалансированность потоков веществ, объединяющих всю совокупность реакций, протекающих в живой клетке. В живых системах одновременно протекают тысячи химических реакций, при этом система находится в стационарном состоянии, т.е. химические реакции находятся под контролем, не позволяющим любой химической реакции выйти за рамки определенных концентрационных характеристик. Природа такого рода контроля метаболизма, наряду с явлениями записи и трансформации информации на молекулярном уровне, составляет одну из принципиальных особенностей феномена жизни.

В терминах химической кинетики сбалансированность потоков веществ означает равенство скоростей синтеза и расхода всех компонентов системы, что приводит к установлению относительно постоянных (стационарных) концентраций метаболитов. Очевидно, что образование и устойчивость стационарных состояний определяются рядом ограничений, налагаемых на кинетические параметры протекающих в системе реакций. Выявление этих ограничений — предмет данного исследования.

Кинетическая схема, базовая система уравнений, устойчивое и неустойчивое поведение

Рассмотрим динамику процессов в многостадийной полиферментной реакции с участием ферментов на каждой стадии. Для линейной полиферментной цепи



где v_0 — скорость ввода субстрата первой стадии, равная стационарной скорости процесса; S_i , $i = 1, \dots, n$ — промежуточные субстраты (метаболиты), P — конечный продукт. Стрелка соответствует стадии ферментативного преобразования одного субстрата в следующий по стандартной схеме Михаэлиса—Ментен (K_i — константа Михаэлиса, V_i — максимальная скорость).

Кинетику процесса описывает система уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dS_1}{dt} = v_0 - \frac{V_1 S_1}{K_1 + S_1}, \\ \dots, \\ \frac{dS_i}{dt} = \frac{V_{i-1} S_{i-1}}{K_{i-1} + S_{i-1}} - \frac{V_i S_i}{K_i + S_i}, \\ \dots, \\ \frac{dS_n}{dt} = \frac{V_{n-1} S_{n-1}}{K_{n-1} + S_{n-1}} - \frac{V_n S_n}{K_n + S_n}, \end{cases} \quad (16)$$

где S_i — концентрация субстрата S_i . Система уравнений (16) нелинейная. Аналитическое решение такого рода систем представляет определенные математические трудности, и в общем случае их интегрирование может быть проведено только численно.

Важный практический интерес вызывает частный случай, когда максимальные скорости реакций на отдельных стадиях существенно превышают стационарную скорость процесса ($V_i \geq v_0$, $i = 2, \dots, n$). Это приводит к тому, что стационарные концентрации промежуточных метаболитов становятся меньше констант Михаэлиса для ферментов, осуществляющих превращение данного субстрата ($S_{ist} \ll K_i$, $i = 2, \dots, n$) [18]. Поскольку во всем диапазоне времени $S_i < S_{ist}$, при условии $V_i \gg v_0$ справедливы неравенства $S_{ist} \ll K_i$ для всех $i = 2, \dots, n$. Это существенно упрощает систему уравнений и позволяет провести интегрирование системы в аналитическом виде.

В условиях $V_i \gg v_0$ для всех $i = 2, \dots, n$ система принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{dS_1}{dt} = v_0 - \frac{V_2 S_2}{K_2}, \\ \dots, \\ \frac{dS_i}{dt} = \frac{V_{i-1} S_{i-1}}{K_{i-1}} - \frac{V_n S_n}{K_n}, \end{cases} \quad (17)$$

и представляет собой систему линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами. Методы решения такого рода систем дифференциальных уравнений в применении к задачам ферментативной кинетики подробно рассмотрены в [18]. Решение системы уравнений

с точностью до постоянных величин представляет собой сумму экспоненциальных членов вида:

$$S_i = \sum_{i=1}^n C_i e^{\lambda_i t}, \quad (18)$$

где λ_i — корни характеристического уравнения:

$$\begin{vmatrix} -V_2/K_2 - \lambda & 0 & \dots & 0 \\ V_2/K_2 & -V_3/K_3 - \lambda & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & -V_n/K_n - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (19)$$

Решение этого алгебраического уравнения дает набор характеристических времен $\tau_i = 1/\lambda_i = K_i/V_i$, $i = 1, \dots, n$.

Следует подчеркнуть, что все корни характеристического уравнения отрицательны, т.е. система асимптотически устойчива (см. выше). С течением времени в режиме $t \rightarrow \infty$ система переходит в стационарное устойчивое состояние, характеризующееся набором концентраций метаболитов $S_{1st}, \dots, S_{nst}$. Неустойчивости в поведении системы возникают, если мы принимаем во внимание процессы синтеза ферментов и переход систем в режим когда величины v_0 и V_i для какой-либо стадии процесса становятся соизмеримы.

Максимальная скорость реакции данного фермента V_i линейно зависит от его концентрации

$$V_i = k_{cat i} E_i,$$

где $k_{cat i}$ каталитическая константа i -го фермента, E_i — концентрация фермента E_i . Если в левой части уравнения появляется постоянный приток субстрата, кинетическое уравнение примет вид:

$$dS_i/dt = v_0 - V_i S_i/(K_i + S_i), \quad (20)$$

где v_0 — постоянная скорость притока субстрата. Такому уравнению соответствует одно стационарное состояние:

$$S_{ist} = K_i v_0 / (V_i - v_0). \quad (21)$$

Исследуем его на устойчивость, вычислив первую производную при $S = S_{st}$:

$$f'(S)|_{S=S_{st}} = -(V_i - v_0)^2 / K V_i.$$

Можно видеть, что первая производная отрицательна всегда, кроме случая $V_i = v_0$. Согласно описанному выше следствию, это значит, что при $V_i \neq v_0$ решение $S_i(t) = S_{ist}$ асимптотически устойчиво. В случае $V_i = v_0$ имеем $S_i \rightarrow \infty$, поэтому прямое вычисление второй и последующих кратных производных в точке $S(t) = S_{st}$ невозможно.

Динамика уменьшения концентрации каждого фермента цепи может быть представлена в виде:

$$dE_i(t)/dt = V_{ei} + k_{ei}E_i - \alpha_i E_i, \quad (22)$$

где V_{ei} — скорость конститутивного синтеза фермента, $k_{ei}E_i$ — скорость фермент-зависимого синтеза фермента, $\alpha_i E_i$ — скорость диссипации, инактивации, “оттока” фермента из системы. Член $k_{ei}E_i$ может отражать достаточно широкий набор процессов, связанных с участием фермента в ускорении собственного синтеза. Например, этот член может появиться в уравнении скорости, если фермент участвует в синтезе метаболита, включенного в биосинтез фермента (например, кофактор, АТФ и др.).

Для синтеза фермента в стационарном состоянии имеем $dE_i/dt = 0$, значит,

$$E_{ist} = V_{ei}/(\alpha_i - k_{ei}), \quad i = 1, \dots, n. \quad (23)$$

Из дифференциального уравнения (22), в соответствии с изложенным выше подходом, следует, что система синтеза и диссипации ферментов будет устойчивой, если $\alpha_i - k_{ei} > 0$, т.е.

$$\alpha_i > k_{ei} \quad i = 1, \dots, n \quad (24)$$

для всех ферментов цепи. В противном случае решения уравнений типа (22) приводят к функциям с положительным показателем экспоненты, и система становится неустойчивой. Из уравнения (23) следует, что условием устойчивости являются положительные значения стационарных концентраций ферментов, что возможно лишь при условии $\alpha_i > k_{ei}$ для всех ферментов цепи.

Таким образом, стационарная концентрация любого метаболита в цепи с учетом процессов синтеза и инактивации фермента может быть представлена уравнением:

$$S_{ist} = \frac{K_i}{k_{cati}V_{ei}/(\alpha_i - k_{ei})v_0 - 1}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (25)$$

Видно, что стационарная концентрация метаболитов зависит от стационарной скорости процесса v_0 и принципиальных кинетических характеристик стадий синтеза и инактивации фермента (V_{ei} , α_i , k_{ei}), каталитических характеристик превращения субстрата (k_{cati} — каталитическая константа, K_i — константа Михаэлиса).

Все кинетические характеристики системы объединяются скоростным модулем

$$\Phi_i = k_{cati}V_{ei}/(\alpha_i - k_{ei}), \quad (26)$$

имеющим размерность скорости. Соответственно стационарная концентрация по любому из метаболитов может быть представлена в виде

$$S_{ist} = \frac{K_i}{\Phi_i/v_0 - 1}. \quad (27)$$

Полученные уравнения с достаточной очевидностью выявляют ограничения, в рамках которых система полиферментных превращений с учетом процессов биосинтеза ферментов является устойчивой.

1. $V_i > v_0$, $i = 1, \dots, n$. Максимальная скорость действия любого фермента в цепи должна превышать скорость ввода первого субстрата или стационарную скорость процесса. В случае $V_i \approx v_0$, $S_i \rightarrow \infty$ для какого-либо, хотя бы одного метаболита, система теряет метаболическую устойчивость (метаболический хаос). Поведение системы определяется отношением двух скоростей — максимальной скорости действия каждого фермента в цепи V_i и стационарной скорости действия в цепи v_0 . С учетом процессов биосинтеза ферментов система устойчива в режиме

$$\Phi_i = k_{cati}V_{ei}/(\alpha_i - k_{ei}) > v_0.$$

Это накладывает определенные ограничения на кинетические характеристики синтеза V_{ei} , ферментзависимого синтеза k_{ei} и инактивации фермента α_i . Соответственно устойчивость также зависит от каталитической эффективности действия фермента k_{cati} .

2. Скорость диссипации (инактивации) любого фермента цепи должна быть выше скорости ферментзависимого синтеза фермента: $\alpha_i > k_{ei}$. В противном случае при $\alpha_i < k_{ei}$ должен наблюдаться безудержный рост концентрации данного фермента.

3. Из условия $\Phi_i > v_0$ следует, что скорость конститутивного (постоянного) синтеза любого фермента цепи должна быть выше некоторого предела, зависящего от скорости катализа и стационарной скорости действия метаболической цепи v_0 :

$$V_{ei} > (\alpha_i - k_{ei})v_0/k_{ei}.$$

Суммируя изложенное выше, можно классифицировать условия перехода системы в неустойчивое критическое состояние.

Неустойчивость “первого” рода. “Угасание” конститутивного синтеза любого из ферментов цепи $V_{ei} \rightarrow 0$ (точнее $V_{ei} \rightarrow (\alpha_i - k_{ei})v_0/k_{ei}$). В этом случае концентрация i -го метаболита становится неопределенно высокой: $S_i \rightarrow \infty$. Возможно, что процессы, связанные со старением организма и возникновением дисбалансов на клеточном уровне, определяются этим механизмом возникновения неустойчивости.

Неустойчивость “второго” рода. Решение, при котором $k_{ei} \rightarrow \alpha_i$ для любого из ферментов цепи вызывает неконтролируемый синтез фермента. При $k_{ei} > \alpha_i$ имеет место экспоненциальный рост концентрации данного фермента (группы ферментов, группы клеток), что свидетельствует о переходе в онкологическое состояние.

Неустойчивость “третьего” рода проявляется при $V_i \rightarrow v_0$, т.е. при уменьшении максимальной скорости действия какого-либо фермента до уровня $S_i \rightarrow \infty$. Это состояние неконтролируемого повышения уровня какого-либо метаболита (или группы метаболитов) можно характеризовать как метаболический хаос и связанное с этим возникновение внутреннего токсикоза (ингибирования метаболических процессов каким-либо метаболитом в избыточной концентрации).

Результат изложенных выше представлений — удивительная по своей простоте концепция физиологического проявления кинетических режимов устойчивости и неустойчивости процессов в полиферментных метаболических цепях.

1. Устойчивое стационарное состояние системы химических реакций в клетке (а в конечном счете и в организме) характеризуется условиями $dS_i/dt = 0$, $dE_i/dt = 0$, для всех $i = 1, \dots, n$, что соответствует здоровому состоянию клетки и организма.

2. Пограничные режимы, проявляющиеся в несбалансированности части метаболических потоков, связанные с приближением к неустойчивым характеристикам хотя бы одного из участников процесса ($V_{ei} \rightarrow 0$, $k_{ei} \rightarrow \alpha_i$, $V_i \rightarrow v_0$) можно охарактеризовать на физиологическом уровне как болезнь. Метаболические расстройства, такие как диабет, гиперхолестеринемия и др. — проявление приближения к критическому состоянию системы.

3. Неустойчивость по любому из участников процесса связана с метаболическим хаосом ($S_i \rightarrow \infty$, $E_i \rightarrow \infty$), представляет собой переход системы в разрегулированное состояние и определяется как коллапс или смерть клетки (организма).

ЭФФЕКТЫ ИНГИБИРОВАНИЯ. ТОКСИНЫ И ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ

Экзогенные вещества, попадающие в систему, могут воздействовать на различные участки полиферментной цепи, включая системы, связанные с синтезом ферментов.

В полиферментной цепи можно условно выделить несколько “мишеней” для токсинов и лекарственных препаратов: 1) прямое ингибирование того или иного фермента; 2) ингибирование конститутивного синтеза какого-либо фермента; 3) супрессия (десупрессия) автокаталитического синтеза фермента; 4) ингибирование “оттока”, инактивация (диссипации) какого-либо фермента.

Прямое ингибирование i -го фермента, ингибирование конститутивного синтеза i -го фермента

В этих случаях имеем

$$\begin{cases} V_i(I) = \frac{V_i}{1 + I/K_{in}}, \\ V_{ei}(I) = \frac{V_{ei}}{1 + I/K_{in}}, \end{cases}$$

где K_{in} — константа ингибирования, равновесная константа диссоциации комплекса ингибитор — “мишень”. Анализ показывает, что в режимах прямого ингибирования или ингибирования конститутивного синтеза зависимость стационарной концентрации метаболита описывается одной и той же зависимостью от концентрации ингибитора, при этом существует критическая концентрация ингибитора, выше которой система теряет устойчивость. При $I \geq I_{cr} = \frac{K_{cr}}{\Phi_i/v_0 - 1}$, величина $S_i \rightarrow \infty$ (Φ_i — скоростной модуль, представленный уравнением (26)).

Видно, что критическая концентрация ингибитора зависит от всей совокупности кинетических параметров действия фермента, а именно от каталитической константы, скорости конститутивного синтеза, константы скорости диссипации α_i , константы скорости автокаталитического синтеза k_{ei} . При этом, чем выше каталитическая активность фермента и скорость его биосинтеза, тем более высокие концентрации ингибитора (токсина) может выдержать система.

В качестве “классического” примера можно привести действие ингибиторов ацетилхолинэстеразы. При малых концентрациях вещества того класса повышают уровень ацетилхолина в клетках мозга, тем самым улучшая процессы синаптической передачи. Это свойство ингибиторов ацетилхолинэстеразы используется при создании лекарств от болезни Альцгеймера. Более высокие концентрации (или эффективности ингибирования, характеризуемые константой K_{in}) вызывают несбалансированный рост ацетилхолина и нервно-мышечный паралич. Аналогичным действием обладают, по-видимому, все лекарственные препараты, поскольку все лекарства при высоких концентрациях токсичны.

Ингибитор—супрессор автокаталитического синтеза фермента

Динамику изменения концентрации i -го фермента можно представить уравнением

$$\frac{dE_i(t)}{dt} = V_{ei} + \left(k_{ei} - \frac{\alpha_i}{1 + I/K_{in}} \right) E_i, \quad (28)$$

где K_{in} — равновесная константа взаимодействия ингибитора с “мишенью”. Ингибитор в этом случае можно рассматривать как фактор стабилизации системы. В отсутствие ингибитора синтез в режиме $k_{ei} > \alpha_i$ система неустойчива по Ляпунову, однако в присутствии ингибитора в концентрации выше критической

$$I_{cr} = K_{in}(k_{ei}/\alpha_i - 1)$$

система сохраняет устойчивость. Таким образом, супрессор стабилизирует систему. На уровне физиологических ответов это означает, что вещество, обладающее характеристиками супрессора автокаталитического синтеза фермента, является противораковым препаратом.

Ингибирование “оттока”, инактивации (диссипации) i -го фермента

Уравнение скорости изменения концентрации (количества) данного фермента имеет вид (28). Ингибитор дестабилизирует систему. При

$$I > I_{cr} = K_{in}(\alpha_i/k_{ei} - 1)$$

система неустойчива по Ляпунову. Ингибирование “оттока” фермента может перевести систему в режим

$$k_{ei} > \frac{\alpha_i}{1 + I/K_{in}}, \quad (29)$$

тем самым индуцируя экспоненциальный рост концентрации фермента и переводя систему в неустойчивое состояние.

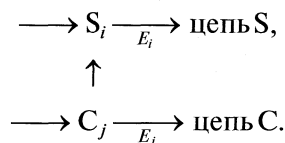
Таким образом, мы приходим к неочевидному выводу: уменьшение скорости инактивации какого-либо фермента может быть причиной онкологических заболеваний. Как известно, онкологические заболевания наиболее часто развиваются в пожилом возрасте. Возможно, с возрастом изменяется способность системы осуществлять эффективную “чистку” клеток (организма) от отслуживших свой срок ферментов. Это проявляется в уменьшении α_i и переводе системы в режим (29).

Итак, в полиферментной системе с учетом синтеза фермента мы имеем, по крайней мере, четыре типа “мишеней”. При этом токсины и лекарственные препараты — ингибиторы ферментов или их биосинтеза — могут вызвать достаточно разнообразные функциональные ответы.

ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИЕ ЛИНЕЙНЫЕ ЦЕПИ

В клетке метаболические цепи могут взаимодействовать вследствие того, что промежуточные субстраты одной цепи могут выступать в качестве

ингибиторов или активаторов (косубстратов) другой цепи



Рассмотрим два важных случая.

Ингибирование фермента цепи S метаболитом цепи C дестабилизирует систему. Если принять, что метаболит C_j , возникающий и расходуемый цепи C, ингибирует фермент E_i цепи S, стационарная концентрация вещества S_i может быть представлена уравнением

$$S_{ist} = v_0^S K_i^S \left(\frac{V_i^S}{1 + \frac{C_{jst}}{K_{in}}} - v_0^S \right),$$

где v_0^S — стационарная скорость процесса в цепи S, K_i^S — константа Михаэлиса для фермента E_i^S , V_i^S — максимальная скорость действия этого фермента, K_{in} — равновесная константа ингибирования i -го фермента цепи S метаболитом C_j . Как пример такого рода ингибирующих процессов можно рассматривать ингибирование ферментов ионами водорода, которое имеет неконкурентный характер. Соответственно стационарная концентрация метаболита C_j будет задана уравнением

$$C_{jst} = v_0^C K_{mi}^C / V_j^C - v_0^C, \quad (30)$$

где v_0^C — скорость процесса в цепи C, K_{mi}^C и V_j^C — параметры действия j -го фермента цепи C. В отсутствие ингибирования условие устойчивости цепи S дано неравенством $V_i^S > v_0^S$, при действии ингибитора C_j имеем

$$V_i^S > v_0^S \left(1 + \frac{V_i^C K_{in}^C}{K_{in}^C (V_j^C - v_0^C)} \right), \quad (31)$$

или $V_i^S / (1 + \Delta^C) > v_0^S$, где $\Delta^C = v_0^C K_{in}^C / K_{in}^C (V_j^C - v_0^C) > 0$.

Видно, что стационарное состояние цепи S возможно лишь при больших скоростях действия j -го фермента, т.е. при больших его концентрациях. Важно подчеркнуть, что кинетическое поведение цепи S зависит от кинетического поведения цепи C, а именно от v_0^C , K_{in}^C , V_j^C , скорости синтеза и диссоциации j -го фрагмента цепи C. Неустойчивость процесса в цепи C, $V_j \approx v_0^C$, автоматически делает неустойчивым процесс в цепи S.

Критическая концентрация метаболита C_j равна $C_{jcr} = K_{in}(V_i^S/v_0^S - 1)$. С учетом процесса синтеза фермента E_i цепи S , условие устойчивости имеет вид

$$\frac{\Phi^S}{v_0^S} > 1 + \Delta^C,$$

где Φ^S и Δ^C соответственно задаются уравнениями (26) и (31).

Синтез косубстрата в цепи S стабилизирует цепь S . Если принять, что i -й фермент цепи S использует в качестве косубстрата метаболит C_j , уравнение скорости этого фермента можно представить в виде:

$$V_i = k^{II} S_i C_j E_i^S / (K_{mi}^S + S_i),$$

где k^{II} — константа скорости реакции второго порядка. В этом случае максимальная скорость действия фермента будет зависеть от концентрации C_j и стационарная концентрация метаболита S будет дана функцией

$$S_{ist} = v_0^S K_{mi}^S / (K^{II} C_j - v_0^S).$$

Соответственно условие устойчивости цепи S можно представить в виде $k^{II} C_j > v_0^S$ или $C_j > v_0^S / k^{II}$.

Увеличение концентрации вещества C_j стабилизирует поведение цепи S . Соответственно с учетом процессов синтеза фермент E_j , стационарная концентрация косубстрата C_j может быть представлена уравнением:

$$C_{jst} = \frac{K_{mj}^C}{\Phi_j^C / v_0 - 1}.$$

Таким образом, поведение цепи S определяется кинетическими параметрами ферментной цепи C .

КОЛЛАПС — КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ НЕРВНОЙ СИСТЕМЕ

Представляет интерес выявление наиболее важных механизмов, повышающих вероятность перехода системы в критическое состояние и приводящих к невозможности сохранения устойчивого стационарного состояния. Для анализа удобно вычисление функции относительного критического изменения стационарной скорости процесса $(\Delta v/v_0)$, приводящее к изменению относительной концентрации метаболитов. Для реакции, не осложненной какого-либо рода эффектами, имеем

$$\left(\frac{\Delta S_0}{S_i} \right)_{st} = \frac{\Delta v}{v_0} \left/ \left[1 - \frac{v_0}{\Delta v} \left(1 + \frac{\Delta v}{v_0} \right) \right] \right., \quad i = 1, \dots, n.$$

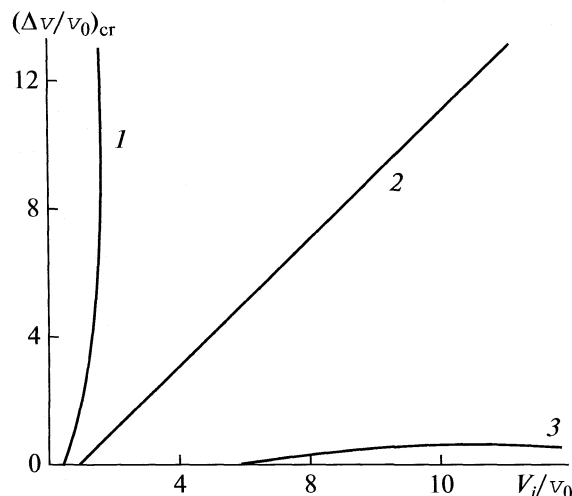


Рис. 2. Зависимость критической величины изменения стационарной скорости процесса от параметра V_i/v_0 для различных механизмов полиферментной реакции с отрицательной обратной связью [18]: 1 — ингибирование ввода S_1 , 2 — реакция без ингибитора, конкурентное ингибирование продуктом, 3 — неконкурентное ингибирование продуктом.

Соответственно критическое увеличение стационарной скорости дается уравнением:

$$(\Delta v/v_0)_{cr} = V_i/v_0 - 1, \quad i = 1, \dots, n. \quad (32)$$

Увеличение скорости ввода первого субстрата (стационарная скорость процесса) до величины $(\Delta v/v_0)_{cr}$ приводит систему в режим неконтролируемого роста i -го метаболита. Можно представить себе несколько механизмов стабилизации или дестабилизации системы.

Наиболее существенный фактор стабилизации — ингибирование продуктом или ввод первого субстрата, наиболее неблагоприятный фактор — неконкурентное ингибирование продуктом какого-либо фермента цепи.

Функции $(\Delta v/v_0)_{cr}$ для различных механизмов реакций с отрицательной обратной связью даны ниже.

1. Реакции без ингибирования или с конкурентным ингибированием продуктом или промежуточным метаболитом представлены одним и тем же уравнением (30). Эффекты ингибирования не отражаются на поведении системы с точки зрения перехода в критическое состояние.

2. Ингибирование ввода субстрата существенно стабилизирует систему с точки зрения зависимости от V_i/v_0 :

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0} \right)_{cr} = \left(\frac{V_i}{v_0} \right)^2 \frac{v_0}{\alpha K_{in}}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (33)$$

где α — константа скорости линейного оттока P (см. схему (15)), K_{in} — равновесная константа ингибирования. При прочих равных условиях зна-

чение $(\Delta v/v_0)_{cr}$ в этом случае существенно выше (квадратичная зависимость от V_i/v_0).

3. Наиболее острый фактор дестабилизации системы — неконкурентное ингибирование продуктом или промежуточным метаболитом. В этом случае

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{cr} = \left[\frac{\alpha K_{in}}{v_0} \left(\frac{\alpha K_{in}}{4v_0} + \frac{V_i}{v_0} \right) \right]^{1/2} - \frac{\alpha K_{in}}{2v_0}. \quad (34)$$

На рис. 2 приведено сравнение трех механизмов действия обратной связи — не осложненный случай, случай с ингибированием ввода S_1 , неконкурентное ингибирование продуктом. Расчеты сделаны по уравнениям (32)–(34) с использованием параметров $v_0/\alpha K_{in} = 5$. Видно, это при $V_i/v_0 = 10$, изменение скорости для неосложненного случая может достигать 11–12. В этих же условиях в случае неконкурентного ингибирования продуктом имеем $(\Delta v/v_0)_{cr} \approx 0.5$, т.е. увеличение скорости на 50% переводит систему в критическое состояние.

Наиболее существенным неконкурентным ингибитором в ферментативных системах является ион водорода [20]. Протонируя каталитические группы в активных центрах фермента ионы водорода по неконкурентному механизму ингибируют ферментативные реакции. Ионы водорода — самые распространенные продукты ферментных реакций, значительная часть которых приводит к образованию кислот. Можно полагать, что неконкурентное ингибирование ионами водорода — один из основных факторов, приводящих к коллапсу. В случае клеток центральной нервной системы этот процесс может блокировать клеточный метаболизм, приводя к коллапсу полиферментных цепей и, как следствие, к смерти организма. Существуют экспериментальные данные, подтверждающие этот механизм коллапса. В работах [21, 22] методом ЯМР-спектроскопии исследовались процессы *in vivo* в мозге животного после прекращения доступа кислорода. Эксперименты показали устойчивое снижение концентрации АТФ до уровня ~15% от нормального за время ~30 мин, а также соответствующее увеличение концентрации фосфата и резкое закисление среды.

Подобное явление обусловлено тем, что стационарность уровня АТФ в клетках мозга определяется процессами митохондриального или гликолитического синтеза АТФ и его гидролиза под действием гидролитических ферментов АТФ-аз. При блокировке доступа кислорода в мозг и соответственно при блокировке синтеза происходит достаточно быстрый гидролиз АТФ, сопровождаемый накоплением фосфорной кислоты. При этом наблюдается очень быстрое увеличение концентрации ионов водорода и падение pH. Это происходит в области действия многих ферментов, содержащих имидазольную группу гистиди-

на в качестве компонента активного центра [20]. Данный процесс вызывает, по-видимому, лавинообразное уменьшение активности многих ферментов, коллапс системы и смерть организма.

Таким образом, совокупность химических реакций, протекающих в живой материи, характеризуется наличием устойчивого стационарного состояния. Однако существуют определенные области значений параметров, в которых состояние системы становится неустойчивым, а потоки веществ — несбалансированными. В результате использованного подхода применительно к теории полиферментных цепей установлена возможность анализа физиологического проявления режимов устойчивости и неустойчивости. Устойчивое стационарное состояние системы соответствует здоровому состоянию клетки или организма, в то время как пограничные режимы, проявляющиеся в несбалансированности потоков, можно физиологически охарактеризовать как заболевание. Неустойчивость по любому из метаболитов — участников процесса — представляет собой переход к метаболическому хаосу, разрегулированному состоянию, и может быть определена как коллапс (гибель) клеток, клеточных популяций и организма в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1984. 463 с.
2. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. школа, 1978. 368 с.
3. Варфоломеев С.Д., Зайцев С.В. Кинетические методы в биологических исследованиях. М.: Изд-во МГУ, 1982. 345 с.
4. Химическая и биологическая кинетика / Под ред. Н.М. Эмануэля. М.: Изд-во МГУ, 1983. 296 с.
5. Химическая энзимология / Под ред. И.В. Березина, К. Мартинка. М.: Изд-во МГУ, 1983. 278 с.
6. Яковлев В.А. Кинетика ферментативного катализа. М.: Наука, 1965. 248 с.
7. Полторак О.М., Чухрай Е.С. Физико-химические основы ферментативного катализа. М.: Высш. школа, 1971. 312 с.
8. Вольтерра В. Математическая теория борьбы за существование. М.: Наука, 1976. 286 с.
9. Lotka A.J. Elements of Mathematical Biology. N.Y.: Dover Publishing, 1956. 472 p.
10. Романовский Ю.М., Степанова Н.А., Чернавский Д.С. Математическая биофизика. М.: Наука, 1984. 304 с.
11. Эмануэль Н.М., Евсеев Л.С. Количественные основы клинической онкологии. М.: Медицина, 1970. 264 с.
12. Ершов Ю.А., Котин В.В. Математические модели кинетики опухолевых процессов // Химическая и биологическая кинетика — новые горизонты. Т. 1. Химическая кинетика. М.: Химия, 2005. 704 с.

13. Варфоломеев С.Д., Калюжный С.В. Биотехнология: кинетические основы микробиологических процессов. М.: Высш. школа, 1990. 296 с.
14. Ляпунов А.М. Общая задача об устойчивости движения. М.: Меркурий-Пресс, 2000. 299 с.
15. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1969. 279 с.
16. Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д. Элементы прикладной математики. М.: Наука, 1967. 646 с.
17. Самойленко А.М., Кривошея С.А., Перстюк Н.А. Дифференциальные уравнения: примеры и задачи. М.: Высш. школа, 1989. 383 с.
18. Варфоломеев С.Д., Гуревич К.Г. Биокинетика. М.: ФАИР-Пресс, 1999. 716 с.
19. Капица С.П. Общая теория роста человечества: сколько людей жило, живет и будет жить на Земле. М.: Наука, 1999. 190 с.
20. Варфоломеев С.Д. Химическая энзимология. М.: Изд. центр "Академия", 2005. 490 с.
21. Лиходий Ст.С., Лиходий С.Ст., Сибельдина Л.А., Семенова Н.А. Нейрохимия. М.: Наука, 1988. С. 415.
22. Помяткин И.А., Семенова Н.А. // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 3. С. 414.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 536.7

КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ В СИСТЕМЕ Zn–Cd–Te

© 2010 г. П. П. Москвин*, Л. В. Рашковецкий**, Ф. Ф. Сизов**

*Житомирский государственный технологический университет, Украина

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

**Национальная академия наук Украины, Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева, Киев

Поступила в редакцию 21.07.2009 г.

Выполнен поиск кинетических поправок на пересыщение исходной жидкой фазы, обеспечивающих получение слоев твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ заданного состава при низких температурах осаждения (500–600°C). Получено удовлетворительное соответствие результатов кинетического моделирования с экспериментальными данными. Показана необходимость учета поправок на пересыщение исходной жидкой фазы для данных о фазовых равновесиях в системе Zn–Cd–Te при поиске температурно-временных условий кристаллизации слоев заданного состава.

Твердые растворы $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ представляют практический интерес как переходный буферный слой при формировании высокоэффективных полупроводниковых гетероструктур на основе системы Cd–Hg–Te, которые широко применяются в оптоэлектронных преобразователях, регистрирующих инфракрасное излучение. Кроме того, указанный материал может быть использован в качестве датчиков рентгеновского излучения и проникающей радиации. Поэтому анализ процесса получения достаточно толстых (более 10 мкм) и структурно совершенных слоев твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ из собственной жидкой фазы составляет важную практическую задачу. Из всех возможных диапазонов изменения составов исходного расплава акцент смещался на жидкую фазу, обогащенную теллуридом. Именно в теллуридовом углу диаграммы состояния системы Zn–Cd–Te наиболее просто реализовать технологический процесс эпитаксиальной кристаллизации.

Процесс формирования многослойных структур становится существенно проще, если каждый последующий слой твердого раствора в структуре осаждать при одинаковых или достаточно близких температурах. Существенное различие в основных физико-химических свойствах твердых растворов систем Cd–Hg–Te и Zn–Cd–Te накладывает достаточно жесткие ограничения на концентрации исходных компонентов в расплаве при реализации таких режимов роста. Действительно, основной проблемой при разработке такого рода технологического процесса получения гетероструктур из твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ является малая растворимость цинка в теллуридовом расплаве при температурах роста слоя в системе Cd–Hg–Te. Напомним, что наиболее часто эпитаксиальная кристаллизация в си-

стеме Cd–Hg–Te на подложку CdTe осуществляется в температурном интервале 500–600°C. Малая растворимость цинка (на уровне 10^{-3} – 10^{-4} ат. доли) в теллуридовом расплаве в указанном температурном диапазоне предполагает прецизионные условия роста, которые трудно найти без термодинамического анализа процессов, протекающих в кристаллизационной системе.

Основой выбора условий проведения процесса эпитаксиального наращивания, как правило, служат данные по фазовым равновесиям в системе. Допуская существование в расплаве нескольких ассоциатов и применяя приближение полиассоциированных растворов, мы разработали термодинамическую модель расплава и выполнили анализ фазовых равновесий в родственной системе Cd–Hg–Te [1, 2]. В работах [3–5] выполнен расчет фазовых равновесий в системе Zn–Cd–Te, однако в них в основном исследовалась возможность применения модели полиассоциированного расплава к описанию фазовых равновесий в полупроводниковых системах класса A^2B^6 . В то же время ни экспериментальных и расчетных данных [6–8], ни наших результатов [3–5] оказывается недостаточно для термодинамического обоснования выбора условий осаждения твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ в температурных условиях, близких к температурным условиям роста активного слоя из $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Отметим также, что, по нашим данным, анализ фазовых равновесий при столь низких температурах (500–600°C) в тройной системе Zn–Cd–Te не проводился. Нижний предел расчетов линий равновесия согласно [6–7], ограничен температурами 800–950°C, существенно более высокими, чем предлагается для реализации указанного режима роста. В то же время экспериментальные данные [8] для обогащенного

теллуrom угла диаграммы ограничены рядом то-чек, явно недостаточным для ориентации в выбо-ре условий проведения процесса эпитаксии.

Низкие температуры проведения эпитакси-ального процесса (500–600°C) в системе Zn–Cd–Te обуславливают малую растворимость компо-нентов твердого раствора в собственной жидкой фазе. В то же время реализация достаточно высо-кой скорости роста слоев предполагает необходи-мость формирования в расплаве значительных потоков вещества к фронту кристаллизации. При значительном различии в растворимостях каждо-го из компонентов в расплаве возникает ситуа-ция, когда раствор по одному из компонентов яв-ляется достаточно насыщенным, а формирование существенного потока второго компонента к фронту роста возможно, только когда его относи-тельное парциальное пересыщение становится очень значительным. Такая ситуация наблюда-лась, правда не очень отчетливо, при анализе диффузионной кинетики роста слоев твердых растворов Cd–Hg–Te [3] и многокомпонентных слоев системы A^3B^5 [9]. Эффект проявлялся в уменьшении коэффициентов распределения ком-понентов по сравнению со своими равновесными величинами, которые в такой ситуации превра-щались в свои эффективные аналоги [9]. При этом различие между указанными коэффициен-тами для компонента с малой растворимостью оказывалось очень значительным, особенно при достаточно высокой скорости кристаллизации слоя при выбранной температуре.

Именно такая ситуация просматривается в си-стеме Zn–Cd–Te, когда по данным о фазовых равновесиях осуществляется выбор состава жид-кой фазы, который должен обеспечивать кри-сталлизацию слоя материала при температурах ниже 650°C. В соответствии с приведенными со-ображениями, надеяться на достоверный прогноз исходных условий проведения процесса роста только на основании данных о диаграмме состоя-ния системы, нецелесообразно. Это означает, что выполненный ранее анализ фазовых равновесий в системе [3–5] должен быть дополнен кинетиче-скими представлениями о процессе роста.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Кинетическая диффузионная модель кристал-лизации в эпитаксиальной системе базируется на предположении, что скорость роста слоя ограни-чивается массопереносом вещества к межфазной границе, тогда как на поверхности роста концен-трации компонентов связаны между собой урав-нениями фазовых равновесий [1, 2, 4, 10]. Реше-ние изотермической диффузионной задачи в приближении независимой диффузии, когда рас-плав можно рассматривать как полубесконечную

среду по отношению к границе раздела фаз, дает следующие взаимосвязи между концентрациями компонентов на фронте роста, содержанием ком-понентов в исходной жидкой фазе и кинетиче-скими параметрами системы [10]:

$$x_{s,i}^0 - x_i^0 = \frac{x_i^\infty - x_i^0}{\sqrt{\pi}(\lambda/\Delta_i^{1/2})\exp(\lambda^2/\Delta_i)\operatorname{erfc}(\lambda/\Delta_i^{1/2})},$$

$$\lambda = \frac{c_s}{c_l} \left(\frac{t}{D_{Cd}} \right)^{1/2} V(t), \quad h = \int_0^t V(t) dt = 2\lambda \frac{c_l}{c_s} (D_{Cd} t)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\Delta_i = D_i/D_{Cd}, \quad i = \text{Zn, Cd},$$

где $x_{s,i}^0$ и x_i^0 — концентрации компонентов на рас-тущей границе со стороны твердой и жидкой фаз; x_i^∞ — содержание компонента в расплаве вдали от межфазной границы (состав исходной жидкой фазы); D_i — собственный коэффициент диффузии компонента; λ , $V(t)$ и h — параметр скорости ро-ста, мгновенная скорость роста слоя и его толщи-на соответственно; c_s и c_l — мольные плотности твердого раствора и расплава в условиях проведе-ния процесса.

В представленном выражении пренебрегается диффузионным отводом вещества в объем под-ложки. Такое допущение оправдано существенно меньшей скоростью диффузионных процессов в объеме растущей твердой фазы по сравнению со скоростью диффузии компонентов в расплаве. В качестве независимых переменных в приведен-ных уравнениях выбраны содержания цинка и кадмия, так как в моделируемом процессе осу-ществляется кристаллизация твердого раствора из расплава, который более чем на 95% состоял из жидкого теллура.

В соответствии с моделью диффузионно-огра-ниченной кристаллизации, концентрации ком-понентов на границе роста $x_{s,i}^0$, x_i^0 связаны между собой уравнениями фазовых равновесий. Необ-ходимые для расчетов уравнения фазовых равно-весий в рамках модели полиассоциированных растворов и параметры диссоциации комплексов представлены в [1, 2, 4].

Коэффициент диффузии кадмия в жидком теллуре определялся при обработке прямых экс-периментальных данных о диффузионном пере-носе в системе Cd–Te капиллярным методом [11]. По нашим данным это — единственные результа-ты по экспериментальному определению величи-ны указанного параметра. В то же время его при-менение в наших расчетах процесса массоперено-са при эпитаксии в системе Cd–Hg–Te [4, 12] оказалось не очень успешным. Для достижения удовлетворительного соответствия расчетов экс-перименту по зависимости толщины слоя, оса-ждаемого в изотермических условиях при ~500°C, потребовалась некоторая корректировка его зна-

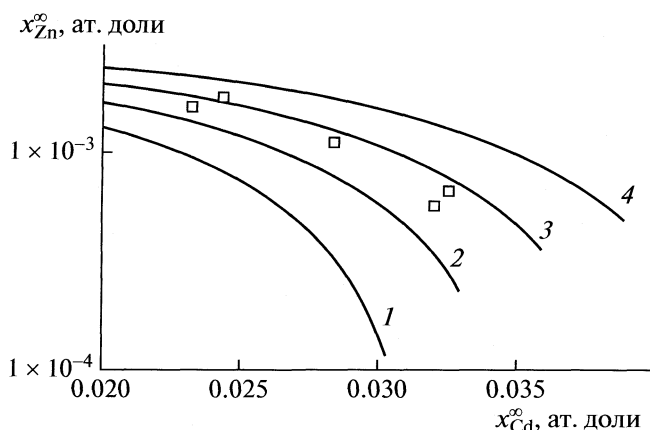


Рис. 1. Состав исходной жидкой фазы (x_{Zn}^{∞} , x_{Cd}^{∞}), который обеспечивает кристаллизацию твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ различного состава при температуре роста 550°C и различных переохлаждениях ΔT системы. Точки — экспериментальные данные настоящей работы; 1 — ликвидус при 550°C ; кривые 2, 3 и 4 — относятся к переохлаждениям $\Delta T = 5, 10$ и 15 К и соответствуют температурам ликвидуса $555, 560$ и 565°C .

чения по сравнению с данными [11]. Так, соответствие экспериментам достигалось при несколько меньшей величине этого параметра, чем следовало бы по данным, рекомендованным в [11].

Необходимость такой коррекции в [4, 12] объяснялась не совсем точным соответствием условий проведения измерений условиям проведения эпитаксиальной кристаллизации на подложке CdTe с кристаллографической ориентацией (111). Известно о существовании кинетических ограничений в скорости протекания поверхностных реакций при росте слоя в направлении (111). Последние ответственны за меньшую скорость роста слоя с кристаллографической ориентацией (111) по сравнению со скоростью роста слоя с ориентацией (100) [9]. Исходя из приведенных соображений, в настоящих расчетах рассматриваемый параметр был выбран равным полученному в [12] и соответствовал величине $2.8 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Что касается коэффициента диффузии цинка в расплаве теллура, то из-за отсутствия экспериментальных данных по этому параметру его выбор в расчетах основывался на следующих положениях. Опыт применения диффузионной модели роста к описанию эпитаксиальной кристаллизации показал [9], что для типичных температур процесса экспериментально найденные величины коэффициентов диффузии различных веществ в различных металлических растворителях отличаются достаточно слабо (не более чем в 2–3 раза). В то же время из формул (1) следует, что составы контактирующих фаз зависят только от квадратного корня из отношения диффузионных

коэффициентов (параметр $\Delta_{\text{Zn}}^{1/2}$). Прямые расчеты по (1) показывают, что вариация Δ_{Zn} в интервале от 0.8 до 1.2 вызывает изменение расчетного состава твердого раствора не более чем на 0.003 мол. доли. Такое изменение выходного параметра расчетов не может служить определяющим фактором в доказательстве применимости диффузионной модели роста к эпитаксиальному процессу в системе и не выходит за рамки достоверности самих модельных представлений. Это позволяет не столь жестко относиться к выбору абсолютных значений указанных параметров и принять их в расчетах равными и соответствующими значению: $D_{\text{Zn}} = D_{\text{Cd}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Необходимо все же отметить, что абсолютная величина диффузионных коэффициентов, в первую очередь, отражается на скорости роста новой фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по выращиванию пленок твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ состава $x \approx 0.05$ – 0.20 мол. доли проводились методом жидкофазовой эпитаксии в закрытой вакуумированной системе в температурном интервале 550 – 600°C из пересыщенных расплавов, растворителем в которых являлся теллур. Состав выращенных слоев определялся методом рентгеновской дифрактометрии по кривым отражения CuK_α -излучения. Точность определения состава твердого раствора составляла 3% относительно измеряемого состава. Слои осаждались на химически полированные монокристаллические подложки CdTe , полученные со слитков, выращенных вертикальным методом Бриджмена. Кристаллографическая ориентация подложек (111). Особое внимание при проведении осаждения уделялось полному удалению расплава с поверхности выращенной пленки. Это достигалось за счет интенсивного вращения ростовой системы после проведения эпитаксиального наращивания, что позволяло получать зеркально гладкую поверхность выращенного слоя. На поверхности слоев отчетливо наблюдались микрорельефные дефекты, которые свойственны послойным механизмам фазообразования, типичным для целого ряда полупроводниковых соединений [13, 14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные результаты кинетического моделирования кристаллизационного процесса совместно с экспериментальными данными настоящей работы представлены на рис. 1–4. На рис. 1 даны зависимости концентраций компонентов в исходном расплаве (x_{Zn}^{∞} , x_{Cd}^{∞}), которые обеспечивают осаждение твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ при температуре роста в системе 550°C и различных его

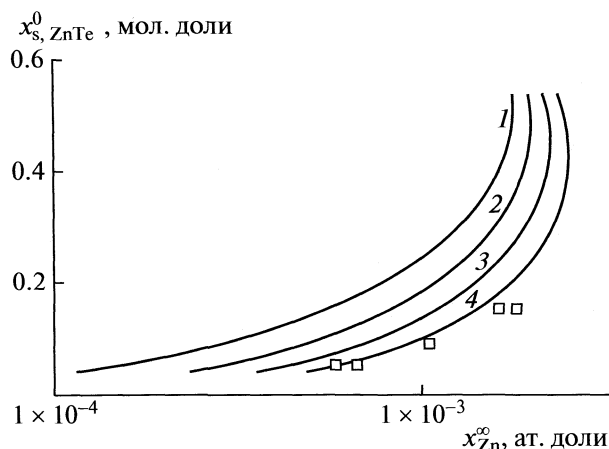


Рис. 2. Зависимости состава твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ от содержания цинка в исходной жидкой

фазе x_{Zn}^{∞} при его кристаллизации с различными переохлаждениями ΔT системы. Температура роста 550°C , точки — экспериментальные данные настоящей работы для указанной температуры роста; 1 — солидус системы при 550°C ; кривые 2, 3, 4 соответствуют $\Delta T = 3, 5$ и 10 K и обеспечивают кристаллизацию материала состава $x_{\text{s, ZnTe}}^0$ при указанной температуре роста.

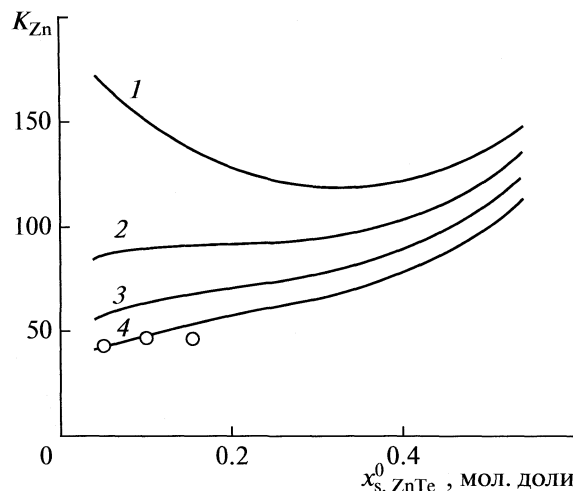


Рис. 3. Зависимости равновесного K_{Zn}^0 (1) и эффективных коэффициентов распределения цинка $K_{\text{Zn}}^{\text{ef}}$ (2, 3 и 4) при кристаллизации твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ из жидкой фазы, переохлажденной на $\Delta T = 3, 5$ и 10 K; точки — экспериментальные данные настоящей работы.

переохлаждениях и соответственно различных скоростях роста слоев. Представленные данные были получены следующим образом. По заданному составу твердого раствора $x_{\text{s, Zn}}^0$ при температуре роста при помощи уравнений гетерофазного равновесия из [1, 2] рассчитывались концентрации компонентов в жидкой фазе на поверхности роста x_i^0 . Далее при помощи уравнений (1) и тех же уравнений фазовых равновесий, но записанных для температуры насыщения, находился состав исходной жидкой фазы x_i^{∞} . Последняя процедура означает, что состав исходной жидкой фазы соответствует расчетному ликвидусу системы, но при температуре насыщения. Необходимые для решения уравнения фазовых равновесий термодинамические параметры модели полиассоциированных растворов для системы Cd—Te заимствованы из работ [1, 2], а для систем Zn—Te и Zn—Cd—Te — из [3, 4].

На рис. 1 также представлены составы исходной жидкой фазы, которые использовались при осуществлении эпитаксиального процесса в системе Zn—Cd—Te в настоящей работе. Эти экспериментальные результаты получены путем растворения подложки CdTe (111B) в ненасыщенном по отношению к данным ликвидуса расчетной диаграммы состоянии расплаве. Известно, что отождествлять экспериментальные данные, полученные путем растворения подложки, с ликвидусом системы при температуре растворения не всегда правомерно [9, 15]. В первую очередь, та-

кое утверждение обусловлено следующими факторами. При контакте жидкой и твердой фазы с разным количеством компонентов, в последней образуется тонкий (тысячи ангстрем) переходный слой. Для системы твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ характерна сильная зависимость периода кристаллической решетки от состава материала. Поэтому переходный слой, сформировавшийся в подложке из теллурида кадмия, оказывается упруго напряженным. Упруго деформированный слой твердой фазы может находиться в термодинамическом равновесии только с пересыщенным расплавом [15].

В то же время равновесное состояние системы может быть достигнуто либо избыточным растворением подложки по отношению к ликвидусу системы, либо путем ее охлаждения на величину контактного переохлаждения [9, 15]. Оценка величины контактного переохлаждения для растворения подложки (источника CdTe) в расплаве Zn—Cd—Te при температуре 560°C в зависимости от планируемого к осаждению состава твердого раствора ($x_{\text{ZnTe}} = 0.1\text{--}0.2$ мол. доли) по приближенному выражению из [15] дает значение в интервале 1–4 K. К указанной неопределенности в нахождении температуры ликвидуса системы методом растворения подложки следует добавить и изменение состава исходной жидкой фазы вследствие диффузии из нее цинка в растворяющуюся подложку. Если принять во внимание влияние отмеченных факторов на параметры равновесного состояния системы расплав—подложка, то на-

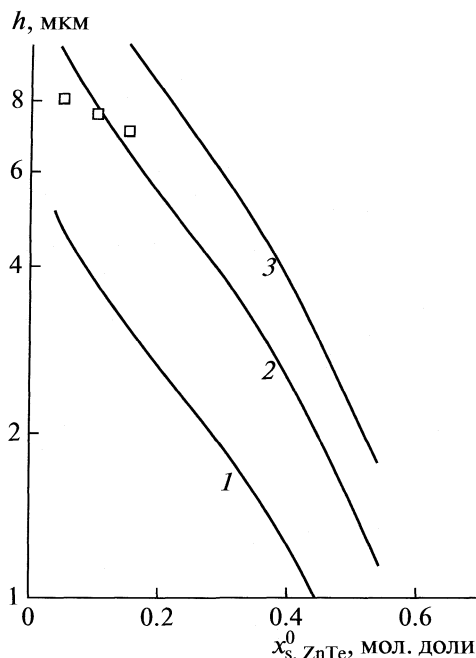


Рис. 4. Зависимости толщины слоя твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, осаждаемого за 5 мин роста, от его состава. Исходное переохлаждение системы $\Delta T = 5$ (1), 10 (2) и 15 К (3), точки — экспериментальные данные настоящей работы.

блюдаемое соответствие расчетов линии ликвидуса эксперименту по растворению подложки-источника при температуре 560°C (линия 3) можно признать удовлетворительным.

На рис. 2 представлены зависимости состава твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ от концентрации цинка в исходной жидкой фазе при различных переохлаждениях системы и температуре роста 550°C . Видно, что удовлетворительное соответствие расчетов экспериментам достигается для кривой 4, которая рассчитана с учетом кинетических эффектов в жидкой фазе и при существовании ее значительного исходного переохлаждения $\Delta T = 10$ К. Отметим, что никакими вариациями параметров равновесной термодинамической модели роста (представления о фазовых равновесиях в системе, линия 1 на рис. 1, 2) не удавалось достигнуть даже близкого взаимного расположения расчетных и экспериментальных данных о таком кристаллизационном процессе. Еще раз отметим, что для реализованного процесса характерно осаждение пленки значительной толщины, когда растворимости компонентов твердого раствора в исходном расплаве различаются более, чем на 2–3 порядка. Поэтому данные рис. 2 следует рассматривать как доказательство необходимости применения кинетического описания процесса роста при столь низких для системы $\text{Zn}–\text{Cd}–\text{Te}$ температурах. При этом данные о фазовых равновесиях в системе могут служить только очень гру-

бым приближением в выборе условий поведения кристаллизационного процесса.

Более весомым подтверждением сделанному выводу следует признать данные рис. 3, где представлены зависимости равновесного $K_{\text{Zn}}^0 = x_{s,\text{Zn}}^0/2x_{\text{Zn}}^0$ и эффективного $K_{\text{Zn}}^{\text{ef}} = x_{s,\text{Zn}}^0/2x_{\text{Zn}}^\infty$ коэффициентов распределения цинка от состава растущего твердого раствора. (Множитель 2 появляется при пересчете мольных долей в атомные). Из рис. 3 видна сильная зависимость коэффициента распределения цинка от степени переохлаждения системы. Действительно, при любой реально используемой на практике величине переохлаждения системы, наблюдаемый коэффициент распределения оказывается существенно отличным от своего равновесного аналога (линия 1). Поэтому можно утверждать, что игнорирование кинетического эффекта может быть основной причиной различия результатов расчетов, выполненных в равновесном приближении, с экспериментальными данными по эпитаксиальной кристаллизации в системе.

На рис. 4 представлены зависимости толщины слоев, осаждаемых за 5 мин кристаллизации при различных переохлаждениях исходной жидкой фазы, от состава твердого раствора. Там же представлены экспериментальные данные настоящей работы для величины переохлаждения системы 10 К. Можно утверждать, что наблюдается удовлетворительное соответствие расчетов, выполненных при выбранных значениях коэффициентов диффузии (линия 2), экспериментам. Необходимо отметить, что из расчетов следует ожидать достаточно резкого уменьшения скорости роста слоев по мере увеличения содержания цинка в твердой фазе даже при сохранении достаточно высокого переохлаждения системы (вплоть до 15 К). В рамках диффузионной модели единственной причиной резкого уменьшения скорости роста может служить резкое уменьшение величины наклона линии ликвидуса системы (величина производной $(\partial T/\partial x_{\text{Zn}})_{x_{\text{Cd}}=\text{const}}$ при обогащении материала цинком. В такой ситуации даже при значительном переохлаждении системы невозможно сформировать существенные диффузионные потоки компонентов к границе роста, что неизбежно влияет на скорость осаждения твердой фазы.

Таким образом, полученные результаты по исследованию низкотемпературной эпитаксии в системе $\text{Zn}–\text{Cd}–\text{Te}$ позволяют утверждать о возможности кристаллизации эпитаксиальных слоев твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ в температурных условиях, близких к условиям формирования активного слоя $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в гетероструктуре, предназначенной для работы в ИК-диапазоне длин волн. При этом выбор температурно-временных

режимов кристаллизации должен осуществляться с учетом поправки на пересыщение исходной жидкой фазы, т.е. с использованием кинетических представлений о процессе роста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвин П.П., Рашковецкий Л.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1568.
2. Moskvina P.P., Khodakovskiy V., Rashkovetskii L., Stron-ski A.V. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 10. P. 2617.
3. Рашковецкий Л.В., Москвин П.П., Сизов Ф.Ф. // VI Междунар. школа-конф. "Актуальные проблемы физики полупроводников". Дрогобыч, Украина, 2008. С. 235.
4. Moskvina P., Avramchuk E., Rashkovetskii L. et al. // Joint Conf.: "Advances Materials: 6th Workshop on Functional & Nanostruct. Matter, 10th Conf. Intermolecular & Magnetic Interaction in Matter". 27–30 sept., 2009. Sulmona-L'Aquila, Italy, P. 221.
5. Kavertsev S.V., Rashkovetsky L.V., Zhovnir G.I. // Abst. of 6 Inter. Conf.: "Material Sci. & Mater. Proper. For Infrared Optoelectronics". Kiev. Ukraine. 22–24 May. 2002. P. 90.
6. Steininger J., Strauss A.J., Brebrick R.F. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 116–117. № 10. P. 1305.
7. Laugier A. // Revue de Physique Appliquee. 1973. V. 8. № 9. P. 259.
8. Haloui A., Feutelais Y., Legendre B. // J. Alloys and Compounds. 1997. V. 260. P. 179.
9. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1991. 174 с.
10. Small M., Chez R. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 8. P. 5322.
11. Мовланов Ш., Кулиев А.А. // ФТТ. 1962. № 2. С. 541.
12. Москвин П.П., Рашковецкий Л.В., Ходаковский В.В. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 1. С. 27.
13. Beketov G.V., Rashkovetskiy L.V., Rengevych O.V., Zhovnir G.I. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. 2000. V. 3. № 1. P. 5.
14. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. М.: Металлургия, 1985. 160 с.
15. Болховитянов Ю.Б. Контактные явления на границе раздела фаз перед жидкофазовой гетероэпитаксией соединений A^3B^5 . Препринт 2-82. Новосибирск, 1982. 51 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.723.3

ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CO, H₂, CH₃OH С ПОВЕРХНОСТЬЮ
γ-Al₂O₃ И Cu–Zn-ОКСИДНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

© 2010 г. Л. Н. Курина, Н. И. Косова, Л. П. Шиляева, Е. А. Никитич

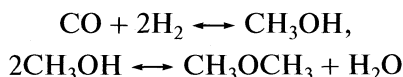
Томский государственный университет

E-mail: kosova@mail.tsu.ru

Поступила в редакцию 21.07.2009 г.

Изучена термодесорбция CO, H₂ и CH₃OH с поверхности промышленного катализатора синтеза метанола Catalco-58 и γ-Al₂O₃. Показано, что в интервале температур 75–400°C наблюдается слабое взаимодействие газов с поверхностью образцов. Установлено, что десорбция газов подчиняется уравнению Вигнера–Поляни второго порядка, рассчитаны энергии десорбции каждого газа. Изучен механизм процесса синтеза диметилового эфира.

Исследования в области синтеза диметилового эфира ряда компаний (Air Products and Chemicals, Haldor Topsøe и др.) показали, что оптимальным с точки зрения химии и экономики является двухстадийный процесс [1]:



Технология получения диметилового эфира основана на процессе одновременного получения из синтез-газа метанола, реализующегося на Cu-содержащем оксидном катализаторе, с последующей дегидратацией метанола в диметиловый эфир на γ-Al₂O₃ при температуре до 400°C. Остается невыясненным вопрос о характере взаимодействия основных участников процесса синтеза диметилового эфира – водорода, монооксида углерода и метанола с поверхностью катализаторов.

Известно [2], что водород с поверхности оксидов десорбируется в двух и более формах. Для CO характерно образование ряда поверхностных форм, для метанола – образование метоксильных комплексов различного строения [3, 4]. С поверхностью разных оксидов наблюдается десорбция этих газов в нескольких формах [5–8]. В данной работе изучено взаимодействие CO, H₂, CH₃OH с поверхностью промышленного катализатора синтеза метанола Catalco-58 и γ-Al₂O₃, являющихся катализаторами синтеза и дегидратации метанола до диметилового эфира. Задачей ставилось установление характера десорбции газов методом термопрограммированной десорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны промышленный катализатор синтеза метанола Catalco-58 фирмы “Johnson Matthey Catalysts” (далее обозначен как R-1) и γ-Al₂O₃. В качестве

реагентов использованы: CO, H₂ (H₂/Ar) и CH₃OH(ж) (с_{CH₃OH} = 99.9%). Чистота продуктов подтверждена хроматографически. Пористая структура и удельная поверхность образцов определены методом БЭТ с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStar II (3020) производства Micromeritics (США). Удельная поверхность рассчитана по изотермам адсорбции азота при –197°C, предварительно образцы дегазировались при 300°C в течение 2 часов в потоке гелия. Объем и размер пор образцов определены по модели BJH (Barett–Joyner–Halenda) из данных по изотермам десорбции и адсорбции соответственно при относительном давлении (p/p₀) = 0.99. Структурные характеристики образцов до и после проведения экспериментов по термопрограммированной десорбции приведены в табл. 1.

Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с медным анодом CuK_α до проведения термопрограммированной десорбции. Полученные данные сопоставляли с табличными значениями по картотеке ASTM с использованием программного продукта Match (Phase Identification from Powder Diffraction Version 2.1). Показано, что образец R-1 включает фазы CuO, ZnO и Al₂O₃. Кроме того, в состав метанольного катализатора входит MgO (3–4%), который не определяется, так как его концентрация лежит ниже предела обнаружения. Подтверждено, что образец Al₂O₃ содержится в виде γ-фазы.

Исследования по термодесорбции проведены на автоматизированной термодесорбционной установке, изготовленной фирмой ООО “КВАРТА” (г. Новосибирск), которая позволяет проводить измерения до температуры 550°C. Для обезгаживания поверхности образцы предварительно нагревали в потоке гелия со скоростью нагрева

10 К/мин до 500°C и прокачивали при этой температуре в течение 1 ч.

Эксперимент проводили следующим образом. Образец ($V = 1 \text{ см}^3$) помещали в кварцевый реактор и нагревали линейно со скоростью нагрева 10 К/мин до 500°C при пропускании гелия со скоростью 20 мл/мин. После этого проводили адсорбцию реакционного газа (H₂ и CO), понижая температуру от 500 до 100°C. Десорбцию газа с поверхности проводили в интервале температуры от 100 до 500°C со скоростью нагрева 10 К/мин. Метанол на этапе адсорбции вводили в объеме 10 мкл при температуре ~20°C в жидком состоянии непосредственно в реактор. Для проверки достоверности результатов каждый опыт дублировался.

Энергию активации десорбции рассчитывали по уравнению Вигнера–Поляни второго порядка:

$$\frac{E_{\text{дес}}}{RT^2} = \frac{\theta_s \nu_2}{\beta} \exp(-E_{\text{дес}}/RT), \quad (1)$$

где T – температура десорбции (К), θ_s – первоначальное заполнение поверхности адсорбата, ν – фактор частоты, (с⁻¹); β – скорость нагрева, град/мин.

Применимость уравнения второго порядка доказана линейной зависимостью экспериментальных данных в координатах $\ln(1/\theta_s - 1/\theta_0)/T^2 - 1/T$, где θ_0 – степень полного заполнения поверхности. Для уравнения Вигнера–Поляни первого порядка линейной зависимости не получено.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Десорбция водорода. С поверхности метанольного катализатора R-1 термодесорбция водорода протекает в две стадии (рис. 1, кривая 1). Основное количество водорода выделяется в области температур 90–400°C с $T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$. Энергия активации десорбции равна $E_{\text{дес}} = 39 \text{ кДж/моль}$. Остальное количество водорода десорбируется выше 405°C, что свидетельствует о выделении второй формы сорбированного водорода, предположительно атомарной, т.е. можно предложить о наличии сорбированного на поверхности катализатора водорода в ходе синтеза диметилового эфира в интервале температур 200–400°C в слабо связанной форме.

Проведенные эксперименты показали, что при термодесорбции водорода с поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 75–400°C наблюдается один большой пик с температурой максимума десорбции водорода 200°C (рис. 1, кривая 2). Очевидно, эта форма десорбции относится к молекулярному состоянию водорода [9]. Это подтверждается расчетом энергии активации десорбции, которая для пика с $T_{\text{max}} = 200^\circ\text{C}$ равна 36 кДж/моль. Это свидетельствует о слабой адсорбции водорода

Таблица 1. Структурные характеристики образцов

Образец	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	V , см ³ /г	r , Å
Исходные образцы			
R-1	110	0.0005–0.0010	25–118
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	250	0.0018–0.0024	40–200
После термодесорбции водорода			
R-1	73	0.0003–0.0004	20–478
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	238	0.0016–0.0035	24–194
После термодесорбции монооксида углерода			
R-1	80	0.0005–0.0009	25–231
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	228	0.0015–0.0034	24–488
После термодесорбции метанола			
R-1	77	0.0006–0.0012	24–331
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	229	0.0016–0.0034	24–188

Обозначения: V – объем пор, r – радиус пор.

на поверхности катализатора в интервале температур 50–400°C. Возможна более высокотемпературная форма адсорбции H₂, которая не реализуется в эксперименте.

Десорбция CO. Для образца R-1 получен термодесорбционный спектр CO в виде пика с $T_{\text{max}} = 250^\circ\text{C}$, с температуры 425°C намечается образование второго высокотемпературного пика (рис. 2, кривая 1). Расчеты по уравнению второго кинетического порядка десорбции (1) в интервале 75–400°C для пика с $T_{\text{max}} = 250^\circ\text{C}$ дают значение $E_{\text{дес}} = 33 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, CO в области температур синтеза диметилового эфира также

Сигнал, отн. ед.

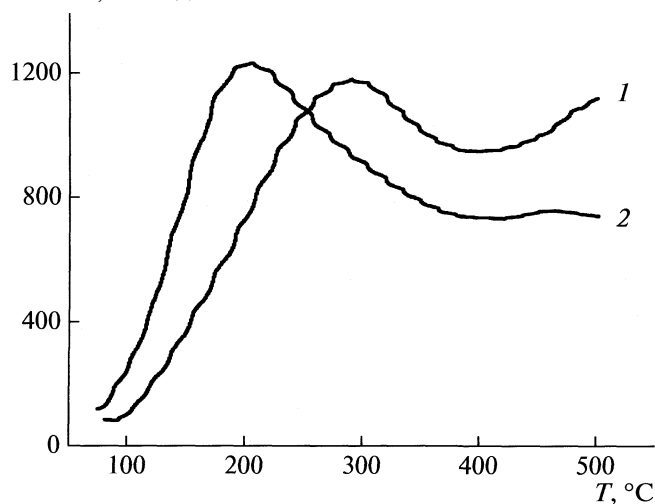


Рис. 1. Спектры ТПД-H₂ с поверхности образцов R-1 (1) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2).

Сигнал, отн. ед.

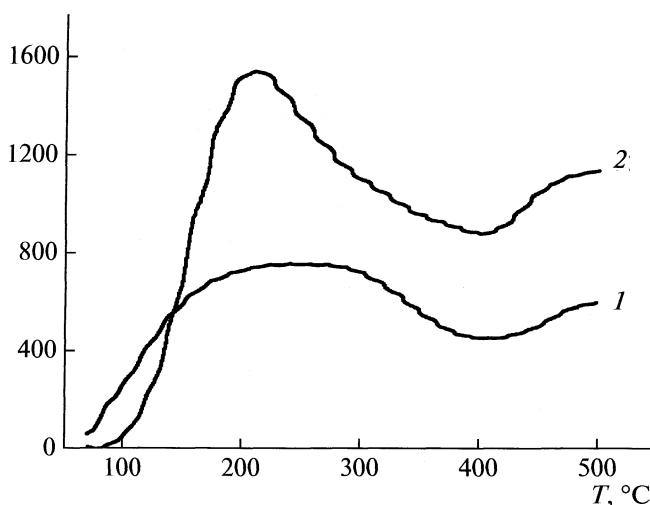


Рис. 2. Спектры ТПД-СО с поверхности образцов R-1 (1) и γ - Al_2O_3 (2).

Сигнал, отн. ед.

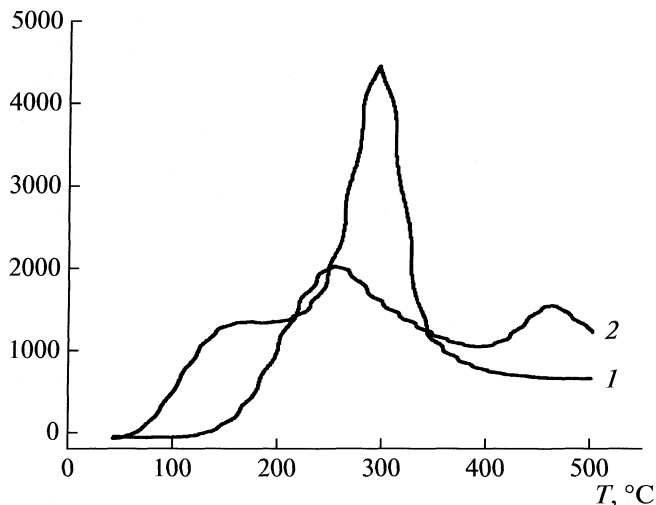


Рис. 3. Спектры ТПД- CH_3OH с поверхности образцов R-1 (1) и γ - Al_2O_3 (2).

адсорбируется на поверхности катализатора синтеза метанола в слабосвязанной форме. Спектр термодесорбции СО в интервале температур 80–400°C с поверхности γ - Al_2O_3 (рис. 2, кривая 2) получен в виде одного пика с $T_{\text{max}} = 210^\circ\text{C}$, с 400°C намечается образование второго высокотемпературного пика. По уравнению Вигнера-Поляни для второго порядка получено значение $E_{\text{дес}} = 53$ кДж/моль, что указывает на взаимодействие СО с поверхностью катализатора в интервале температур 80–400°C.

Десорбция метанола. На рис. 3 показан спектр десорбции метанола с поверхности сложного метанольного катализатора. Видно, что в интервале 50–210°C (кривая 1) появляется “плечо”. Полученное значение энергии десорбции для этого температурного интервала составляет 65 кДж/моль. Это характеризует непрочные связи вещества с поверхностью, следовательно, можно предположить, что это адсорбируется метанол в молекулярной форме. В интервале $T = 210$ –460°C оставшаяся часть метанола десорбируется в виде продуктов превращения метанола с $T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$.

Таблица 2. Значения $E_{\text{дес}}$ (кДж/моль)

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{дес}}$	$T, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{дес}}$	$T, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{дес}}$
	СО		H_2		CH_3OH	
R-1	75–400	33	100–400	39	50–210 210–460	65 70
γ - Al_2O_3	75–400	53	75–400	36	125–400	59

Величины энергий активаций десорбции СО, H_2 и CH_3OH приведены в табл. 2.

Спектр взаимодействия метилового спирта с поверхностью γ - Al_2O_3 показан на рисунке 3 (кривая 2). Видны два ярко выраженных пика с $T_{\text{max}} = 250^\circ\text{C}$ и $T_{\text{max}} = 460^\circ\text{C}$. Согласно литературным данным [2], метанол легко десорбируется с поверхности γ - Al_2O_3 уже при 20°C в виде нескольких форм десорбции, дегидратация метанола на γ - Al_2O_3 происходит в интервале температур 195–285°C с $E_{\text{дес}} = 90$ кДж/моль. Вероятно, пики 1 и 2 соответствуют адсорбированным молекулам метанола, десорбция которых осуществляется как результат дегидратации спирта до диметилового эфира. Расчеты по уравнению Вигнера-Поляни второго порядка в интервале температур $T = 100$ –250°C десорбции метанола с поверхности γ - Al_2O_3 показали, что реакция протекает с $E_{\text{дес}} = 59$ кДж/моль для пика с $T_{\text{max}} = 250^\circ\text{C}$. Согласно [4] это соответствует образованию диметилового эфира путем дегидратации метанола ($E_{\text{дес}} = 40$ кДж/моль с $T_{\text{max}} = 240^\circ\text{C}$).

Проведенные исследования показали, что водород, монооксид углерода и метанол десорбируются с поверхности промышленного катализатора синтеза метанола Catalco-58 и γ - Al_2O_3 в нескольких формах. Расчеты энергии активации десорбции говорят о возможном физическом взаимодействии реагентов с поверхностью катализатора в интервале температур от 75 до 400°C.

Работа поддержана ГК ФЦП № 02.523.12.3023, а также грантом на выполнение научной работы в НОЦ ТГУ “Физика и химия высокоэнергетических систем” в рамках BRNE и CRDF на 2008–2009 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагинский О.Б., Шлихтер Э.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение. М.: Asademia. 1975, 262 с.
2. Haggin J. //Chemical and Engineering News. 1991. V. 69. № 29. P. 20.
3. Якерсон В.И., Розанов В.В. Физическая химия. Кинетика. Т. 3. М.: 1974. С. 94.
4. Фирсова А.А., Хоменко Т.И., Ильичев А.И. и др. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 5. С. 713.
5. Матышак В.А., Березина Л.А., Сильченкова О.Н. и др. // Там же. 2009. Т. 50. № 1. С. 120.
6. Селезнев А.С., Еранкин С.В., Петров Л.А. и др. // Материалы стендовых докладов XI школы-конференции по органической химии. Екатеринбург, 2008. С. 505.
7. Kanno T., Kobayashi M. // React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 1991. V. 58. № 2. P. 283.
8. Zhang R., Ludviksson A. and Charles T. Campbell // Cat. Lett. 1994. V. 25. P. 277.
9. Bowker M., Holroyd R., Elliot A. et al. // Cat. Lett. 2002. V. 83. № 3–4. P. 165.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.34:549.67:541.64:547.313

ВЛИЯНИЕ КОКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТИЛЕНОВ НА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОМ ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2010 г. Ф. А. Гашимов, А. И. Кожаров, П. А. Надиров, Дж. И. Мирзай

Азербайджанская государственная нефтяная академия, Баку

E-mail: parviznadirov@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.07.2009 г.

Изучено превращение бутиленов на высококремнеземном цеолитном катализаторе (НВЦК) при температуре 423–773 К. Показано, что образование жидких продуктов реакции наблюдается при температуре выше 443 К. Установлено, что жидкая фаза продуктов реакции при 448–523 К состоит, в основном, из алифатических, а при 623–723 К — из ароматических углеводородов; активность катализатора в образовании жидких продуктов появляется только после накопления на его поверхности 4–6% продуктов уплотнения (ПУ). Методом ДТА и гравиметрическими исследованиями показано, что ПУ неоднородны по своему составу; часть ПУ может быть удалена путем разложения в токе азота, а другая часть удаляется путем окисления кислородом. На основании данных по адсорбции аммиака сделан вывод, что накопление ПУ на поверхности катализатора НВЦК приводит к уменьшению количества кислотных центров.

Как известно, цеолитные катализаторы с различными характеристиками в последние десятилетия широко применяются в процессах олигомеризации и ароматизации низкомолекулярных олефинов [1, 2]. Во многих каталитических процессах превращения углеводородов в зависимости от температуры, природы реагентов и от свойств катализаторов на поверхности катализатора могут отлагаться продукты уплотнения (ПУ) с различной структурой [3–5], могущих оказывать влияние на физико-химические характеристики катализатора. Однако, до настоящего времени нет единой точки зрения о характере влияния ПУ на активность катализаторов, в частности цеолитных катализаторов.

Реакция превращения низших олефинов может протекать как на бренстедовских, так и на люисовских кислотных центрах [1, 5–9]. Не вызывает сомнений, что и процесс коксообразования в реакциях превращения углеводородов также может протекать на этих кислотных центрах. Образование ПУ на поверхности катализатора в ходе некоторых процессов приводит к его дезактивации, а в других случаях, наоборот, сделан вывод, что именно накопление ПУ приводит к увеличению активности катализатора [10–13]. В работах, посвященных изучению олигомеризации и ароматизации C_2 – C_4 -олефинов на цеолитных катализаторах, вопрос об образовании ПУ практически не рассматривался [1, 2]. На основании вышеизложенного можно заключить, что параллельное изучение закономерностей превращения, низших олефинов и отложения ПУ в ходе этого

превращения являясь весьма актуальным вопросом, должно привести к углублению понимания механизма каталитической активности цеолитных катализаторов.

В представленной работе изучены закономерности процесса превращения бутиленов Н-форме высококремнеземного цеолитного катализатора, а также исследована природа и роль ПУ в этом процессе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бутилены получали на проточной установке дегидратацией бутанола-1 на γ - Al_2O_3 на при 623 К. Олефины в присутствии катализаторов кислотного типа могут подвергаться изомеризации с перемещением двойной связи [14]. В связи с этим, на этапе дегидратации бутанола-1 выходящие из реактора газы состоят из бутиленов: *б*-бутен-1 (27.58%), *транс*-бутен-2 (38.27%) и *цис*-бутен-2 (34.15%).

В качестве объекта исследования использовали Н-форму высококремнеземного цеолитного катализатора (НВЦК) $SiO_2/Al_2O_3 = 60.3$, модифицированного 8% оксида цинка.

Активность катализатора изучали на проточной лабораторной установке, снабженной реактором с объемом катализатора 1 см³. Кислотные свойства и количество ПУ определяли на гравиметрической установке с весами Мак-Бена [15]. Навеску катализатора (~200 мг) помещали в корзинку, подвешенную на кварцевой пружине, по растяжению которой судили об изменении массы

катализатора. Изменение массы катализатора определяли катетометром. Кислотные свойства исходного и закоксованного при различных температурах образцов катализатора определяли путем адсорбции зонд-молекул аммиака. Анализ продуктов реакции проводили хроматографически на хроматографе ЛХМ-8МД и спектроскопически на спектрофотометре UR-20.

Для хроматографического анализа газообразных продуктов реакции использовали колонку длиной 6 м и диаметром 3 мм. В качестве сорбента использовали ИНЗ-600 с нанесенным на него 15% вазелиновым маслом, что дало возможность разделить все изомеры бутена-2. Для анализа ароматических углеводородов использовали колонку длиной 3 м, диаметром 3 мм, заполненную сорбентом — 15% дионилфталата на динохроме. ИК-спектроскопический анализ проводили на спектрофотометре UR-20 в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Дифференциально-термический анализ образцов проводили на дериватографе E. Paulik, Paulik, H. Erdei фирмы "MOM" в интервале температур $293\text{--}1273\text{ К}$. Эталон для сравнения служил прокаленный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Навеску образца брали в количестве $200\text{--}300\text{ мг}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При превращении бутиленов на НВЦК образование жидких продуктов начинается при температуре 448 К и с повышением температуры увеличивается, достигая максимума при 573 К . При этой температуре, как видно из рис. 1, в начальный период процесса степень конверсии бутиленов составляет 98% (кривая 1). В течение первых 10 мин она снижается до 95%, однако выход жидких продуктов за этот промежуток времени увеличивается незначительно. В этот же период наблюдается существенное увеличение массы катализатора за счет накопления ПУ на его поверхности (кривая 2). Можно считать, что за это время бутилены практически полностью превращаются в продукты уплотнения. Накопление ПУ продолжается $20\text{--}25\text{ мин}$, после чего стабилизируется на уровне $7.6\text{ мас. \%}$. Выход жидких продуктов быстро возрастает после накопления на поверхности 4% ПУ и через 25 мин достигает 86% . Степень конверсии бутиленов при этом остается практически постоянной и составляет 95% .

Подобные результаты также получены и при 623 , 673 и 723 К . При заданной объемной скорости при этих температурах на поверхности катализатора в начале процесса накапливается 7.15 ; 6.0 ; 5.65% ПУ соответственно и только после этого катализатор проявляет стабильную активность в образовании жидких продуктов.

На основании хроматографического и ИК-спектроскопического анализов показано, что в температурном интервале $448\text{--}523\text{ К}$ жидкие про-

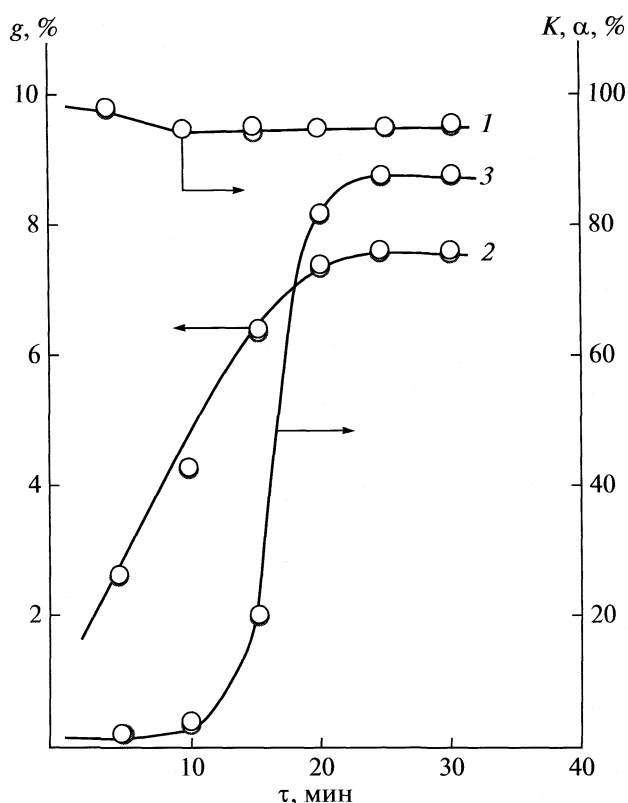


Рис. 1. Зависимости конверсии бутиленов (1), количества ПУ (2) и выхода жидких продуктов (3) от времени в процессе превращения бутиленов на НВЦК при 573 К ; $W = 280\text{ ч}^{-1}$.

дукты реакции превращения бутиленов на НВЦК, в основном, состоят из алифатических и нефтяных углеводородов. Образование ароматических углеводородов при превращении бутиленов наблюдается уже при 573 К . При этой температуре жидкие продукты реакции состоят из алифатических углеводородов (23.3%), бензола (29.0%), толуола (40.6%), орто- и мета-ксилолов (23.7%), пара-ксилола (3.6%) и неидентифицированных углеводородов (1.8%). При дальнейшем увеличении температуры реакции количество ароматических углеводородов растет и в температурном интервале $673\text{--}723\text{ К}$ $\sim 97\%$ жидких продуктов состоят из ароматических углеводородов.

Для любого каталитического процесса по условиям регенерации катализатора можно судить о характере продуктов уплотнения. Регенерация ПУ, накопленных в процессе превращения бутиленов на НВЦК, при 573 , 623 и 673 К показана на рис. 2. Накопленные при указанных температурах ПУ состоят из двух частей. Как видно, с увеличением температуры реакции количество ПУ, удаляющихся с поверхности катализатора при подаче азота уменьшается, а количество ПУ, удаляющихся путем окисления воздухом (или кислородом) увеличивается. Полное удаление второй части ПУ

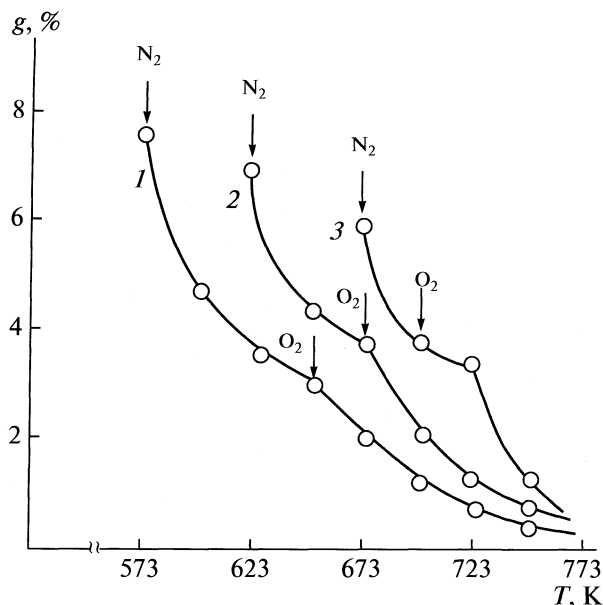


Рис. 2. Регенерация ПУ, накопленных при превращении бутиленов НВЦК при 573 (1), 623 (2), 673 К (3).

при всех случаях протекает при ~ 823 К в течение ~ 3 -х ч. Регенерация образцов катализатора, закоксованных при 573, 623, 673 и 723 К, заметно отличается, хотя общая закономерность процесса регенерации сохраняется. На рис. 2 не представлена кривая регенерации образцов, закоксованных при 723 К.

Для более детального изучения природы ПУ, накопленных при превращении бутиленов на НВЦК, также проводили дифференциально-термический анализ образцов, отработанных при температурах 573, 673 и 723 К.

На рис. 3 представлены результаты дифференциально-термического анализа образцов, закоксованных при 573 и 673 К. На кривой ДТА исходного образца появляется один эндотермический эффект при 403 К, что связано с удалением молекулярно связанной воды (на рис. 3 не представлено), а на кривой ДТА образцов НВЦК, отработанных при 573 и 673 К, проявляется обширный экзотермический эффект с двумя максимумами при 693, 813 К и 718–823 К соответственно. На кривой ДТА образца, закоксованного при 723 К, также появляется обширный экзотермический эффект с двумя максимумами при 723 и 833 К (на рис. 3 не представлено). Появление этих экзотермических эффектов, очевидно, связано с горением ПУ. Сдвиг их максимумов в высокотемпературную область с увеличением температуры образования ПУ может свидетельствовать о различии в их химическом составе, в частности, соотношения С/Н. Кривые ТГ закоксованных образцов имеют ступенчатую форму, что также указывает на неоднородность ПУ. Общая потеря массы этих образцов различается незначительно и составляет соответственно 16.04 и 14.92%. Столь существенные различия величин ΔG и первоначальных количеств ПУ (7.6 и 6.0%), по-видимому, можно объяснить тем, что при нагревании образцов до

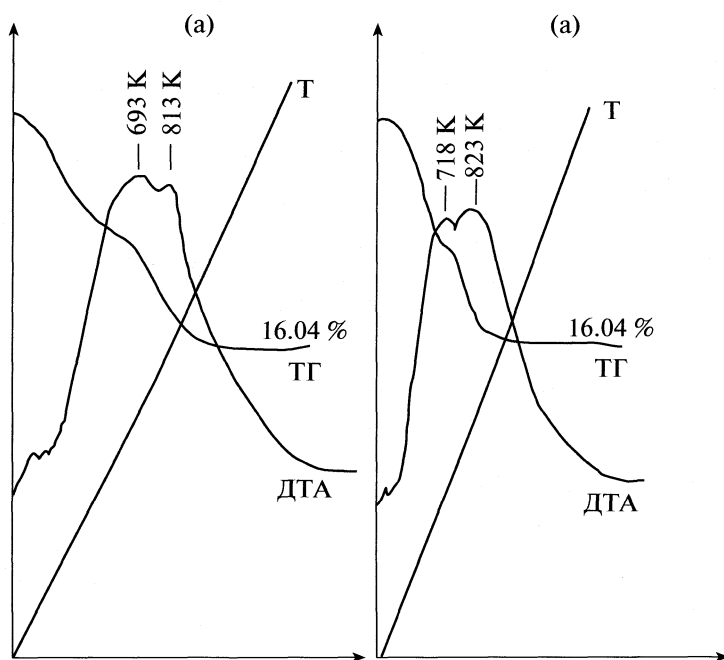


Рис. 3. Дифференциально-термический анализ образцов, отработанных при 573 (а) и 673 К (б) в процессе превращения бутиленов на НВЦК.

1273 К происходит не только удаление ПУ, но и полное дегидроксилирование цеолитного каркаса.

Как было сказано выше, процесс превращения олефинов может протекать на кислотных центрах цеолитных катализаторов [1, 5–9]. Коксообразование также связано с наличием у катализаторов кислотных свойств. Можно предположить, что по мере накопления на них продуктов уплотнения могут подвергаться изменению как число кислотных центров, так и их сила.

Влияние степени коксообразования на кислотные свойства НВЦК в процессе конверсии бутиленов изучали путем адсорбции аммиака. Общее число кислотных центров оценивали по величине адсорбции NH_3 при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Для этого исходный образец НВЦК дегидратировали при 723 К в токе азота, после чего охлаждали до комнатной температуры и пропускали через него аммиак. Установлено, что такой образец может адсорбировать 8.5% NH_3 . Закоксованные образцы получали путем пропускания через них бутиленов при различных температурах, затем продували азотом для удаления адсорбированных углеводородов, охлаждали в токе азота до комнатной температуры и подавали аммиак.

На рис. 4 приведены зависимости количества адсорбированного аммиака от времени закоксования катализатора при температурах 623, 673 и 723 К. Видно, что с увеличением времени закоксования общая кислотность образцов снижается. Это снижение наиболее заметно в течение первых 5 мин, когда величина адсорбции NH_3 уменьшается от 8.5 до 7.0%; 6.5 и 6.0% соответственно. Через 25 мин достигается стационарное состояние катализаторов, характеризующее их степенями закоксованности соответственно 7.6, 7.15 и 6.0%. При этом адсорбция аммиака на этих образцах составляет 5.2, 4.75 и 4.35%. Полученные результаты показывают, что продукты уплотнения, блокируя свободную поверхность цеолитного катализатора, уменьшают количество кислотных центров, участвующих в адсорбции NH_3 . Тот факт, что даже на максимально закоксованном катализаторе происходит адсорбция аммиака может указывать либо на наличие новых кислотных центров на поверхности ПУ, либо на то, что ПУ образуются на отдельных участках поверхности катализатора и не покрывают полностью всю его поверхность.

На основании полученных экспериментальных результатов можно утверждать, что продукты уплотнения, являясь побочным продуктом процесса конверсии олефинов на НВЦК, оказывают существенное влияние на его каталитические и кислотно-основные свойства. Образование целевых продуктов процесса — жидких углеводородов при превращении бутиленов в интервале температур 448–773 К наблюдается только после на-

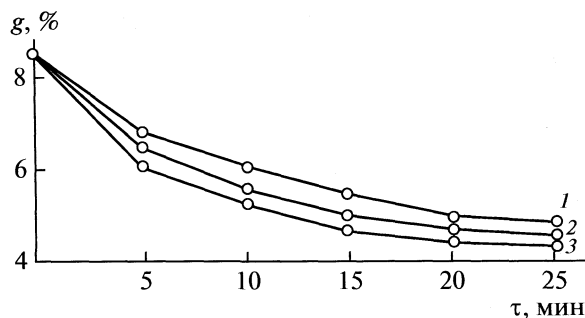


Рис. 4. Зависимости количества адсорбированного аммиака от степени закоксованности НВЦК в процессе превращения бутиленов при 573 (1), 673 (2) и 723 К (3); $W = 280 \text{ ч}^{-1}$.

копления на поверхности катализатора определенных количеств ПУ. Продукты уплотнения неоднородны по своему составу. Одна часть ПУ может быть удалена путем разложения в токе азота при относительно низких (до 723 К) температурах, либо в результате экстракции спирто-толуоловой (1 : 3) смесью. Другая часть удаляется путем окисления кислородом и при более высоких температурах. При этом с повышением температуры образования ПУ доля второй, более плотной, части ПУ увеличивается, что по-видимому связано с изменением отношения С/Н в их составе. На это также указывают данные ДТА различных образцов, согласно которым увеличение температуры формирования ПУ приводит к смещению максимума скорости их регенерации в область более высоких температур.

Влияние ПУ на кислотно-основные свойства проявляется в уменьшении числа кислотных центров в результате покрытия поверхности катализатора продуктами уплотнения. В то же время, факт адсорбции аммиака на закоксованных образцах может указывать на наличие кислотных центров на поверхности самих ПУ.

Наконец, протекание реакций превращения бутиленов на закоксованных катализаторах может свидетельствовать о том, что продукты уплотнения, образованные в процессе конверсии олефинов на НВЦК, обладают собственной каталитической активностью в данном процессе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Превращения низкомолекулярных углеводородов на цеолитах. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М., 1990. Т. 23. 141 с.
2. Дергачев А.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, 1995. 59 с.
3. Руденко А.П., Гаврюшина В.М., Баландин А.А. // Журн. орган. химии. 1967. Т. 3. № 10. С. 1724.

4. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 120 с.
5. Козлов В.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск: Сибирское отделение РАН, Институт химии нефти, 2008. 20 с.
6. Jacobs P.A., Declerk L.J., Vandamme L.J., Uytterhoeven J.B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1975. V. 71. P. 1545.
7. Rabo J.A., Poutsma M.L. // Advances Chem. Ser. 1971. V. 102. P. 284.
8. Forster H., Franke S., Seebode J. // J. Chem Soc. Faraday Trans. 1983. V. 79. P. 373.
9. Кустов Л.М., Жолобенко В.Л., Казанский В.Б. // Кинетика катализ. 1988. Т. 29. Вып. 4. С. 928.
10. Баландин А.А., Котельников Н.З. // Журн. физ. химии. 1942. Т. 15. № 3. С. 139.
11. Стол Н.Дж.Х., Керналди П.Х.С., Ньютон А. Влияние дезактивирующих факторов на характеристику алюмосиликатных катализаторов крекинга. В кн.: Технология переработки нефти и сланцев. М.: Гостоптехиздат, 1956. Т. 4. С. 251.
12. Лисовский А.Е. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983. 50 с.
13. Алхазов Т.Г., Гашимов Ф.А., Аджамов А.К. // II Бакинская междунар. нефтехим. конф. 1996. С. 184.
14. Якобс П. Карбонийонная активность цеолитов. М.: Химия, 1983. 141 с.
15. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева и В.П. Дервинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. 446 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.8:536.6:532.14

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТОВ НАТРИЯ
И КАЛИЯ В МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ ПРИ 298.15 К
И РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

© 2010 г. А. Н. Новиков

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева
E-mail: anngic@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.07.2009 г.

Методами калориметрии и денсиметрии исследованы теплоемкость и плотность растворов перхлоратов натрия и калия в N-метилпирролидоне (МП) при 298.15 К. Рассчитаны стандартные парциальные молярные теплоемкости и объемы ($\bar{C}_{p2}^{\circ}$ и $\bar{V}_2^{\circ}$) NaClO_4 и KClO_4 в МП. Определены стандартные значения теплоемкости $\bar{C}_{p1}^{\circ}$ и объема $\bar{V}_1^{\circ}$ перхлорат-иона в растворе МП при 298.15 К. Полученные данные обсуждены в связи с особенностями сольватации в растворах изученных солей. Рассчитано координационное число иона ClO_4^- в растворе МП при 298.15 К.

Данная работа — продолжение систематических исследований растворов электролитов и неэлектролитов в апротонном диполярном растворителе — N-метилпирролидоне (МП). Ранее нами были изучены теплоемкости и объемные свойства растворов электролитов различного типа в МП [1–4] и выявлены особенности сольватации многоатомных ионов NH_4^+ и NO_3^- [5]. Определенный интерес представляет исследование растворов электролитов, содержащих многоатомный ион ClO_4^- . В качестве объектов исследования нами выбраны перхлораты натрия и калия, обладающие достаточно хорошей растворимостью в МП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МП квалификации “ч” высушивали молекулярными ситами марки 4А и подвергали двукратной перегонке под вакуумом. Содержание воды в образцах МП, определенное титрованием по методу Фишера, не превышало 0.02 мас. %. Перхлораты натрия и калия квалификации “ч” очищали по методике [6]. Приготовление растворов проводили в сухой камере, полностью исключающей контакт вещества с влагой воздуха.

Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали герметичный калориметр с изотермической оболочкой и платиновым термометром сопротивления в качестве датчика температуры [7]. Погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 1 \times 10^{-3}$ Дж/(г К) $^{-1}$. Для исследования плотности растворов (ρ) использовали прецизионную пикнометрическую установку [8], а в области больших разбавлений — магнитно-поплавок-денсиметр [9, 10]. Погрешность измерения плотно-

сти растворов составляла соответственно $\pm 2 \times 10^{-5}$ и $\pm 3 \times 10^{-6}$ г см $^{-3}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений C_p и ρ приведены в табл. 1. На основании экспериментальных данных о C_p и ρ были вычислены кажущиеся молярные теплоемкости Φ_c и объемы Φ_v перхлоратов натрия и калия в МП, концентрационные зависимости которых представлены на рисунке. Как следует из графиков, все зависимости $\Phi_c(\Phi_v) = f(m^{1/2})$ линейны и подчиняются правилу “квадратного корня” Мэссона—Рендалла—Россини.

Для нахождения стандартных парциальных молярных величин $\bar{C}_{p2}^{\circ} = \Phi_c^{\circ}$ и $\bar{V}_2^{\circ} = \Phi_v^{\circ}$, соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, зависимости $\Phi_c(\Phi_v) = f(m^{1/2})$ аппроксимированы уравнением линейной регрессии, с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности $\Delta\Phi$. Значения $\bar{C}_{p2}^{\circ}$ и $\bar{V}_2^{\circ}$ перхлоратов натрия и калия в МП приведены в табл. 2. Разделение величин $\bar{C}_{p2}^{\circ}$, $\bar{V}_2^{\circ}$ на ионные составляющие проводили на основании значений $\bar{C}_{p1}^{\circ}$, $\bar{V}_1^{\circ}$ для ионов натрия и калия в МП [2] и исходя из условия аддитивности парциальных молярных величин. Результаты расчета приведены в табл. 2. Для величин $\bar{V}_1^{\circ}$ аниона ClO_4^- , найденных на основании значений $\bar{V}_2^{\circ}$ перхлоратов натрия и калия наблюдается некоторое расхождение. Учитывая погрешности величин $\bar{V}_1^{\circ}$, в качестве рекомендуемого значения $\bar{V}_{\text{ClO}_4}^{\circ}$ принимаем 35.0 см 3 моль $^{-1}$. Полу-

Таблица 1. Средние значения теплоемкости (C_p , Дж (г К)⁻¹) и плотности (ρ , г см⁻³) растворов перхлоратов натрия и калия в МП при 298.15 К и различных концентрациях (m , моль/кг МП)

m	C_p	m	ρ
NaClO ₄			
0.0000	1.7527	0.0000	1.028022
0.1001	1.7440	0.0303	1.030579
0.2004	1.7367	0.0499	1.032215
0.3001	1.7301	0.0999	1.03634
0.5000	1.7217	0.2000	1.04445
0.7502	1.7159	0.3000	1.05238
1.0003	1.7100	0.5002	1.06786
1.2504	1.7064	0.7497	1.08638
1.5009	1.7089	1.0002	1.10408
		1.5003	1.13768
KClO ₄			
0.0000	1.7527	0.0000	1.028022
0.0999	1.7420	0.0301	1.030786
0.2005	1.7340	0.0503	1.032621
0.3006	1.7278	0.1001	1.03706
0.4001	1.7225	0.1880	1.04476
0.4993	1.7195	0.3008	1.05440
0.6001	1.7151	0.5000	1.07083
0.7504	1.7104	0.7503	1.09043

Таблица 2. Стандартные парциальные мольные теплоемкости ($\bar{C}_{p2(i)}^\circ$, Дж(моль К)⁻¹) и объемы ($\bar{V}_{2(i)}^\circ$, см³ моль⁻¹) перхлоратов натрия и калия и аниона ClO₄⁻ в МП при 298.15 К

Соединение	$\bar{C}_{p2(i)}^\circ \pm 5$	$\bar{V}_{2(i)}^\circ$
NaClO ₄	105	38.1 ± 0.1
KClO ₄	116	46.5 ± 0.3
ClO ₄ ⁻	87	34.9 ± 0.1* 35.3 ± 0.3**
Na ⁺ [2]	18	3.2 ± 0.1
K ⁺ [2]	29	11.2 ± 0.1

* по $\bar{V}_2^\circ$ (NaClO₄).

** по $\bar{V}_2^\circ$ (KClO₄).

ченные значения парциальных мольных величин для перхлоратов натрия и калия, а также аниона ClO₄⁻ не соответствуют установленным нами ранее для галогенидов щелочных металлов и составляющих их ионов [2] соотношениям:

$$\bar{C}_{p2(i)}^\circ(\text{МП}) = -0.602\bar{C}_{p2(i)}^\circ(\text{H}_2\text{O}), \quad (1)$$

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

где $\bar{C}_{p2(i)}^\circ$ и $\bar{V}_{2(i)}^\circ$ стандартные парциальные мольные теплоемкости и объемы электролитов и ионов в МП и в воде.

Возможной причиной отклонений величин $\bar{C}_{p2(i)}^\circ$ и $\bar{V}_{2(i)}^\circ$ от зависимостей (1), (2) является различный характер сольватации аниона ClO₄⁻ в протонных и апротонных растворителях [11–13]. В протонных растворителях анионы имеют значительно большие энергии сольватации, чем катионы равного размера вследствие образования водородных связей анион–растворитель. В дипольных апротонных растворителях взаимодействие анион–растворитель обусловлено взаимной поляризуемостью аниона и молекулы растворителя, что приводит к меньшим значениям энергии сольватации по сравнению как с катионами, так и с анионами в протонных растворителях [14]. Результаты спектроскопических исследований [15–20] свидетельствуют о слабом взаимодействии перхлорат-аниона с молекулами апротонных дипольных растворителей, при этом прочность образующихся связей анион ClO₄⁻ – растворитель не превышает прочности связей между молекулами растворителя.

Для определения координационного числа сольватации иона ClO₄⁻ была предпринята попытка использовать уравнения (3), (4), предложенные нами для одноатомных ионов [3], и связывающие величины $\bar{C}_{pi}^\circ$ и $\bar{V}_i^\circ$ с такими характеристиками иона как заряд (Z), координационное число (n_i) и радиус иона в растворе ($r_{\text{сольв},i}$). Расчет по уравнению

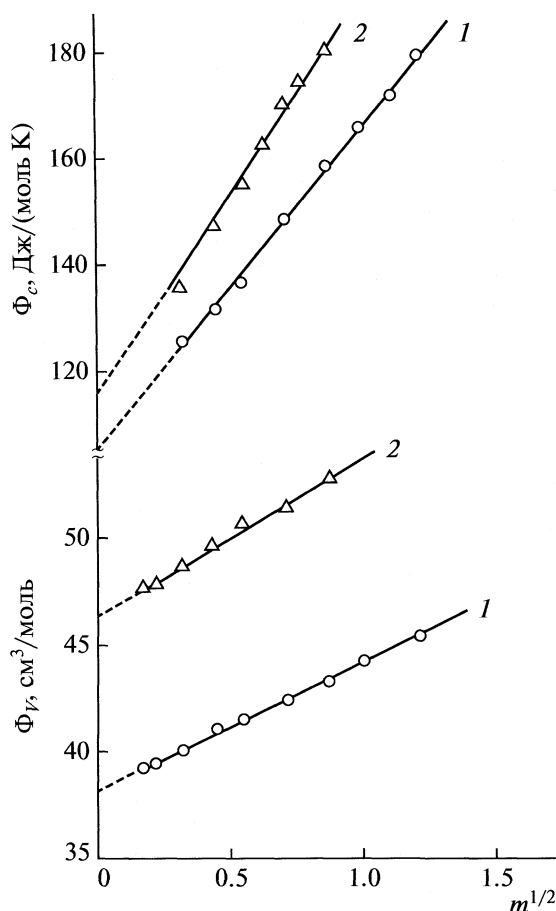
$$\bar{V}_i^\circ = (4/3)\pi r_{\text{сольв},i}^3 N_A - A'Z^2 n_i / r_{\text{сольв},i} + B'r_{\text{сольв},i}, \quad (3)$$

где A' и B' – эмпирические коэффициенты, N_A – число Авогадро, приводит к величине координационного числа иона $n_{\text{ClO}_4^-} = 3.7$.

Распространение на многоатомные ионы уравнения

$$\bar{C}_{p,i}^\circ = C_{p,i(\text{собств.})} - AZn_i / r_{\text{сольв},i} - Br_{\text{сольв},i}, \quad (4)$$

где A и B – эмпирические коэффициенты, требует знания величины собственной теплоемкости иона в растворе $C_{p,i(\text{собств.})}$. Для одноатомных ионов, имеющих только поступательную степень свободы, ее принимают равной теплоемкости ионов в состоянии идеального газа $C_{p,i(\text{собств.})}^\circ = C_{p,i(\text{газ})}^\circ = (5/2)R = 20.79$ Дж(моль К)⁻¹ [21, 22], несмотря на то, что в растворе объем свободного перемещения иона сильно ограничен молекулами растворителя, поэтому поступательная составляющая теплоемкости, а также $C_{p,i(\text{собств.})}^\circ$ в определенной степени зависят от относительной ионной массы и несколь-



Концентрационные зависимости кажущихся мольных теплоемкостей и объемов перхлоратов натрия и калия в МП при 298.15 К; 1 – NaClO₄, 2 – KClO₄.

ко отличаются от $C_{p,i(\text{газ})}^\circ$ [23]. При взаимодействии многоатомных ионов с молекулами растворителя происходит изменение колебательной и вращательной составляющих теплоемкости. Вследствие этого появляются различия между $C_{p,i(\text{собств.})}^\circ$ и $C_{p,i(\text{газ})}^\circ$, увеличивающиеся с усложнением состава многоатомного иона. Однако с учетом приведенных выше фактов о незначительном взаимодействии иона ClO₄⁻ с молекулами МП, на наш взгляд, оправдано допущение $C_{p,i(\text{собств.})}^\circ = C_{p,i(\text{газ})}^\circ$. При этом расчет по уравнению (4) приводит к значению $n_{\text{ClO}_4^-} = 4.1$. Анализ координационных чисел перхлорат-иона в МП, полученных на основании теплоемкостных и объемных свойств, показывает их согласованность в пределах погрешности расчета, что свидетельствует о правомерности сделанного допущения и позволяет принять рекомендуемое значение $n_{\text{ClO}_4^-} = 4$.

Значительное уменьшение координационного числа иона ClO₄⁻ в МП по сравнению с водным раствором, где $n_{\text{ClO}_4^-} = 8$ [24], также подтверждает вывод о том, что в апротонных диполярных растворителях, в частности в МП, перхлорат-анион сольватирован в меньшей степени, чем в протонных, например в воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.А., Новиков А.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1387.
2. Васильев В.А., Новиков А.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1391.
3. Новиков А.Н., Васильев В.А. // Там же. 2006. Т. 80. № 4. С. 598.
4. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Васильев В.А. // Там же. 2009. Т. 83. № 3. С. 473.
5. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Васильев В.А. // Там же. 2007. Т. 81. № 11. С. 1947.
6. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
7. Михайлин Б.В., Воробьев А.Ф., Васильев В.А. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 1937.
8. Капустинский А.Ф., Стаханова М.С., Васильев В.А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1960. № 12. С. 2082.
9. Санаев Е.С., Васильев В.А., Карапетянц М.Х. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 7. С. 1812.
10. Воробьев А.Ф., Васильев В.А., Михайлин Б.В., Мальков И.В. // Там же. 1979. Т. 53. № 10. С. 2493.
11. Голуб А.М. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 6. С. 961.
12. Гутман В. // Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
13. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
14. Паркер А.Д. // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 10. С. 1270.
15. Перельгин И.С., Климчук М.А. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 8. С. 2025.
16. Перельгин И.С., Климчук М.А. // Там же. 1973. Т. 47. № 10. С. 2486.
17. Перельгин И.С., Осипов В.С. // Там же. 1983. Т. 57. № 1. С. 106.
18. Перельгин И.С., Осипов В.С., Грязнов С.И. // Там же. 1985. Т. 59. № 10. С. 2455.
19. Перельгин И.С., Ямиданов С.Я. // Там же. 1979. Т. 53. № 9. С. 2371.
20. Перельгин И.С., Белобородова Н.Н. // Там же. 1983. Т. 57. № 1. С. 118.
21. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
22. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1998. 247 с.
23. Marcus Y., Hefter G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 757.
24. Васильев В.А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 4. С. 968.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.15:544.016.4:544.344.013/014

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДИАГРАММ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ИОД–ВОДА–АЛКАНОЛ ПРИ 25°C

© 2010 г. Т. М. Варламова, Е. М. Рубцова, С. П. Муштакова

Институт химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: varlamovatm@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2009 г.

Впервые получены значения растворимости компонентов тройной системы иод–вода–пропиловый спирт ($1\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) при 25°C и атмосферном давлении. Установлено, что диаграмма растворимости изученной системы относится к диаграммам тройных систем с высаливанием. Обнаружено, что иод расслаивает смеси вода–пропиловый спирт, содержащие от 16.2 до 73.0 мас. % спирта; растворимость кристаллического иода возрастает с увеличением содержания спирта в смешанном растворителе, достигая максимального значения в смеси, содержащей 79.0 мас. % спирта. Проведен сравнительный анализ фазовых диаграмм систем иод–вода–алканол (этанол, пропанол-1, пропанол-2), различный вид которых, по-видимому, можно объяснить возрастанием электронодонорной способности спиртов, что согласуется и со значениями энтальпий растворения спиртов в воде.

Данная работа — продолжение исследований растворимости иода в водно-спиртовых смесях [1, 2]. Подобные исследования представляют практический интерес как с позиции определения надежных экспериментальных данных по растворимости, так и в плане разработки методологии направленного поиска растворителя, обладающего наиболее высокой иодрастворяющей способностью. Цель работы — выявление закономерности и изменения растворимости иода в смешанном растворителе вода–пропиловый спирт методом сечений [3] при 25°C и атмосферном давлении. В задачу исследования входило измерение растворимости компонентов тройной системы иод–вода–пропиловый спирт, а также построение и сравнительный анализ фазовых диаграмм систем иод–вода–спирт (спирт — этиловый, пропиловый, изопропиловый).

В единственной работе по исследованию растворимости иода в смешанном растворителе вода–пропиловый спирт при 25°C [4] авторы не приводят время и методы контроля установления термодинамического равновесия, вследствие чего могут возникать сомнения в надежности полученных экспериментальных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе кристаллический иод квалификации “фарм.” (содержание основного вещества 99.7%) и пропиловый спирт квалификации “имп.” (содержание основного вещества не менее 99.5%) дополнительной очистке не подвергали. Содержание воды в спирте, измерен-

ное методом кулонометрического титрования по Фишеру [5] и методом хроматомасс-спектрометрии на газовом хроматографе модели “Agilent 6890” с МС-детектором “Agilent 6974N”, составило 0.35 мас. %. Это значение учитывалось при взвешивании бинарных смесей вода–пропиловый спирт, правильность приготовления которых контролировали рефрактометрически, сравнивая со справочными данными [6]. В работе использовали бидистиллированную воду. Идентификацию растворителей осуществляли по температуре кипения и коэффициенту преломления.

Растворимость компонентов тройной системы $\text{I}_2\text{—H}_2\text{O—1-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ при 25°C определяли как в [1]. По воспроизводимости результатов измерения оптической плотности смесей компонентов было установлено, что равновесие между жидкой и твердой фазами в изучаемой системе достигалось через 12–14 месяцев. Оптическую плотность органической фазы смесей компонентов сечений I–V измеряли при $\lambda = 450$ нм; оптическую плотность водной фазы смесей компонентов сечений V–VII — при $\lambda = 440$ нм; оптическую плотность жидкой фазы смесей компонентов сечений VIII–XII — при $\lambda = 450$ нм. Составы точек, отвечающие фазовым переходам и равновесным фазам, определяли методами графической интерполяции и экстраполяции с относительной погрешностью $\pm 0.5\text{--}1.0\%$.

Рентгенофазовый анализ твердой фазы насыщенных растворов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, CuK_α -излучение. Определение значений межплоскостных расстояний проводили по табличным данным [7].

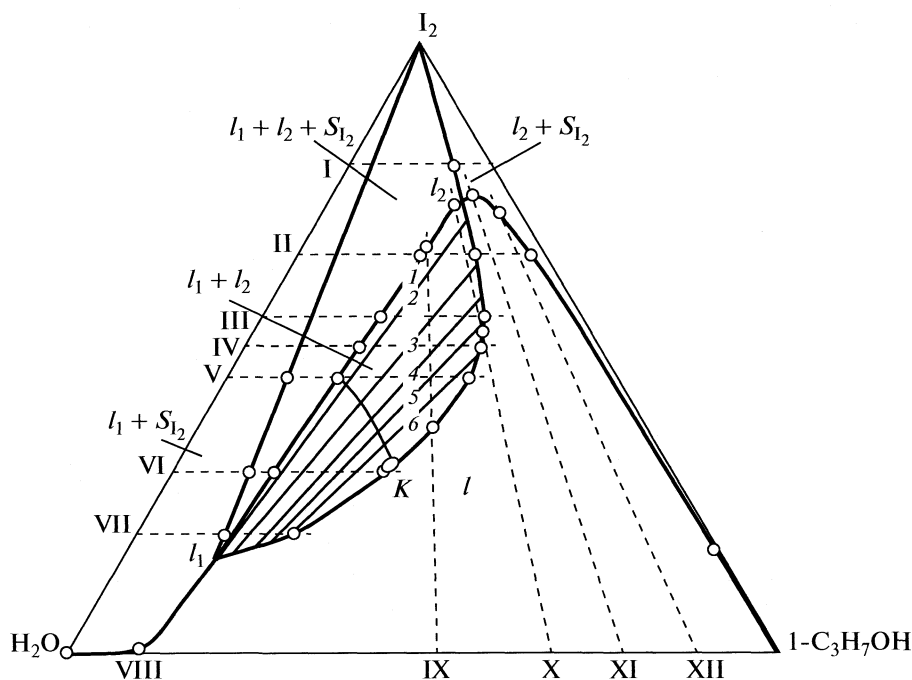


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $I_2-H_2O-1-C_3H_7OH$ при $25^\circ C$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В состав тройной системы $I_2-H_2O-1-C_3H_7OH$ входят двойные системы: I_2-H_2O , $I_2-1-C_3H_7OH$ и $H_2O-1-C_3H_7OH$. Значения растворимости иода в индивидуальных растворителях взяты из работ [4, 8]. Двойная система вода—пропиловый спирт гомогенна в широком интервале температур и концентраций [9].

Фазовая диаграмма системы $I_2-H_2O-1-C_3H_7OH$ при $25^\circ C$ приведена на рис. 1. Для ее получения по оптической плотности изучены тройные смеси компонентов 12 сечений треугольника состава. Смеси компонентов первых семи сечений характеризовались переменным соотношением масс воды и пропилового спирта и постоянным содержанием иода: 80.00 (I), 65.00 (II), 55.00 (III), 50.00 (IV), 45.00 (V), 30.00 (VI) и 20.00 мас. % (VII). Смеси компонентов сечений VIII–XII характеризовались переменным содержанием иода и постоянным соотношением масс воды и спирта соответственно: 90.00 : 10.00 (VIII), 47.40 : 52.60 (IX), 31.60 : 68.40 (X), 21.00 : 79.00 (XI) и 10.40 : 89.60 (XII).

Смеси компонентов изученных сечений представляли собой гомогенные (l), однонасыщенные в отношении иода растворы ($l_1 + S_{I_2}$ или $l_2 + S_{I_2}$), растворы с расслоением ($l_1 + l_2$) и растворы, относящиеся к трехфазному монотектическому равновесию ($l_1 + l_2 + S_{I_2}$).

По полученным данным построены функциональные кривые зависимости оптической плотности жидкой фазы смесей компонентов сечений I—VII от концентрации спирта и сечений VIII—XII от концентрации иода. На рис. 2 и 3 в качестве примера представлены функциональные кривые части изученных сечений. Сечения I—V, X и XI на концентрационном треугольнике (рис. 1) пересекают следующие фазовые состояния: гомогенно-жидких растворов (I), поле расслоения ($I_1 + I_2$), поле однонасыщенных в отношении иода растворов ($I_2 + S_{I_2}$) и поле трехфазного монотектического равновесия ($I_1 + I_2 + S_{I_2}$). Точки пересечения ветвей функциональных кривых сечений с II по XII, полученные методом графической экстраполяции, дали возможность построить линию растворимости на фазовой диаграмме системы I_2 — H_2O — $I-C_3H_7OH$ и определить концентрационные границы полей фазовых состояний (рис. 1).

Диаграмма растворимости тройной системы при 25°С характеризуется наличием трехфазного монотектического равновесия (рис. 1), составы жидких фаз (l_1 , l_2) которого определены при исследовании сечений II–VII, IX, X. По точкам пересечения ветвей функциональных кривых сечений I–VII, IX, X построены предельные ноды поля трехфазного равновесия ($l_1 + l_2 + S_{I_2}$). На поле расслоения треугольника состава системы I_2 – H_2O – $1-C_3H_7OH$ построено шесть нод и определен состав критической точки

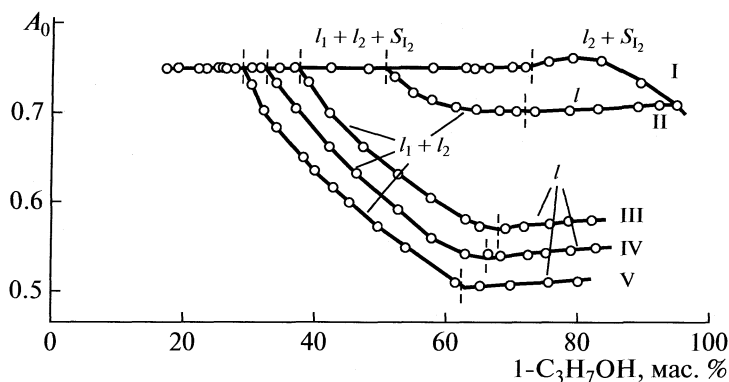


Рис. 2. Зависимости оптической плотности органической фазы от содержания 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в смесях компонентов по сечениям I–V системы $\text{I}_2\text{—H}_2\text{O—1-C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

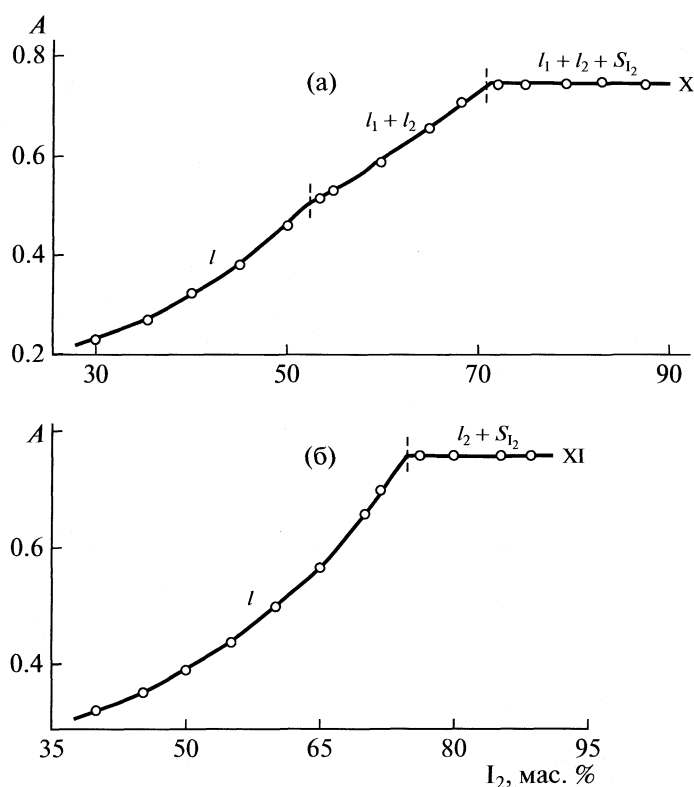


Рис. 3. Зависимости оптической плотности жидкой фазы от содержания иода в смесях компонентов по сечениям X (а) и XI (б) системы $\text{I}_2\text{—H}_2\text{O—1-C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

по правилу прямолинейного диаметра Алексеева [10]: 30.8 мас. % I_2 ; 39.1 мас. % H_2O , 30.1 мас. % 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Ноды на поле расслоения идут расходящимся веером в сторону системы иод–спирт, что указывает на преобладающий характер взаимодействия компонентов в этой системе. Установлено, что при температуре исследования иод расслаивает смеси вода–пропиловый спирт, содержащие от 16.2 до 73.0 мас. % 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

Данные по растворимости компонентов изученной системы приведены в таблице, из которой следует, что растворимость кристаллического иода возрастает с увеличением содержания спирта в смешанном растворителе, достигая максимального значения в смеси, содержащей 79.0 мас. % 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Это хорошо коррелирует с квантово-химическими расчетами водно-спиртовых ассоциатов [11]. Полученные нами значения растворимости ком-

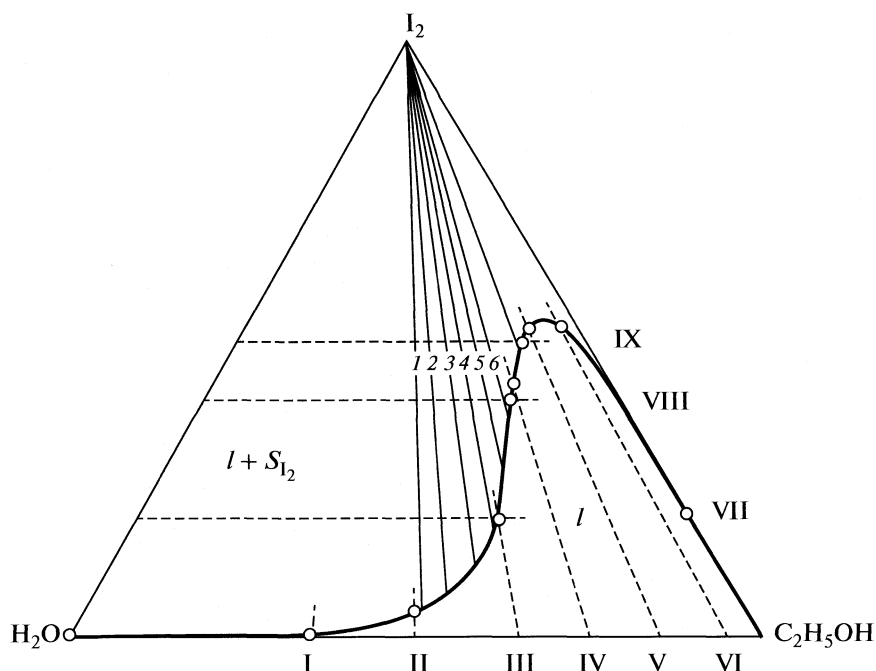


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы I_2 – H_2O – C_2H_5OH при $25^\circ C$.

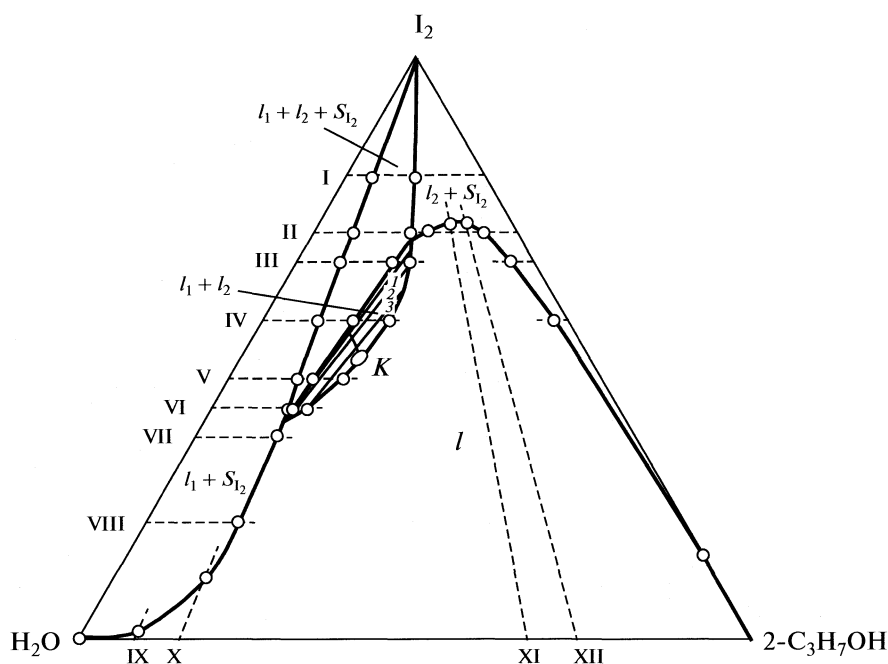


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы I_2 – H_2O – $2-C_3H_7OH$ при $25^\circ C$.

понентов тройной системы I_2 – H_2O – $1-C_3H_7OH$ значительно отличаются от данных [4].

Фазовая диаграмма системы I_2 – H_2O – $1-C_3H_7OH$ при $25^\circ C$ (рис. 1) относится к диаграммам тройных систем с высаливанием и отличается от фазовой диа-

граммы ранее изученной системы I_2 – H_2O – C_2H_5OH (рис. 4) [2]. По-видимому, явление высаливания в системе с пропиловым спиртом обусловлено уменьшением прочности межмолекулярных водородных связей смешанного растворителя во-

Состав насыщенного раствора (мас. %) и фазовое состояние в системе $I_2-H_2O-1-C_3H_7OH$ при 25°C

I_2	H_2O	$1-C_3H_7OH$	Состояние
0.03	99.97	—	S_{I_2}
1.70	88.5	9.80	$l_1 + S_{I_2}$
20.0	57.5	22.5	$l_1 + l_2$
30.0	40.1	29.9	»
30.8*	39.1*	30.1*	»
37.0	29.9	33.1	»
45.0	20.7	34.3	»
50.0	16.9	33.1	»
52.5	15.0	32.5	»
55.0	14.1	30.9	»
65.0	9.80	25.2	»
74.5	5.40	20.1	$l_2 + S_{I_2}$
72.0	2.90	25.1	»
65.0	1.80	33.2	»
17.2	—	82.8	S_{I_2}

* — состав, отвечающий критической точке.

да—пропиловый спирт, что можно объяснить увеличением углеводородного радикала и уменьшением полярности пропилового спирта.

При сравнительном анализе фазовых диаграмм систем $I_2-H_2O-1-C_3H_7OH$ и $I_2-H_2O-2-C_3H_7OH$ (рис. 1, 5) видно, что размеры поля расслоения в системе с пропиловым спиртом больше, чем в системе с изопропиловым спиртом. Известно, что энергия водородной связи спирт—вода [12] считается одинаковой для всех спиртов, в то время как в соответствии с данными авторов [13], существует заметное возрастание электронодонорной способности спиртов в ряду: нормальный < вторичный < третичный, что должно приводить к возрастанию энергии водородной связи спирт—вода

в той же последовательности. Этот вывод хорошо согласуется и со значениями энтальпий растворения спиртов в воде [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимова Г.В., Варламова Т.М., Муштакова С.П. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 36.
2. Варламова Т.М., Рубцова Е.М., Муштакова С.П. // Там же. 2009. Т. 83. № 11. С. 2085.
3. Никурашина Н.И., Мерилин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 114 с.
4. Михайлов В.А., Григорьева Э.Ф., Семина Н.И. // Журн. структур. химии. 1968. Т. 9. № 6. С. 958.
5. Ничуговский Г.Ф. Определение влажности химических веществ. Л.: Химия, 1977. 198 с.
6. Справочник химика. Т. 3. Л.: Химия, 1964. 1005 с.
7. Гиллер Я.Л. Таблица межплоскостных расстояний. М.: Недра, 1966. 264 с.
8. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений: Учебное пособие для ВУЗов. М.: Химия, 1995. 432 с.
9. Timmermans J. // Z. Phys. Chem. 1907. В. 58. S. 129.
10. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.
11. Монахова Ю.Б., Муштакова С.П., Рубцова Е.М., Варламова Т.М. // Сб. материалов IV школы-семинара молодых ученых “Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул”. Иваново, 2009. С. 209.
12. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.
13. Arnett E.M., Small L.E., Melver R.T., Miller J.S. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5638.
14. Панов М.Ю., Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. Вып. 4. С.158.

ПРИМЕНЕНИЕ КОНЦЕПЦИИ СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ИЗБЫТКОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА В СИСТЕМАХ $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{NaCl}$ И $\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3$

© 2010 г. А. А. Пендин, А. С. Казак

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

E-mail: anton.kazak@gmail.com

Поступила в редакцию 21.07.2009 г.

На основе анализа данных по активности компонентов и растворимости солей определены сольватационные избытки в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3$ и обсуждены некоторые закономерности сольватации ионов.

Среди трехкомпонентных водно-солевых систем с общим ионом особое место занимает система $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ как по практической значимости, так и по простоте составляющих ее структурных единиц (близости их собственных объемов). По этой причине физико-химические свойства этой системы определены наиболее точно и всеобъемлюще, включая разнообразные термодинамические характеристики [1, 2]. Эта система и родственные ей, например, $\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$, могут служить объектами, на которых следует проводить проверку полезности новых концепций и согласованности получаемых новых результатов с уже сложившимися представлениями об этих системах.

Применение концепции сольватационных избытков к составляющим названных растворов ионов в бинарных системах вода–соль [3] позволяют расположить их в порядке нарастания закономерности распределения ионов по отношению к воде в ряд $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3$. Так, например, в концентрированных растворах KNO_3 при 25°C проявляется слабая тенденция к возникновению неоднородностей по распределению составляющих раствор частиц, превышающих флуктуационные для идеального раствора.

Наличие в системе неоднородностей состава описывается через радиальные функции распределения (ρ), которые и определяют величину сольватационного избытка:

$$\Gamma_{i(j)}^k \equiv \frac{N_i}{V} \int_0^{r_c} (\rho_{ki} - \rho_{kj}) 4\pi r^2 dr, \quad (1)$$

где $\Gamma_{i(j)}^k$ – сольватационный избыток; N_i/V – средняя плотность частиц сорта i в макроскопическом объеме рассматриваемой системы; k – частица, центр массы которой совпадает с началом сферических координат; i и j – частицы, центр масс ко-

торых попадает в пространство, ограниченное радиусом межчастичных корреляций r_c .

Таким образом, избыток определен как разность между числом частиц сорта i , обнаруживаемых в окрестности частицы сорта k в объеме, размер которого $(4/3)\pi r_c^3$ и тем числом частиц сорта i , которое должно было бы находиться в этом объеме, исходя из числа обнаруживаемых в нем частиц сорта j и соотношения N_i/N_j , в объеме фазы раствора.

Очевидно, что сольватационный избыток – аналог относительной адсорбции по Гиббсу. Ранее показано [4], что следствием определения (1) являются уравнения связи:

$$\Gamma_{i(j)}^k = -\frac{x_j}{x_i} \Gamma_{j(i)}^k, \quad (2)$$

$$\Gamma_{i(j)}^k = \Gamma_{i(l)}^k - \frac{x_j}{x_j} \Gamma_{j(l)}^k, \quad (3)$$

$$\sum_{k=1}^n x_k \Gamma_{i(j)}^k = 0, \quad (4)$$

где n – число сортов структурных элементов в системе (молекул и ионов). Область допустимых значений для ряда избытков по физическим соображениям ограничена: $x_k \Gamma_{i(k)}^k \leq x_i$ или $\Gamma_{k(i)}^k \geq -1$.

Если в набор базовых структурных элементов-частиц входят ионы, то в дополнение к приведенным выше уравнениям связи следует добавить уравнения локальной электронейтральности, которые для рассматриваемых далее систем имеют вид [5]:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{K}_1(\text{A})}^{\text{A}} + \Gamma_{\text{K}_2(\text{A})}^{\text{A}} &= 1, & \Gamma_{\text{K}_1(\text{A})}^{\text{K}_1} + \Gamma_{\text{K}_2(\text{A})}^{\text{K}_1} &= -1, \\ \Gamma_{\text{K}_1(\text{A})}^{\text{K}_2} + \Gamma_{\text{K}_2(\text{A})}^{\text{K}_2} &= -1, & \Gamma_{\text{K}_1(\text{A})}^{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma_{\text{K}_2(\text{A})}^{\text{H}_2\text{O}} &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где K_i — катион (K^+ , Na^+), A — общий анион (Cl^- , NO_3^-).

Сопоставление уравнений связи, областей допустимых значений, а также числовых величин ряда избытков, принимаемых на границах в бинарных системах, позволяет отождествить эти избытки с частными производными вида [4]:

$$\Gamma_{i(j)}^k = -\left(\frac{\partial \ln y_k}{\partial \ln a_i}\right)_{T, P, a_l} \quad (l \neq i, l \neq j), \quad (6)$$

где y_k — рациональный коэффициент активности частицы k ; a_i — активность частицы сорта i , a_l — активности всех остальных частиц, кроме активности частицы сорта j , за счет изменения которой изменяется активность частиц сорта i . При этом индекс k может совпадать либо с i , либо с j . Такое отождествление оказывается допустимым вследствие того, что если используются рациональные коэффициенты активности, то при любом направлении малого изменения состава выполняются два известных уравнения:

$$\sum_{l=1}^m x_l d \ln y_l = 0, \quad \sum_{l=1}^m x_l d \ln a_l = 0, \quad (7)$$

где m — число сортов базовых частиц, составляющих системы; x — мольная доля.

Производная (6) в силу соотношений (7) имеет и другое представление:

$$\left(\frac{\partial \ln y_k}{\partial \ln a_i}\right)_{T, P, a_l} = -\frac{x_i}{x_j} \left(\frac{\partial \ln y_k}{\partial \ln a_j}\right)_{T, P, a_l} \quad (8)$$

соответствующее уравнению (2). Также, если на уравнения (7) наложить условия постоянства $a_l (l \neq i, l \neq j)$, то можно получить уравнения вида (4). Уравнения вида (3) получаются при представлении $\ln y_k$ как функций двух независимых переменных $\ln y_k = \ln y_k(\ln a_i, \ln a_j)$ и зависимой переменной $\ln a_l$.

Область гомогенности систем $KCl-NaCl-H_2O$ и $KNO_3-NaNO_3-H_2O$ ограничена ветвями растворимости, а движение по этим линиям (ветви растворимости) сопровождается изменением активности воды. Рассмотрим, каким образом из данных по активности воды на ветвях растворимости могут быть получены некоторые сольватационные избытки при условиях $T, P = \text{const}$. Для этого введем промежуточные переменные:

$$\begin{aligned} (a) \quad \ln y_{H_2O} &= \ln y_{H_2O}[\ln a_{K_1}(\ln a_{H_2O}); \\ &\quad \ln a_{K_2}(\ln a_{H_2O}); \ln a_A(\ln a_{H_2O})], \\ (b) \quad \ln y_{K_1} &= \ln y_{K_1}[\ln a_{K_1}(\ln a_{H_2O}); \\ &\quad \ln a_{K_2}(\ln a_{H_2O}); \ln a_A(\ln a_{H_2O})], \\ (c) \quad \ln y_{K_2} &= \ln y_{K_2}[\ln a_{K_1}(\ln a_{H_2O}); \\ &\quad \ln a_{K_2}(\ln a_{H_2O}); \ln a_A(\ln a_{H_2O})], \\ (d) \quad \ln y_A &= \ln y_A[\ln a_{K_1}(\ln a_{H_2O}); \\ &\quad \ln a_{K_2}(\ln a_{H_2O}); \ln a_A(\ln a_{H_2O})]. \end{aligned} \quad (9)$$

Дифференцирование по $\ln a_{H_2O}$ позволяет ввести сольватационные избытки в уравнения для экспериментально доступных термодинамических величин, например,

$$\begin{aligned} \left(\frac{d \ln y_{H_2O}}{d \ln a_{H_2O}}\right)_{T, P} &= -\left[\Gamma_{K_1(H_2O)}^{H_2O} \frac{d \ln a_{K_1}}{d \ln a_{H_2O}} + \right. \\ &\quad \left. + \Gamma_{K_2(H_2O)}^{H_2O} \frac{d \ln a_{K_2}}{d \ln a_{H_2O}} + \Gamma_{A(H_2O)}^{H_2O} \frac{d \ln a_A}{d \ln a_{H_2O}}\right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Для остальных производных поступаем аналогично. Теперь можно воспользоваться следующими соотношениями:

$$d \ln a_{K_1} + d \ln a_A \equiv 2 d \ln a_{\pm(K_1A)},$$

$$d \ln a_{K_2} + d \ln a_A \equiv 2 d \ln a_{\pm(K_2A)}$$

и привести уравнение (10) к виду:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d \ln y_{H_2O}}{d \ln a_{H_2O}}\right)_{T, P} &= -\left[2 \Gamma_{K_1(H_2O)}^{H_2O} \frac{d \ln a_{\pm(K_1A)}}{d \ln a_{H_2O}} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \Gamma_{K_2(H_2O)}^{H_2O} \frac{d \ln a_{\pm(K_2A)}}{d \ln a_{H_2O}} + \right. \\ &\quad \left. + (\Gamma_{A(H_2O)}^{H_2O} - \Gamma_{K_1(H_2O)}^{H_2O} - \Gamma_{K_2(H_2O)}^{H_2O}) \frac{d \ln a_A}{d \ln a_{H_2O}}\right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Используя уравнение электронейтральности (5) и феноменологические уравнения (2) и (3), можно показать, что последний сомножитель $(\Gamma_{A(H_2O)}^{H_2O} - \Gamma_{K_1(H_2O)}^{H_2O} - \Gamma_{K_2(H_2O)}^{H_2O}) = 0$. Кроме того, на ветвях растворимостей действует одно из наложенных условий — либо $a_{\pm(K_1A)} = \text{const}$, либо $a_{\pm(K_2A)} = \text{const}$. Этот факт приводит к соотношениям:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln y_{H_2O}}{\partial \ln a_{H_2O}}\right)_{a_{K_1A}} &= -\Gamma_{H_2O(K_2)}^{H_2O}, \\ \left(\frac{\partial \ln y_{H_2O}}{\partial \ln a_{H_2O}}\right)_{a_{K_2A}} &= -\Gamma_{H_2O(K_1)}^{H_2O}. \end{aligned}$$

Поскольку экспериментально доступны — лишь среднеионные коэффициенты активности элек-

Таблица 1. Составы системы KCl–NaCl–H₂O ($a_{\text{NaCl}} = \text{const}$) на ветвях растворимости и значения сольватационных избытков

m_{KCl}	$m_{\text{NaCl}}^{(\text{HAC})}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$-\Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K})}^{\text{H}_2\text{O}}$	Σ_1	Σ_2
0.50	5.92	0.812	0.199	1.86	1.47
1.00	5.68	0.806	0.208	1.80	1.81
1.50	5.44	0.800	0.218	1.99	1.39
2.00	5.18	0.795	0.227	1.97	1.04
2.21	5.07	0.792	0.231	2.01	0.93

Обозначения: $\Sigma_1 = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K})}^{\text{K}} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K})}^{\text{Cl}}$, $\Sigma_2 = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K})}^{\text{Na}} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K})}^{\text{Cl}}$.

Таблица 2. Составы системы KCl–NaCl–H₂O ($a_{\text{KCl}} = \text{const}$) на ветвях растворимости и значения сольватационных избытков

$m_{\text{KCl}}^{(\text{HAC})}$	m_{NaCl}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$-\Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{Na})}^{\text{H}_2\text{O}}$	Σ_1	Σ_2
4.21	1.00	0.842	0.461	4.15	8.31
3.91	1.50	0.837	0.477	3.90	7.48
3.64	2.00	0.831	0.495	3.64	6.98
3.37	2.50	0.826	0.513	3.43	6.61
3.11	3.00	0.820	0.531	3.26	6.31
2.87	3.50	0.813	0.550	3.14	6.06
2.66	4.00	0.807	0.570	3.03	5.86
2.44	4.50	0.800	0.588	2.94	5.62
2.24	5.00	0.793	0.605	2.85	5.36
2.21	5.07	0.792	0.607	2.83	5.32

Обозначения: $\Sigma_1 = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{Na})}^{\text{K}} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{Na})}^{\text{Cl}}$, $\Sigma_2 = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{Na})}^{\text{Na}} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{Na})}^{\text{Cl}}$.

тролитов, то, повторяя выполненные выше процедуры для представления (а), для сумм представлений (б) и (д), а также (с) и (д) из (9) получим

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \ln y_{\pm(\text{K}_1\text{A})}}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{a_{\text{K}_1\text{A}}} &= -(\Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K}_2)}^{\text{K}_1} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K}_2)}^{\text{A}}), \\
 \left(\frac{\partial \ln y_{\pm(\text{K}_1\text{A})}}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{a_{\text{K}_2\text{A}}} &= -(\Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K}_1)}^{\text{K}_1} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K}_1)}^{\text{A}}), \\
 \left(\frac{\partial \ln y_{\pm(\text{K}_2\text{A})}}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{a_{\text{K}_1\text{A}}} &= -(\Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K}_2)}^{\text{K}_2} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K}_2)}^{\text{A}}), \\
 \left(\frac{\partial \ln y_{\pm(\text{K}_2\text{A})}}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{a_{\text{K}_2\text{A}}} &= -(\Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K}_1)}^{\text{K}_2} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K}_1)}^{\text{A}}).
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Заметим, что для вычисления частных производных по результатам эксперимента требуется лишь знание состава раствора на ветвях растворимости солей и упругости пара воды на линиях растворимости.

Точка трехфазного равновесия — две соли и раствор, насыщенный обеими солями — замечательна тем, что для этого состава могут быть рассчитаны все избытки, в том числе и те, которые количественно отражают тенденцию к расслоению солей или их регулярному распределению. Существование в двух- и более компонентных системах неоднородностей состава, в том числе и наноразмерных, проявляется в величинах автоизбытков $\Gamma_{k(i)}^k$. Их большие положительные значения требуют для размещения частиц существенно больших радиусов межмолекулярных корреляций. В критических точках автоизбытки стремятся к $+\infty$, и таких центральных частиц в любых системах минимум две [6]. Нижнее граничное значение для автоизбытка (–1) соответствует предельно регулярному взаимному распределению частиц сортов k и i [3].

В табл. 1–4 приведены составы систем на ветвях растворимости и значения сольватационных избытков, рассчитанные на основании данных

Таблица 3. Составы системы $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ($a_{\text{NaNO}_3} = \text{const}$) на ветвях растворимости и значения сольватационных избытков

m_{KNO_3}	$m_{\text{NaNO}_3}^{\text{HAC}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K})}^{\text{H}_2\text{O}}$	$-\Sigma_1$	$-\Sigma_2$
0.50	10.98	0.708	0.546	10.53	3.56
1.00	11.10	0.697	0.645	8.46	3.70
1.50	11.21	0.686	0.673	7.03	3.30
2.00	11.30	0.676	0.661	5.71	3.03
2.50	11.40	0.666	0.640	4.71	2.80
3.00	11.51	0.657	0.640	3.97	2.67
3.50	11.63	0.647	0.688	3.39	2.54
4.00	11.75	0.638	0.803	2.94	2.42
4.56	11.89	0.628	1.000	2.53	2.31

Обозначения: $\Sigma_1 = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K})}^{\text{K}} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K})}^{\text{NO}_3}$, $\Sigma_2 = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K})}^{\text{Na}} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{K})}^{\text{NO}_3}$.

Таблица 4. Составы системы $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ($a_{\text{KNO}_3} = \text{const}$) на ветвях растворимости и значения сольватационных избытков

$m_{\text{KNO}_3}^{\text{HAC}}$	m_{NaNO_3}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{Na})}^{\text{H}_2\text{O}}$	$-\Sigma_1$	Σ_2
3.72	1.00	0.855	0.402	5.59	0.39
3.70	2.00	0.830	0.349	5.38	0.32
3.73	3.00	0.805	0.294	4.81	0.58
3.82	4.00	0.780	0.236	4.15	0.76
3.93	5.00	0.757	0.177	3.55	0.90
4.04	6.00	0.735	0.119	3.01	1.00
4.14	7.00	0.714	0.062	2.54	1.06
4.24	8.00	0.694	-0.005	2.13	1.10
4.34	9.00	0.676	-0.054	1.76	1.14
4.41	10.00	0.658	-0.111	1.44	1.16
4.51	11.00	0.642	-0.170	1.15	1.18
4.56	11.89	0.628	-0.221	0.93	1.19

Обозначения: $\Sigma_1 = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{Na})}^{\text{K}} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{Na})}^{\text{NO}_3}$, $\Sigma_2 = \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{Na})}^{\text{Na}} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}(\text{Na})}^{\text{NO}_3}$.

монографии [2]. Автоизбытки воды в системе $\text{KCl--NaCl--H}_2\text{O}$ ни обеих ветвях растворимости отрицательны. В тройной точке автоизбытки воды существенно более отрицательны над ионом натрия, чем над ионом калия. Этот факт вполне согласуется со сложившимся представлением о соотношении чисел гидратации ионов Na^+ и K^+ . Положительные водные избытки у ионов также с большой определенностью свидетельствуют о высокой пространственной регулярности ионных подрешеток. В особенности это относится к натриевой подрешетке. Значительно более сложная картина возникает для этих же катионов в

нитратных растворах. Автоизбыток воды по отношению к иону калия на ветви насыщенного нитратом натрия раствора положителен. Автоизбыток воды по отношению к иону натрия принимает как положительные, так и отрицательные значения.

В точке трехфазного равновесия (две соли и насыщенный обеими солями раствор) вследствие смыкания ветвей растворимости имеется возможность рассчитать все возможные избытки, включая те, которые характеризуют взаимное распределение катионов $\Gamma_{\text{K}(\text{Na})}^{\text{K}}$ и $\Gamma_{\text{K}(\text{Na})}^{\text{Na}}$. Один из

них является автоизбытком. Значения избытков в этой точке приведены в табл. 5. Следует иметь в виду, что для электролитов с общим ионом избытки $\Gamma_{K(Na)}^{Cl} = 0$, $\Gamma_{K(Na)}^{NO_3} = 0$ в силу уравнений локальной электронейтральности и феноменологических соотношений (2) и (3) и ограничений для автоизбытков в области допустимых значений [4].

Определение некоторых сольватационных избытков для составов внутренней области гомогенности тройных систем оказывается возможным, если движение к выбранному составу осуществляется по изоактивате растворителя. Все изоактиваты растворителя можно классифицировать на три группы. Первая группа включает в себя изоактиваты растворителя, опирающиеся на ветви растворимости солей. Для этой группы известны коэффициенты активности каждого электролита на двух концевых составах изоактиваты. Вторая группа включает в себя изоактиваты, опирающиеся на ветвь растворимости и на бинарную систему по одному из электролитов и растворителя. Для этой группы изоактиват известны начальные и конечные значения коэффициентов активности лишь для одного электролита, входящего в опорную бинарную систему. Третья группа включает в себя изоактиваты, опирающиеся на бинарные системы. Для этой группы изоактиват растворителя известны лишь по одному коэффициенту активности для каждого электролита в своих бинарных системах.

Даже для первой группы изоактиват численных данных по коэффициентам активности электролитов недостаточно для того, чтобы без дополнительного условия получить возможность провести интегрирование уравнения Гиббса–Дюгема вдоль изоактиваты растворителя. Этим дополнительным условием могут служить соотношения вида:

$$\ln y_{\pm(K_1A)} = A + B\alpha_{K_1}, \quad (13)$$

где A и B — постоянные для данной изоактиваты, определяемые из граничных условий; $\alpha_{K_1} = x_{K_1}/(x_{K_1} + x_{K_2})$ — доля замещения одного иона другим.

Для изоактиват первой группы самосогласованность значений коэффициентов активности обоих электролитов легко проверяется. При рассмотрении изоактиват второй группы возможность такой проверки исключается, так как самосогласование достигается автоматически при выполнении интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема вдоль изоактиваты, поскольку только для одного из электролитов граничные условия позволяют определить оба коэффициента в соотношении (13) (A , B).

Таблица 5. Сольватационные избытки в точке трехфазного равновесия систем $KCl-NaCl-H_2O$ (I) и $KNO_3-NaNO_3-H_2O$ (II)

$\Gamma_{i(j)}^k$	I	II
$\Gamma_{K(Na)}^K$	0.03	0.13
$\Gamma_{K(Na)}^{Na}$	0.17	0.29
$\Gamma_{K(Na)}^{H_2O}$	−0.015	−0.10

Если воспользоваться результатами расчетов коэффициентов активности электролитов по методу Мак-Кея — Перринга [2] для данных систем, то можно констатировать, что правило линейности (13) выполняется для изоактиват первой группы при переходе к использованию мольных долей и рациональных коэффициентов активности.

Для расчета сольватационных избытков при движении по изоактиватам растворителя необходимо пересмотр промежуточных переменных, поскольку основными переменными должны быть заведомо изменяющиеся активности частиц компонентов раствора (a_{K_1} и a_{K_2}).

Воспользуемся следующим выбором промежуточных переменных:

$$\begin{aligned} (a) \quad \ln y_{K_1} &= \ln y_{K_1}[\ln a_{K_2}(\ln a_{K_1}); \\ &\quad \ln a_A(\ln a_{K_1}); \ln a_{H_2O}(\ln a_{K_1})], \\ (b) \quad \ln y_{K_2} &= \ln y_{K_2}[\ln a_{K_2}(\ln a_{K_1}); \\ &\quad \ln a_A(\ln a_{K_1}); \ln a_{H_2O}(\ln a_{K_1})], \\ (c) \quad \ln y_A &= \ln y_A[\ln a_{K_2}(\ln a_{K_1}); \\ &\quad \ln a_A(\ln a_{K_1}); \ln a_{H_2O}(\ln a_{K_1})], \\ (d) \quad \ln y_{H_2O} &= \ln y_{H_2O}[\ln a_{K_2}(\ln a_{K_1}); \\ &\quad \ln a_A(\ln a_{K_1}); \ln a_{H_2O}(\ln a_{K_1})]. \end{aligned} \quad (14)$$

Полные дифференциалы имеют вид (на примере соотношения (a)):

$$\begin{aligned} d \ln y_{K_1} &= -[\Gamma_{K_2(K_1)}^{K_1} d \ln a_{K_2} + \\ &+ \Gamma_{A(K_1)}^{K_1} d \ln a_A + \Gamma_{H_2O(K_1)}^{K_1} d \ln a_{H_2O}]. \end{aligned} \quad (15)$$

Дифференциалы для соотношений (b), (c) и (d) отличаются лишь верхними индексами у избытков. Отнесем полные дифференциалы к приращению экспериментально доступной величины $\ln a_{\pm(K_1A)}$, которая также заведомо изменяется при движении по изоактивате. При этом мы получим

Таблица 6. Рассчитанные величины избытков для системы KCl–NaCl–H₂O ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.75$)

m_{NaCl}	m_{KCl}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$\gamma_{\pm\text{NaCl}}$	$\gamma_{\pm\text{KCl}}$	$-\Gamma_{\text{Na(K)}}^{\text{Na}}$	$\Gamma_{\text{K(Na)}}^{\text{K}}$	$\Gamma_{\text{Na(K)}}^{\text{H}_2\text{O}}$
4.19	2.58	0.8040	1.1485	0.8491	0.1865	–0.0383	0.0473
4.31	2.41	0.8052	1.1513	0.8482	0.2160	–0.0269	0.0417
4.43	2.24	0.8064	1.1552	0.8469	0.2435	–0.0160	0.0368
4.55	2.09	0.8071	1.1617	0.8469	0.2717	–0.0076	0.0322
4.67	1.94	0.8078	1.1667	0.8468	0.2931	0.0003	0.0293
4.79	1.79	0.8085	1.1717	0.8473	0.3104	0.0072	0.0272
4.91	1.64	0.8092	1.1777	0.8476	0.3244	0.0134	0.0259
5.03	1.49	0.8099	1.1834	0.8481	0.3342	0.0186	0.0254
5.15	1.34	0.8106	1.1897	0.8490	0.3404	0.0225	0.0253
5.27	1.19	0.8113	1.1953	0.8497	0.3429	0.0251	0.0257
5.39	1.04	0.8120	1.2012	0.8512	0.3420	0.0259	0.0263
5.51	0.91	0.8123	1.2092	0.8535	0.3369	0.0251	0.0273
5.63	0.76	0.8130	1.2154	0.8550	0.3292	0.0219	0.0282
5.75	0.61	0.8137	1.2216	0.8568	0.3186	0.0162	0.0290
5.87	0.45	0.8147	1.2263	0.8580	0.3069	0.0079	0.0297
5.99	0.32	0.8149	1.2272	0.8590	0.2954	0.0034	0.0302

систему базовых соотношений вида (на примере соотношения (а')):

$$(a') \quad \frac{d \ln y_{K_1}}{d \ln a_{\pm(K_1A)}} = - \left[\Gamma_{K_2(K_1)}^{K_1} \frac{d \ln a_{K_2}}{d \ln a_{\pm(K_1A)}} + \Gamma_{A(K_1)}^{K_1} \frac{d \ln a_A}{d \ln a_{\pm(K_1A)}} + \Gamma_{H_2O(K_1)}^{K_1} \frac{d \ln a_{H_2O}}{d \ln a_{\pm(K_1A)}} \right]. \quad (16)$$

Комбинируя соотношения (а') с (с') и (b') с (с') приведем их к виду, в котором с левой стороны возникают термодинамически определенные величины, как и в случае (d'), если наложено условие движения по изоактивате растворителя. Далее можно использовать феноменологические уравнения аналогично тому, как это было выполнено при переходе от уравнения (11) к уравнению (12). При этом получим

$$\begin{aligned} 2 \left(\frac{\partial \ln y_{H_2O}}{\partial \ln a_{\pm(K_1A)}} \right)_{a_{H_2O}} &= -\Gamma_{K_1(K_2)}^{H_2O}; \\ \left(\frac{\partial \ln y_{\pm(K_1A)}}{\partial \ln a_{\pm(K_1A)}} \right)_{a_{H_2O}} &= -\Gamma_{K_1(K_2)}^{K_1}; \\ \left(\frac{\partial \ln y_{\pm(K_2A)}}{\partial \ln a_{\pm(K_1A)}} \right)_{a_{H_2O}} &= -\Gamma_{K_1(K_2)}^{K_2} \end{aligned} \quad (17)$$

(выше было отмечено, что $\Gamma_{K_1(K_2)}^A = 0$, так как $\Gamma_{K_1(A)}^A = x_{K_1}/x_A$ и $\Gamma_{K_2(A)}^A = x_{K_2}/x_A$).

В табл. 6, 7 приводятся рассчитанные величины избытков на двух изоактиватах растворителя,

относящихся к первой группе изоактиват. Расчет проводился на основании данных по активностям электролитов работы [2]. Определение значений частных производных, необходимых для расчета величин сольватационных избытков, проводилось путем аналитического дифференцирования аппроксимационных полиномов четвертой (пятой) степеней, аналогично расчетам работ [3–7]. Полученные результаты в пределах погрешности расчетов удовлетворяют уравнению (4), т.е. самосогласованы. Проверка самосогласованности полученных численных значений $\Gamma_{K(Na)}^i$ по феноменологическому уравнению (4) в тройной точке для обеих систем дает вполне удовлетворительные результаты с учетом погрешности обработки экспериментальных данных.

Анализируя совокупность полученных значений избытков по обеим системам необходимо отметить следующее.

1. Автоизбытки иона натрия $\Gamma_{Na(i)}^{Na}$ отрицательны по отношению ко всем остальным базовым частицам раствора (H_2O , K^+ , A^-), для обеих систем, и, следовательно, подрешетка ионов натрия наиболее регулярна в обеих системах. Иными словами, ионы натрия максимально удалены друг от друга. Это утверждение вполне согласуется со сложившимися представлениями о том, что ион натрия имеет наибольшее гидратное число по сравнению с остальными ионами [8].

2. Одновременно положительные значения автоизбытков имеет пара H_2O и KNO_3 , т.е. она от-

Таблица 7. Рассчитанные величины избытков для системы $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.74$)

m_{NaNO_3}	m_{KNO_3}	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	$\gamma_{\pm \text{NaNO}_3}$	$\gamma_{\pm \text{KNO}_3}$	$-\Gamma_{\text{Na(K)}}^{\text{Na}}$	$\Gamma_{\text{K(Na)}}^{\text{K}}$	$\Gamma_{\text{Na(K)}}^{\text{H}_2\text{O}}$
9.20	3.92	0.6792	0.3856	0.1703	0.7268	0.3540	0.1535
9.30	3.68	0.6815	0.3888	0.1718	0.7295	0.3272	0.1493
9.40	3.39	0.6847	0.3926	0.1738	0.7272	0.2953	0.1474
9.50	3.20	0.6862	0.3952	0.1750	0.7273	0.2742	0.1472
9.60	2.96	0.6886	0.3991	0.1764	0.7300	0.2470	0.1484
9.70	2.72	0.6910	0.4027	0.1779	0.7349	0.2202	0.1505
9.80	2.45	0.6940	0.4064	0.1797	0.7412	0.1920	0.1529
9.90	2.21	0.6964	0.4095	0.1809	0.7484	0.1672	0.1550
10.0	1.99	0.6985	0.4125	0.1822	0.7564	0.1468	0.1567
10.10	1.75	0.7010	0.4161	0.1836	0.7665	0.1271	0.1578
10.20	1.53	0.7031	0.4196	0.1848	0.7773	0.1121	0.1578
10.30	1.29	0.7056	0.4232	0.1867	0.7881	0.0996	0.1563
10.40	1.01	0.7088	0.4276	0.1890	0.8013	0.0896	0.1525
10.50	0.81	0.7107	0.4217	0.1907	0.8145	0.0839	0.1467
10.60	0.55	0.7136	0.4263	0.1927	0.8283	0.0649	0.1427
10.70	0.34	0.7156	0.4402	0.1944	0.8410	0.0588	0.1382

ветственна за проявление слабой тенденции к положительным отклонениям от идеальности в трехкомпонентной нитратной системе. Это утверждение вполне согласуется с представлением о том, что плоский анион NO_3^- склонен образовывать цепочечные ассоциаты со слабогидратированными ионами калия [8].

3. Новым результатом, который характеризует взаимное распределение катионов Na^+ и K^+ , являются разные знаки их автоизбытков как в нитратной, так и в хлоридной системах. Причина этого — значительно большие числа гидратации иона натрия, чем иона калия. Поэтому расстояния максимального сближения наибольшие у пары $\text{Na}^+\text{--Na}^+$, заметно меньшие у пары $\text{Na}^+\text{--K}^+$ и еще меньшие у пары $\text{K}^+\text{--K}^+$. Этот факт и определяет разные знаки избытков $\Gamma_{\text{K(Na)}}^{\text{K}}$ и $\Gamma_{\text{Na(K)}}^{\text{Na}}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов / Под ред. акад. А.Н. Фрумкина. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968.
3. Пендин А.А., Белоусов А.П., Львова Т.И. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 825.
4. Пендин А.А. // Там же. 1994. Т. 68. № 12. С. 2152.
5. Пендин А.А., Львова Т.И. // Там же. 1995. Т. 69. № 7. С. 1205.
6. Никитина А.И., Леонтьевская П.К., Пендин А.А. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 741.
7. Пендин А.А., Львова Т.И., Казак А.С. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1401.
8. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.536

МОДЕЛЬ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РАСТВОРОВ НИТРОБЕНЗОЛ–АЛКАНЫ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ РАССЛОЕНИЯ

© 2010 г. А. Д. Алехин*, Б. Ж. Абдикаримов**, Ю. Л. Остапчук*, Е. Г. Рудников*

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

**Кзыл-Ординский университет им. Коркыт-Ата

E-mail: os@ukr.net

Поступила в редакцию 28.07.2009 г.

На основе флуктуационной теории фазовых переходов сделан вывод, что реальная система вблизи критической точки представляет собой идеальный газ флуктуаций параметра порядка. Дополняя эту модель свойствами реального газа Ван-дер-Ваальса, предложено расширенное уравнение состояния двойных растворов вблизи критической температуры расслоения. Это уравнение использовано для анализа температурной зависимости концентрации ряда двойных растворов нитробензол + алкан в терминах разных параметров порядка. Показано, что в качестве параметра порядка анализируемых систем необходимо использовать молярную концентрацию раствора. Установлено, что параметры расширенного уравнения состояния являются линейными функциями числа атомов углерода в алканах, а также фактора сжимаемости компонентов раствора.

Поиск уравнений состояния однокомпонентных жидкостей и двойных растворов вблизи критической температуры (КТ) расслоения является актуальной задачей физики конденсированного состояния вещества [1–3]. В рамках приближения “нулевого скейлинга” флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [4] уравнения состояния вещества являются симметричными около КТ в области параметров $\Delta\rho = (\rho - \rho_k)/\rho_k < 10^{-2}$ и $t = (T - T_k)/T_k < 10^{-3}$. Здесь ρ_k , T_k – критические плотность и температура соответственно. В то же время многочисленные экспериментальные исследования показали, что вдали от КТ в области параметров $\Delta\rho > 10^{-2}$ и $t > 10^{-3}$ наблюдается систематическое отклонение экспериментальных данных от результатов теории [4]. Для согласования этих отклонений вводятся два вида поправок [1, 5]: 1) неасимптотические, связанные с описанием широкой окрестности точек фазовых переходов второго рода в идеализированных моделях типа решетчатого газа и несжимаемого магнетика; 2) асимметрические, которые характеризуют отличия реальной системы жидкость–газ вблизи КТ от идеализированных моделей.

Для двойных растворов вблизи точек фазовых переходов величина асимметрии уравнения состояния носит более сложный характер: она может значительно увеличиваться или уменьшаться и существенно зависит от выбора параметра порядка исследуемого раствора.

Современным исследованиям расширенных уравнений состояния двойных растворов в широкой окрестности КТ расслоения посвящено ряд

работ [1, 6–10]. В работах [6, 7] особенности поведения двойных растворов связывают с энергией взаимодействия их компонентов и учетом квазиассоциаций в таких системах и т.п. В работе [8] изучены вклады в асимметрию уравнения кривой сосуществования корреляций флуктуаций концентрации с энтропией и численной плотностью. Вблизи КТ во флуктуационной области прямолинейный диаметр кривой сосуществования двойных растворов

$$D(t) = \frac{c_{i1} + c_{i2}}{2c_k} - 1 \sim B_1 t$$

раскладывается на эти два вклада:

$$B_1 t \sim (B'_1 t^{2\beta} + B''_1 t^{1-\alpha}).$$

В работах [9, 10] рассматриваются модели двойных растворов: NRTL-теория [9], двучленная кроссоверная модель Ландау [10] и прочие.

В [11, 12] основное внимание уделяется выбору параметра порядка двойных растворов вблизи КТ. В [13] показано, что выбор того или иного параметра порядка определяется индивидуальными характеристиками компонентов раствора и критическими значениями концентрации.

В рамках этого направления исследований в данной работе рассматривается и анализируется уравнение кривой сосуществования двойных растворов во флуктуационной области вблизи КТ, которая определяется критерием Гинзбурга $t_\phi \ll \ll Gi$ ($t_\phi \leq 10^{-2}$) [4]. Это позволяет в данной работе

не учитывать кроссоверные составляющие [1] в уравнении состояния вещества.

Предложенное уравнение основывается на современной флуктуационной теории фазовых переходов [4] и модели Ван-дер-Ваальса [14]. Целесообразность выбора такой модели является физически обоснованной. Действительно, согласно ФТФП [4, 5] вещество вблизи КТ является идеальным газом флуктуаций параметра порядка, размеры которых определяются радиусом корреляции системы R_c . Флуктуационная часть термодинамического потенциала F_0 такой системы имеет вид, подобный выражению энергии идеального газа

$$F_0 = N_\phi k_B T = C_0 R_c^{-3}.$$

В этой формуле N_ϕ — не число молекул идеального газа, а число кластеров флуктуаций параметра порядка в одном моле вещества. Именно на основе этой формулы в работе [4] получены симметричные интегральные ($\Delta\rho(t, \Delta\mu) = dF_\phi/d\mu$) и дифференциальные ($d^2F_\phi/d\mu^2 = d\rho/d\mu$) масштабные уравнения состояния вещества, которые описывают экспериментальные данные в узком интервале параметров $\Delta\rho = (\rho - \rho_k)/\rho_k \leq 10^{-2}$, $t = (T - T_k)/T_k \leq 10^{-4}$ вблизи КТ.

В связи с этим естественно было предположить, что, дополняя свойства невзаимодействующих между собой кластеров флуктуаций параметра порядка [4] свойствами реального газа Ван-дер-Ваальса [14], можно на основе симметричных масштабных уравнений состояния вещества [1, 4, 5] получить уравнение состояния, которое бы отвечало более широкой окрестности КТ. Для этого, согласно [15, 16], необходимо учесть собственный объем кластеров флуктуаций параметра порядка и силы взаимодействия между ними на расстояниях $r \geq R_c$. Кроме этого, в критическом состоянии для учета неасимптотических слагаемых в уравнении состояния вещества [1, 5, 17] может быть использована [18] ван-дер-ваальсовая теория квазиассоциаций [19]. Эта теория основана на предположении, что вещество состоит как из отдельных молекул, так и из их комплексов из n молекул.

Тогда, исходя из [15, 16, 18] уравнение флуктуационной части термодинамического потенциала [4, 5] можно представить в виде

$$F_\phi = \frac{F_0}{\omega} \left(1 + \left(\frac{1}{\omega} - 1 \right) \Delta\rho \right) \left(1 - \frac{n-1}{n} x \right) - A C_0^2 R_c^{-4}, \quad (1)$$

где $\Delta\rho = (\rho - \rho_k)/\rho_k \approx -\Delta V = (V_k - V)/V_k$; $\omega = (1 - V_\phi/V_k)$; $\rho_\phi = \rho_k/(1 - \omega)$ — плотность вещества внутри флуктуации; A — постоянная, которая характеризует силы взаимодействия между кластерами флуктуаций на расстояниях $r \geq R_c$; $F_0 = N_\phi k_B T = C_0 R_c^{-3}$ [4, 5]; $\Delta\rho_0 = dF_0/d\mu$; $C_0 \approx 10^{-22} \text{ см}^3 -$

постоянная величина [20]; параметр $x = N_{\phi n}/N_\phi = x_0 t^{\Delta_0}$ [18] определяет степень ассоциации флуктуаций в системе; N_ϕ — общее число флуктуаций в одном моле вещества, которые занимают объем $V_\phi = 4/3\pi R_c^3 N_\phi$; $N_{\phi n}$ — число флуктуаций, которые образуют комплексы из n флуктуаций (при $t \Rightarrow 0$, $x \Rightarrow 0$).

Проанализируем физический смысл параметра $\omega = (1 - V_\phi/V_k)$. Объем всех флуктуаций V_ϕ в одном моле вещества естественно представить в виде двух независимых слагаемых: $V_\phi = \Delta V_1 + \Delta V_2$. Здесь $\Delta V_1 = b = \text{const}$ — объем всех молекул одного моля вещества, аналогично уравнению Ван-дер-Ваальса [14]; $\Delta V_2 = V_\phi - b$ — “неупорядоченный” вклад в V_ϕ , который определяется средними расстояниями между молекулами вещества внутри флуктуации параметра порядка и который изменяется при отходе от критической точки. Эту величину ΔV_2 будем характеризовать как функцию изменения энтропии одного моля вещества $\Delta V_2 = \Delta V_2(\Delta S_\mu)$, $\Delta S_\mu = S_\mu - S_{\mu k}$ — изменение энтропии моля вещества относительно ее значения $S_{\mu k}$ в критической точке. То есть объем всех флуктуаций параметра порядка в одном моле вещества можно представить в виде: $V_\phi = b + (\partial V_2/\partial S_\mu)_{N_\phi} \Delta S_\mu$. Исходя из этого параметр $\omega = \omega_0(1 - \text{const} \times \Delta S_\mu)$, где $\omega_0 = 1 - b/V_k$.

Согласно ФТФП [1, 4, 5], масштабная размерность мольной энтропии $\Delta S_\mu = \Delta(S/N)N_A$ равна масштабной размерности удельной энтропии $\Delta(S/V) \sim t^{3\nu-1} = t^{1-\alpha}$, деленной на масштабную размерность численной плотности $\Delta(N/V) \sim t^{3\nu-\beta\delta} = t^\beta$. Тогда $\Delta(S/N) \sim \Delta S_\mu \sim t^{1-\alpha-\beta}$ и получаем, что параметр $1/\omega \approx 1/\omega_0(1 + \text{const} \times \Delta S_\mu) = 1/\omega_0(1 + \text{const} \times t^{1-\alpha-\beta})$.

Ранее в работах [16, 17] данная ван-дер-ваальсовая модель газа флуктуаций параметра порядка использована при исследовании уравнения состояния однокомпонентных жидкостей вдоль кривой равновесия жидкость–пар. Исходя из гипотезы изоморфизма [5] эта модель может быть использована и для двойных растворов вблизи критической температуры расслоения.

Используем соотношение (1) для расчетов расширенного уравнения КС двойных растворов вдоль предельного термодинамического направления, границы раздела фаз $\Delta\mu = 0$ ($\Delta\mu = (\mu_1 - \mu_{10})/\mu_{1k} - (\mu_2 - \mu_{20})/\mu_{2k}$; μ_{0i} — химический потенциал i — компоненты системы на границе раздела фаз; μ_{ik} — критическое значение ее химического потенциала). В этом случае согласно [4] уравнение для радиуса корреляции имеет вид

$$R_c^{-1} = t^\nu \Phi_1(Z_1^*) = t^\nu \sum_{n=0}^{\infty} b_n Z_1^{*n},$$

где $\Phi_1(Z_1^*)$ и $Z_1^* = \Delta\mu|t|^{-\beta\delta} \ll 1$ масштабная функция, и масштабная переменная соответственно, ν, β, δ – критические показатели ФТФП [4].

На основе (1), находим уравнение кривой существования ($\Delta\mu = 0, \Delta c_i(t < 0) = dF/d\mu$)

$$\Delta c_i = \frac{dF}{d\mu} = \pm B_0|t|^\beta \pm B_1|t|^{\beta+\Delta_0} + B_2|t|^{2\beta} + B_3|t|^{1-\alpha} - B_4|t|^{\beta+\nu} + \dots, \quad (2)$$

где $\Delta c_i^* = \frac{c_i - c_{ik}}{c_{ik}}$, c_{ik} , μ_k , T_k – удельные критические значения концентрации, химического потенциала и температуры раствора соответственно, c_i – соответственно, молярная $c_\mu(t)$, объемная $c_v(t)$, и массовая $c_m(t)$ концентрации; $B_0 = 3C_0b_0^2b_1$, $B_1 = B_0x_0(n-1)/n$, $B_2 = k(B_0^2 - C_0b_0^3\Gamma_1)$, $\Gamma_1 = 6C_0B_0^2b_2$; $B_3 = (B_0 \text{const}')/\omega_0$, $k = (1-\omega)/\omega$, $B_4 = (4/3)AB_0C_0b_0$, $\beta, \Delta, \alpha, \nu$ – критические показатели [4].

Необходимо отметить, что полученное уравнение (2) по своему виду совпадает с другими расширенными уравнениями КС вещества [1–3, 5, 8, 18], которые успешно используются при анализе и обработке экспериментальных данных в широкой окрестности КТ. Вместе с тем параметры B_n уравнения (2), в отличие от этих расширенных уравнений состояния, имеют конкретный физический смысл.

Действительно, первое асимметрическое слагаемое $B_2|t|^{2\beta}$ в (2), которое учитывает собственный объем флуктуаций в системе [14, 15], совпадает с соответствующим слагаемым, введенным Фишером [3] на основе расширенного варианта алгебры флуктуирующих величин и объясняется учетом давления в уравнении состояния вещества.

Второе асимметрическое слагаемое уравнения КС вещества (2) $B_3|t|^{1-\alpha}$ совпадает со слагаемым расширенного уравнения состояния, предложенного на основе алгебры флуктуирующих величин [2, 3] и объясняется учетом химического потенциала в уравнении состояния вещества.

В работах [21–23] показано, что асимметрия КС для двойных растворов в терминах молярной концентрации происходит от двух различных источников: один из них связан с корреляциями концентрации и плотности ($B_2|t|^{2\beta}$), а второй – с корреляциями концентрации и энтропии ($B_3|t|^{1-\alpha}$).

Асимметрическое отрицательное слагаемое ($-B_4|t|^{\beta+\nu} < 0$), которое согласно идеям Ван-дер-Ваальса [16] учитывает силы притяжения между флуктуациями на расстояниях $r > R_c$ [14, 15], по модулю совпадает с соответствующим слагаемым расширенного феноменологического разложе-

ния термодинамического потенциала по обратному радиусу корреляции [24]. Однако, в отличие от модели Ван-дер-Ваальса [14], это слагаемое в [24] предполагается положительным ($B|t|^{\beta+\nu} > 0$).

Неасимптотическое слагаемое $\mp B_1|t|^{\beta+\Delta_0}$ в (2), аналогично идеям Ван-дер-Ваальса [18, 19], определяет степень ассоциации флуктуаций. По своему виду оно подобно слагаемым, которые получают с использованием методов ренормгруппы [1, 3, 17] (расширенных разложений Грина $(\rho_g - \rho_n)/2\rho_k = B_1|t|^{\beta+\Delta_1} + B'_1|t|^{\beta+\Delta_2}$). В данной модели предполагается, что величина показателя Δ_0 в работе [3] близка к показателю Δ_1 по Вегнеру [5, 17] ($\Delta_0 \approx \Delta_1 = 0.5$, $2\Delta_0 \approx \Delta_2 \approx \nu + \Delta_1$).

Исходя из гипотезы изоморфизма [5] в данной работе мы использовали уравнение состояния (2) для анализа температурных зависимостей молярной концентрации $c_\mu(T)$ ряда растворов алканов (гептан, октан, декан, ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, гексадекан) в нитробензоле [25–27] вдоль границы раздела фаз в диапазоне температур $t_\phi = 10^{-5} - 10^{-2}$. Взятый интервал согласно критерию Гинзбурга определяется флуктуационной областью $t_\phi \ll Gi$ [4] ($t_\phi \leq 10^{-2}$), что позволяет не учитывать кроссоверные составляющие [1, 4, 5] в уравнении состояния вещества. Эти данные представлены на рис. 1а.

На основе этих данных с помощью общих соотношений

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{c_{v_1}} - 1\right) \frac{1}{\rho_1} &= \left(\frac{1}{c_{m_1}} - 1\right) \frac{1}{\rho_2}; \\ \left(\frac{1}{c_{v_1}} - 1\right) \frac{\mu_1}{\rho_1} &= \left(\frac{1}{c_{\mu_1}} - 1\right) \frac{\mu_2}{\rho_2}; \\ \left(\frac{1}{c_{m_1}} - 1\right) \mu_1 &= \left(\frac{1}{c_{\mu_1}} - 1\right) \mu_2 \end{aligned} \quad (3)$$

рассчитаны и построены подобные зависимости для объемной $c_{v_i}(T)$ и массовой $c_{m_i}(T)$ концентраций (рис. 1 б, в).

Сравнительный анализ этих данных (рис. 1а–в) указывает, что наиболее симметричную температурную зависимость имеет молярная концентрация. Поэтому, исходя из выводов [11–13], именно эта концентрация должна быть избрана в качестве параметра порядка исследуемых растворов. Эта точка зрения подтверждается соответствующей зависимостью различных критических концентраций $c_{\mu k}(N_C)$, $c_{v k}(N_C)$ и $c_{m k}(N_C)$ от числа атомов углерода N_C в алканах (рис. 2).

Из этих данных следует, что критические объемная $c_{v k}(N_C)$ и массовая $c_{m k}(N_C)$ концентрации очень слабо изменяются при изменении числа N_C . В то же время, зависимость молярной концен-

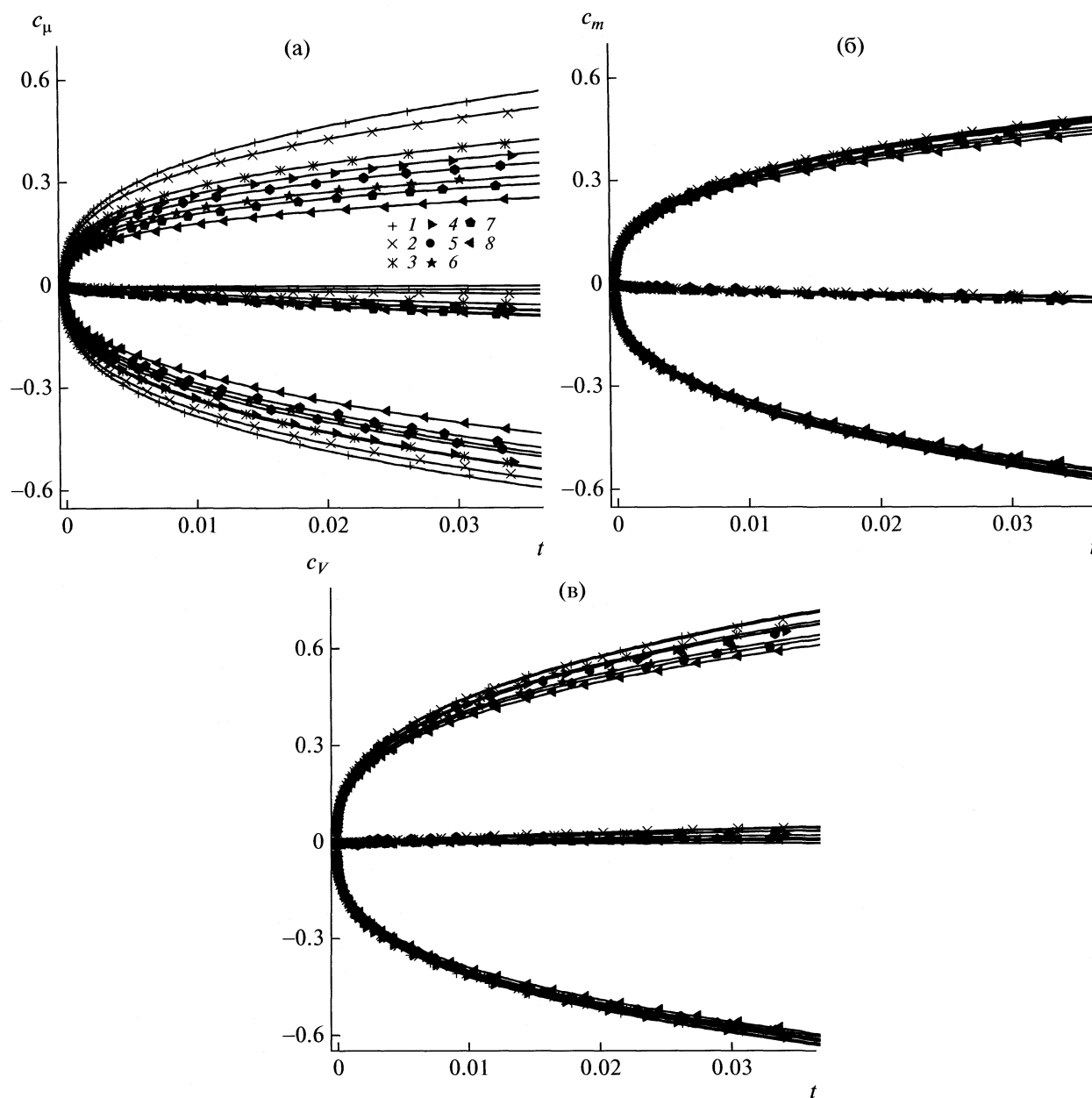


Рис. 1. Температурные зависимости ($t = |T - T_k|/T_k$) молярной (а), массовой (б) и объемной (в) концентраций растворов нитробензол—алканы и кривые сосуществования); гептан (1), октан (2), декан (3), ундекан (4), додекан (5), тридекан (6), тетрадекан (7), гексадекан (8).

трации $c_{\mu k}(N_C)$ от числа N_C значительно более сильная. Поэтому именно молярную концентрацию, которая наиболее чувствительная к изменению числа атомов углерода, необходимо выбрать в качестве параметра порядка исследованных растворов.

На основе данных, представленных на рис. 1, были рассчитаны параметры $B_n(N_C)$ уравнения состояния (2). Полученные результаты представлены на рис. 3. При расчетах B_n были использованы значения критических показателей, получен-

ные на основе метода введения малых параметров [28] в соотношения флуктуационной теории фазовых переходов [4]: $\nu = 0.636$, $\beta = 0.338$, $\alpha = 0.091$, а также $\Delta = 0.5$ [5, 17]. Применение данного метода позволяет определить величины этих критических показателей с погрешностью, которая не превышает 1%. Как видно, величины этих показателей наиболее близки к значениям критических показателей трехмерной модели Изинга, полученных с использованием методов ренорм-группы [4, 5].

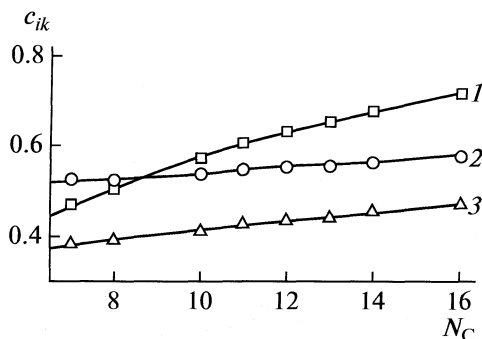


Рис. 2. Зависимости критических концентраций c_{ik} : мольной (1), массовой (2), объемной (3) растворов нитробензол–алканы от количества атомов углерода N_C в алкане.

При расчетах B_n первоначально проанализированы симметричные слагаемые расширенного уравнения состояния (2) по формуле

$$\frac{c_i - c_{ik}}{2c_{ik}} = \pm B_0 |t|^\beta \pm B_1 |t|^{\beta+\Delta}. \quad (4)$$

Проведем анализ этих зависимостей $B_n(N_C)$, представленных на рис. 3а, б.

Из рис. 3а, б видно, что для разных параметров порядка Δc_μ^* , Δc_ν^* и Δc_m^* зависимости $B_0(N_C)$ существенно отличаются. Действительно, для массовой c_m и объемной c_ν концентраций величина $B_0(N_C)$ очень слабо изменяется при увеличении числа атомов углерода растворенного вещества — алкана. В то же время, для мольной концентрации c_μ коэффициент $B_0(N_C)$ существенно уменьшается при увеличении числа атомов углерода в алканах. Этот результат еще раз свидетельствует о том, что поведение именно мольной концентра-

ции Δc_μ^* вдоль кривой равновесия жидкость–жидкость может дать более полную информацию о физических характеристиках исследованных растворов нитробензол–алканы.

Из рис. 3б видно также, что для всех параметров порядка Δc_μ^* , Δc_ν^* и Δc_m^* величина неасимптотического слагаемого $B_1(N_C)$ очень мала ($B_1(N_C) \approx 0$) ($B_1 |t|^{\beta+\Delta} \ll B_0 |t|^\beta$). Этот факт свидетельствует о том, что в данных растворах в избранном интервале температур $t \leq 10^{-2}$ роль комплексов флуктуаций $N_{\text{фл}}$ [18] не имеет существенного значения. Поэтому в этом интервале температур ($t \leq 10^{-2}$) симметричная часть уравнения состояния двойного раствора описывается одним асимптотическим слагаемым $B_0 |t|^\beta$.

На следующем этапе исследования найдены асимметричные слагаемые расширенного уравнения кривой сосуществования (2):

$$D(t) = \frac{c_{i1} + c_{i2}}{2c_k} - 1 = B_2 |t|^{2\beta} + B_3 |t|^{1-\alpha} - B_4 |t|^{\beta+\nu}. \quad (5)$$

Эти данные представлены на рис. 3 в, г. Анализ данных свидетельствует о том, что асимметрия уравнения (5) может быть описана лишь одним слагаемым $B_2 |t|^{2\beta}$ (рис. 3в). Из рис. 3в видно, что для разных параметров порядка Δc_μ^* , Δc_ν^* и Δc_m^* зависимости $B_2(N_C)$ существенно разные. Для массовой Δc_m^* и объемной Δc_ν^* концентраций величина $B_2(N_C)$ слабо изменяется с изменением количества атомов углерода N_C . В то же время, для мольной концентрации Δc_μ^* параметр $B_2(N_C)$ линейно зависит от N_C .

Анализ экспериментальных данных (рис. 1) показывает (рис. 3г), что влияние слагаемых

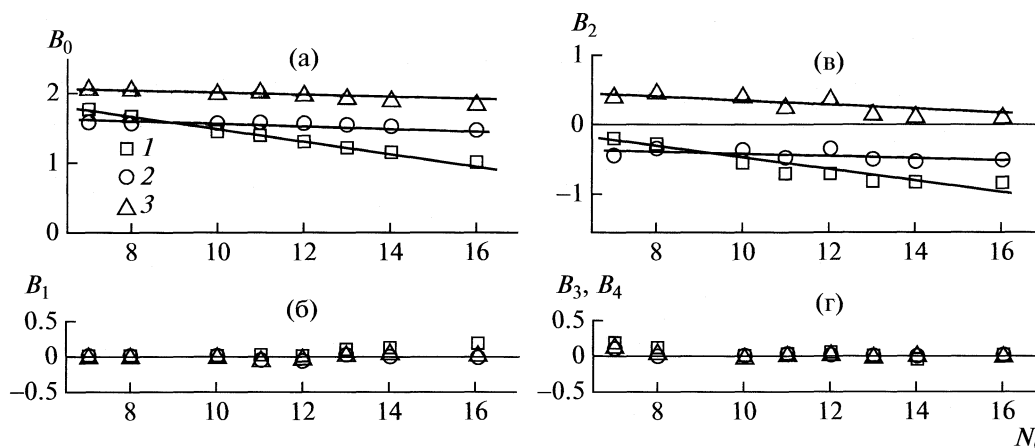


Рис. 3. Зависимости коэффициентов расширенного уравнения кривой сосуществования (2): B_0 (а), B_1 (б), B_2 (в), B_3 , B_4 при $1 - \alpha \approx \beta + \nu$ (г) от количества атомов углерода N_C в алкане, при разных значениях концентраций, обозначения см. рис. 2.

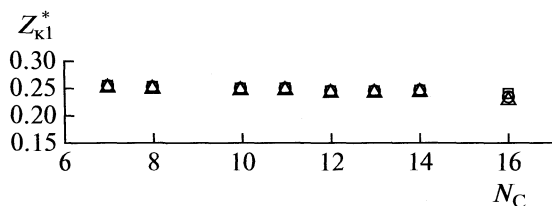


Рис. 4. Зависимости фактора сжимаемости $Z_{к1}^*$ от числа атомов углерода в алканах для разных концентраций обозначения см. рис. 2.

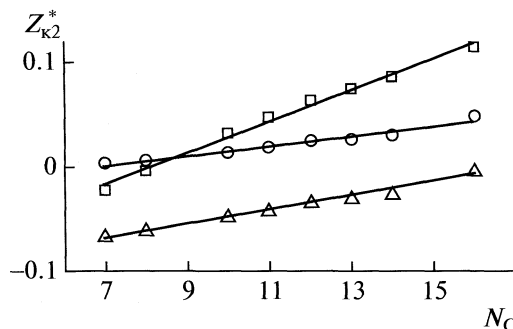


Рис. 5. Зависимости величины $Z_{к2}^*$ от числа атомов углерода в алканах для разных концентраций обозначения см. рис. 2.

$B_3|t|^{1-\alpha}$ и $B_4|t|^{\beta+\nu}$ на форму кривой сосуществования раствора нитробензол–алкан для избранного интервала температур $t_{\phi} \leq 10^{-2}$ не ощущается: $B_2|t|^{2\beta} \gg B_3|t|^{1-\alpha} - B_4|t|^{\beta+\nu}$, $1 - \alpha \approx \beta + \nu$. Это может быть связано с тем, что слагаемые равны по модулю $|B_3 > 0| \approx |-B_4 < 0|$. Но они входят в уравнение (5) с разными знаками и поэтому частично компенсируют друг друга. Полученный в данной работе результат свидетельствует том, что асимметрия уравнения состояния исследуемых растворов описывается преимущественно лишь слагаемым $B_2|t|^{2\beta}$, согласуется с выводами работ [8, 22, 23].

Итак, проведенные расчеты показали, что уравнение состояния двойного раствора нитробензол–алканы вдоль кривой равновесия жидкость–жидкость в диапазоне температур $t = 10^{-5} - 10^{-2}$ может быть представлено лишь двумя слагаемыми: симметричным $\pm B_0|t|^\beta$ и асимметрическим $B_2|t|^{2\beta}$. Исходя из предложенной модели Ван-дер-Ваальса, это объясняется учетом собственного объема флуктуаций параметра порядка при построении уравнения состояния вещества (2) вблизи КТ.

При исследовании уравнения состояния однокомпонентных жидкостей вдоль кривой сосуществования жидкость–пара [16, 21] показано, что существует линейная связь между параметрами B_n и фактором сжимаемости вещества $Z_k = P_k V_k / N_A k_B T_k$.

В данной работе исследована связь параметров B_n уравнения (2) с фактором сжимаемости компонентов раствора. Этот фактор сжимаемости двойных растворов запишем в виде:

$$Z_{к1}^* = c_{i1}Z_{к1} + c_{i2}Z_{к2}, \quad (6)$$

где c_{i1} и $Z_{к1}$ – концентрация и фактор сжимаемости растворителя–нитробензола соответственно, c_{i2} и $Z_{к2}$ – концентрация и фактор сжимаемости алканов для разных концентраций c_i ; мольной Δc_μ^* , объемной Δc_ν^* и массовой c_m^* .

На рис. 4 показана зависимость фактора сжимаемости $Z_{к1}^*$ от числа атомов углерода в алканах N_C .

Из рис. 4 видно, что для всех взятых концентраций c_μ^* , c_ν^* , c_m^* параметры $Z_{к1}^*$ в пределах погрешностей совпадают между собой и очень слабо

зависят от числа атомов углерода в алканах N_C . Поэтому для анализа величины $B_n(Z^*)$ вместо фактора сжимаемости $Z_{к1}^*$ (6) был избран другой параметр:

$$Z_{к2}^* = c_{i1}Z_{к1} - c_{i2}Z_{к2}. \quad (7)$$

Зависимость величины $Z_{к2}^*(N_C)$ от числа атомов углерода N_C показана на рис. 5.

Для разных концентраций c_μ^* , c_ν^* , c_m^* величина $Z_{к2}^*$ линейно зависит от N_C . При этом, во всем диапазоне изменения N_C для объемной концентрации величина $Z_{к2}^* < 0$, а для массовой $Z_{к2}^* > 0$.

Наибольшая зависимость $Z_{к2}^*$ от N_C наблюдается для мольной концентрации c_μ^* . К тому же, при изменении N_C величина $Z_{к2}^*$ изменяет знак и проходит через нулевое значение при $N_C = 8$ (октан); при $N_C < 8$, $Z_{к2}^* < 0$, при $N_C > 8$, $Z_{к2}^* > 0$.

Исходя из полученных результатов $Z_{к2}^*(N_C)$ для мольных концентраций были построены зависимости параметров уравнения состояния (2) $B_0(Z_{к2}^*)$ и $B_2(Z_{к2}^*)$ от параметра $Z_{к2}^*$ (7). Результаты расчетов показаны на рис. 6. На основе этих расчетов зависимости $B_0(Z_{к2}^*)$ и $B_2(Z_{к2}^*)$ могут быть описаны линейными уравнениями:

$$B_0(Z_{к2}^*) = B_0(N_C = 8, Z_{к2}^* = 0) - 5.29Z_{к2}^*, \quad (8)$$

$$B_2(Z_{к2}^*) = B_2(N_C = 8, Z_{к2}^* = 0) - 5.29Z_{к2}^*, \quad (9)$$

где $B_0(N_C = 8, Z_{к2}^* = 0) = 1.63 \pm 0.05$; $B_2(N_C = 8, Z_{к2}^* = 0) = -0.37 \pm 0.02$.

Таким образом, как и в случае однокомпонентных систем [16, 21], для двойных растворов также удалось связать параметры B_0 и B_2 уравнения состояния вблизи КТ расслоения (2) с параметром $Z_{к2}^*$, который зависит от факторов сжимаемости отдельных компонентов раствора.

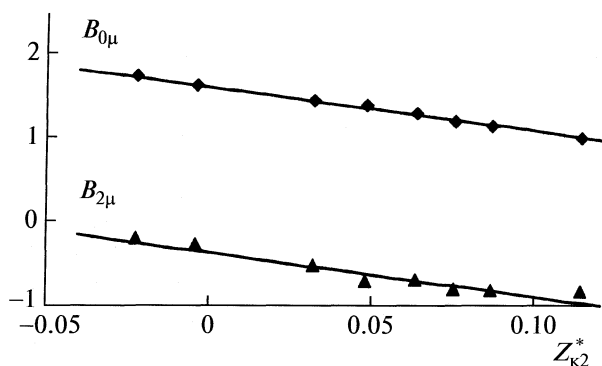


Рис. 6. Зависимости параметров уравнения состояния (2) $B_0(Z_{K2}^*)$ и $B_2(Z_{K2}^*)$ для мольных концентраций c_μ^* от параметра Z_{K2}^* .

Предложенный в данной работе переход от модели системы вблизи КТ, как идеального газа флуктуаций параметра порядка (что следует из современной ФТФП [4, 5]), к ван-дер-ваальсовой модели реального газа [14, 15] оказался успешным. Подтверждением этого является тот факт, что расширенное уравнение состояния вещества (2), предложенное в данной работе, которое учитывает собственный размер флуктуаций параметра порядка, силы их взаимодействия между собой, подтверждается современными уравнениями состояния вещества в окрестности КТ. Эти уравнения основаны на расширенном варианте алгебры флуктуирующих величин [2, 3, 8], использовании методов ренормгруппы, разных типов параметрических моделей [1, 5, 17], и др. В работах [22, 23] показано, что асимметрия КС для двойных растворов в терминах мольной концентрации вызвана двумя различными причинами: одна из них связана с корреляциями концентрации и плотности: $B_2|t|^{2\beta}$, другая — с корреляциями концентрации и энтропии: $B_3|t|^{1-\alpha}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hongyuan Ch., Anisimov M.A., Sengers J.V. // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 128. P. 67.
2. Покровский В.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 17. № 4. С. 219.
3. Fisher M.E., Orkoulas G. // Phys. Rev. Letter. 2000. V. 85. P. 696.
4. Паташинский А.З., Покровский В.А. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.
5. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
6. Novak J.P., Matous J., Pick J. Liquid-Liquid Equilibria. N.Y.: Elsevier Science Publishing Company, Inc. 1987.
7. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 292.
8. Wang J., Cerdeirina C.A., Anisimov M.A., Sengers J.V. // Phys. Rev. E. 2008. V. 77. P. 031127.
9. Edison T.A., Anisimov M.A., Sengers J.V. // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 150–151. P. 429.
10. Chen Z.Y., Abbaci A., Tang S., Sengers J.V. // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 4470.
11. Kumar A., Krishnamurthy H.R., Gopal E.S.R. // Physics Reports. V. 98. № 2. P. 57.
12. Булавин Л.А., Маломуж М.П. // Укр. физ. журн. 1994. Т. 39. № 8. С. 988.
13. Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Рудников Е.Г. // Там же. 1999. Т. 44. № 5. С. 575.
14. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констант Ф. Курс термостатики. Т. 2. М.: ОНТИ. 1936. 439 с.
15. Алехин А.Д. // Изв. вузов. Физика. 1983. Вып. 3. С. 103.
16. Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. Киев: Политехника, 2008. 404 с.
17. Wegner F.J. // Phys. Rev. B: Solid state. 1972. V. 5. № 11. P. 4529.
18. Алехин А.Д. // Вестн. Киевского ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2003. № 2. С. 322.
19. Кипнис А.Я., Явелов Б.Е. Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс. Л.: Наука, 1985. 309 с.
20. Алехин А.Д. // Укр. физ. журн. 1988. Т. 33. № 1. С. 152.
21. Алехин А.Д., Абдикаримов А.Д., Булавин Л.А., Рудников Е.Г. // Изв. НАН Респ. Казахстан. Сер. физ.-мат. 2008. № 2 (258). С. 23.
22. Anisimov M.A., Wang J. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 025703.
23. Weiss V.C., Schroer W. // J. Statistical Mechanics: Theory and Experiment. 2008. V. 04020. P. 1.
24. Чалый А.В. // Укр. физ. журн. 1976. Т. 21, № 3. С. 474.
25. An X., Li P., Zhao H., Shen W. // J. Chem. Thermodynamics. 1998. V. 30. P. 1049.
26. An X., Jiang F., Zhao H. et al. // Ibid. 1998. V. 30. P. 751.
27. Zhou Ch., An X., Jiang F. et al. // Ibid. 1999. V. 31. P. 615.
28. Alekhin A.D. An X., Jiang F. // J. Mol. Liquids. 2005. V. 120. P. 43.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 540.1:532.7

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ ВБЛИЗИ КРИВОЙ НАСЫЩЕНИЯ

© 2010 г. О. В. Ведь, Д. Л. Гурина, М. Л. Антипова, В. Е. Петренко

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vep@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 27.10.2009 г.

Методом молекулярной динамики Кара–Парринелло получены распределения дипольного момента воды при нормальных условиях, в критической точке и в шести термодинамических состояниях, принадлежащих суб- и сверхкритической области фазовой диаграммы. Проанализировано изменение дипольного момента вдоль кривой насыщения, по изотерме 650 К и по изобаре 30 МПа.

Сверхкритический флюид – особое состояние вещества. Он обладает как диффузионностью газа, так и многими сольватационными свойствами жидкости. Из всех веществ вода претерпевает самые сильные изменения, переходя в сверхкритическое состояние. Если при нормальном давлении и температуре вода – полярный растворитель, то в сверхкритической воде растворяются почти все органические вещества. Особый интерес вызывает состояние воды вблизи критической точки и кривой насыщения. Именно в этой области даже небольшое отклонение температуры и давления изменяет все физико-химические характеристики флюида, поэтому при малейших флуктуациях давления и температуры в такой воде могут полностью растворяться или, наоборот, осаждаться оксиды и соли.

Дипольный момент играет решающую роль в определении диэлектрических свойств и химического поведения флюида, отражает его способность растворять те или иные соединения. Информация о зависимости дипольного момента сверхкритической воды от параметров состояния весьма важна в технологических процессах, в том числе в тех, в которых сверхкритическая вода выступает в качестве не только растворителя, но и окислителя (гидротермальное окисление).

В свою очередь, дипольный момент определяется характером ближних межмолекулярных взаимодействий и особенностями пространственной ориентации частиц. Хорошо известно, что изменение молекулярного дипольного момента при фазовом переходе не может быть воспроизведено эмпирическими потенциалами, если только они в явном виде не учитывают поляризуемость [1–4]. Попытки воспроизведения дипольного момента в жидкой и сверхкритической воде неоднократно делались и для эмпирических поляризуемых моделей, и из данных расчетов *ab initio*. Как показано в работе [3], распределение дипольного

момента в сверхкритической воде значительно отличается от распределения дипольного момента воды при нормальных условиях, так как напрямую зависит от типа пространственной сетки водородных связей (ВС).

Если при нормальных условиях сетка ВС бесконечна и непрерывна, то при высоких значениях параметров состояния молекулярная структура воды представляет собой совокупность отдельных водородносвязанных кластеров конечного размера. Кластеры непрерывно разрушаются и восстанавливаются, молекулы переходят из несвязанного состояния в связанное, и это приводит к значительным флуктуациям локальной плотности и соответственно локального дипольного момента. Особенно ярко это проявляется в области кривой насыщения: в среднеплотном сверхкритическом флюиде при температуре, близкой к критической, и в субкритической воде высокой плотности. Можно заключить, что именно эти локальные флуктуации ответственны за наблюдаемое в эксперименте увеличение скоростей реакции в сверхкритической воде [5, 6].

Мы рассмотрели распределения дипольных моментов суб- и сверхкритической воды вблизи кривой насыщения, чтобы выявить особенности водородносвязанной структуры, ответственной за наблюдаемые изменения свойств растворителя. Расчет был проведен методом квантовой молекулярной динамики Кара–Парринелло.

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Молекулярная динамика Кара–Парринелло (КПМД) [7] использует математическую модель, основанную на объединенном описании движения квантовых и классических частиц. Одновременно рассчитываются изменение волновой функции электронов и изменение координат классических атомов, т.е. совместно решаются

уравнения Шредингера и Ньютона. В методе КПМД к движениям электронов и ядер применяются разные шкалы времени. Кинетическая энергия определяется для ядер скоростью их движения в пространстве, а для электронов — скоростью изменения их волновых функций. Лагранжиан системы из N ядер массой M_I с координатами R_I ($I = 1, \dots, N$) и скоростями $\dot{R}_I$ и N_1 электронов, находящихся в основном состоянии и характеризующихся набором волновых функций $\phi_i(r)$, определяется следующим образом:

$$L_{\text{CP}} = \frac{1}{2} \sum_i m \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E_{\text{KS}}[\{\phi_i\}, R_I],$$

где первое слагаемое — фиктивная кинетическая энергия электронной компоненты (m — фиктивная масса электронов), второе слагаемое — кинетическая энергия движения ядер, E_{KS} — рассчитываемая методом Кона—Шама полная энергия системы, которая определяется методом функционала плотности. С учетом условия ортонормированности, разложения электронной волновой функции на плоские волны и использования псевдопотенциала Вандербиля [8–10] основные соотношения КПМД: уравнения движения электронов и ионов — запишутся в следующем виде:

$$m_i \ddot{\phi}_i = - \frac{\delta E_{\text{KS}}}{\delta \phi_i} + \sum_j \Lambda_{ij} S \phi_j, \\ M_I \ddot{R}_I = - \frac{\partial E_{\text{KS}}}{\partial R_I} + \sum_j \Lambda_{ij} \left\langle \phi_i \left| \frac{\partial S}{\partial R_I} \right| \phi_j \right\rangle$$

(Λ_{ij} — неопределенные множители Лагранжа, вводимые для сохранения ортогональности орбиталей функционала плотности; S — оператор перекрывания), и их можно решить численными методами. В процессе моделирования множители Лагранжа определяются SHAKE-подобной процедурой [9, 11, 12], а силы вычисляются как частные производные E_{KS} по электронным орбиталям и ионным координатам.

Расчеты проводились с использованием пакета программ “CPMD” [13] для системы, состоящей из 32 молекул с периодическими граничными условиями. Для описания электрон-ионных взаимодействий применялись псевдопотенциалы Вандербиля с локальным обменно-корреляционным функционалом BLYP [14–16], а для разложения волновой функции электрона — плоские волны с энергией обрезания 25 Ry. Фиктивная электронная масса была выбрана равной 600 а.е., шаг интегрирования 4 а.е. После выхода системы на равновесие расчет проводился в течение 10 пс. При выборе приближений, параметра фиктивной электронной массы, величины энергии обреза-

ния потенциала плоских волн и геометрии молекулы воды мы основывались на анализе литературных данных [17–19]. В случае использования в расчетах электронной структуры базиса плоских волн наиболее оптимальным считается подход, основанный на функциях Ванье [20].

С помощью анализа изменения формы или симметрии максимально локализованных функций Ванье можно получить разнообразные характеристики химической координации и параметров связывания [21]. Дипольный момент частицы μ рассчитывается из положения ядер и центров максимально локализованных функций Ванье, и для молекулы, состоящей из J ядер и M электронных орбиталей, будет равен:

$$\mu = \sum_{I=1}^J Z_I R_I - 2 \sum_{n=1}^M r_n,$$

где Z_I — валентный заряд ядра, R_I — координаты атомов, r_n — координаты центров Ванье, множитель 2 соответствует двойной занятости орбиталей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

КПМД, в отличие от классической молекулярной динамики, дает возможность получить изменение дипольного момента молекулы при переходе из газовой фазы в жидкую. Дипольный момент отдельно взятой частицы во флюиде зависит от электрического поля, индуцируемого окружающими молекулами, и соответственно от их упаковки и характера межчастичных взаимодействий [22–26]. Дипольный момент несвязанной молекулы воды составляет менее 2 D, для молекул с одной ВС, образующих димеры, $\mu \sim 2.1$ D, а для частиц с двумя линейными ВС $\mu \sim 2.4$ D. Дипольный момент $\mu \sim 2.8$ D соответствует плотной, тетраэдрически координированной упаковке частиц [25]. Анализ распределения дипольного момента позволяет, с одной стороны, определить степень водородного связывания в системе, а с другой — описать характер ВС.

Мы провели КПМД моделирование воды в восьми состояниях (рис. 1):

C0 — $T = 298$ K, $p = 0.01$ МПа, $\rho = 0.998$ г/см³ (нормальные условия),

C1 — $T = 647$ K, $p = 22.1$ МПа, $\rho = 0.322$ г/см³ (критическая точка),

C2 — $T = 650$ K, $p = 22$ МПа, $\rho = 0.20$ г/см³ (сверхкритическое состояние вблизи кривой насыщения, низкоплотный флюид),

C3 — $T = 650$ K, $p = 30$ МПа, $\rho = 0.56$ г/см³ (сверхкритическое состояние вблизи кривой насыщения, флюид средней плотности),

C4 — $T = 600$ K, $p = 30$ МПа, $\rho = 0.73$ г/см³ (субкритическое состояние вблизи кривой насыщения, флюид средней плотности),

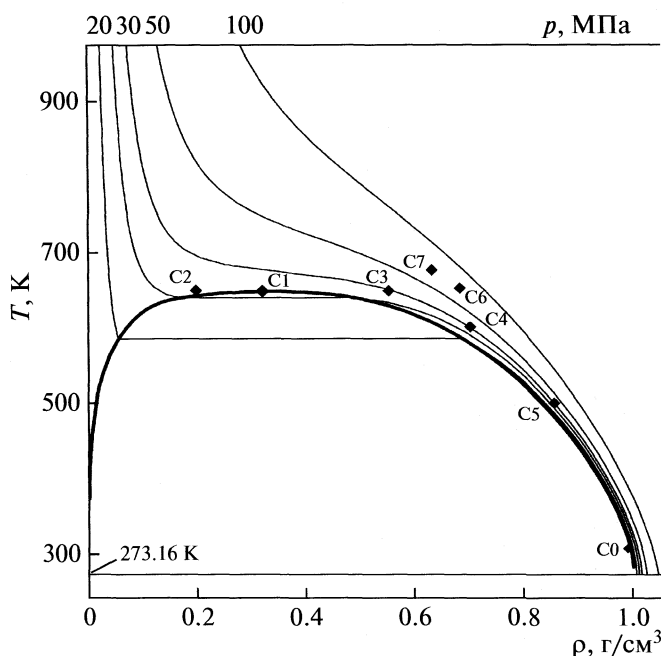


Рис. 1. Фазовая диаграмма воды; C0, C1 и т.д. — термодинамические состояния, для которых проводился расчет (см. текст).

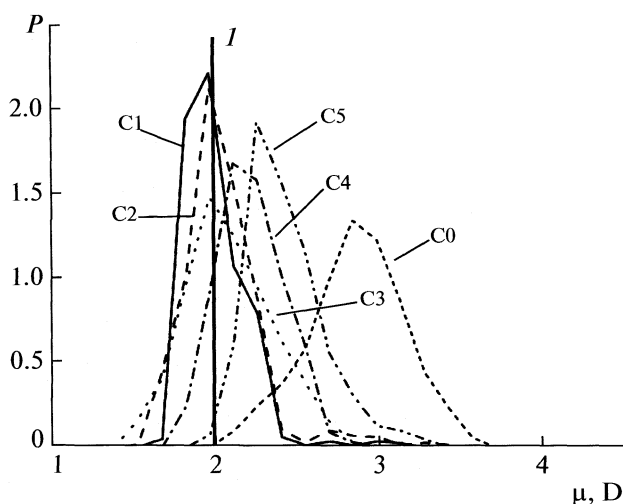


Рис. 2. Распределения дипольных моментов воды в состояниях C0–C5; P — нормализованная вероятность.

C5 — $T = 500$ К, $p = 30$ МПа, $\rho = 0.86$ г/см³ (субкритическое состояние вблизи кривой насыщения, высокоплотный флюид),

C6 — $T = 653$ К, $p = 80$ МПа, $\rho = 0.68$ г/см³ (сверхкритическое состояние, удаленное от кривой насыщения, флюид средней плотности),

C7 — $T = 673$ К, $p = 80$ МПа, $\rho = 0.66$ г/см³ (сверхкритическое состояние, удаленное от кривой насыщения, флюид средней плотности).

На рис. 2 представлены распределения дипольных моментов μ при нормальных условиях, в критической точке и в состояниях, близких к кривой насыщения. Линией 1 можно условно разграничить области, соответствующие водородно-связанным ($\mu > 2$ D) и несвязанным ($\mu < 2$ D) молекулам.

В состоянии C0 все распределение расположено правее линии 1, поскольку при нормальных условиях несвязанные частицы отсутствуют. Распределение широкое, что свидетельствует о разнообразии конфигураций, однако явно выраженный максимум при 2.8–2.95 D указывает на преобладание тетраэдрически координированных молекул. Это подтверждают как экспериментальные данные [27], так и полученные в работе [28] методом классической молекулярной динамики распределения частиц по числу ВС. Средний дипольный момент молекулы воды составил 2.88 D. Его величина завышена по сравнению с экспериментальной (2.4–2.6 D [22, 29]), но это присуще

всем расчетам *ab initio* молекулярной динамики (например, [25]) и поляризуемым моделям в классической молекулярной динамике [2, 3]. Неоднократно было отмечено, что в жидкой фазе методы *ab initio* на 10% завышают средний дипольный момент [30, 31].

Состояние C1 соответствует экспериментально определенным термодинамическим параметрам критической точки воды. Распределение дипольных моментов в этом состоянии значительно уже, разброс значений составляет лишь ~ 1 D. Пик находится при 1.9–2.05 D. Площадь под кривой на участках $\mu \leq 2$ и $\mu \geq 2$ D одинакова. Это указывает на то, что в системе одинакова вероятность присутствия водородно-связанных и несвязанных молекул. Очень близкое к нашему распределение дипольных моментов в воде при тех же условиях состояния было получено в работе [25]. Однако если в [25] главный пик раздвоен: вероятность существования молекул с $\mu = 2$ D ниже, чем с $\mu = 1.9$ и 2.1 D, то мы получили единый максимум при 1.9–2.05 D, в котором сливаются вклады как несвязанных частиц, так и молекул с одной ВС. В целом же картина сходная: присутствуют водородно-связанные димеры и тримеры (велика вероятность существования молекул с $\mu = 2.0$ –2.4 D), конфигурации с большим числом ВС встречаются очень редко (вероятность существования молекул с $\mu \geq 2.5$ D мала). Что касается несвязанных молекул, то преобладают частицы с $\mu \sim 1.86$ D (экспериментальное значение дипольного момента молекулы воды в газовой фазе [26, 32]). Таким образом, полученное распределение определенным образом подтверждает вывод о том, что поскольку критическая точка принадлежит двух-

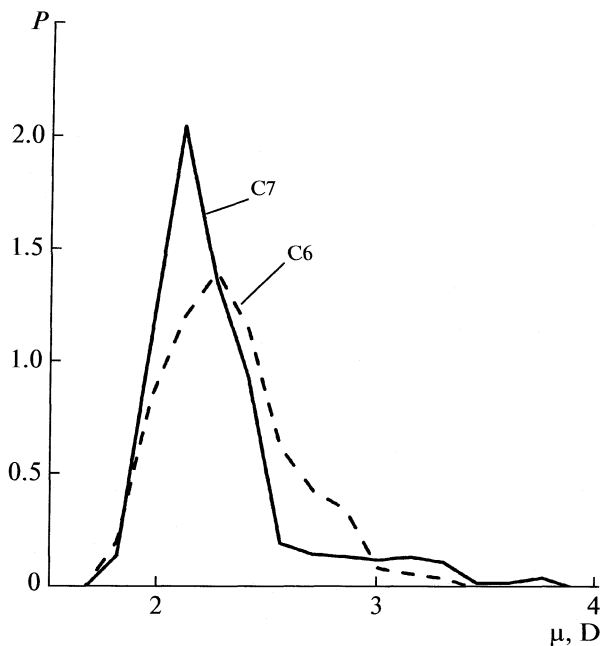


Рис. 3. Распределения дипольных моментов воды в состояниях С6 и С7.

фазовой кривой, она может рассматриваться как фазовый переход [33].

Состояние С2 близко к критической точке, и его распределение дипольных моментов для него мало отличается от распределения для С1. Однако основной пик более ровный и расширен в сторону низких дипольных моментов, а вероятность существования молекул с $\mu \sim 1.86$ D в 2 раза ниже, чем в состоянии С1. Можно заключить, что при незначительном превышении критической температуры признаки двухфазной системы исчезают.

Повышение плотности приводит к большему разнообразию конфигураций: в состоянии С3 распределение дипольных моментов становится шире и показывает, что существуют частицы с $\mu = 1.3\text{--}3.0$ D. Пик остается при $1.9\text{--}2.05$ D (промежуточный интервал, в который попадают как несвязанные молекулы, так и образующие одну ВС), но в целом в системе молекул, образующих ВС ($\mu > 2$ D), становится больше, чем несвязанных.

При понижении температуры (С4) максимум дипольного момента смещается на $2.05\text{--}2.2$ D (односвязанные частицы). Для этого состояния достаточно высока вероятность существования частиц с двумя ВС ($\mu = 2.2\text{--}2.5$ D), и лишь небольшое количество молекул остается в несвязанном состоянии.

Можно отметить, что распределение молекул по числу ВС, рассчитанное нами ранее [34, 35] методом классической молекулярной динамики с использованием потенциала TIP4P-HB, показы-

вает картину водородного связывания в суб- и сверхкритической воде (состояния С3 и С4), полностью совпадающую с полученной здесь из распределений дипольного момента.

При переходе в состояние С5 в системе практически не остается мономеров. Вероятность образования тетраэдрических водородносвязанных структур ($\mu = 2.8\text{--}2.95$ D) также невелика. Преобладают частицы с двумя и тремя ВС ($\mu = 2.4\text{--}2.7$ D), односвязанных намного меньше. Это свидетельствует о том, что если в субкритической воде средней плотности (С4) водородносвязанные структуры представляют собой димеры и тримеры, то при дальнейшем понижении температуры и повышении плотности (С5) они соединяются в более ассоциированные линейные и разветвленные агрегаты (концевых односвязанных молекул немного). Однако эта система водородных связей носит совершенно иной характер, чем пространный тетраэдрическая сетка, существующая в жидкой воде (С0).

Состояния С3, С4, С5 принадлежат изобаре 30 МПа. Эта область не только находится в непосредственной близости от кривой насыщения, но и соответствует переходу из сверхкритического состояния в субкритическое. Общая тенденция изменения распределений дипольного момента такова: с уменьшением температуры (и соответственно с ростом плотности) главный пик сдвигается в сторону больших μ и становится при этом уже и выше, что свидетельствует о возрастающей упорядоченности системы.

Иная картина получается в области высоких давлений, удаленной от кривой насыщения (рис. 3). Состояния С6 и С7 относятся к сверхкритической области фазовой диаграммы. Распределения показывают, что большинство частиц находятся в водородносвязанном состоянии, но в данном случае более узкий и высокий пик наблюдается при высокой температуре (С7), и его положение указывает на преобладание частиц с одной ВС. Понижение температуры приводит также к сдвигу главного пика к большим значениям μ , но при этом распределение расширяется, и появляется "плечо" в области $2.7\text{--}2.9$ D, т.е., возникают разветвленные водородносвязанные кластеры, но при этом существуют значительные флуктуации плотности.

Сопоставив состояния С2, С3, С6 (рис. 4), можно проследить влияние на распределения дипольных моментов изменения давления при постоянной температуре. Переход из С2 (состояние, близкое к критической точке) в С3 представляет собой особое явление (был рассмотрен нами выше). Что же касается перехода из С3 в С6, то с ростом давления вполне закономерно несвязанные частицы переходят в связанное состояние, в результате чего распределение сдвигается в сторону больших μ . В С6 главный пик при $\mu = 2.2\text{--}2.35$ D

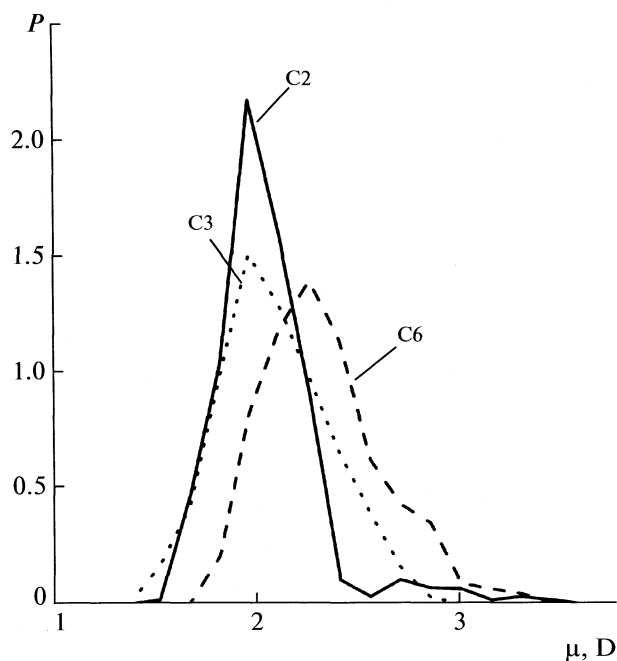


Рис. 4. Распределения дипольных моментов воды в состояниях C2, C3 и C6.

свидетельствует о преобладании двухсвязанных частиц, но при этом велика вероятность существования молекул с одной ВС ($\mu = 2.0\text{--}2.2$ D) и с тремя—четырьмя ВС ($\mu = 2.4\text{--}3.0$ D). Это полностью соответствует концепции локального кластерообразования в сверхкритической воде [33].

Результаты нашей работы показали, что, несмотря на ограниченный размер системы и время расчетов, КПМД дает хорошо согласованные с экспериментом результаты. Более того, локальная природа водородносвязанных структур ближнего порядка, на которые не влияют проблемы, связанные с размером системы, корректно отражается в *ab initio* расчетах и может дать новое понимание кластерных свойств и поляризационных эффектов, свойственных водным реакционным средам. Полученные методом КПМД распределения дипольных моментов с увеличением температуры смещаются в сторону меньших величин, т.е. дипольные моменты уменьшаются. Распределения более широкие при больших плотностях, что свидетельствует о сильном взаимном влиянии молекул (индуцированный дипольный момент) и о присутствии вблизи кривой насыщения различных водородносвязанных конфигураций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-

ний (код проекта № 07-03-00646) и Фонда содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chialvo A.A., Cummings P.T. // *Adv. Chem. Phys.* 1999. V. 109. P. 115.
2. Kalinichev A.G. // *Reviews in Mineralogy and Geochem.* 2001. V. 42. P. 83.
3. Guillot B. // *J. Mol. Liq.* 2002. V. 101. № 1–3. P. 219.
4. Chen B., Xing J., Siepmann J.I. // *J. Phys. Chem.* 2000. V. 104. № 10. P. 2391.
5. Ikushima Y., Hatake K., Sato O. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1999. B. 38. S. 2910.
6. Bröll D., Kaul C., Krämer A. et al. // *Ibid.* 1999. B. 38. S. 2998.
7. Car R., Parrinello M. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. № 22. P. 2471.
8. Vanderbilt D. // *Phys. Rev.* 1990. V. B41. P. 7892.
9. Laasonen K., Car R., Lee C. et al. // *Ibid.* 1991. V. B43. № 8. P. 6796.
10. Kresse G., Joubert D. // *Ibid.* 1999. V. B59. P. 1758.
11. Ryckaert J.P., Ciccotti G., Berendsen J.H.C. // *J. Comput. Phys.* 1977. V. 23. P. 327.
12. Ciccotti G., Ryckaert J.P. // *Comput. Phys. Rep.* 1986. V. 4. P. 345.
13. Hutter J., Alavi A., Deutch T. et al. / CPMD, MPI für Festkörperforschung and IBM Zurich Research Laboratory. Stuttgart, 1995–1999.
14. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev.* 1988. V. 37. P. 785.
15. Fernandez-Serra M.V., Ferlat G., Artacho E. // *arXiv:cond-mat/0407724*. 2005.
16. VandeVondete J., Mohamed F., Hutter J. et al. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 014515(1–6).
17. Kuo I.-F., Mundy W., McGrath C.J. et al. // *J. Phys. Chem.* 2004. V. 108. № 34. P. 12990.
18. Kuo I.-F., Mundy W., McGrath C.J. et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2006. P. A.
19. Izvekov S., Voth G.A. // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. № 23. P. 10372.
20. Wannier G.H. // *Phys. Rev.* 1937. V. 52. P. 191.
21. Marzari N., Souza I., Vanderbilt D. // *Scientific Highlight of the Month, Psi-K Newsletter*. 2003. V. 57. P. 129. <http://psi-k.dl.ac.uk/psi-k/newsletters.html>.
22. Gregory J.K., Clary D.C., Liu K. et al. // *Science*. 1997. V. 275. P. 814.
23. Boero M., Terakura K., Ikeshoji T. et al. // *Progr. Theoret. Phys. Suppl.* 2000. № 138. P. 259.

24. *Boero M., Terakura K., Ikeshoji T. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. № 15. P. 3245.
25. *Boero M., Terakura K., Ikeshoji T. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2001 V. 115. № 5. P. 2219.
26. *Silvestrelli P.L., Parrinello M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82, № 16, P. 3308.
27. *Wernet P., Nordlund D., Bergman U. et al.* // *Science.* 2004. V. 304. P. 995.
28. *Петренко В.Е., Боровков А.В., Антипова М.Л., Ведь О.В.* // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. № 11. С. 1989.
29. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
30. *Stillinger F.H., Rahman A.* // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. P. 1545.
31. *Кесслер Ю.М., Петренко В.Е.* // Вода: структура, состояние, сольватация / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2003. С. 6–106.
32. *Silvestrelli P.L., Parrinello M.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. P. 3572.
33. *Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В.* // *Сверхкрит. флюиды: теория и практика.* 2007. Т. 2. № 2. С. 5.
34. *Ведь О.В., Петренко В.Е., Антипова М.Л., Альпер Г.А.* // Там же. 2007. Т. 2. № 2. С. 55.
35. *Петренко В.Е., Антипова М.Л., Ведь О.В.* // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. № 12. С. 2237.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ
В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА АЗОТА

© 2010 г. А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова

Российская академия наук, Уральское отделение
Институт промышленной экологии, Екатеринбург
E-mail: galashev@ecko.uran.ru

Поступила в редакцию 07.07.2009 г.

Методом молекулярной динамики изучена абсорбция молекул NO_2 кластером воды, содержащим 25 молекул. Результаты расчета диэлектрических характеристик для системы кластеров $(\text{NO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{25}$, $1 \leq i \leq 6$ сопоставлены с аналогичными характеристиками системы кластеров чистой воды. Установлено, что способность к поглощению ИК-излучения дисперсной водной системы, захватившей молекулы NO_2 , повышается, а скорость испускания поглощенной энергии снижается. Показано, что спектр комбинационного рассеяния дисперсной системы, абсорбировавшей молекулы NO_2 , подвержен наиболее существенным изменениям в низкочастотной области. Сделан вывод, что время испускания создаваемого кластерами излучения значительно меньше времени жизни кластеров.

Диоксид азота (NO_2) является распространенным загрязнителем городской атмосферы. В основном NO_2 образуется из монооксида азота (NO) под действием солнечного света. Концентрация NO_2 в городской атмосфере может на порядок превышать содержание диоксида азота над территориями, удаленными от его антропогенных источников. Окиси азота (NO_x) оказывают существенное влияние на формирование фотохимического смога. Экспериментальное изучение абсорбции молекул ряда N_xO_y кластерами воды размера 50–450 молекул, полученными в сверхзвуковом молекулярном пучке, показало, что молекулы NO_2 остаются на поверхности кластера, не вступая в реакцию с молекулами воды [1]. Исследование взаимодействия аниона NO_2^+ с водным тетрамером, выполненное методом *ab initio* молекулярной динамики, предсказывает возможность прохождения химической реакции с образованием комплекса $\text{HNO}_3(\text{H}_7\text{O}_3^+)$ без какого-либо энергетического барьера [2].

Расчетным путем установлено, что реакция с передачей водорода, приводящая к образованию комплекса HONO в системе $\text{HNO}_3(\text{NO}_2)$, может проходить за счет поглощения видимого света [3]. Изучение спектров поглощения и испускания инфракрасного (ИК) излучения позволяет оценить вклад исследуемого газа или образующихся кластеров в парниковый эффект. Взаимодействие дисперсной атмосферной влаги с монооксидом азота и закисью азота (N_2O) исследовано методом молекулярной динамики в работах [4, 5] и [6–9]

соответственно. В результате поглощения кластерами воды молекул NO и N_2O интегральная интенсивность абсорбции ИК-излучения может незначительно увеличиваться, а мощность испускаемого излучения заметно усиливается.

Цель настоящей работы – изучить эффект абсорбции молекул NO_2 на ИК-спектры поглощения и испускания, а также спектр комбинационного рассеяния света дисперсной водной системы.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Моделирование кластеров воды выполнено с использованием усовершенствованного потенциала взаимодействия TIP4P для воды и жесткой четырехцентровой модели молекулы H_2O [10]. Выполненная в работе [10] модификация потенциала взаимодействия для воды коснулась изменения параметров леннард-лжонсовской части потенциала и локализации отрицательного заряда. В результате значение перманентного дипольного момента для молекулы воды стало равным его экспериментальному значению 1.848 D. Геометрия этой молекулы соответствует экспериментальным параметрам молекулы в газовой фазе: $r_{\text{OH}} = 0.09572$ нм, а угол $\text{H}-\text{O}-\text{H} = 104.5^\circ$ [11]. Фиксированные заряды ($q_{\text{H}} = 0.519e$, $q_{\text{M}} = -1.038e$) приписываются ядрам H и точке M, лежащей на биссектрисе угла HON на расстоянии 0.0215 нм от ядра атома кислорода. Величины зарядов и положение точки M выбраны так, чтобы воспроизвести экспериментальные значения дипольного и квадрупольного моментов [12, 13], а также получаемую в вычислениях *ab initio* энергию димера и

характерные расстояния в нем [14]. Стабилизация ближнего порядка в кластерах воды во многом достигается благодаря короткодействующему потенциалу Леннарда-Джонса, центр взаимодействия которого отнесен к ядру атома кислорода. Помимо электрического заряда к точке M отнесена также поляризуемость, необходимая для описания неаддитивной поляризационной энергии. Для вычисления индуцированных дипольных моментов $\mathbf{d}_i$ на каждом временном шаге используется стандартная итеративная процедура [10]. Точность определения $\mathbf{d}_i$ задается в диапазоне 10^{-5} – 10^{-4} D.

Атом-атомные взаимодействия диоксид азота–вода задавались через сумму отталкивательного, дисперсионного и кулоновского вкладов

$$\Phi(r_{ij}) = b_i b_j \exp[-(c_i + c_j)r_{ij}] - a_i a_j r_{ij}^{-6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}},$$

где параметры a_i , b_i , c_i потенциала, описывающего эти взаимодействия, взяты из работы [15]. В случае NO_2 электростатические взаимодействия определялись зарядами $q_N = 0.28e$, $q_O = -0.14e$, помещаемыми в ядра N и O. Расстояние между ядрами в молекуле NO_2 : $r_{\text{NO}} = 0.12$ нм. В газообразном состоянии молекула NO_2 имеет небольшой дипольный момент d ($= 0.33$ D) [16]. Молекула NO_2 обладает поляризуемостью α^p ($2.91 \text{ \AA}^3$) более высокой, чем молекула воды ($1.49 \text{ \AA}^3$) [16].

За начало отсчета энергии принята энергия 25 изолированных молекул H_2O вместе с 1–6 изолированными молекулами NO_2 . На основе высокоуровневых неэмпирических вычислений было показано [17], что энергетически наиболее выгодная структура кластера $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ формируется на основе пентагональной призмы ($U = -(9.32\text{--}9.44)$ эВ), а не додекаэдра (-8.67 эВ) или склеенных кубов (-9.21 эВ). Молекулярно-динамические расчеты, выполненные с использованием различных эмпирических потенциалов, пока не способны однозначно ответить на вопрос, какая структура кластера $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ отвечает самой низкой энергии. Потенциальная энергия (-8.68 эВ) кластера $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ в представленной здесь модели близка к внутренней энергии (которая в данном случае является также полной энергией), т.к. кинетическая энергия мала (0.02 эВ).

Траектории центров масс молекул определялись методом Гира четвертого порядка [18]. Временной шаг Δt интегрирования составлял 10^{-17} с. Первоначально в молекулярно-динамическом расчете длительностью $2 \times 10^6 \Delta t$ подготавливалось равновесное состояние при $T = 233$ K для кластеров воды, не содержащих молекул примеси. Конфигурация кластера $(\text{H}_2\text{O})_{25}$, относящаяся

к моменту времени 20 пс в последующем использовалась в качестве исходной конфигурации для моделирования кластеров $(\text{NO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{25}$, $1 \leq i \leq 6$.

Каждая присоединяемая молекула NO_2 первоначально размещалась таким образом, что наименьшее расстояние между ядрами этой молекулы и ядрами молекул воды было около 0.5 нм. Изначально центры масс молекул NO_2 помещались в узлы ОЦК-решетки, окружающей кластер воды. Расстояние между центрами масс ближайших молекул примеси также составляло 0.5 нм. Исходная ориентация молекул диоксида азота была произвольной. Уравновешивание вновь образованного кластера проводилось на временном интервале $0.6 \times 10^6 \Delta t$ при $T = 233$ K, а затем при такой же температуре на интервале $2.5 \times 10^6 \Delta t$ рассчитывались необходимые физико-химические свойства. Система кластеров $(\text{NO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{25}$, $1 \leq i \leq 6$ была сформирована в соответствии со статистическими весами кластеров [1–6]. Используемая для сравнения дисперсная система чистой воды была получена путем аналогичного объединения результатов расчетов для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $10 \leq n \leq 50$, $\Delta n = 5$. Аналитическое решение уравнений движения для вращения молекул осуществлялось с использованием параметров Родрига–Гамильтона [19], а схема интегрирования уравнений движения при наличии вращений соответствовала подходу, предложенному Зоннenschайном [20].

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Полный дипольный момент кластера $\mathbf{d}_{\text{cl}}$ вычислялся по формуле

$$\mathbf{d}_{\text{cl}}(t) = \sum_{i=1}^{N_{\text{tot1}}} Z_{+i}^{(k)} \mathbf{r}_i(t) + \sum_{j=1}^{N_{\text{tot2}}} Z_{-j}^{(k)} \mathbf{r}_j(t),$$

где $\mathbf{r}_i(t)$ — вектор, указывающий местоположение ядра i или точки M в момент времени t , Z — электрический заряд, находящийся в рассматриваемом ядре, индекс “+” относится к ядрам H или N, несущим положительный электрический заряд, а “–” — к точке M или к ядру атома кислорода, N_{tot1} и N_{tot2} — число положительно и отрицательно заряженных ядер в кластере соответственно.

Статическая диэлектрическая постоянная ϵ рассчитывалась через флуктуации полного дипольного момента $\mathbf{d}_{\text{cl}}$ [21]:

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi}{3VkT} [\langle \mathbf{d}_{\text{cl}}^2 \rangle - \langle \mathbf{d}_{\text{cl}} \rangle^2],$$

где V — объем кластера, k — постоянная Больцмана.

Диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ как функция частоты ω представлялась комплексной

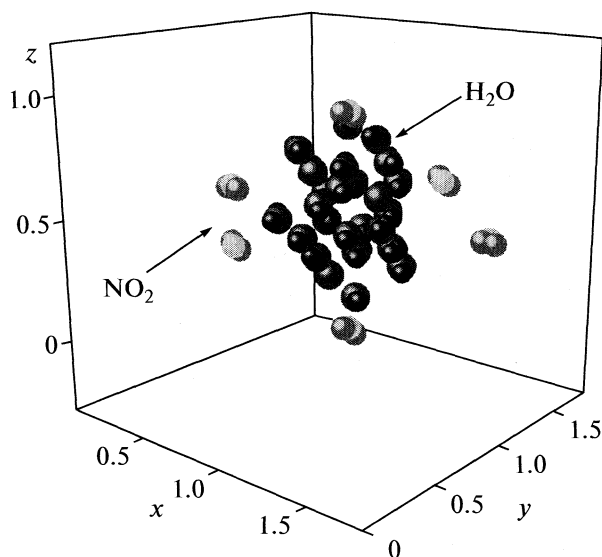


Рис. 1. Конфигурация кластера $(\text{NO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_{25}$, относящаяся к моменту времени 25 пс. Координаты молекул представлены в нм.

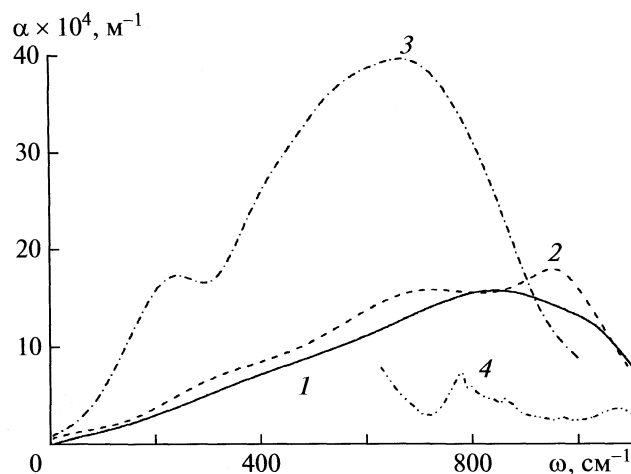


Рис. 2. Спектры поглощения ИК-излучения для систем: 1 — $(\text{H}_2\text{O})_n$, $10 \leq n \leq 50$; 2 — $(\text{NO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{25}$, $1 \leq i \leq 6$; 3 — функция $\alpha(\omega)$ объемной жидкой воды, эксперимент [27]; 4 — экспериментальный спектр для газообразного NO_2 [28].

величиной $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$, для определения которой использовалось уравнение [21, 22]

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon - 1} = - \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) \frac{dF}{dt} dt = 1 - i\omega \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) F(t) dt,$$

где функция $F(t)$ — нормированная автокорреляционная функция полного дипольного момента кластера:

$$F(t) = \frac{\langle \mathbf{d}_{cl}(t) \mathbf{d}_{cl}(0) \rangle}{\langle \mathbf{d}_{cl}^2 \rangle}.$$

Коэффициент поглощения α внешнего ИК-излучения может быть представлен через мнимую часть частотно зависимой диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ в форме [23]

$$\alpha(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} \text{Im}[\varepsilon(\omega)^{1/2}].$$

В случае деполяризованного света рамановский спектр $J(\omega)$ определяется выражением [24]

$$J(\omega) = \frac{\omega}{(\omega_L - \omega)^4} (1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \Pi_{xz}(t) \Pi_{xz}(0) \rangle,$$

где

$$\Pi(t) \equiv \sum_{j=1}^N [\mathbf{a}_j^p(t) - \langle \mathbf{a}_j^p \rangle],$$

$\hbar = h/2\pi$, h — постоянная Планка, ω_L — частота возбуждающего лазера, Π_{xz} представляет xz -ком-

поненту величины $\Pi(t)$, ось x направлена вдоль молекулярного диполя, а $xу$ является молекулярной плоскостью.

Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости определяет частотную зависимость диэлектрических потерь $P(\omega)$ в соответствии с выражением [25]

$$P = \frac{\varepsilon'' \langle E^2 \rangle \omega}{4\pi},$$

где $\langle E^2 \rangle$ — среднее значение квадрата напряженности электрического поля, ω — частота испускаемой электромагнитной волны.

Движения с частотой меньше 1200 cm^{-1} соответствуют либрациям молекул, а частоты выше 1200 cm^{-1} , главным образом, описывают внутримолекулярные колебания [26]. Так как внутримолекулярные колебания в используемой здесь модели отсутствуют, то при анализе характеристик, зависящих от частоты, мы ограничиваемся частотным диапазоном $0 \leq \omega \leq 1000 \text{ cm}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Конфигурация кластера $(\text{NO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_{25}$, соответствующая времени 25 пс, показана на рис. 1. Видно, что молекулы NO_2 (особенно верхняя и нижняя) достаточно близко подошли к кластеру воды и составляют с ним единое образование. Полярные молекулы NO_2 хорошо поглощаются кластером воды.

На рис. 2 показаны частотные зависимости коэффициента поглощения систем кластеров чи-

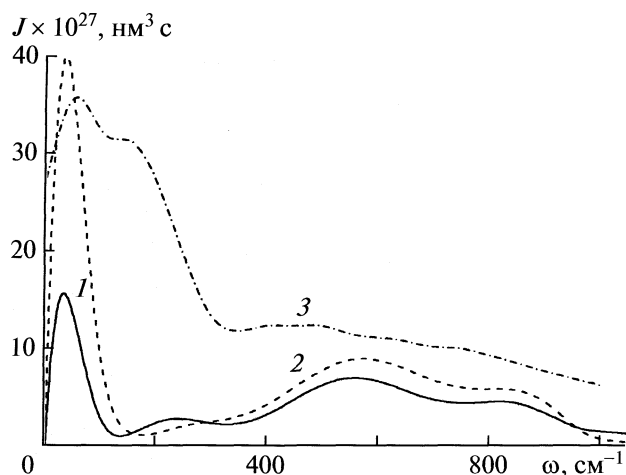


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния систем: 1 – $(\text{H}_2\text{O})_n$, $10 \leq n \leq 50$; 2 – $(\text{NO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{25}$, $1 \leq i \leq 6$; 3 – жидкая вода, эксперимент [29].

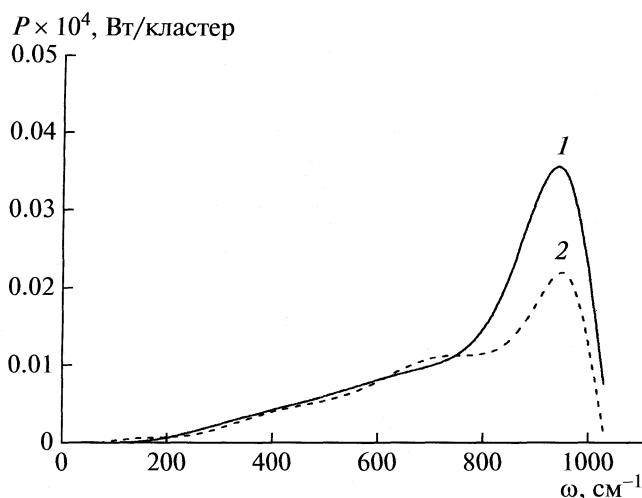


Рис. 4. Спектры испускания ИК-излучения для систем: 1 – $(\text{H}_2\text{O})_n$, $10 \leq n \leq 50$; 2 – $(\text{NO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{25}$, $1 \leq i \leq 6$.

стой воды (система 1), системы, состоящей из кластеров $(\text{NO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{25}$ (система 2), а также зависимостей $\alpha(\omega)$ для объемной воды (кривая 3) и газообразного NO_2 (кривая 4). После поглощения кластерами молекул NO_2 интегральная интенсивность поглощения дисперсной системы увеличилась на 16.5%. Максимум спектра $\alpha(\omega)$, приходящийся на частоту 843 см^{-1} , расщепляется. Максимумы кривой $\alpha(\omega)$ для системы 2 соответствуют частотам 713 и 947 см^{-1} . Местоположение первого из этих максимумов близко к положению главного максимума (690 см^{-1}) спектра $\alpha(\omega)$ объемной воды. Второй (более высокочастотный) максимум формируется вследствие возбуждения молекул воды молекулами NO_2 . Определенный на участке $620 \leq \omega \leq 1000 \text{ см}^{-1}$ спектр $\alpha(\omega)$ газообразного NO_2 имеет небольшой пик в окрестности частоты 773 см^{-1} .

Рамановский антистоксовый спектр системы 1 имеет четыре пика, а соответствующий спектр системы 2 – только три пика. Главные пики в этих спектрах приходятся на частоту 30 см^{-1} . Результаты расчета антистоксовой части рамановского спектра $J(\omega)$ свидетельствуют о значительном усилении изменения поляризуемости во вновь образованных кластерах, т.е. после адсорбции молекул NO_2 . В этой части спектра значительно увеличилась (в 2.5 раза) интенсивность главного пика (рис. 3). Для такого усиления необходимо образование единого комплекса из молекул NO_2 и кластеров воды. Абсорбция молекул NO_2 приводит не только к усилению интенсивности первого пика спектра $J(\omega)$, но также к исчезновению пика в окрестности частоты 240 см^{-1} . В антистоксовой

части спектра комбинационного рассеяния объемной воды характерные колебательные полосы относятся к частотам 53 , 143 и 447 см^{-1} (рис. 3, кривая 3).

Интенсивность и частота производимого излучения зависят от размера и формы кластеров. Радиационное время жизни τ определяется по ширине спектральной линии $\Delta\omega = 1/2\pi\tau$. Выделяя в спектре $J(\omega)$ характерные частоты и определяя полуширину $\Delta\omega$ соответствующих им пиков, имеем следующие значения величины $\Delta\omega$ для спектров $J(\omega)$: 71.4 , 190.4 , 333.2 , 180.9 и 76.1 , 314.1 , 190.4 см^{-1} , относящихся к системам 1 и 2 соответственно. Здесь ширина линий представлена в порядке их нахождения в спектре $J(\omega)$. Радиационные времена жизни, определенные по этим частотам, имеют значения: 0.51 , 0.19 , 0.11 , 0.20 и 0.48 , 0.12 , 0.19 пс для систем 1 и 2 соответственно. Оценивая значения этих характеристик, следует принять во внимание, что в подавляющем большинстве случаев ширина спектральных линий оказывается завышенной. Это связано с хаотическим тепловым движением молекул.

Рассчитанные спектры испускания дисперсных систем 1 и 2 показаны на рис. 4. В результате поглощения кластерами воды молекул NO_2 происходит значительное ($\sim$ в 1.6 раза) уменьшение интенсивности главного пика спектра $P(\omega)$ при очень незначительном изменении его местоположения (с 938 до 942 см^{-1}). Интегральная интенсивность испускания при этом понизилась в 1.36 раза. Заметим, что для кластеров чистой воды характерная частота испускаемых фотонов выше, чем основная частота поглощаемых (843 см^{-1}). Такая ситуация обычно возникает, когда возбуж-

дение происходит не с основного, а более высоких уровней, что вероятно при многократном, последовательном поглощении фотонов кластерами воды. В системе кластеров $(\text{NO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{25}$ основная частота испускания (942 см^{-1}) близка к соответствующей частоте поглощения (947 см^{-1}). У гетерокластеров появляется и вторая характерная частота ($\sim 706\text{ см}^{-1}$) испускания близкая по величине ко второй основной частоте в ИК-спектре поглощения ($\sim 713\text{ см}^{-1}$). Соотношение между частотами испускания и поглощения, наблюдаемое в гетерокластерах, справедливо для возбуждения с основного уровня.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Газ NO_2 , как и водяной пар, является парниковым газом. Его содержание в атмосфере оказывает влияние на климат Земли. Сравнение нынешних концентраций парниковых газов с определенными по ледниковому керну для доиндустриальной эпохи показывает, что за последние 200 лет рост NO_2 составил 8–10%.

Малые образования в атмосфере Земли, производящие парниковый эффект, должны не только накапливать энергию излучения Земли, но и переизлучать ее. Присоединение кластерами воды молекул NO_2 усиливает их поглощающую способность. Однако мощность излучения гетерокластеров снижается по отношению к соответствующей характеристике кластеров чистой воды. Парниковый эффект создается кластерами воды, захватившими молекулы NO_2 , в том случае, когда время жизни кластеров превосходит время τ испускаемого ими ИК-излучения. Согласно проведенной оценке, время τ , как правило, не превосходит 0.5 пс. Очевидно, что время жизни этих кластеров превышает время расчета, т.е. 25 пс. Таким образом, кластеры воды, захватившие молекулы NO_2 , участвуют в создании парникового эффекта атмосферы Земли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahmed M., Apps C.J., Buesnel R. et al. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 1254.
2. Ishikawa Y., Binning R.C.Jr., Shramek N.S. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 313. P. 341.

3. Kamboures M.A., Raff J.D., Miller Y. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 6019.
4. Галашев А.Е., Рахманова О.Р. // Коллоидн. журн. 2009. Т. 71. № 3. С. 299.
5. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Чуканов В.Н. // ТВТ. 2009. Т. 47. № 3. С. 360.
6. Galashev A.Y., Rakhmanova O.R., Galasheva O.A., Novruzov A.N. // Phase Trans. 2006. V. 79. P. 911.
7. Новрузова О.А., Новрузов А.Н., Рахманова О.Р., Галашев А.Е. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 74.
8. Новрузов А.Н., Чуканов В.Н., Рахманова О.Р., Галашев А.Е. // ТВТ. 2006. № 6. С. 935.
9. Чуканов В.Н., Галашев А.Е. // Докл. АН. 2008. Т. 421. № 6. С. 786.
10. Dang L.X., Chang T.-M. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 8149.
11. Benedict W.S., Gailar N., Plyler E.K. // Ibid. 1956. V. 24. P. 1139.
12. Xantheas S. // Ibid. 1996. V. 104. P. 8821.
13. Feller D., Dixon D.A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 2993.
14. Smith D.E., Dang L.X. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 3757.
15. Spackman M.A. // Ibid. 1986. V. 85. P. 6579.
16. Справочник химика. Т. 1 / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1971.
17. Fanourgakis G.S., Apra E., Xantheas S.S. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 2655.
18. Haile J.M. Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods. N.Y.: John Wiley & Sons, 1992.
19. Кошляков В.Н. Задачи динамики твердого тела и прикладной теории гироскопов. М.: Наука, 1985.
20. Sonnenschein R. // J. Comp. Phys. 1985. V. 59. P. 347.
21. Bresme F. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 7564.
22. Neumann M. // Ibid. 1985. V. 82. P. 5663.
23. Neumann M. // Ibid. 1986. V. 85. P. 1567.
24. Bosma W.B., Fried L.E., Mukamel S. // Ibid. 1993. V. 98. P. 4413.
25. Физическая энциклопедия. Т. 1 / Под. ред. А.М. Прохорова. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 702.
26. Stern H.A., Berne B.J. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 7622.
27. Goggin P.L., Carr C. // Water and Aqueous Solutions. Bristol–Boston: Adam Hilger. 1986. V. 37. P. 149.
28. Козинцев В.И., Белов М.Л., Городничев В.А., Федотов Ю.В. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003.
29. Murphy W.F. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 5877.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 533.66.063

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ НИЗКОЙ
ЧАСТОТЫ, НАБЛЮДАВШИХСЯ ПРИ ДИФФУЗИИ ВЕЩЕСТВА
СКВОЗЬ МЕМБРАНУ

© 2010 г. Н. А. Тихонов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет
E-mail: niktandr@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.07.2009 г.

При стационарных внешних условиях в процессе диффузии вещества сквозь мембрану экспериментально выявлены низкочастотные колебания концентрации. Дано теоретическое объяснение явления и приведены результаты математического моделирования. Изучены модели, учитывающие зависимость локальной проводимости мембраны от концентрации раствора. Показано, что в этом случае возникает положительная обратная связь между изменениями потоков и концентраций, определяющая возникновение колебаний в процессе диффузии вещества.

В работе [1] приведены необычные и интересные экспериментальные результаты по диффузии и переносу вещества сквозь мембрану. Кратко, опыт состоял в следующем. Сквозь трубку, стенки которой представляют собой мембрану, по пути ab на рис. 1, пропускался раствор, содержащий наблюдаемый компонент. В различных опытах это были витамины Methionine, B_2 или B_{12} . Концентрация компонента поддерживалась постоянной на входе (в точке a) и измерялась на выходе (в точке b). Отсутствие пульсаций при работе насосов, прогоняющих раствор, контролировалось. Часть раствора после фильтрации сквозь мембрану уносилась по пути cd большим потоком чистой воды.

Вместо постоянной концентрации компонента на выходе в эксперименте [1] были получены низкочастотные колебания. Период одного колебания составлял ~ 10 мин. При этом в ряде случаев средний уровень концентрации, вокруг которого происходили колебания, через некоторое время от начала процесса менялся, возрастая ступенькой на несколько процентов. К сожалению, в [1] не приведено достаточно полного объяснения полученных результатов. Авторы лишь полагают, что эффект колебаний порожден конвективными явлениями, возникающими при фильтрации раствора сквозь мембрану.

Хорошо известны и изучены высокочастотные колебания и шумы в ионообменных мембранах, возникающие при “запредельных” значениях проходящего тока [2, 3]. Они объясняются возникающими флуктуациями в растворе [4]. Однако едва ли флуктуациями можно объяснить устойчивые низкочастотные колебания. Известен эффект появления низкочастотных колебаний при диффузии и переносе ионов сквозь мембрану под действием внешнего электрического поля [5–7]. В отличие от

этих случаев в опытах, приведенных в [1], колебания возникают в процессе диффузии молекул без воздействия внешнего электрического поля.

В работах [8, 9] наблюдалась аномальная кинетика сорбции аминокислот на зернах ионита. В работе [10] объяснение этого явления основано на учете изменения объема гранул сорбента при изменении концентрации во внутреннем растворе гранул. Однако при этом существенно, что сорбция происходит на зернах ионита, и сорбируется аминокислота.

Таким образом, в отличие от перечисленных выше случаев, в работе [1] были получены низкочастотные колебания в процессе диффузии вещества сквозь мембрану для самого простого, можно считать, предельно простого объекта — процесс проходил в отсутствие электрического поля, диффундировали нейтральные молекулы без ионообменных процессов. Это делает результаты особенно интересными, и теоретическое объяснение результатов этой работы является важным.

В настоящей работе исследуются процессы, происходящие в системе, описанной в [1], на основе математического моделирования. Изучается модель, учитывающая изменение проводимости мембраны при изменении концентрации

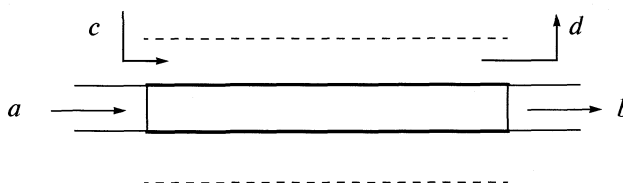


Рис. 1. Схема опыта. Жирными линиями отмечена часть трубки, являющаяся мембраной.

раствора вследствие эффектов, порожденных силами осмотического давления.

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА В СЛУЧАЕ ИНТЕНСИВНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ РАСТВОРА

Пусть имеется мембрана, разделяющая две камеры. На рис. 2 она изображена затемненной полосой.

В левую камеру объемом V в точку a поступает раствор с концентрацией наблюдаемого компонента c_0 . Поток входящего раствора равен I_0 . Часть раствора просачивается сквозь мембрану, а оставшаяся часть выходит из камеры в точке b . Рассмотрим вначале наиболее простой модельный случай, когда длина левой камеры небольшая, а перемешивание в камере достаточно сильное, так что можем в этой камере считать концентрацию c меняющейся во времени, но одинаковой во всем объеме в любой момент времени, т.е. $c = c(t)$. В этом случае получаем задачу, в которой концентрация рассматриваемого компонента внутри мембраны зависит от времени и только одной пространственной переменной x . Пусть через правую камеру пропускается значительный поток чистой воды, уносящий все, что просочится сквозь мембрану, а между камерами поддерживается постоянная разность давлений.

Мембрана представляет собой набор пор и каналов между нитями вещества, образующими скелет мембраны, по которым под действием разности давлений между камерами просачивается чистая вода с растворенным в ней компонентом. Однако крупные молекулы компонента, окруженные водными оболочками, могут проходить лишь по относительно крупным каналам, а вода по большему их количеству. Пусть j_1 — это поток воды по тем каналам, по которым молекулы компонента не проходят (назовем эти каналы непроводящими), а j_2 — поток воды по каналам, переносящий компонент (по проводящим каналам).

Обозначим количество компонента, находящегося в проводящих каналах в слое с координатой x , как $y(x, t)$. Если в проводящих каналах не было компонента, а потом он появился, то под действием осмотического давления часть воды из пор и каналов, в которых компонента нет, перейдет в проводящие каналы, они расширятся и будут способны пропускать больший поток j_2 . Соответственно непроводящие каналы сжимаются вследствие оттока воды из них. Поэтому от y зависят как локальная проводимость материала мембраны для воды Φ , так и доля части потока, переносящего компонент. Пусть $\psi = j_2/j$, где $j = j_1 + j_2$. В равновесном состоянии поток компонента $J = yj_2 = yj\psi(y)$. По своему смыслу $\Phi(y)$ и $\psi(y)$ — монотонно возрастающие функции. Будем счи-

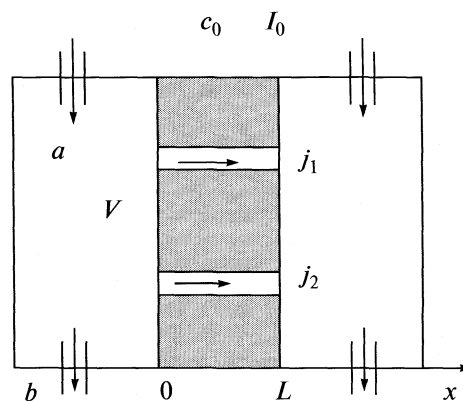


Рис. 2. Схема простейшего рассматриваемого процесса.

тать, что они круто возрастают в некотором диапазоне средних значений аргумента, а при малых и больших y изменяются медленно. Соответственно у этих функций вторая производная вначале положительна, а при больших y — отрицательна.

В мембране каналы и поры, по которым движется раствор, переплетаются сложным образом. Поэтому происходящее в некоторой точке влияет на близлежащую окрестность. За счет различия локальной скорости движения раствора по разным микропутям происходит “размазывание” y и J . В уравнениях модели это можно учесть в эффективной форме, введя малые диффузионные члены. Кроме того, при изменении величины y значения потоков воды и компонента становятся равными $\psi(y)$ и $J(y)$ лишь через некоторое время, необходимое для перераспределения воды между проводящими и непроводящими каналами. Поэтому считаем

$$J^{\text{eq}} = yj\psi(y), \quad (1)$$

$$\beta \partial J / \partial t = J^{\text{eq}} - J + D_J \partial^2 J / \partial x^2, \quad (2)$$

где J^{eq} — поток компонента в равновесном состоянии, D_J — эффективный коэффициент диффузии, а β — параметр, характеризующий время перераспределения воды между каналами. На входе в мембрану

$$y|_{x=0} = \alpha c. \quad (3)$$

На выходе из левой камеры (в точке b) поток раствора равен $(I_0 - j)$. Поток компонента, уходящий из левой камеры в мембрану, равен $j\psi(y)y|_{x=0}$. Поэтому баланс вещества в левой камере и проводящих каналах описывается следующими уравнениями:

$$V dc/dt = I_0 c_0 - (I_0 - j)c - j\psi(y)y|_{x=0}, \quad (4)$$

$$\partial y / \partial t + \partial J / \partial x = D_y \partial^2 y / \partial x^2, \quad (5)$$

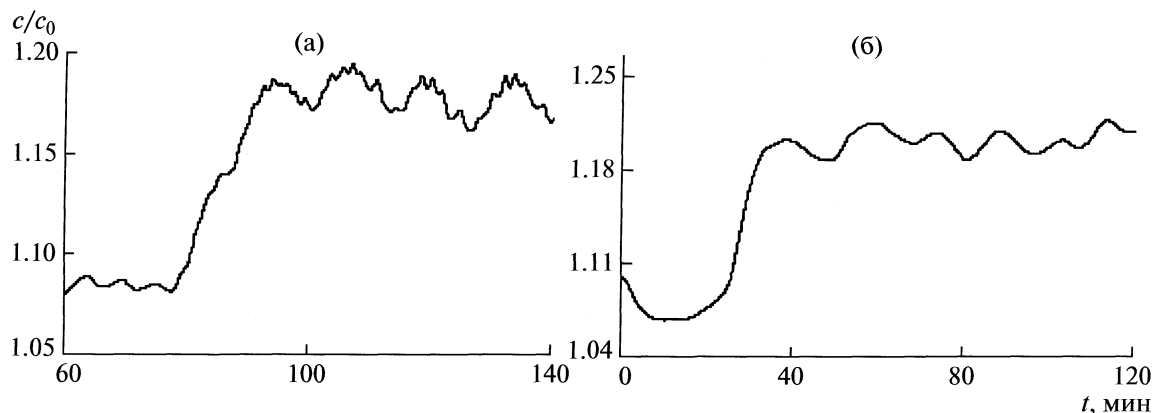


Рис. 3. Зависимости концентрации компонента в левой (на рис. 2) камере от времени, полученная при расчетах по модели (I).

$$j = P_0 \left[\int_0^L \Phi^{-1}(y) dx \right]^{-1}. \quad (6)$$

Здесь P_0 — разность давлений с двух сторон мембраны, фиксированная в опыте величина; D_y — эффективный коэффициент диффузии компонента. Уравнения (1)–(6) вместе с начальными условиями для концентраций c (в растворе) и y (в мембране) образуют модель процесса. Будем эту модель для краткости обозначать как модель (I).

В соответствии с моделью (I) была составлена компьютерная программа и проведены расчеты. В некоторых диапазонах значений коэффициентов наблюдаются колебания, а в некоторых — нет. Здесь и далее, интересуясь первым случаем, мы будем приводить примеры, в которых колебания наблюдаются. Например, на рис. 3 показана динамика изменения концентрации c во времени при значениях параметров $L = 1$ мм, $V = 1$ см³, $\alpha = 0.3$ см², $I_0 = 2$ см³/мин, $j/I_0 \approx 5 \times 10^{-2}$, $\beta = 20$ с, $D_y = D_j = 10^{-3}$ см²/мин. Случаи (а) и (б) отличаются параметрами функций $\psi(y)$ и $\phi(y)$. Это отличие будет уточнено ниже. Прослеживается качественное соответствие результатов расчетов и экспериментальных наблюдений, приведенных в работе [1].

Необходимо ответить на следующие вопросы. Почему возникают низкочастотные колебания? Почему на рис. 3а и в опытах, описанных в [1], происходит переход значения c с одного среднего уровня на другой? Ответим на эти вопросы последовательно. Модель (I) нелинейна и достаточно сложна. Поэтому будем выделять отдельные ее узлы, учитывающие тот или иной фактор, брать их в максимально простой форме и на основе изучения этих простых, но описывающих действие фактора узлов, давать качественные объяснения, поясняющие “физический смысл” процесса.

Возникновение колебаний в мембране определяется запаздыванием изменения потока вещества относительно изменения концентрации y . Чтобы убедиться в этом, рассмотрим простейший модельный случай, когда D_y и D_j равны нулю, а $J^{\text{eq}}(y) = ky$, где k — константа. Тогда из (2) и (5) имеем следующую систему уравнений:

$$dy/dt + dJ/dx = 0, \quad \beta dJ/dt = ky - J. \quad (7)$$

Исключая величину J из этих уравнений, получаем

$$k dy/dx + dy/dt = -\beta d^2 y/dt^2. \quad (8)$$

Это уравнение типа уравнения теплопроводности с переносом, где переменные x и t поменяны местами и изменен знак перед членом со второй производной. Соответственно должны наблюдаться эффект переноса решения и эффект, обратный сглаживанию. Действительно, пусть при $x = 0$ возникло малое колебание: $y|_{x=0} = y_0 + \delta e^{i\omega t}$. Тогда из (8) следует:

$$y = y_0 + \delta \exp[i\omega(t - x/k)] \exp(2\omega\beta x/k).$$

Амплитуда колебаний возрастает вглубь мембраны.

Итак, возрастание амплитуды колебаний по мере их прохождения вглубь мембраны определяется эффектом запаздывания изменения потока J относительно изменения концентрации y . В уравнениях (7) отсутствуют диффузионные члены, содержащиеся в (2) и (5). Учитывая эти члены, легко показать, что колебания не могут возникать на высоких частотах.

Численные расчеты показывают, что для модели (I) зависимость y от x при фиксированном t имеет вид, приведенный на рис. 4. Колебания концентрации компонента в мембране приводят к колебаниям его концентрации в камере. Действительно, рассмотренные выше колебания величины y приводят к изменению локальной проводимости Φ . От проводимости Φ , в соответствии с уравнением (6), зависит поток воды j сквозь мембрану. Периодическое изменение j , согласно (4), опре-

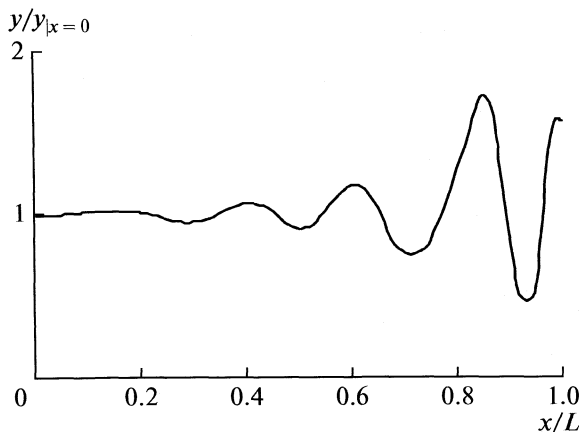


Рис. 4. Характерный вид зависимости y от x при фиксированном t , получаемый при численном моделировании.

делает периодическое изменение потока компонента J , уходящего из левой (на рис. 2) камеры в мембрану: $J_{x=0} = \alpha c j \psi(\alpha c)$. Вследствие этого происходят колебания концентрации в левой камере и колебания y при $x = 0$. Возникает обратная связь, которая будет положительной на некоторых частотах.

На высоких частотах вследствие диффузии y и J , как отмечалось выше, колебаний быть не может. Кроме того, из (6) видно, что чем выше частота колебаний, тем слабее изменения j , а, следовательно, и обратная связь. Поэтому основной модой колебаний будут низкочастотные колебания на той частоте, где имеется положительная обратная связь. На рис. 3а на участке после возрастания среднего уровня c видны колебания на двух частотах. На фоне основных колебаний просматриваются малые колебания более высокой частоты.

Рассмотрим возможные стационарные значения c и y , т.е. решения (I), не зависящие от времени. Все функции соответствующие стационарному случаю будем отмечать чертой сверху. Из (3) и (4) имеем

$$I_0(\bar{c} - c_0) = \bar{c} \frac{P_0}{L} (1 - \alpha \psi(\alpha \bar{c})) \Phi(\alpha \bar{c}). \quad (9)$$

В зависимости от значений параметров возможно различное количество корней уравнения (9). При сделанных предположениях относительно $\Phi(y)$ и $\psi(y)$ правая и левая части (9) описываются кривыми на рис. 5. Для случая, изображенного на рис. 5а имеются три корня c_1 , c_2 и c_3 . Два из них c_1 и c_3 устойчивы, а c_2 — неустойчив. Действительно, в правой части (9) величина $(P^0/L)(1 - \alpha \psi)\Phi$ — это поток воды по непроводящим каналам, т.е. отбор пресной воды из левой камеры. Вся правая часть (9) — это количество компонента, которое “не смогло уйти” при фильтрации вместе с водой из камеры и повышает концентрацию в ней. Левая часть (9) описывает приращение концентрации в камере по сравнению с входящей. Рассмотрим для примера точку c_3 на рис. 5а. Пусть значение c случайно увеличилось на Δc . Тогда “задержанное” при фильтрации количество компонента, как видно из рис. 5а, будет меньше необходимого для подъема концентрации в поступающем потоке, а именно $I_0(c + \Delta c - c_0)$. Поскольку в камеру поступает меньше компонента, чем нужно для поддержания в камере уровня $(c + \Delta c)$, то концентрация падает и возвращается к уровню c_3 . Аналогично устойчивой является точка c_1 . В окрестности точки c_2 ситуация противоположная. При отклонении концентрации от c_2 изменение правой части (9) превышает изменение величины $I_0(c - c_0)$. Процесс уходит от положения равновесия c_2 .

Итак, для случая, изображенного на рис. 5а, имеются два устойчивых значения c стационар-

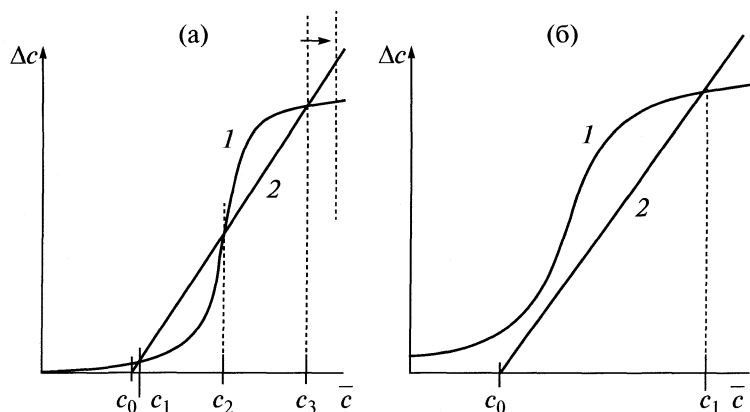


Рис. 5. Зависимость правой (1) и левой (2) частей уравнения (9) от $\bar{c}$ для двух случаев.

ного процесса. Если система находится в состоянии, когда $c < c_2$, то в отсутствие колебаний она перейдет к состоянию $c = c_1$, если же $c > c_2$, то система перейдет в состояние c_3 .

Теперь рассмотрим нестационарный процесс. В начале процесса $c = 0$. После того, как на вход левой (на рис. 2) камеры начинает поступать поток раствора с концентрацией c_0 , значение концентрации в камере C выходит на ближайший стационарный уровень c_1 . В системе по причинам, изложенным выше, возникают колебания концентрации и потока раствора сквозь мембрану. Будем обозначать среднюю по периоду колебаний величину произвольной функции g , как $\bar{g}$. Пусть на фоне стационарного решения $\bar{u}$ возникли колебания δu такие, что $\overline{\delta u} = 0$. Пусть в диапазоне, в котором меняется величина u , вторая производная $d^2\Phi/du^2 > 0$. Тогда $\overline{\Phi(\bar{u} + \delta u)} > \Phi(\bar{u})$. В соответствии с (6), увеличиваются проводимость мембраны и поток j . При этом, согласно (3), повышается значение c и средний (по периоду колебаний) уровень $\bar{c}$. Когда $\bar{c}$ становится больше c_2 система переходит в область влияния устойчивого корня c_3 .

В расчетах, результаты которых приведены на рис. 3а, функции $\psi(u)$ и $\Phi(u)$ выбраны в виде, описанном выше, и так, что уравнение (9) имеет три корня. Результат расчетов на рис. 3а качественно соответствует наблюдавшимся экспериментальным данным [1]. Таким образом, модель (I) объясняет как возникновение колебаний, так и переход с одного меньшего среднего уровня концентрации c на больший. Рисунок (б) соответствует расчетам, в которых функции $\psi(u)$ и $\Phi(u)$ выбраны также в виде, описанном выше, но так, что у уравнения (9) существует только один корень. Этот корень устойчив. Рассматриваемый процесс сразу после начала выходит на режим колебаний вокруг среднего уровня $c \approx c_1$. Этот случай также соответствует результатам, приведенным в [1].

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВДОЛЬ ТРУБКИ

Выше мы рассмотрели модель (I) для случая, когда в левой камере (на рис. 2) перемешивание раствора достаточно интенсивное, так что $c = c(t)$, а $u = u(t, x)$. Это был наиболее простой, одномерный по пространственным координатам случай. В установке же на рис. 1 раствор течет по тонкой трубке, представляющей собой мембрану, и частично просачивается сквозь нее. Внутренняя часть трубки играет роль левой камеры на рис. 3, но камера теперь узкая и длинная. Очевидно, что в этом случае концентрация компонента меняется

вдоль трубки, и нужно рассматривать уже решение, зависящее от двух пространственных переменных. Ось z направим вдоль оси трубки, считая, что $z = 0$ на входе в трубку и $z = z_0$ на выходе. Концентрация внутри трубки $c = c(t, z)$. Пусть x — по-прежнему координата, ортогональная поверхности мембраны, $x = 0$ на внутренней поверхности трубки и $x = L$ на внешней. Поскольку толщина стенок трубки много меньше ее диаметра, то, рассматривая локальный участок поверхности трубки, будем для простоты пренебрегать его кривизной. Внутри мембраны $u = u(t, x, z)$.

Из законов сохранения компонента и воды в трубке имеем

$$\pi r^2 \partial c / \partial t + \partial(Ic) / \partial z = \pi r^2 D \partial^2 c / \partial z^2 - 2\pi r J(t, 0, z), \quad (10)$$

$$\partial I / \partial z = -2\pi r j, \quad I(0, t) = I_0, \quad (11)$$

где r — радиус трубки, I_0 — постоянный поток воды на входе в трубку, $I(t, z)$ — поток воды вдоль трубки в сечении z , $j(t, z)$ и $J(t, x, z)$ — соответственно плотность потока воды и компонента из трубки сквозь мембрану, D — коэффициент продольной конвективной диффузии компонента в трубке. Внутри мембраны сохраняются уравнения (1), (2) и (4)–(6).

Пусть в некоторой точке a на рис. 1, откуда поступает раствор, его концентрация фиксирована и равна c_0 . В трубке, соединяющей точку a с началом мембраны, также происходит диффузия. Поэтому диффузионный поток, идущий справа налево через сечение $z = 0$, вызывает в этом сечении отклонение значения концентрации c от c_0 . Из условий баланса вещества имеем

$$(I_0(c - c_0) = \pi r^2 D \partial c / \partial z) \Big|_{z=0}. \quad (12)$$

На выходе из мембранной трубки поставим условие свободного вытекания раствора:

$$(\partial c / \partial z) \Big|_{z=z_0} = 0. \quad (13)$$

Система уравнений (1)–(3), (5), (6), (10)–(13) вместе с начальными условиями для c и u образуют полную математическую модель, описывающую процесс, схема которого приведена на рис. 1. Будем эту модель для краткости обозначать как модель (II).

Процессы, происходящие внутри мембраны, в модели (I) и (II) описываются одинаковыми уравнениями и протекают идентично. Так же, как в модели (I), поток J внутри мембраны запаздывает за изменением концентрации u . Поэтому случайные или систематические возмущения концентрации c на фоне стационарного решения a , следовательно, и возмущения $u|_{x=0}$, вызывают распространяющиеся в направлении x (поперек мембраны) нарастающие по амплитуде возмущения u . Последние, в свою очередь, вызывают изменения потока воды j сквозь мембрану и потока компонента

$J|_{x=0}$. Это приводит к новому изменению концентрации c в трубке.

Но для процессов, происходящих внутри трубки, модель (II) отличается от модели (I). Можно рассмотреть два крайних случая. Первый случай получаем, когда коэффициент диффузии $D = 0$. В этом случае, из уравнений (10)–(13), имеем

$$\pi r^2 \frac{\partial c}{\partial t} + \left\{ I_0 - \int_0^z j dz \right\} \frac{\partial c}{\partial z} = 2\pi r c j (1 - \psi \alpha), \quad (14)$$

$$c|_{z=0} = c_0$$

Стационарное решение $\bar{c}(z)$ удовлетворяет условиям:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = \bar{c} 2\pi r \times$$

$$\times \Phi(\alpha \bar{c}) (1 - \alpha \psi(\alpha \bar{c})) / \left(\frac{L I_0}{P_0} - \int_0^z \Phi(\alpha \bar{c}) dz \right), \quad (15)$$

$$\bar{c}|_{z=0} = c_0$$

Как видно из (15), $\bar{c}$ представляет собой монотонно возрастающую по z функцию. Уравнение (14) является нелинейным уравнением переноса. Любые возмущения c в точке z уносятся потоком раствора вдоль трубки в сторону больших значений z и не влияют на концентрацию c при меньших значениях z . Поэтому не образуется положительной обратной связи, и возможны лишь случайные флуктуации концентрации на фоне стационарного решения. Систематических “затравочных” колебаний $y|_{x=0}$ не происходит.

Другой предельный случай получаем при $D \rightarrow \infty$. В этом случае процесс, описываемый моделью (II), аналогичен описываемому моделью (I), свойства которой рассматривались выше. Интенсивная диффузия (большое значение D) обеспечивает одинаковое изменение c при всех z . Колебания, возникшие в некоторой части мембраны, передаются через колебания c во все другие части на границу $x = 0$. Поэтому может возникнуть, как было показано раньше, синхронный по z устойчивый колебательный процесс. Кроме того, аналогично рассмотренному ранее могут существовать два устойчивых стационарных состояния, вокруг которых происходят колебания.

В “промежуточном” случае отличного от нуля конечного значения D имеем черты обоих крайних случаев. Возмущения c переносятся потоком раствора вдоль z , поэтому колебания внутри мембраны могут происходить в различных частях не синхронно, а с запаздыванием по фазе на время переноса раствора вдоль трубки. С другой стороны, при малых скоростях потока I за счет диффузии вещества внутри трубки колебания c при некотором z сказываются, пусть и в слабой степени, на значениях c при меньших z . Таким образом,

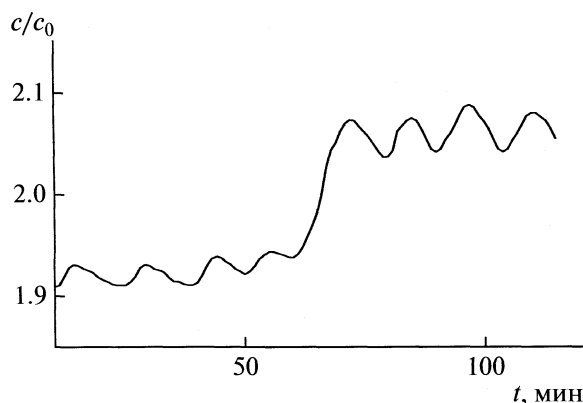


Рис. 6. Зависимость концентрации компонента на выходе из мембранной трубки, полученная при численных расчетах в рамках модели (II).

если в некоторой части мембраны начался колебательный процесс, то за счет диффузии в трубке, возникают “затравочные” изменения $y|_{x=0}$ во всех частях трубки. При определенных значениях физических параметров на некоторых частотах может возникнуть положительная обратная связь. Описанное выше можно наблюдать при численном моделировании в рамках уравнений (II).

В соответствии с моделью (II) была составлена компьютерная программа и проведены расчеты. В качестве примера приведем результаты расчетов при значениях параметров $z_0 = 12$ см, $L = 0.03$ мм, $r = 2$ мм, $\alpha = 0.8$, $I_0/\pi r^2 = 2$ см/мин, $\beta = 20$ с, $H = h = 10^{-3}$ см²/мин, $D = 5 \times 10^{-4}$ см²/мин (рис. 6).

Таким образом, установлено, что локальные колебания внутри мембраны должны возникать, если имеет место изменение потока раствора при изменении концентрации компонента. Изменение потока определяется изменением сечения проводящих каналов под действием осмотического давления. Благодаря эффекту диффузии внутри трубки на определенных частотах может возникать положительная обратная связь между потоком компонента сквозь мембрану и концентрацией компонента в трубке. В этом случае будут иметь место устойчивые колебания концентрации во всей системе. При определенных характеристиках материала мембраны могут существовать два стационарных режима диффузии вещества сквозь мембрану. Это позволяет объяснить переход концентраций с одного уровня на другой, наблюдавшийся в опытах. Все это прослеживается при численных расчетах в рамках рассмотренных математических моделей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-01-00200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kanamori T., Ohmori T., Yamagushi T., Shiubo T.* // J. Membr. Sci. 2001. V. 184. P. 287.
2. *Yafuso M., Green M.E.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 654.
3. *Stern S.H., Green M.E.* // Ibid. 1973. V. 77. P. 1567.
4. *Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 956.
5. *Teorell T.* // J. Gen. Physiol. 1959. V. 42. P. 831.
6. *Forgacs C.* // Nature. 1961. V. 190. P. 339.
7. *Каплан С.Р., Микулевски Д.С.* // Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. М.: Мир, 1968. С. 420–511.
8. *Карпов С.И., Матвеева М.В., Селеменев В.Ф.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 266.
9. *Карпов С.И., Матвеева М.В., Селеменев В.Ф.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 198.
10. *Тихонов Н.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1466.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЗОНИРОВАННЫХ ШУНГИТОВ

© 2010 г. Г. И. Емельянова*, Л. Е. Горленко*, Н. Н. Рожкова**,
М. Н. Румянцева*, В. В. Лунин*

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

**Российская академия наук, Карельский научный центр, Институт геологии, Петрозаводск

E-mail: emgi@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2009 г.

Изучено влияние озона на физико-химические свойства шунгитов I разновидности (75–98% C) месторождений Нигозеро и Чеболакша (Карелия), образовавшихся в результате гидротермальных (Нигозеро) и высокотемпературных процессов (Чеболакша). Показано, что озонирование существенно влияет на величину удельной поверхности и суммарный объем пор шунгитов. Установлено, что вид кривой распределения пор по размерам зависит от объемной морфологии (текстуры) образца. Показано, что увеличение температуры и давления в период формирования структуры шунгита (Чеболакша) приводит к сдвигу максимума кривой в сторону образования мезопор. Сделан вывод, что наблюдаемое для обоих шунгитов распределение пор по размерам с преимущественным содержанием микро- и субмезопор коррелирует с величиной базисных структурных наноэлементов шунгитового углерода. Подтверждены ранее установленные особенности процесса озонирования наноуглерода шунгитов: нестационарный характер колебательной кинетики озонирования и отсутствие оксида углерода (II) в продуктах реакции.

Шунгиты представляют собой необычные по своей первичной структуре природные углеродсодержащие композиты, состав которых разнообразен как по содержанию углерода, так и по спектру минеральных компонентов. Физико-химические и текстурные характеристики углерода шунгитов (ШУ) различных месторождений определяются условиями его естественного образования (гидротермальная среда, давление, миграция, седиментация). Однако ШУ имеет одинаковую базисную структуру — изогнутые графеновые фрагменты со средним размером первичных частиц <1 нм. В результате вулканической деятельности и дальнейших процессов метаморфизма в относительно мягких, но различных гидротермальных условиях происходило образование более крупных агрегатов, ответственных за химический состав, адсорбционные, каталитические и другие физико-химические свойства шунгита данного месторождения. Текстура, пористость, химический состав и физические свойства ШУ в период их образования сильно зависят от присутствия в ближайшем окружении алюмосиликатных пород [1–3].

Отличительной чертой ШУ является “метастабильность”: в результате термоокислительной обработки или низкотемпературного воздействия озона протекают изменения его структурных и адсорбционных характеристик. В предыдущих работах [4–6] приведены результаты модифицирования шунгитов месторождений Шуньга (в

дальнейшем Ш-1Ш, 98% C) и Максово (Ш-1М, 90% C). В результате низкотемпературного озонирования значительно возросли удельная поверхность, содержание кислородсодержащих групп, изменился их состав. В этих работах впервые обнаружено, что кинетика окисления ШУ отличается от кинетики окисления большинства углеродных материалов. В продуктах реакции не детектируется оксид углерода (II); наблюдается хаотическое колебание скорости образования углекислого газа. При этом 15–20% исходного ШУ не поддаются окислению озоном, что, по мнению авторов, связано со стерическими затруднениями [7].

В настоящей работе изучено взаимодействие озона с двумя другими высокоуглеродистыми шунгитами месторождений Нигозеро и Чеболакша. Имея сходный химический состав, эти образцы обладают удельными поверхностями, отличающимися в десятки раз. Базисная структура первого, образовавшегося в результате гидротермальных и миграционных процессов, содержит углерод в виде луковичеподобных агрегатов, размером 30–40 нм, тогда как во втором, сформировавшемся под воздействием высоких температур и давлений, углерод находится в виде разориентированных пачек с размером <400 нм [8].

Обладая развитой поверхностью и широким спектром микропримесей активных металлов, карельские шунгиты являются перспективными

Таблица 1. Физико-химические характеристики шунгитов [9]

Параметры	Ш-1Ч	Ш-1Н
С, мас. %	82.9	75.0
H/C(at) ± 0.002	0.162–0.178	0.250–0.256
$P_o \pm 0.2$, %	1.6	41.3
$P_z \pm 0.2$, %	12.4	1.0
$S_{БЭТ} \pm 5$, м ² /г	5–10	400–500
d , нм	6	2–4
Микроэлементы, %		
>0.1	S(0.3), Cl(0.2), Si(0.7), Na(0.2)	S(0.2), Cl(0.15), Si(0.15)
~0.1		Na
<0.1	Al, Mg, Cr, Ni, Cu, Mn, Zn	Al, Cu, Zn, Mg, Fe, Cr, Ca
PЗЭ	Sc, W, Pd, La, Ce, Pr, Se, Ga, Ge, Th, Au	Нет

Обозначения: P_o и P_z – пористость открытая и закрытая соответственно, $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность, d – размер пор.

материалами для использования их в химической технологии, в биологии и фармакологии, в шинной промышленности и в целом ряде других производств. Однако применение их в каждой из областей имеет свою специфику и требует вполне определенных физико-химических и структурных характеристик, что может быть достигнуто в результате низкотемпературного озонирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В работе изучены шунгиты 1 разновидности (содержание углерода >75%) месторождений Нигозеро (Ш-1Н) и Чеболакша (Ш-1Ч). Образцы отбирали в жилах (Чеболакша) и гнездах (Нигозеро), включения кварца и карбонатов удаляли механически. Далее образцы измельчали в керамическом истирателе до частиц размером <40 мкм. Химический состав и некоторые физико-химические характеристики шунгитов приведены в табл. 1 [9].

Окислительное модифицирование озono-кислородной смесью проводили при 20°C в проточной установке (скорость потока 5 л/ч) по методике, описанной в работе [4]. Для определения концентрации озона использовали озонометр МЕДОЗОН 254/5. Количество поглощенного озона определяли по разности концентраций озона на входе и выходе из реактора.

Газохроматографический анализ на содержание диоксида углерода проводили на хроматографе ЛХМ-8МД (колонка с адсорбентом Poropak-Q).

Изучение удельной поверхности и пористой структуры ШУ проводили на приборе Quantachrome с автоматическим анализатором Autosorb 1C по низкотемпературной адсорбции азота. При обработке полученных результатов использовали метод многоточечной адсорбции БЭТ и метод совокупной адсорбции и десорбции ВЈН (Barret, Jouner, Halenda). Распределение пор по размерам

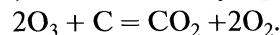
рассчитывали по уравнению Кельвина, объем и радиус микропор по уравнению Дубинина–Радushkevicha (ДР) [5, 10].

Рентгеновские дифракционные спектры сняты на дифрактометре Дрон-3 с использованием излучения CoK_{α} , в диапазоне углов 2θ от 10 до 70. Ширину на полувысоте пиков определяли при помощи приложения WinXPow из программного пакета STOE. Рентгенофазовый анализ выполняли при помощи пакета STOE, используя базы данных JCPDF, разделы PDF-1 и PDF-2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 (а, б) приведены дифференциальные и интегральные кинетические кривые поглощения озона и выделения CO_2 в процессе озонирования Ш-1Ч. Время контакта – 1.4 с. Степень поглощения озона в стационарной области составила 90%. Аналогичные зависимости получены для Ш-1Н (степень поглощения озона – 100%). Как и в случае других, ранее изученных высокоуглеродистых шунгитов (Ш-1Ш и Ш-1М), оксид углерода (II) в продуктах реакции не обнаружен [4, 5].

Из экспериментальных данных вычислено количество поглощенного озона, которое сопоставлено с изменением массы образца и количеством выделившегося диоксида углерода. В пределах погрешности измерений соотношение $O_3 : CO_2$ равнялось 2 : 1, что соответствует реакции:



Каталитического разложения озона в условиях опыта обнаружено не было.

Реакция окисления углерода заканчивается прежде, чем будет израсходован весь углерод: в зависимости от природы исследуемого шунгита количество углерода, не реагирующего с озоном, составляет 35% для образца Ш-1Н и 40% для Ш-1Ч.

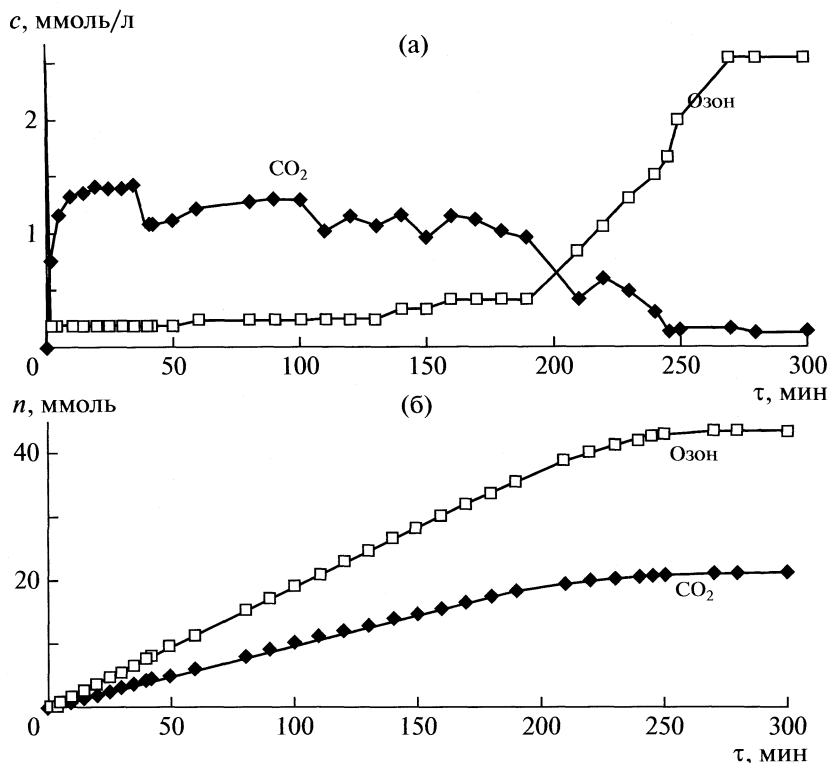


Рис. 1. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кинетические кривые озонирования Ш-1Ч, температура – 20°C, скорость потока озono-кислородной смеси – 5 л/ч.

Потеря активности вполне вероятно связана с особенностями структуры ШУ. Пленка, образующаяся на его поверхности в результате взаимодействия основных структурных элементов, оказывает стерические препятствия дальнейшему проникновению озона [4, 5].

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции азота на Ш-1Н и Ш-1Ч до и после озонирования. Адсорбционные характеристики приведены в табл. 2. Несмотря на близость значений среднего размера пор ($r_{\text{пор}}$) шунгитов, их изотермы относятся к различным типам по классификации БДТ (Брунауэр, Деминг, Деминг, Теллер). Образец Ш-1Н (рис. 2а)

имеет изотерму типа IV с характерной петлей гистерезиса, что свидетельствует о содержании значительного количества мезопор в образце. Очень узкая гистерезисная петля (до $p/p^\circ = 0.4$), может быть связана с наличием супермикропор. После озонирования она практически исчезает. Начальный участок, адсорбция в микропорах (до $p/p^\circ = 0.4$) сохраняется и после озонирования. Наличие большого количества супермикропор, или скорее мезопор малого размера (2–5 нм), “субмезопор”, является отличительной чертой Ш-1Н. Соотношение количества мезо- и микропор равно ~2 : 1 (рис. 3а). Общий объем пор – 0.406 см³/г. Средний радиус пор составляет 2.5 нм (метод

Таблица 2. Адсорбционные характеристики высокоуглеродистых шунгитов

Образец		$S(\text{БЭТ}), \text{м}^2/\text{г}$	$S(\text{ВНН}), \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$r_{\text{пор}}, \text{нм (БЭТ)}$	$r_{\text{пор}}, \text{нм (ДР-метод)}$
Ш-1Н (75.0%С)	I	325.4	334.2(а) 363.7(д)	0.406	2.5	3.1
	II	204.9	208.0(а) 227.7(д)	0.257	2.5	3.1
Ш-1Ч (82.9%С)	I	19.7	19.5(а) 20.5(д)	0.029	3.0	2.9
	II	20.8	20.8(а) 21.9(д)	0.035	3.4	3.0

Обозначения: I и II – исходный и озонированный (2 ч) образцы соответственно, а – метод адсорбции, д – метод десорбции.

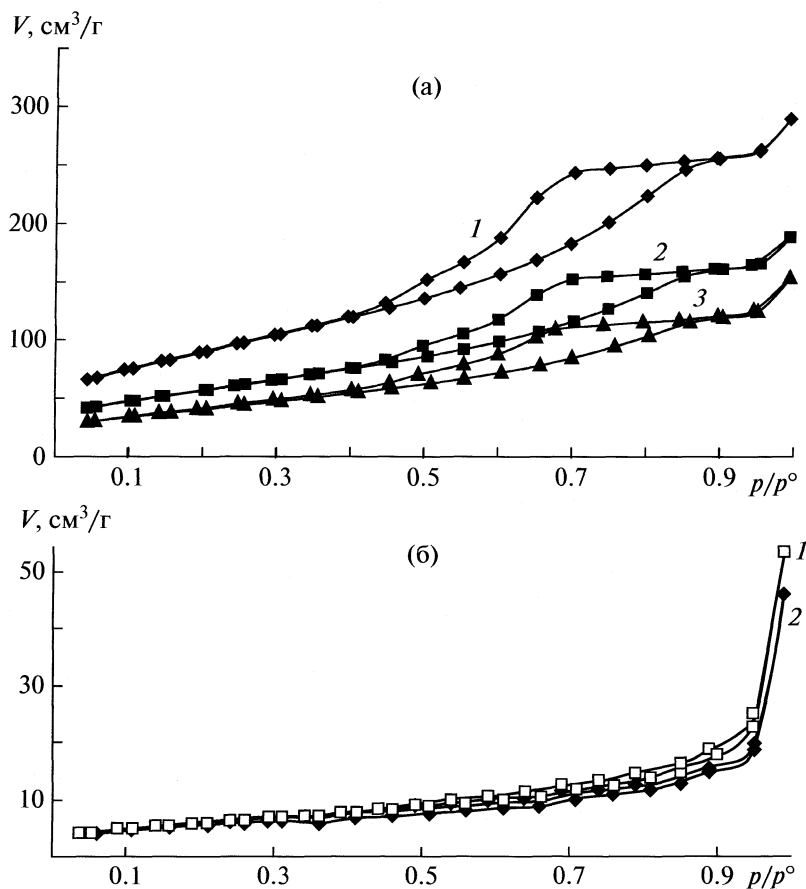


Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции Ш-1Н (а) Ш-1Ч (б): 1 — исходный образец, 2 — озонированный (2 ч), 3 — озонированный (4 ч).

БЭТ), при максимальном размере пор < 21.2 нм (вплоть до $p/p^\circ = 0.95$). Существенно, что в результате озонирования и уменьшения общего объема пор, средний радиус пор остается практически прежним и составляет 2.5 нм. Расчет по уравнению Дубинина—Радускевича дает близкую, но более высокую величину — 3.1 нм.

Углерод в Ш-1Н можно отнести к субмезо-микропористым адсорбентам, с хорошо развитой поверхностью — $325 \text{ м}^2/\text{г}$. Близкая величина поверхности получена для Ш-1М — $307 \text{ м}^2/\text{г}$ [4]. Озонирование, однако, сказалось различным образом на величине поверхности этих образцов. В результате семичасового озонирования поверхность Ш-1М возросла до $368 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как удельная поверхность Ш-1Н уменьшилась в 1.5 раза.

Иная картина наблюдается для Ш-1Ч (рис. 2б и 3б). Изотерма адсорбции относится к I типу, характерному, для микропористых углеродных адсорбентов. Гистерезисная петля очень узкая, вследствие малой величины общего объема пор в этом образце. Удельная поверхность по БЭТ равна $19.7 \text{ м}^2/\text{г}$. Суммарный объем пор с радиусом, < 20.2 нм (до $p/p^\circ = 0.95$) составляет $0.029 \text{ см}^3/\text{г}$.

Однако, не смотря на то, что удельная поверхность Ш-1Ч более чем на полтора порядка ниже поверхности Ш-1Н, средний радиус пор, 3.0 нм (БЭТ), практически такой же как и у Ш-1Н, что может служить лишним подтверждением единства базисной структуры углерода в этих шунгитах. После озонирования происходит незначительное увеличение поверхности и суммарного объема пор до $0.035 \text{ см}^3/\text{г}$. Средний радиус пор сдвигается в сторону супермикро- и мезопор, величина которых не превышает 3.4 и 3.7 нм, в соответствии с разными методами расчета. Соотношение мезо- и микропор составляет 4 : 1. Обладая слабо развитой по сравнению с Ш-1Н поверхностью, Ш-1Ч содержит относительно большее количество мезопор с размером 5–50 нм.

Таким образом, сравнение адсорбционных характеристик изученных шунгитов показывает, что существенное различие наблюдается лишь в величинах их удельной поверхности и общей пористости: поверхность исходного образца Ш-1Н почти в два десятка раз превышает поверхность Ш-1Ч и сравнима с величинами поверхностей для обычных промышленных высокопористых адсорбентов. Величина поверхности Ш-1Ч близ-

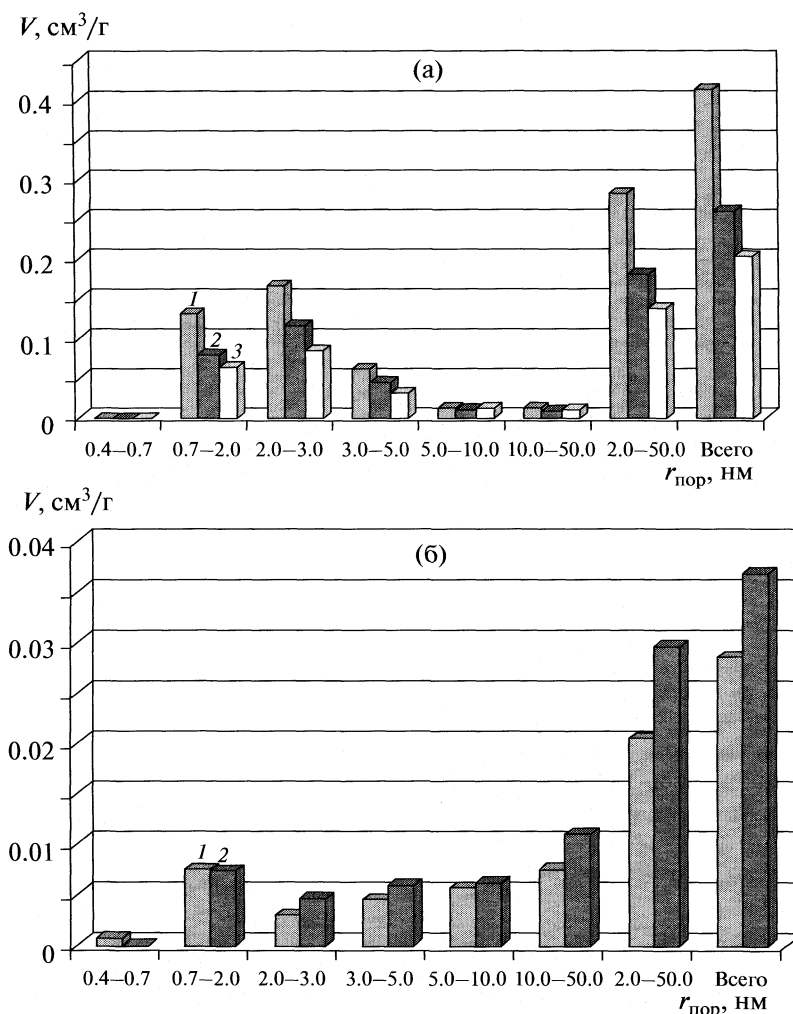


Рис. 3. Распределение пор по размерам для Ш-1Н (а) и Ш-1Ч (б). Обозначения см. рис. 2.

ка к величине более упорядоченного (с точки зрения морфологической структуры) Ш-1Ш ($14.9 \text{ м}^2/\text{г}$). Можно предполагать, что при озонировании Ш-1Ч частично “раскрываются” закрытые поры: суммарный объем пор возрастает на 20%, увеличивается средний размер пор. Тот факт, что уменьшение поверхности Ш-1Н происходит за счет пропорционального уменьшения суммарного объема пор при неизменности среднего радиуса пор, свидетельствует об окислении ультрадисперсной составляющей ШУ (размер частиц $<2\text{--}3 \text{ нм}$). Этот вывод подтверждают и данные рентгеновской дифракции. Найденные значения среднего радиуса пор хорошо согласуются с литературными данными [2, 7] и составляют $2.5\text{--}5 \text{ нм}$ для всех изученных шунгитов.

Наблюдаемое для обоих шунгитов распределение пор по размерам с преимущественным содержанием микро- и субмезопор с размером $<0.7\text{--}5.0 \text{ нм}$ коррелирует с величиной базисных структурных элементов ($0.4\text{--}0.7 \text{ нм}$) и первичных агре-

гатов ШУ (многослойные глобулы, размером менее 6 нм) [7]. Текстура Ш-1Ч более однородна, что определяется более упорядоченной структурой углерода. Суммарное количество пор на порядок ниже, чем у Ш-1Н; образец содержит относительно большее количество мезопор. В обоих случаях озонирование заметно влияет на характер распределения пор по размерам.

В табл. 3 представлены рентгенометрические данные исходных и озонированных шунгитов — Ш-1Ч и Ш-1Н. Для сравнения приведены результаты, полученные ранее (месторождения Шуньга и Максово) [5]. Рентгенофазовый анализ показал, что все изученные шунгиты помимо углерода содержат кристаллическую модификацию α -кварца. Образцы Ш-1Н и Ш-1М содержат также другие модификации оксида кремния ($x \cdot \text{SiO}_2$). Кроме того, в Ш-1Н обнаружена примесь кальцита (CaCO_3). Межплоскостное расстояние в Ш-1Ч вблизи 002 пика графита равно 0.344 нм и близко к величине 0.347 нм , полученной для Ш-1Ш в ра-

Таблица 3. Рентгенометрические данные шунгитов

Образец		d_{002} , нм	d_{101} , нм	L_c , нм
Ш-1Ч	I	0.344 (0.347, 0.349)	0.206	2.07 (1.9)
	II	0.355	0.207	2.03
Ш-1Н	I	0.353 (0.352, 0.358)	0.209	1.46 (1.3)
	II	0.353	0.209	1.46
Ш-1Ш	I	0.347 (0.347, 0.350)	0.208	2.18 (1.88)
	II	0.349 (0.349)	0.207	2.13 (1.70)
Ш-1М	I	0.348 (0.349, 0.354)	0.209	2.30 (1.80)
	II	0.347 (0.347)	0.209	1.90 (1.90)

Обозначения см. табл. 2. В скобках приведены значения по данным [5, 8].

ботах [1, 9]. Более высокое значение 0.353 нм, полученное для шунгита Нигозеро, совпало с величинами, приведенными в работах [8, 11]. Кажущийся размер области когерентного рассеяния (L_c) для Ш-1Н несколько ниже, чем у Ш-1Ч, что указывает на меньший размер кристаллитов в этом образце. Ультрадисперсный углерод, содержащийся в обоих шунгитах, не исчезает полностью даже после двухчасового озонирования.

В процессе озонирования происходит незначительное увеличение межплоскостного расстояния и уменьшение размера кристаллитов, вследствие окисления углерода.

Как видно, рентгенографические параметры для изученных шунгитов очень близки. Основные пики локализованы в интервале 29.36 – 30.18 и 50.61 – 51.38 (2θ , CoK_α -излучение).

Полученные результаты подтвердили единство структурных свойств шунгитов на первичном уровне, что нашло отражение в единообразии величин размера пор, с преимущественным содержанием малых мезопор и микропор. И их различие, обусловленное условиями формирования шунгитов: образование более крупных структурных единиц прочно связанных агломератов, что нашло отражение в таких адсорбционных характеристиках, как суммарный объем пор и величина удельной поверхности.

Высокая активность шунгитов, в процессе низкотемпературного взаимодействия с озоном, намного превышающая активность других углеродных материалов (АУ, АУМ, графит, алмаз) [12–14], колебательная кинетика образования диоксида углерода, свидетельствующая о протекании окислительно-восстановительных процессов на поверхности, подтверждают, что ШУ занимает особое место среди других углеродных материалов.

Работа поддержана SI-Visby (грант 00996/2008) и ОНЗ РАН-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Ковалевский В.В. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 31.
2. Avdeev M.V., Tropin T.V., Aksenov V.L. et al. // Carbon. 2006. V. 44. P. 954.
3. Rozhkova N.N., Gribov A.V., Khodorkovskii M.A. // Relat. Mater. 2007. V. 16. P. 2104.
4. Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Тихонов Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1232.
5. Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Тихонов Н.А. и др. // Там же. 2005. Т. 79. № 8. С. 1400.
6. Рожкова Н.Н., Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лукин В.В. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. С. 107.
7. Rozhkova N.N., Gorlenko L.E., Emeljanova G.I. et al. // Pure and Applied Chemistry. 2009. V. 81. № 11. P. 2093.
8. Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z., Yermolin A.N. // Mol. Mater. 1994. V. 4. P. 77.
9. Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V., Tupolev A.G. // Fullerene Science and Technology. 1998. V. 6. № 3. P. 511.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
11. Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M. // Carbon. 2001. V. 39. P. 243.
12. Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 10. С. 2627.
13. Ракитская Т.Л., Васильева Е.К., Бандурко А.Ю., Паина В.Я. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 1. С. 103.
14. Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И. // Вестн. МГУ. Серия 2. Химия. 1983. Т. 24. № 5. С. 462.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК.541.18

САМООРГАНИЗАЦИЯ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИУРЕТАНА

© 2010 г. М. Р. Киселев, В. И. Ролдугин

*Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва
E-mail: roldugin@phych.ea.ru*

Поступила в редакцию 21.07.2009 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована морфология блочного образца и покрытий из сетчатого полиуретана. Показана связь между морфологией и внутренними напряжениями, возникающими в покрытиях в процессе их формирования. Предложен сценарий самосборки сложных структур в сетчатых полимерах. Установлен напряженный характер границы между элементами структуры надмолекулярного уровня.

С фундаментальной точки зрения термосетчатые полимеры (ТСП) могут рассматриваться как полимерные сетки, сформированные в результате химических реакций между мономерами (олигомерами), один из которых имеет три или больше реакционных групп на молекулу. В таком процессе образуется сетка ковалентных связей, формирующая одну гигантскую (бесконечную) макромолекулу, пронизывающую весь материал. Концепция гомогенных “бесконечных” сеток, представленная одной гигантской молекулой, однако, с самого начала была сомнительной, также как с самого начала было хорошо известно, что достигаемая на практике прочность ТСП значительно меньше рассчитанной теоретически в предположении разрушения ковалентных и (или) даже ван-дер-ваальсовых связей [1]. Этот факт обычно объясняли неоднородностью структуры сеток. Но для определения свойств неоднородного материала необходимо иметь информацию о масштабах и характере неоднородности. Однако охарактеризовать неоднородную структуру ТСП – непростая задача, так как до сих пор их структура описывается двояким образом. Одна часть исследователей представляет структуру сетчатых полимеров как однородную пространственную сетку, в которой отсутствуют упорядоченные фрагменты. Другие полагают, что сетчатая структура имеет зоны, характеризующиеся различной плотностью сшивки.

Известно, что олигомерные системы характеризуются сильным межмолекулярным взаимодействием, обеспечивающим при обычной температуре формирование в олигомерах, находящихся в жидком агрегатном состоянии, молекулярных ассоциатов. Естественно, что в условиях наличия предварительной упорядоченности цепей протекание химической реакции полимеризации – отверждения будет протекать по особому сценарию, проявляющемуся в особенностях строения пространственной сетки и супрамолекулярной структуры [2]. Здесь уместно напомнить о работах, в которых был

впервые поставлен вопрос о формировании надмолекулярных структур в процессе образования полимеров. Так, авторы [3] пришли к выводу, что химическая реакция полимеризации и структурообразование полимеров являются единым процессом, при этом более предпочтительным является рост не отдельных макромолекул, а пучков цепей. Следовательно, для понимания и регулирования свойств ТСП использование только характеристик исходных молекул явно недостаточно, необходимы дополнительные сведения о зарождении пространственной сетки, в частности о ее морфологии и механизме формирования. Многими авторами показано, что в жидких олигомерных системах существуют ассоциаты (иногда с фрактальным строением) размером несколько десятков нанометров [4–8], которые играют важную роль в возникновении пространственных неоднородностей молекулярного масштаба у сетки. Так как ассоциаты образованы за счет физических связей между молекулами или их сегментами, а их размер составляет около десятка нанометров, то по современной терминологии их можно рассматривать как нанореакторы [9], в которых происходит зарождение сетки.

Неоднородность надмолекулярного уровня ТСП, проявляющаяся в виде глобулярных (нодулярных) и даже сферолитных структур, аналогичных структурам линейных полимеров, доказана многочисленными методами [2, 6, 10–12]. Выяснение механизма формирования разного вида надмолекулярных структур в ТСП, прежде всего сферолитов, который не понят до конца даже в случае линейных полимеров, несомненно, представляется важным по следующим причинам: с одной стороны, в ТСП теряется физический смысл понятия молекулы, а с другой – кажется невозможным упорядочение частей полимерной сетки вследствие ограничений, навязанных присутствием сшивок.

Как указывалось выше, вопрос о структуре сетчатых полимеров продолжает оставаться спорным. Как нам представляется, объяснение некоторых

макроскопических свойств ТСП неоднородностью структуры является физически более оправданным, чем априорное принятие однородности трехмерной сетки сшитых полимеров. В этой связи следует отметить работы, где делались попытки увязать предполагаемую нодулярную морфологию ТСП с физическими свойствами сеток или использовать концепцию твердых кластеров в интерпретации термических и механических свойств образцов ТСП [13] и доказательстве двухфазной природы сеток, которые представляются образованными из участков твердой микрогелевой фазы и дисперсной мягкой фазы, частично прореагировавшего материала [14]. Другая проблема описания строения неоднородной сетки, не менее важная, чем установление самой ее неоднородности, состоит в необходимости выявления структуры граничных областей между разнородными по строению протяженными участками (или участками одного строения) неоднородной сетки. Это тем более важно, что несмотря на имеющуюся аналогию в зависимости физико-химических свойств линейных и сетчатых полимеров от строения их надмолекулярной структуры, состояние ТСП является в существенной мере неравновесным, что проявляется в специфическом поведении их ползучести, упругих модулей и прочности.

Известно, что напряжения в твердых телах и в полимерах возникают не только под действием внешней нагрузки, но и при неравномерной термоусадке, идущей в процессе отверждения, скорости испарения растворителя и т.д. [15]. Действительно, после нанесения на поверхность подложки растворов полимеров (олигомера) или их смесей, содержащих два или более компонента, и испарения растворителя идет формирование “пустот”, которые должны быстро заполняться сегментами полимерных молекул, в результате чего пленка должна сократиться в объеме на величину объема испарившегося растворителя. Но по мере испарения растворителя и увеличения концентрации раствора подвижность сегментов снижается или совсем подавляется (хотя растворитель может про-

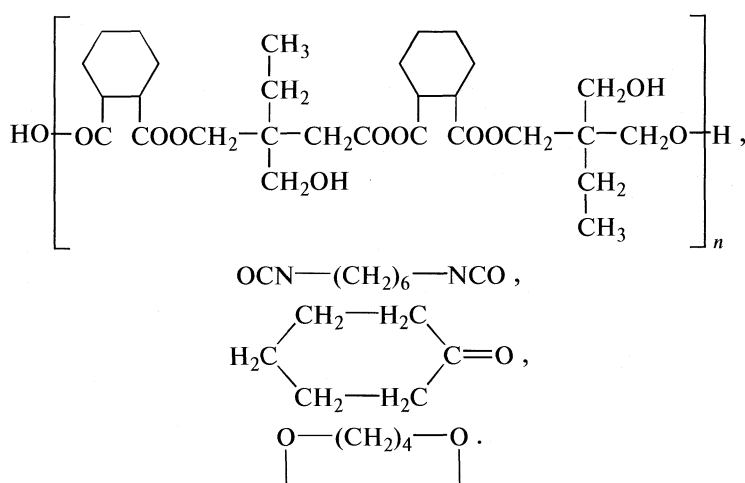
должать улетучиваться). В результате “пустоты”, покинутые молекулами растворителя, могут оказаться незаполненными, поскольку силы межмолекулярного взаимодействия не способны преодолеть силы вязкого сопротивления, и материал оказывается в состоянии заторможенной усадки.

Внутренние напряжения влияют прежде всего на механические свойства блочных материалов и адгезионную прочность покрытий. В покрытиях усаживающийся полимер сохраняет свой размер в плоскости подложки, что обеспечивается силами адгезии, поэтому обусловленные усадкой напряжения влияют прежде всего именно на адгезионную прочность контакта полимер/подложка.

В данной работе поставлена задача выявить механизм формирования в условиях протекания химической реакции супрамолекулярной структуры сетчатого полимера и прояснить связь между характеристиками его неравновесного состояния и строением надмолекулярной структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся полиуретан (ПУ) трехмерного сетчатого строения. Для получения сшитых ПУ обычно используют два или более соединений, в молекуле мономера одного из которых содержится не менее трех функциональных групп. В зависимости от функциональности исходных соединений синтез ПУ может происходить в одну или две стадии. Использование диизоцианатов и простых или сложных эфиров, содержащих по три ОН-группы в молекуле, позволяет проводить синтез ПУ в одну стадию. В данной работе основу двухкомпонентной полиуретановой композиции составлял сложный полиэфир (ПЭ) в сочетании с линейным 1,6-гексаметилендиизоцианатом (ГМ-ДИ). В качестве ПЭ использовался продукт поликонденсации триметилпропана и фталевого ангидрида в среде циклогексанона. Структурные формулы указанных компонентов приведены ниже:



Исходные продукты имели следующие характеристики: ПЭ — 100 % смола 10 — 67; кислотное число — 1.7 мг КОН/г, гидроксильное число — 160.1 мг КОН/г, содержание воды (по Фишеру) — 0.2%; ГМДИ — 100% раствор 1.6-гексаметилендиизоцианата; изоцианатное число — 50.0%.

Полиуретановая композиция готовилась в виде 50%-х растворов смеси ПЭ и ГМДИ в циклогексаноне. В смесь вводился катализатор — октоат цинка фирмы “Байер” в количестве 3% от массы ПЭ.

Соотношение изоцианатных и гидроксильных групп в исследуемой системе бралось равным 3 : 1. Расчет необходимого количества изоцианата Q на 100 г полиэфира проводили по формуле

$$Q = \frac{[\text{ОН} + \text{СООН}] \text{А.Э.}}{10 \quad 56.1}, \quad (1)$$

где $[\text{ОН} + \text{СООН}]$ — содержание гидроксильных и карбоксильных групп, выраженных числом мг КОН, израсходованного на титрование 1 г ПЭ, А.Е. — аминный эквивалент изоцианата.

Исследуемый смесевой раствор наносился каплями на равные по площади стеклянные подложки. Количество наносимого раствора определяли по наперед заданной толщине покрытия, которая варьировалась в пределах 10–200 мкм. Подложка с покрытием переносилась на чашку торзионных весов ВТ-1000. Сушка проводилась при температуре 20°C, кинетику сушки образца контролировали взвешиванием с интервалом 15–20 мин в течение первых 2–6 ч, а затем с интервалом 6–10 ч до достижения постоянного веса. В аналогичных условиях проходила сушка блочного образца, получаемого из раствора, залитого во фторопластовую ванночку размером 20 × 10 × 5 мм. Для сравнения часть образцов сушили в термошкафу при температуре 120°C.

В связи с тем что внутренние напряжения в блочных образцах влияют на их механические свойства, а в покрытиях — на адгезионную прочность, отметим, что в процессе сушки и после ее окончания отслоения пленок — покрытий от подложек не наблюдалось, но в блочном образце после 15–20 дней сушки на воздухе образовывались трещины, что в дальнейшем приводило к разрушению образца.

Морфологию поверхности пленок и естественного разлома блочного образца изучали методом углеродно-платиновых реплик на трансмиссионном электронном микроскопе JEM-100. До нанесения материала реплик поверхности пленок и разлома подвергались травлению активированным кислородом в течение 8 мин на установке, описанной в [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сшитые ПУ могут иметь аморфную или кристаллическую структуру. По сравнению с другими

сшитыми полимерами, ПУ отличается сравнительно редкой пространственной сеткой, большим разнообразием физических связей, способностью к кристаллизации и широким кругом супрамолекулярных структур. ПУ-сетки обладают высокой подвижностью, способностью легко разрушаться и перестраиваться [17]. Способность их к кристаллизации определяется строением и молекулярной массой олигомерного блока.

В данной работе сшитый ПУ, полученный на основе диизоцианата и сложного полиэфира, является блоксополиуретаном, в котором возможно чередование блоков различной природы. Участки сетки, образованные остатками гидроксилсодержащего компонента и поэтому склонные образовывать водородные связи, могут способствовать кристаллизации исследуемого ПУ.

На рис. 1 представлены результаты морфологических исследований поверхности пленочных покрытий. Видно, что поверхность тонких пленок (до 15–20 мкм), независимо от температуры их формирования, характеризуются мелкозернистой (nodular) структурой с размером зерен 10–20 нм. На фоне этой, очевидно аморфной матрицы выделяются беспорядочно расположенные снопоподобные (hedritic) образования в покрытиях, сформированных при 20°C, (рис. 1а) и цилиндрической формы агрегаты длиной 0.5–0.75 мкм, состоящие из структурных элементов матрицы, в покрытиях, сформированных при 120°C (рис. 1б).

Увеличение толщины покрытий приводит к существенным морфологическим изменениям, что особенно заметно на образцах, полученных в условиях окружающей среды. Прежде всего наблюдается постепенное увеличение доли снопоподобных образований, и при толщине пленок ~100 мкм они начинают занимать практически всю их поверхность. В более толстых покрытиях можно наблюдать даже сферолитные ленты, со сноповидной структурой в центре сферолитов (рис. 1в). В отличие от покрытий, сформированных при 20°C, в покрытиях, полученных при 120°C, рост толщины покрытий не сопровождается формированием каких-либо сложных структур. Их поверхность характеризуется однородной наноразмерной нодулярной структурой, в которой размер зерен изменяется с толщиной пленок, рис. 1г.

Как следует из литературы, увеличение толщины покрытий, в том числе и полученных на основе полиуретанов [15, 18], приводит к росту внутренних напряжений. Результаты проведенных нами исследований показали, что морфология покрытия определяется не только температурными условиями сушки, но и его толщиной, что свидетельствует о наличии связи между внутренними напряжениями, возникающими в материале, и его морфологией. Наличие в сетчатом полимере морфологических форм, аналогичных наблюдае-

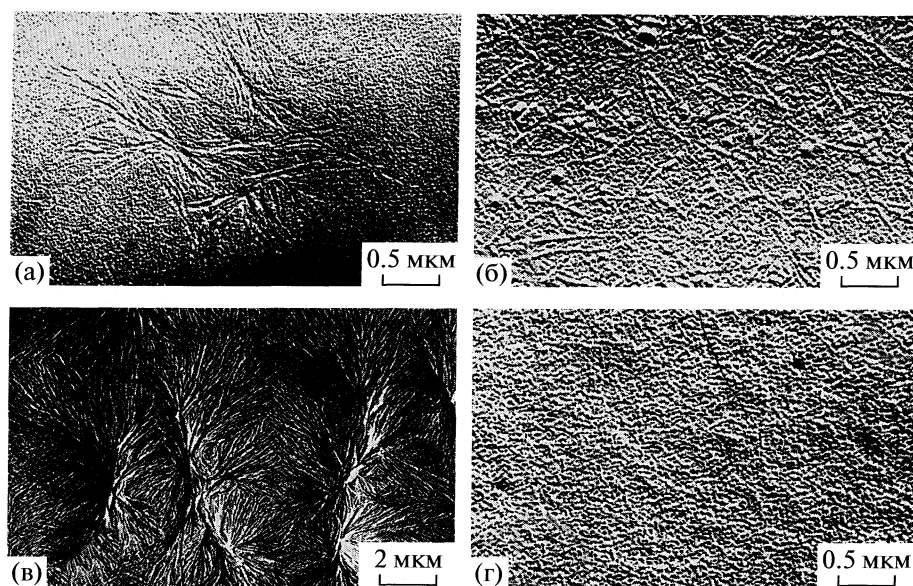


Рис. 1. Электронные микрофотографии покрытий толщиной 15–20 мкм, сформированных при 20 (а) и 120°C (б), и толщиной 150–175 мкм, сформированных при 20 (в) и 120°C (г).

мым у линейных кристаллических полимеров (хедриты, сферолиты), дает возможность утверждать, что сборка – самоорганизация таких структур в сетчатом полимере происходит одновременно с формированием пространственной сетки.

Известно, что кристаллические линейные полимеры в твердом состоянии обладают довольно сложной морфологией, в которой структурное упорядочение встречается в очень широком ряду уровней размеров – в субнанометровом диапазоне (размер элементарной ячейки), в диапазоне десятков нанометров (размер единичных кристаллитов) и на размерах в несколько микрон (хедритов, сферолитов и др. структур), содержащих тысячи кристаллитов [19]. Следовательно, сферолиты линейных полимеров сами по себе не являются кристаллами, а представляют собой агрегаты из кристаллитов меньшего размера.

Авторам [20–22] удалось провести исследование процессов кристаллизации и плавления линейных полимеров в реальном времени. На основании данных наблюдений и анализа существующих моделей ими была предложена новая модель механизма указанных выше процессов. Согласно новой модели, рост ламелярных (пластинчатых) кристаллов может идти в две стадии и начинается с макромолекулярных ансамблей, находящихся первоначально в состоянии сильно дефектного кристалла (мезоморфная структура), которое впоследствии трансформируется в состояние более совершенного кристалла. Такой механизм роста кристаллов предопределяет и объясняет появление наряду с ламелями гранулированных кристаллов и в процессе, и по завершении процесса кристаллизации. Действительно, гранулирован-

ная структура наблюдалась в многочисленных кристаллических полимерах [20–23]. Здесь уместно отметить, что одним из нас [6] при изучении морфологии олигомеров и образованных из них сетчатых полимеров была показана возможность трансформации ламелярной структуры в глобулярную при температуре выше точки плавления. В качестве модельной системы олигомера и дополнительного доказательства возможной трансформации ламелярной структуры в глобулярную на рис. 2 представлена микрофотография поверхности скола охлажденного расплава олигоэтиленгликоля $M_w = 3000$, где четко видны наноразмерные частицы, не успевшие присоединиться к поверхности ламелей.

На основании изложенного можно констатировать, что образование сложных структур (хедритов, сферолитов и др.) в линейных и сетчатых полимерах идет по одному сценарию, связанному с агрегацией мелких наноразмерных образований (молекулярных, олигомерных ассоциатов) в более крупные структуры. В сетчатых полимерах, в отличие от линейных, такие структурные единицы как хедриты и сферолиты, являются конструкциями, собранными из олигомерных ассоциатов, в пределах которых до их агрегации или вхождения в сложную структуру уже произошла в определенной степени сшивка с образованием микрогеля или сильно дефектного кристалла. Для вхождения таких структурных единиц в более сложную структуру или их самосборки, очевидно, должны быть реализованы определенные условия, обеспечивающие им широкие возможности взаимного согласования структуры, допускающего дальнейшее прохождение химических реакций (формиро-

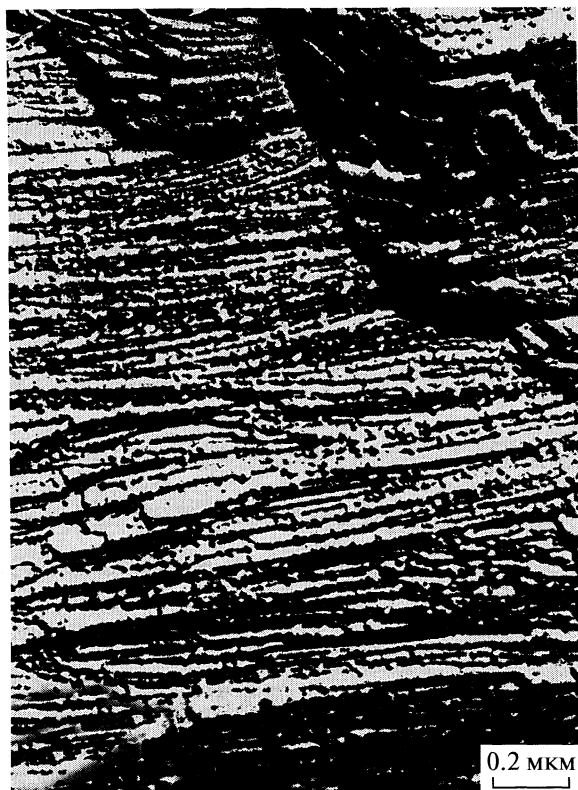


Рис. 2. Электронная микрофотография поверхности скола охлажденного расплава олигоэтиленгликоля, $M_w = 3000$.

вания пространственной сетки), более глубокое упорядочение (кристаллизации) и формирования в конечном итоге структурной конструкции, наиболее выгодной в стерическом и термодинамическом отношениях.

Выше отмечалось, что отверждение блочного образца в условиях окружающей среды сопровождалось появлением трещин (см. рис. 3а, где они указаны стрелками). Как оказалось, в блочном образце ни хедритной, ни сферолитной кристаллизации не наблюдается. Поверхность естественного разлома характеризуется плотно упакованными образованиями сферолитных размеров (несколь-

ко мкм), состоящими из более мелких (10–20 нм) и практически одинаковых с ними по форме структурных единиц (рис. 3б), т.е. реальная поверхность разлома является не гладкой, а, скорее, фрактальной. Можно, впрочем, предположить, что разлом проходит не по некоторому заданному гомогенной моделью гладкому среднему сечению, а по наиболее слабым участкам, где основным фактором, влияющим на эту “слабость”, вероятнее всего, должны быть внутренние механические напряжения.

Мы полагаем, что в ходе формирования структур молекулярного (пространственной сетки) и надмолекулярного (морфологии) уровней, прева-лирование скорости испарения растворителя над скоростью возникновения химических “сшивок”, способность растворителя разрушать физические связи, в том числе и водородные и его замедленный уход из толстых покрытий, а тем более из блочного образца должно способствовать образованию дефектной структуры. На дефектах концентрируются напряжения, достаточные для образования субмикроскопических пустот (трещин), которые при соответствующих условиях могут слиться между собой и перерасти в макротрещины. Как правило, напряжения возникают и локализуются на стыках структурных элементов. В показанном на рис. 3а случае макротрещина вышла на границу соприкоснувшихся при их росте структур, размер которых, что очень важно, соизмерим с размером (толщиной) блочного образца.

Таким образом, в блочном образце самосборка до конца не произошла, видны сферолитных размеров образования (“недостроенные, несостоявшиеся сферолиты”) и их внутренняя структура, представленная наноразмерными беспорядочно распределенными полуслившимися между собой частицами. Вероятно, в блочном образце возникли условия, при которых силы взаимодействия между цепями и самими частицами, стремящиеся осуществить плотную упаковку, были слишком слабыми, и образец оказался в состоянии заторможенной усадки.

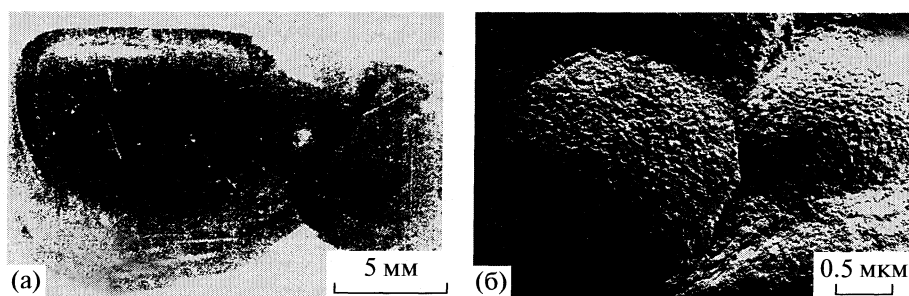


Рис. 3. Оптическая фотография поверхности блочного образца ПУ, выдержанного в течение 20 дней на воздухе (а), и электронная микрофотография поверхности его разлома (б).

Выше уже отмечалось, что самосборка структур высокого порядка была выявлена не у всех пленок—покрытий. Этот экспериментально установленный факт может иметь свои причины. Известно, что с ростом толщины пленки замедляется скорость роста структурных образований [24, 25], а в приграничных слоях, толщина которых может достигать значения десятков микронов, существует плоскостная ориентация молекулярных цепей, которая, в свою очередь, может являться кинетическим препятствием, затрудняющим процесс кристаллизации. К этому добавим, что чем тоньше покрытие и выше температура отверждения, тем скорее происходит испарение растворителя. При небольшой толщине покрытия и сравнительно высокой температуре формирования система довольно быстро теряет подвижность, и процесс структурообразования сводится к фиксации химическими связями (“сшивкой”) структуры ассоциатов (олигомерных, молекулярных) и установлению связей между ассоциатами. Действительно, как следует из сравнения результатов проведенных исследований структура покрытий, сформированных в таких условиях, характеризуется бедным набором морфологических форм, представленными в основном наноразмерными частицами глобулярного вида (рис. 1).

Таким образом, проведенное исследование позволяет говорить об определенной специфике формирования надмолекулярных структур сетчатого полимера, которая заключается в одновременном прохождении физического (сборка упорядоченных структур) и химического (возникновение сшивок) процессов. Установлено, что при соответствующих условиях сценарий формирования упорядоченных структур в сетчатом полимере идентичен присущему линейному полимеру. Сравнение морфологий покрытий разной толщины показало наличие ее связи с внутренними напряжениями. Естественный разлом блочного образца свидетельствует о том, что в процессе формирования сетчатого полимера происходит зарождение концентраторов напряжений (микротрещин) с выходом их в граничную между структурными элементами зону, чем и объясняется сравнительно низкая прочность сетчатых полимеров на практике. Общим выводом работы считаем доказанное наличие в сетчатых полимерах молекулярной (густота—плотность сшивки выше в объеме надмолекулярных элементов, чем между ними) и морфологической гетерогенности в ее различных проявлениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Erath E.H., Robinson M. // J. Polym. Sci. Part C. 1963. № 3. P. 65.
2. Берлин А.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20. А. № 3. С. 483.
3. Каргин В.А., Азори М., Платэ Н.А., Бандурян С.И. // Докл. АН СССР 1964. Т. 154. С. 1157.
4. Зубов П.И., Киселев М.Р. // X Всесоюзн. конф. по электронной микроскопии. Ташкент, 1976. С. 76.
5. Stevens G.C., Champion J.V.M., Liddel P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1982. V. 20. № 2. P. 327.
6. Матвеева Н.Г., Киселев М.Р., Берлин А.А., Зубов П.И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 836.
7. Хозин В.Г. // Композиц. полимер. материалы. 1991. Вып. 50. С. 49.
8. Киселев М.Р., Бардышев И.И. // Журн. физ. химии. 2007 Т. 81. № 2. С. 265.
9. Иванчев С.С., Озерин А.Н. // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48. № 8. С. 1531.
10. Старцев В.М., Чалых А.Е., Ненахов С.А., Санжаровский А.Т. // Там же. 1974. Т. 17. Б. № 4. С. 836.
11. Mijovic J.S., Tsay L. // Polymer. 1981. V. 7. № 22. P. 902.
12. Takahama T., Geil P.H. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 389.
13. Nabeth B., Pascault J.P., Dusek K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 4. P. 1031.
14. Vanlandingham M.R., Eduljee R.F., Gillespie J.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. P. 699.
15. Зубов П.И., Сухарева Л.А. // Структура и свойства полимерных покрытий. М.: Химия, 1982. С. 46.
16. Киселев М.Р., Евко Э.И., Лукьянович В.М. // Заводская лаборатория. 1966. Т. 32. С. 201.
17. Лунатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970.
18. Prosser I.J. // J. Mod. Paint and Coat. 1977. № 7. P. 47.
19. Hugel T., Strobl G., Thomann R. // Acta Polym. 1999. V. 50. P. 214.
20. Heck B., Hugel T., Iijima M., Strobl G. // Polymer. 2000. V. 41. P. 8839.
21. Loos J., Thune P.C., Niemantsverdriet J.W., Lemstra P. // J. Macromolecules. 1999. V. 32. P. 8910.
22. Godovsky Y.K., Magonov S.N. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3549.
23. Sawamura S., Miyaji H., Izumi K. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1998. V. 67 P. 3338.
24. Dalnoki Veress K., Forrest J.A., Massa M.V. et al. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. P. 2615.
25. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 75.30.Wx, 76.30.Fc

СПИН-ПЕРЕХОДНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Fe(III) С ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОМ В ИОНООБМЕННОМ ПОЛИМЕРЕ (ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ)

© 2010 г. Г. П. Вишневская*, Е. Н. Фролова*, И. В. Овчинников*,
И. Г. Первова**, З. Г. Резинских**

* Российская академия наук, Казанский научный центр, Казанский физико-технический институт

** Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

E-mail: igovchinnikov@gmail.com; biosphera@usfeu.ru

Поступила в редакцию 22.07.2009 г.

Впервые методом ЭПР выявлены и исследованы особенности спин-переходных процессов между высокоспиновыми (ВС) и низкоспиновыми (НС) комплексами железа (III) с гетарилформазаами, иммобилизованными на ионообменном полимере. В результате анализа полностью обратимых температурных зависимостей положений, ширины линий и интегральных интенсивностей спектров ЭПР ВС- и НС-комплексов выделены четыре температурных интервала, соответствующих: подготовительным периодам для осуществления спин-переходных процессов (450–275 К, интервалы I и II), их появлению (275–230 К, интервал III) и реализации (230–100 К, интервал IV). Произведены оценки величин локальных концентраций и частот спинового обмена в кластерах. Для ВС-комплексов выявлены эффекты, связанные со сдвигом их сигнала ЭПР в процессе изменения температуры и продолжительностью хранения образцов. Отмечен факт очень высокой чувствительности ВС-комплексов (в противоположность высокой устойчивости НС-комплексов) к внешним воздействиям. Сделан вывод, что специфика экспериментальных фактов, наблюдаемых методом ЭПР в ионообменном полимере, удовлетворяет концепции зарождения и роста доменов в спин-переходном процессе.

Высокоспиновые (ВС) или низкоспиновые (НС) состояния реализуются в соединениях, содержащих $3d^4$ – $3d^7$ -ионы в зависимости от соотношения энергии расщепления в поле лигандов кубической симметрии и энергии спаривания спинов. Для иона Fe(III) характерны ВС-состояние с величиной спина $S = 5/2$ или НС-состояние с величиной спина $S = 1/2$. Когда расстояния между электронными термами 2T_2 и 6A_1 сравнимы с тепловой энергией kT в системе может наблюдаться термический $BC \leftrightarrow NC$ спиновый переход (СП). При этом движущей силой такого перехода является энтропийный фактор, а сам характер СП зависит от величины межмолекулярных взаимодействий (кооперативный эффект).

Спиновое состояние системы зависит от состава металлокомплекса, от природы матрицы, в которой находится этот комплекс (например, твердое тело, полимер, жидкий кристалл, раствор), от действия внешних факторов (температура, давление, сольватация и др.) [1–5]. Спин-переходные системы могут с успехом использоваться, например, в молекулярной электронике [2]. Они играют большую роль в биологических процессах [6]. Наибольшее количество работ по спин-переходным системам выполнено на твердотельных образцах (поликристаллы, редко – монокристаллы).

Для понимания особенностей спин-переходных явлений, связанных с ростом одной фракции в другой, предложены доменная модель [7] и модели с однородным распределением ВС- и НС-комплексов. В настоящее время более предпочтительной является модель доменов, представляющих собой ограниченные по размеру области, в которых концентрируются ВС- или НС-комплексы. Термодинамическая модель образования и роста ВС- и НС-доменов позволила объяснить многие особенности спиновых преобразований [1, 3–5].

Заметную роль при изучении СП-процессов, особенно в системах с Fe(III), принадлежит методу ЭПР. В работе [4] представлены результаты ЭПР-исследования непрерывного $BC \leftrightarrow NC$ -перехода в поликристаллическом натрий–салицилалтиосемикарбозонате Fe(III). Показано, что формирующиеся в матрице из ВС-комплексов при изменении температуры и давления НС-комплексы не статистически распределяются среди ВС-комплексов, но агрегируются в доменах. При этом реализуются близкодействующие и далекодействующие корреляции.

В данной работе мы представляем результаты по исследованию методом ЭПР спин-переходных явлений, впервые наблюдаемых в содержащем Fe(III) ионообменном полимере. Матрицы ионо-

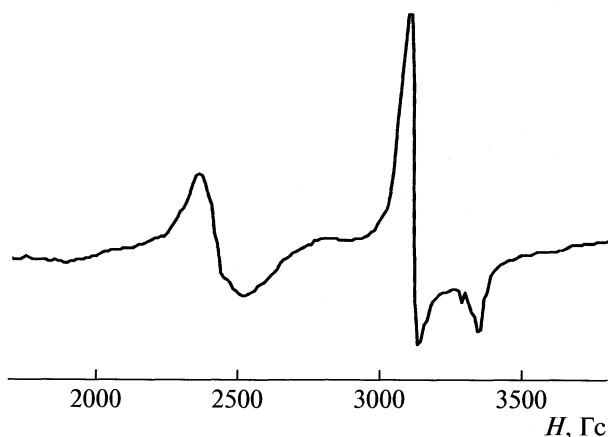
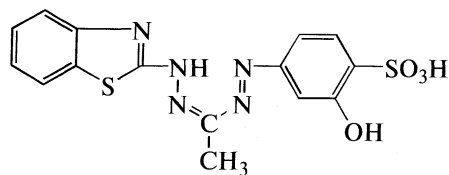
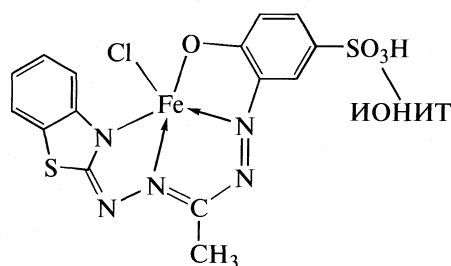


Рис. 1. Спектр ЭПР комплекса Fe(III) с гетарилформазаном, иммобилизованного на ионите, при 295 К (свежеприготовленный образец).



На основе данных элементного анализа, масс- и ИК-спектров установлено, что синтезированный комплекс имеет состав Fe(III) : L = 1 : 1 с вовлечением OH-группы формазана в состав координационного узла. Далее комплекс в порошкообразном состоянии растворяли в водно-этанольной смеси (1 : 1) и методом ионного обмена посредством сульфогруппы арильного заместителя формазановой цепочки закрепляли на полимерном носителе с формированием следующей структуры:



Полученный образец исследовали в воздушно-сухом состоянии, т.е. содержание влаги в матрице ионита составляло от 10 до 20 мас. % в зависимости от содержания влаги в атмосфере. Мы считаем, что в этих условиях шестое координационное место может быть занято OH-группами спирта или молекулами воды растворителя. Заметим, что азотные группировки самого анионита АН-18 в использованном в эксперименте диапазоне pH 4–6, как показали наши исследования, участия в комплексообразовании с Fe(III) не принимают. Исследовались как свежеприготовленные образцы, так и выдержанные от двух месяцев до года (назовем их условно “свежими” и “состарившимися” образцами).

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометрах JES-3BS-X и ERS-320 в X-диапазоне длин волн при температурах 77–455 К и в Q-диапазоне при 295 К на спектрометре РЭ-13-08.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектр ЭПР свежеприготовленного образца при 295 К содержит сигналы как от HC-, так и ВС-комплексов (рис. 1). Правильное отнесение сигнала ЭПР ВС-комплекса с $g_{\text{эф}} = 2.75 \pm 0.05$ возможно лишь в приближении сильных кристаллических полей с ($D \gg h\nu$) с учетом присутствия не только аксиальных, но и ромбических E-компонент [10]. Расчеты проводились для спин-гамильтониана, записанного в единицах $\lambda = E/D$.

$$\hat{\mathcal{H}} = [S_z^2 - (1/3)S(S+1)] + \lambda(S_x^2 - S_y^2). \quad (1)$$

обменных полимеров не обладают правильной периодической структурой. Участки (поры) с высокой концентрацией активных группировок, способных к ионному обмену, могут быть разделены участками с их малой концентрацией. В порах больших размеров, как правило, образуются кластерные соединения сорбированных металлоцентров [8].

Представляло интерес выяснить специфику спиновых переходов в ионообменных полимерах и установить, удовлетворяет ли концепция доменов наблюдаемым экспериментально особенностям СП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гетероциклические формазаны в координации с металлами характеризуются высокой гибкостью молекулы, конформационной лабильностью при изменении внешних воздействий, способностью к стабилизации различных таутомерных форм лигандов при определенных условиях [9]. Модифицированные формазанами ионообменные полимеры могут способствовать значительному увеличению избирательности ионитов по отношению к сорбируемым ионам металлов.

Для увеличения концентрации сорбируемых комплексов в данной работе в качестве полимерной матрицы использовали растертый пористый анионит АН-18-10П с большими размерами пор. Для синтеза комплекса 1-(2-гидрокси-5-сульфобензил)-3-метил-5-(2-бензтиазолил) формазаната Fe(III) применяли соль FeCl_3 и соответствующий формазан:

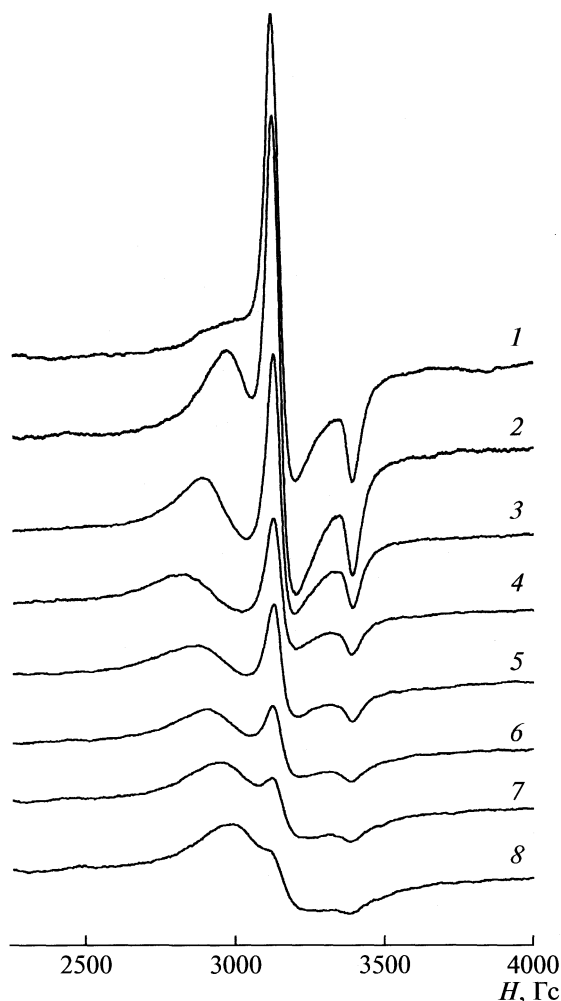


Рис. 2. Спектры ЭПР комплекса Fe(III) с гетарилформазаном, иммобилизованного на ионите (“состарившийся” образец) при различных температурах: 108 (1), 136 (2), 168 (3), 252 (4), 286 (5), 334 (6), 376 (7), 416 К (8).

Решения уравнения для матрицы энергии соответствуют трем крамерсовым дублетам с эффективными спинами $S = 1/2$. Проведенные расчеты показали, что при $\lambda = 0.140 \pm 0.005$ и положительном D должны наблюдаться сигналы с эффективными g -факторами: $g_x = 2.85$ и $g_y = 2.63$ от среднего дублета и $g_x = 2.94$ от нижнего дублета, которые и определяют положение наиболее интенсивных линий для ВС-комплексов. В “состарившемся” образце сигнал ЭПР от ВС-комплекса сдвигается в сторону более высоких полей (рис. 2). При 295 К для этого образца $g_{\text{эф}} = 2.24$ и $\lambda = 0.120 \pm 0.005$.

Для НС-комплексов наблюдается анизотропный сигнал ЭПР, характерный для аксиального искажения локальной симметрии комплекса с $g_{\perp} = 2.120 \pm 0.005$ и $g_{\parallel} = 1.975 \pm 0.005$ (рис. 1, 2). Величины этих параметров одинаковы как для “свежих”, так и “состарившихся” образцов. Измере-

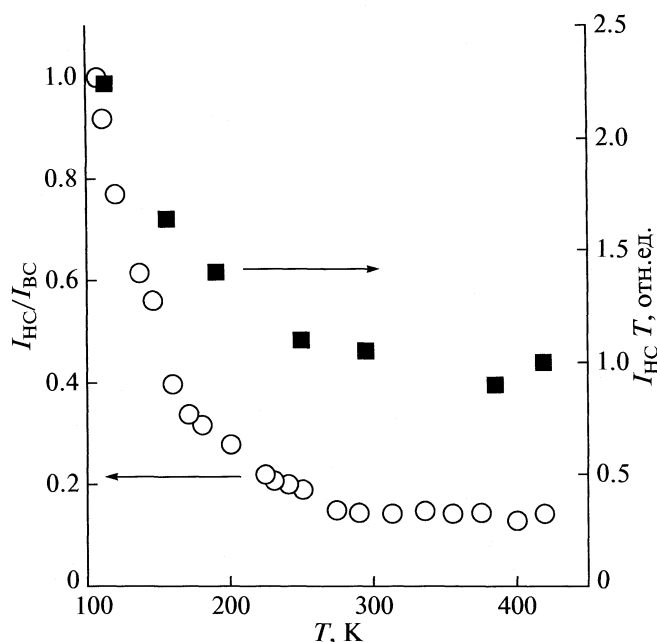


Рис. 3. Температурные зависимости относительной интегральной интенсивности низкоспиновых ($I_{\text{НС}}$) и высокоспиновых ($I_{\text{ВС}}$) комплексов и произведения $I_{\text{НС}}T$ (принято, что $I_{\text{НС}}T = 1$ при 420 К).

ния в Q -диапазоне длин волн подтвердили значения g -факторов НС-комплексов, полученные в X -диапазоне.

В нашем случае основным источником информации о спин-переходных процессах являются температурные зависимости интегральных интенсивностей и ширин линий сигналов ЭПР. Удачная специфика исследуемых систем состоит в одновременности наблюдения сигналов от ВС- и НС-комплексов в широком интервале температур, что в соединениях со спиновыми переходами встречается довольно редко вследствие различающихся условий их наблюдения. Этот факт свидетельствует о значительных величинах расщепления низкоспинового терма 2T_2 за счет низкосимметричного кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия (в противном случае сигнал от НС-комплексов не наблюдался бы вследствие коротких времен спин-решеточной релаксации), а также о том, что расстояния между уровнями энергии крамерсова дублета 2T_2 -терма и 6A_1 уровнями ВС-терма малы по сравнению с kT .

Изменение интегральной интенсивности спектра ЭПР НС-комплексов по отношению к ВС-комплексам в зависимости от температуры представлены на рис. 3 вместе с произведением $I_{\text{НС}}T$, характеризующим отклонение этой величины от закона Кюри. Поведение ширин линий НС- и ВС-комплексов изображены на рис. 4. Следует особо отметить, что все температурные зависимости, указан-

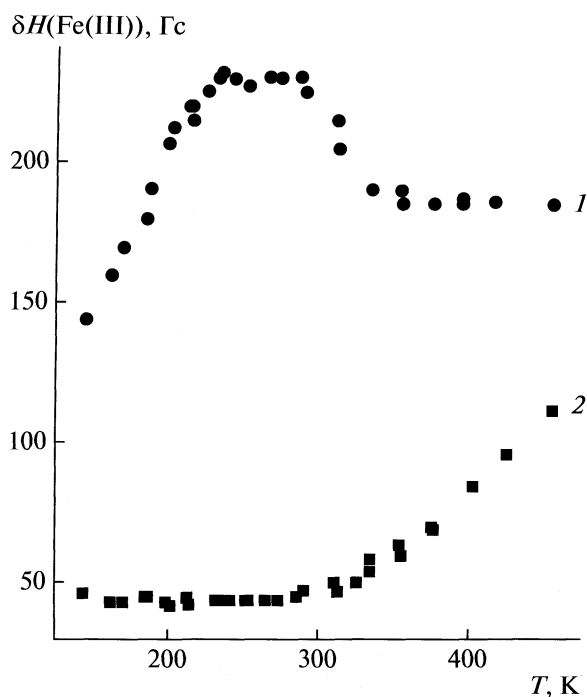


Рис. 4. Температурные зависимости ширин линий сигналов ЭПР ВС (1) и НС (2, перпендикулярная компонента) комплексов.

ные на рис. 2–4, также как зависимость g -фактора ВС-комплексов (рис. 5), полностью обратимы. Для удобства обсуждения изменений наблюдаемых параметров выделим условно четыре температурных интервала: I (450–325 К) – ширина линии ЭПР НС-комплексов сужается, а ВС-комплексов – постоянна; II (325–275 К) – характеризуется ростом эффективной ширины линии ВС-комплексов, выходящей на плато в интервале III (275–230 К) в котором начинается также процесс увеличения числа НС-комплексов; IV (230–~100 К) – количество НС-комплексов резко возрастает, а ВС-комплексов – падает; ширина линии ВС-комплексов уменьшается, а НС-комплексов остается постоянной.

Суммарное количество НС- и ВС-комплексов не меняется во всех температурных интервалах, а относительное количество НС-комплексов, оцененное по интегральной интенсивности спектров ЭПР, составляет в I и II интервалах 13% от количества ВС-комплексов.

Для обоих типов образцов (“свежих” и “состарившихся”) характеры зависимостей как $I(T)$, так и $\delta H(T)$ имеют одинаковый вид. Однако для ВС-комплексов абсолютные величины ширин линий различаются примерно на 20 Гс, и спин-переходной процесс для свежеприготовленных образцов является менее резким: так, если при 100 К для “состарившихся” образцов концентрации ВС- и НС-комплексов выравниваются ($I_{\text{НС}} \cong I_{\text{ВС}}$), то

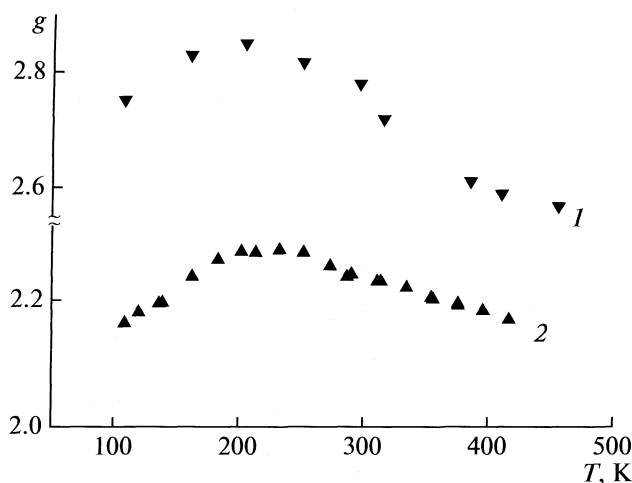


Рис. 5. Температурные зависимости величин g -факторов сигналов ЭПР ВС-комплексов для “свежих” (1) и “состарившихся” (2) образцов.

для свежеприготовленных образцов при этой температуре $I_{\text{НС}} \cong 0.5 I_{\text{ВС}}$.

Для обоих типов образцов выявлен сдвиг сигнала ЭПР ВС-комплексов в процессе изменения температуры (рис. 5). Характер зависимостей $g(T)$ ВС-комплексов также аналогичен: в интервалах I и II g -фактор растет, а начиная со 180 К – падает. Положения g -факторов линий НС-комплексов не изменяется во всех изученных диапазонах температур.

Согласно данным температурных зависимостей интегральных интенсивностей НС-комплексов и ВС-комплексов (рис. 3), в интервалах температур I и II НС- и ВС-комплексы сосуществуют независимо (спин-переходный процесс отсутствует). Однако в них происходят заметные изменения ширин линий сигналов ЭПР ВС- и НС-комплексов (рис. 4). Назовем эти интервалы подготовительными к осуществлению СП-процессов. Отметим, что химическая природа и структура макромолекулярной матрицы ионообменного полимера с большими размерами пор, особенно в пористых ионитах, стимулирует образование кластеров с повышенными локальными концентрациями сорбированных ионов [8]. В нашем случае металлокомплексы с объемными формазаковыми лигандами в основном группируются на поверхности пор растертого полимера, не проникая далеко вглубь зерна, способствуя повышенным локальным концентрациям сорбированного железа, даже если его полная концентрация мала.

Для ВС-комплексов при их сравнительно больших локальных концентрациях ширина линии ЭПР обычно обусловлена диполь-дипольными взаимодействиями между парамагнитными центрами со спином $S = 5/2$ [8]. В области темпе-

ратур 450–330 К она остается постоянной (рис. 4) и рассчитывается по формуле [11, 12]

$$\delta H_{\text{дл}} = \frac{16\pi^2}{27\sqrt{3}} g\beta n(S(S+1))^{1/2} \xi, \quad (2)$$

где n – концентрация в см^{-3} , β – магнетон Бора, $\xi = 3/2$ для эквивалентных спинов, $S = 5/2$. Мы оценили концентрацию ВС-комплексов, в данном температурном интервале. Она составляет: $n = 1.19 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ или $c_{\text{ВС}} = 1.98 \text{ М}$. Концентрация НС-комплексов (13% от ВС-комплексов): $n = 0.15 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ или $c_{\text{НС}} = 0.26 \text{ М}$. Оценка концентраций в реальных единицах (М , см^{-3}), а не в относительных процентах дает возможность в дальнейшем определять величины локальных концентраций, оценивать частоты обменных взаимодействий (при их наличии), сравнивать полученные данные с данными других объектов.

Ширина линии ЭПР НС-комплексов, общая концентрация которых при высоких температурах невелика (0.26 М) и они расположены среди ВС-комплексов, в основном должна быть обусловлена диполь-дипольными взаимодействиями между НС- и ВС-комплексами. В этом случае одной из возможных причин сужения линий ЭПР НС-комплексов с понижением температуры в подготовительном периоде (рис. 4) может служить изменение характера диполь-дипольных взаимодействий (НС–ВС при высоких температурах, на НС–НС в первом интервале температур за счет агрегации НС-комплексов). Однако, оценки показывают, что учет только смены дипольных партнеров явно не достаточен. Он обеспечивает менее половины экспериментально наблюдаемого изменения ширины линий ЭПР.

Основной причиной, объясняющей сужение линий ЭПР НС-комплексов в процессе понижения температуры, являются обменные взаимодействия между НС-комплексами, возникающие в процессе их концентрирования. Обменные взаимодействия усредняют диполь-дипольные взаимодействия, и линия сужается. Мы оценили частоту обменного взаимодействия, пользуясь результатами работ [13–15], и, выразив диполь-дипольные взаимодействия через второй момент [13]:

$$\omega_e = \frac{g_{\text{НС}} g_{\text{ВС}}^2 \beta^3 S(S+1)}{1.73 \hbar \delta H_{\text{НС}}} \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \times \sum \langle r_{kl} \rangle^{-6} \left[0.6 + \exp\left(-\frac{\omega_0^2}{\omega_e^2}\right) + 0.4 \exp\left(-\frac{2\omega_0^2}{\omega_e^2}\right) \right],$$

где δH – ширина линии сигнала ЭПР НС-комплексов в Гс, $g_{\text{НС}}$ и $g_{\text{ВС}}$ – факторы спектроскопического расщепления НС- и ВС-комплексов Fe(III) соответственно, $S = 5/2$, r_{kl} – радиус-вектор от k -го иона

Fe(III) НС-комплекса к l -му иону ВС-комплекса, ω_0 – частота Лармора. Учитывая, что

$$\sum \langle r_{kl} \rangle^{-6} = \frac{4\pi N}{3(2a)^3 V} = \frac{\pi c}{6a^3},$$

где c – концентрация НС-комплексов в М, a – радиус комплекса ($a = 1/2(6 \times 10^{20} \text{ c})^{1/3}$) и $\omega_0 > \omega_e$, мы можем оценить значение ω_e . Оказалось, что при 300 К величина $\omega_e = 1.27 \times 10^9 \text{ рад/с}$, при 108 К – $\omega_e = 1.4 \times 10^9 \text{ рад/с}$. Полученные нами величины ω_e хорошо согласуются с величинами ω_e , приведенными в работе [4] для НС-комплексов в поликристаллах $\text{Na}[\text{Fe}(\text{Th-Sa})_2]$.

При дальнейшем понижении температуры (интервал II) еще до начала СП-процессов ширина линии ЭПР ВС-комплексов возрастает. Это возрастание можно объяснить постепенной стабилизацией таутомерно-конформерных искажений ВС-комплексов, усредняемых ранее в интервале температур I. Учитывая асимметричное строение комплекса возможная таутомерия лигандов должна приводить к некоторому разбросу параметров $\lambda = E/D$ и эффективных g -факторов ВС-комплексов, что проявляется в уширении линии ЭПР и сдвиге эффективного g -фактора в сторону больших значений. Подобное влияние окажет также свойственная гетарилформазановым лигандам конформационная изомерия [16]. К аналогичному уширению линий ЭПР приводит и усиление диполь-дипольных взаимодействий между ВС-комплексами вследствие увеличения их локальных концентраций, вызванного процессом перераспределения НС-комплексов ($c_{\text{лок}} = 2.2 \text{ М}$ при $T = 270 \pm 10 \text{ К}$). Обменные взаимодействия между ВС-комплексами не проявляются вследствие их малости по сравнению с диполь-дипольными взаимодействиями. Обычно усреднение диполь-дипольных взаимодействий обменными взаимодействиями для систем с $S = 5/2$ наблюдается при концентрациях $> 4 \text{ М}$ [17].

Данные по перераспределению и агрегации НС-комплексов в подготовительном периоде позволяют считать, что этот процесс является необходимым условием для дальнейшего осуществления спиновых переходов. По-видимому, НС-комплексы, распределенные при более высоких температурах хаотически среди ВС-комплексов, лишь к концу интервала II достигают критических размеров зародышей необходимых для начала спин-переходного процесса [18]. Такое перераспределение может осуществляться как за счет миграции комплексов, так и благодаря диффузии низкоспиновых состояний без непосредственного движения комплексов [19].

Положение линии ЭПР НС-комплексов, в отличие от линии ВС-комплексов, остается постоянным во всем интервале температур, что обусловлено большей прочностью связей металл–

лиганд и относительно слабой чувствительностью значительных расстояний между крамерсовыми дублетами НС-терма к небольшим конформационно-таутомерным искажениям. В ВС-комплексах связи металл–лиганд слабее, и значения параметров g и λ более чувствительны к влиянию искажений. Заметным фактором в различии реакции на искажение ВС-комплексов и отсутствие подобного влияния на НС-комплексы является и большая плотность колебательных уровней для ВС-состояний, что особенно важно при близких по энергии НС- и ВС-состояниях [20].

В интервале III, с началом роста НС “доменов” в матрице из НС и ВС молекул может возрасти внутреннее давление [21], которое в интервале IV приводит к резкому ускорению процесса роста количества НС-комплексов (рис. 2 и 3) за счет уменьшения ВС-комплексов. Внутреннее давление стабилизирует наиболее энергетически выгодную конформацию ВС-молекул, что проявляется в сужении наблюдаемой ширины линии ВС-комплексов.

Плато в зависимости ширины линии ВС-комплексов, наблюдаемое в интервале III, является результатом двух противоборствующих процессов: стабилизации конформационных искажений (интервал II) и увеличения внутреннего давления (интервал IV).

В направлении уменьшения ширины линии ВС-комплексов действует и фактор уменьшения концентрации этих комплексов в интервале IV, приводящий к ослаблению диполь-дипольных взаимодействий между ВС-комплексами. При 100 К концентрации ВС- и НС-комплексов выравниваются до $c = 1.12$ М.

Необычен характер обратимой зависимости положения линии ВС-комплексов от температуры (рис. 5). Рост значения эффективного g -фактора в интервалах I и II и уменьшение его величины в интервале IV свидетельствует о росте асимметрии комплексов в первых интервалах и о симметризации комплексов (меньшее значение величины $\lambda = E/D$) в последнем интервале. Причины, регулирующие поведение ширины линии ВС-комплексов, определяют в основном и ход изменения g -фактора: постепенная стабилизация при понижении температуры усредняемых ранее конформационных искажений (интервалы I и II) и рост внутреннего давления в интервале IV. Давление воздействует, прежде всего, на положение легких, слабо связанных ионов не участвующих в хелатировании [21], симметризуя тем самым кристаллическое поле на центральном ионе Fe(III).

Ширина линии НС-комплексов во всех температурных интервалах, за исключением первого, практически не зависит от температуры, что свидетельствует о преобладающей роли обменных взаимодействий, усредняющих диполь-дипольные взаимодействия между НС-комплексами по-

сле конденсации НС-состояний осуществляемой в интервале I.

Отметим, что в концентрированном поликристаллическом образце, из раствора которого осуществлялась сорбция формазановых комплексов Fe(III), наблюдалась изотропная линия ЭПР с $g_0 = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3 = 2.072 \pm 0.005$, где значения $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ соответствуют анизотропному спектру НС-комплексов в полимере, т.е. в поликристаллическом образце сильные обменные взаимодействия усредняют анизотропные величины g -факторов. В этом случае для частоты обменного взаимодействия ω_e должно выполняться

условие $\omega_e > (g_{\parallel} - g_{\perp})(\beta H/h) > 4.46 \times 10^9$ рад/с. Для НС-комплексов в полимерной матрице значения ω_e в несколько раз меньше данной величины, поэтому обменные взаимодействия не приводят к усреднению анизотропии g -фактора, но усредняют диполь-дипольные взаимодействия.

Спин-переходные свойства комплексов Fe(III) в поликристаллическом состоянии во многом зависят от влияния противоионов, молекул растворителя, а также степени растертости образцов и их возраста [1, 5, 22]. Мы полагаем, что в нашем случае процесс старения образцов обязан изменению количества молекул растворителя в окружении Fe(III) ВС-комплексов. В некоторых случаях при повторном приготовлении и для “свежих” образцов наблюдались спектры аналогичные спектрам “состарившихся” образцов. Этот эффект мы связываем с невозможностью абсолютно точно соблюдать одинаковые условия сушки полимеров после иммобилизации на них формазанового комплекса Fe(III) из раствора. Следует отметить, что именно “состарившиеся” образцы являются более стабильными, так как даже при их достаточно длительном хранении параметры спектров ЭПР ВС-комплексов не изменяются. В то же время параметры спектров ЭПР НС-комплексов не зависят ни от срока выдержки образцов, ни от повторности их приготовления.

Таким образом, впервые синтезирована и исследована новая спин-переходная система: комплекс Fe(III) с 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(2-бензтиазолил)формазаном, иммобилизованный на анионите АН-18-10П. Спектры ЭПР зафиксировали присутствие комплексов в различных спиновых состояниях: высокоспиновом ($S = 5/2$) и низкоспиновом ($S = 1/2$). Полностью обратимые температурные зависимости интегральных интенсивностей и ширин линий спектров ЭПР ВС- и НС-комплексов свидетельствует о наличии спин-переходного процесса $BC \leftrightarrow NC$.

Выделены (условно) четыре температурных интервала:

— в I (450–325 К) происходит перераспределение и агрегация НС-состояний, в результате чего увеличиваются их локальные концентрации в

кластерах, что проявляется в обменном сужении линий ЭПР НС-комплексов;

– в II (325–275 К) рост эффективной ширины линий ЭПР ВС комплексов обусловлен стабилизацией таутомерно-конформационных искажений ВС-комплексов, усредняемых ранее в интервале I, а также усилением диполь-дипольных взаимодействий между ВС-комплексами за счет увеличения их локальной концентрации. В I и II интервалах отношение количества НС- и ВС-состояний остается постоянным, что позволяет считать эти интервалы подготовительными к спин-переходному процессу;

– в III (275–230 К) и IV (230–~100 К) с началом спин-переходного процесса происходит увеличение НС-фракции и уменьшение ВС-фракции, сопровождающееся возрастанием внутреннего давления, стабилизирующего наиболее энергетически выгодную конформацию; при этом ширина линии ВС комплексов падает, в том числе, и за счет уменьшения диполь-дипольных взаимодействий с уменьшением их концентрации.

Изменения эффективных *g*-факторов ВС-комплексов с температурой соответствуют тенденции нарастания таутомерно-конформерных искажений (интервалы I и II), усиливающих асимметрию комплексов, и увеличению внутреннего давления (интервал IV), проявляющегося в симметризации комплексов.

Структура НС комплексов является очень устойчивой к внешним воздействиям, структура же ВС-комплексов является лабильной. Параметры спектров ЭПР ВС-комплексов могут незначительно изменяться при старении образцов и при повторных приготовлениях. Специфика экспериментальных фактов, наблюдаемых методом ЭПР в ионо-обменном полимере, удовлетворяет концепции зарождения и роста доменов в спин-переходном процессе.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-02-01348).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haddad M., Federer W., Lynch M., Hendrickson D. // *Inorg. Chem.* 1981. V. 20. P. 131.

2. Kahn O., Martinez C. // *Science*. 1998. V. 279. P. 44.
3. Cantin C., Kliava J., Marbeuf A., Mikailichenko D. // *Eur. Phys. J. B*. 1999. V. 12. P. 525.
4. Zelenkov V., Yablokov Yu., Augustiniak-Yablokov M. et al. // *Chem. Phys.* 2004. V. 301. P. 15.
5. Иванова Т.А., Овчинников И.В., Туранов А.Н. // *ФТТ*. 2007. Т. 49. № 11. С. 2033.
6. Dong T.Y., Ho P.-H., Cheng C.-H., Wang Yu // *J. Organomet. Chem.* 2000. V. 601. P. 253.
7. Sorai H., Seki S. // *J. Chem. Phys. Solids*. 1974. V. 35. P. 555.
8. Вишневская Г.П., Молочников Л.С., Сафин Р.Ш. ЭПР в ионитах. М.: Наука, 1992. 168 с.
9. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П., Русинова Л.И. Химия формазанов. М.: Наука, 1992. 376 с.
10. Wickman H., Klein M., Shirly D. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. P. 2113.
11. Лебедев Я.С., Муромцев В.И. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972. 255 с.
12. Замараев К.И., Молин Ю.Н., Салихов К.М. // Спин-обмен. Новосибирск: Химия, 1977. 318 с.
13. Al'tshuler S.A., Kozyrev B.M. *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements*. N.Y.: Wiley, 1974. 589 p.
14. Anderson P., Weiss P. // *Rev. Mod. Phys.* 1953. V. 25. P. 269.
15. Kubo R., Tomita K. // *J. Phys. Soc. J.* 1954. V. 9. P. 888.
16. Первова И.Г. Имобилизованные металлокомплексы некоторых *d*- и *f*-элементов с гетарилформазанами: синтез, строение и свойства. Дис. ... докт. хим. наук, Екатеринбург: УГЛУ, 2007. 289 с.
17. Вишневская Г.П. // Радиоспектроскопия конденсированных сред. М.: Наука, 1990. С. 13.
18. Rao C.N.R., Rao K.J. *Phase Transitions in Solids*. N.Y.: McGraw-Hill International, 1978.
19. Varret F., Boukheddaden K., Chong A. et al. // *EPL*. 2007. V. 77. P. 30007.
20. Tuchagues J.P., Boussekson A., Molnar G. et al. // *Top. Curr. Chem.: Spin-crossover in Transition Metal Compounds III*. Springer, 2004. P. 85.
21. Ksenofontov V., Gaspar A.B., Gutlich P. // *Ibid.* 2004. P. 23.
22. Nihei M., Shiga T., Maeda Y., Oshio H. // *Coord. Chem. Rev.* 2007. V. 251. P. 2606.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26-162;544-971

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА И ЕГО ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯ С ДОДЕКАГИДРО-*клозо*-ДОДЕКАБОРАТОМ АММОНИЯ

© 2010 г. В. И. Салдин*, А. А. Карпенко**, А. К. Цветников*

Российская академия наук, Дальневосточное отделение

**Институт химии, Владивосток*

***Институт биологии моря, Владивосток*

E-mail: sald@ich.dvo.ru, tsvetnikov@ich.dvo.ru, alex_karp@list.ru

Поступила в редакцию 07.07.2009 г.

Изучено воздействие светового излучения различной длины волны (546, 380, 365 нм) на покрытия окисленного оксида графита и его соединения с додекагидро-*клозо*-додекаборатом аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Измерением спектров пропускания и поглощения покрытий до и после облучения показано, что происходит увеличение их оптической плотности (почернение) за счет выделения углерода, особенно сильное при ультрафиолетовом облучении. Установлено, что при одинаковых условиях (длина волны, мощность, время) изменение оптической плотности у интеркалированного соединения намного больше, чем у окисленного графита, что может быть объяснено присутствием в первом $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -аниона.

Одним из интересных соединений как в научном плане (синтез, строение, свойства) [1–10], так и в практическом использовании (получение терморасширенного графита, так называемого “графойла” [11], активный катодный материал в литиевых ХИТ [12] и др.) является окисленный графит (ОГ). Вновь возникший в последнее время интерес к этому соединению, впервые синтезированному более 150 лет назад, связан с открытием в 2004 году графена [13]. Активно проводится изучение ОГ с применением самых современных методов исследования и приборов [14–17], поскольку он является перспективным прекурсором оксида графена и графена [18–21].

Известны интеркалированные соединения окисленного графита (ИСОГ) с додекагидро-*клозо*-додекаборатной кислотой и ее солями, $\text{R}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, где $\text{R} = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ и др. [22–24]. В зависимости от соотношения ОГ к $\text{R}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, некоторые ИСОГ представляют интерес в качестве пленкообразователей вододисперсионных красок [25]. Высказано предположение, что полимеризация таких красок может происходить под воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения [26].

Целью работы является исследование оптических свойств покрытий ОГ и ИСОГ в видимом и УФ оптическом диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный ОГ готовили окислением природного графита Завальевского месторождения по

известной методике [2]. К смеси NaNO_3 с концентрированной H_2SO_4 добавляли при охлаждении льдом тонко измельченный графит. Затем медленно, в течение нескольких часов, добавляли KMnO_4 также при интенсивном охлаждении, строго следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 20°C . В конце для более полного окисления графита смесь нагревали до 35°C , а затем разбавляли водой приблизительно в 2 раза. При этом температура не должна подниматься выше 70°C . Горячую суспензию выдерживали ~0.5 ч и разбавляли водой в 3 раза. Избыток KMnO_4 и образовавшийся MnO_2 восстанавливали 3%-ным раствором H_2O_2 . После отстаивания раствора декантировали воду с осадка, заливали свежую порцию дистиллированной воды, повторяя эту операцию многократно. По мере отмывки кислоты скорость оседания осадка падала, а граница раздела становилась размытой. Для ускорения отмывки растворы центрифугировали при 7000 об./мин на напольной центрифуге К 70 Д (ГДР).

Отмытый до pH 5.0–5.5 гель подвергали дополнительной очистке от примеси частичек недоокисленного графита на центрифуге К-24 (ГДР) при 10000 об./мин. Исследованию подвергали гель осветленного ОГ, практически не содержащего графит.

ИСОГ получали смешиванием геля ОГ с водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в мольном соотношении 1 : 0.18 по методике, описанной в [23, 24]. Образцы покрытий для измерений получали на-

несением водного геля ОГ или ИСОГ на пластины полированного кварцевого стекла толщиной 1 мм с последующей сушкой в эксикаторе над P_2O_5 при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ в темноте.

Измерение спектров пропускания покрытий ОГ и ИСОГ проводили с помощью спектрофотометра UV-VIS 1650 ED (“Shimadzu”, Japan) в штатном режиме согласно инструкции по его эксплуатации. Облучение покрытий ОГ и ИСОГ осуществляли УФ-излучением фиксированной дозы от ртутной лампы ДРШ-250 с водяным тепловым фильтром при потоке излучения в плоскости покрытия образцов $650\text{--}700\text{ мВт/см}^2$.

Спектры отражения покрытий снимали с помощью спектрофлуориметра MPF-4 (“Hitachi”, Japan) с приставкой для твердых образцов при угле падения зондирующего луча 30 град и угле отражения 60 град в штатном режиме согласно инструкции по его эксплуатации. Отражение покрытий измеряли в дифференциальном режиме по отношению к отражению эталонной пластины, покрытой оксидом бария, принятому за 100% (“идеальный” диффузно рассеивающий свет материал) из комплекта спектрофотометра SPE-KOL-4 (“Carl Zeiss”, Germany).

За изменениями коэффициентов пропускания покрытий ОГ и ИСОГ под действием света различной длины во времени следили с помощью микроскопа AXIOPLAN 2 Imaging (“Carl Zeiss”, Germany) согласно инструкции по его эксплуатации. Кварцевую пластину с высушенным покрытием помещали на предметный стол микроскопа. Устанавливали цветовую температуру проходящего света. Мощности излучения на поверхности объекта строго в фокусе штатного объектива $20\times$ с ртутной дуговой лампой НВ-100 составляли: 420, 380 и 877 мВт/см^2 для УФ-, синего и зеленого света соответственно. При смене объектива $20\times$ на объектив $10\times$ мощность на уровне объекта уменьшалась в два раза, а применение объектива $40\times$ увеличивало эту мощность вдвое.

Для калибровки и ослабления излучения каждой из фиксированных длин волн, а также пропускания использовали широкополосные нейтральные светофильтры-эталонные 1 и 10% производства “Perkin-Elmer” (USA), выполненные в виде перфорированных металлических пластин. На выбранную для наблюдения зону покрытия проецировали изображение полевой диафрагмы (настройка по Кёллеру). Так формировался оптический зонд — ограниченная плоскость, в которой регистрируется оптическая плотность (пропускание). Оптическая система организована так, что изображение поверхности и оптического зонда в резкости проецируется в глаз наблюдателя, плоскость фотоприемной матрицы ТВ-камеры (камкордера) NV-GS250 (“Panasonic”, Japan) и приемную поверхность фотодиода ФД288Б.

Свет засветки требуемой длины волны подавали сверху через объектив. При этом площадь засветки была равна площади оптического зонда и настраивалась полевой диафрагмой осветителя падающего света микроскопа. Коррективы вносили также в коэффициент передачи усилительного тракта регистрирующего устройства. Так начинали измерение с УФ-диапазона. До подачи светового воздействия измеряли и запоминали значение коэффициента пропускания покрытия. Проводили засветку и запись фотореакции материала требуемое время. Отключали засветку. Проводили поиск участка с пропусканием, равным начальному (запомненному). Выбирали синюю длину волны и изменяли коэффициент передачи так, чтобы значение пропускания было равно предыдущей величине (для УФ-диапазона) и т.д. Здесь следует подчеркнуть, что падающий свет отсекается системой фильтров микроскопа и его интенсивность практически не влияет на величину сигнала пропускания. Поскольку образцы не флуоресцируют, то и эта ошибка исключена.

Электрические сигналы фотодиода, регистрирующего характер изменения оптической плотности, записывали либо на двухканальном перьевом самописце (mod. 7880, “Tesla”, Cheh. Republic) либо на четырехканальном цифровом осциллографе (АСК-3107, “АСК Corp”, Россия) в режиме самописца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гель ОГ, получаемый по обычной технологии в открытой для воздействия дневного света аппаратуре, имеет коричневый цвет. Почти белый продукт удается получить при его промывке в темноте 5%-ным раствором HCl , содержащим ClO_2 [27]. Однако на свету происходит постепенное потемнение геля ОГ. Предположено, что потемнение связано с накоплением углерода, который выделяется при разложении ОГ под действием солнечного света [3].

Для выяснения этого вопроса сначала измеряли спектры пропускания (T — коэффициент пропускания) покрытий ОГ, полученного на свету по обычной технологии и ИСОГ на его основе в диапазоне $200\text{--}1000\text{ нм}$, которые представлены на рис. 1.

Анализ этих спектров показывает, что они слабо прозрачны для света с длиной волны $<360\text{ нм}$ (ближний УФ-диапазон). С увеличением длины волны они становятся более прозрачными, что свидетельствует об уменьшающемся взаимодействии фотонов с материалом покрытия.

Это подтверждают результаты эксперимента, в котором исходные покрытия облучали светом различной длины волны. Как видно из результатов, приведенных на рис. 2, изменение коэффициента пропускания покрытий ОГ и ИСОГ при

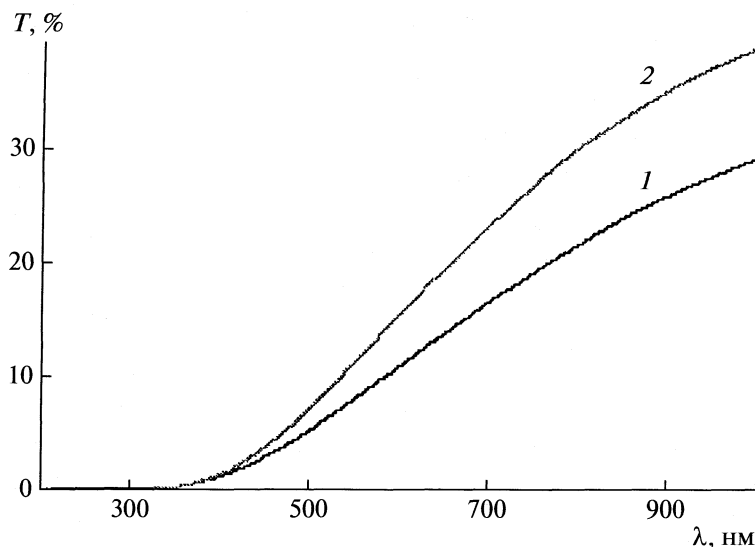


Рис. 1. Спектр пропускания покрытий ИСОГ (1) и ОГ (2) в зависимости от длины волны до засветки УФ-излучением.

УФ-облучении нарастает гораздо резче, чем в других диапазонах длин волн. (Для кривых, относящихся к УФ-диапазону, изменения значения коэффициента пропускания следует умножить на 2). Таким образом, по-видимому, основной вклад в потемнение ОГ на солнечном свете [3] вносит УФ, доля которого в нем может достигать 20%. При этом ИСОГ темнеет гораздо интенсивнее, чем ОГ. Поэтому в дальнейшем засветку покрытий ОГ и ИСОГ проводили именно УФ излу-

чением при его потоке в плоскости покрытия образцов 650–700 мВт/см².

Как следует из спектров пропускания облученных покрытий ОГ и ИСОГ (рис. 3), их оптическая плотность возрастает во всем исследуемом диапазоне длин волн. Граница их прозрачности сдвигается приблизительно до 450 нм. При этом у ИСОГ в свете с длиной волны 1000 нм коэффициент пропускания понижается в 7 раз, в то время как у ОГ — в 2.4 раза. Следует отметить, что для получения сравнимых данных измеряли спектры пропускания тех же самых зон, которые были сняты до засветки. Такая процедура продиктована неравномерностью толщины покрытия от образца к образцу и внутри самого покрытия и, следовательно, его оптической плотности. То же самое относится ко всем остальным спектрам, которые обсуждаются далее. Согласующиеся результаты получены и при исследовании спектров отражения покрытий ОГ и ИСОГ.

На рис. 4 приведены спектры отражения этих же участков покрытий ОГ и ИСОГ, что и на рис. 1, 3 после засветки. По оси ординат — отношение отражения экспериментального образца к отражению эталонной пластины, покрытой оксидом бария, принятое за единицу. Однако такие спектры дают слабое представление о свойствах пленок углеродных материалов — требуется дополнительное масштабирование (усиление) в канале сигнала или ослабление ответа в референтном канале (канале сравнения). В представленном спектре сигнал от покрытий ОГ и ИСОГ увеличен в 30 раз.

Более содержательную информацию дают спектры, в которых приводится отношение отражений ИСОГ к ОГ. Отношение позволяет сравнить два образца и оценить их взаимные изменения в одинаковых условиях.

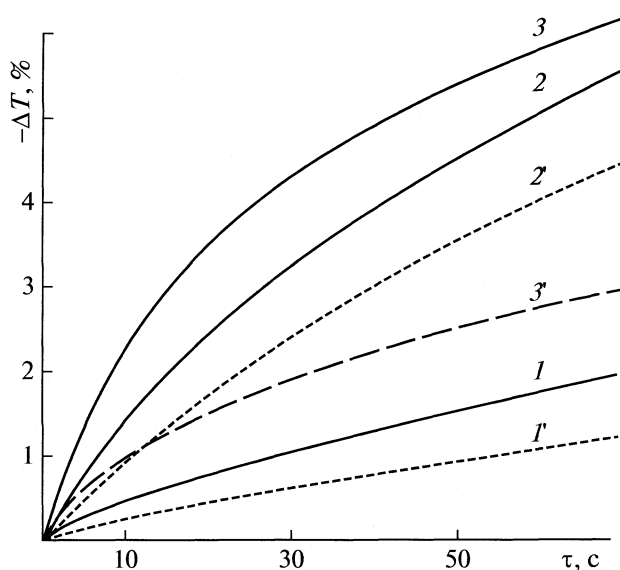


Рис. 2. Изменение коэффициента пропускания покрытий ИСОГ (1'–3') и ОГ в зависимости от времени облучения светом различной длины и мощности: 1 — 546 нм, 877 мВт/см² (зеленый), 2 — 380 нм, 380 мВт/см² (синий), 3 — 365 нм, 420 мВт/см² (УФ).

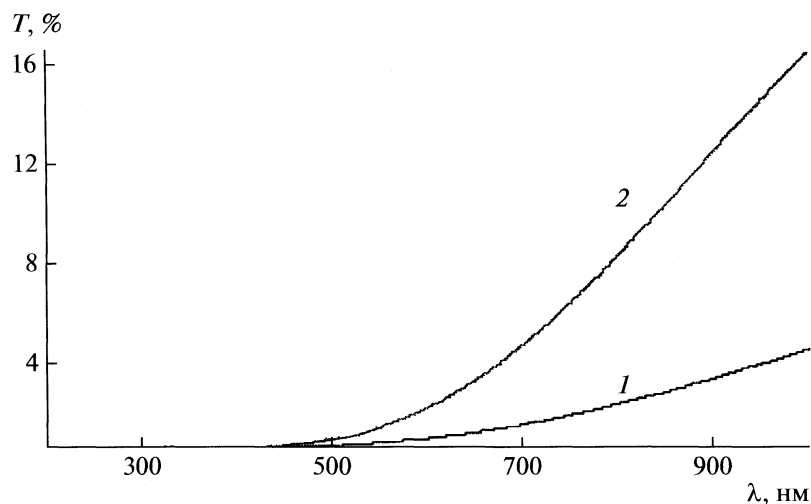


Рис. 3. Спектр пропускания покрытий ИСОГ (1) и ОГ (2) в зависимости от длины волны после УФ-облучения.

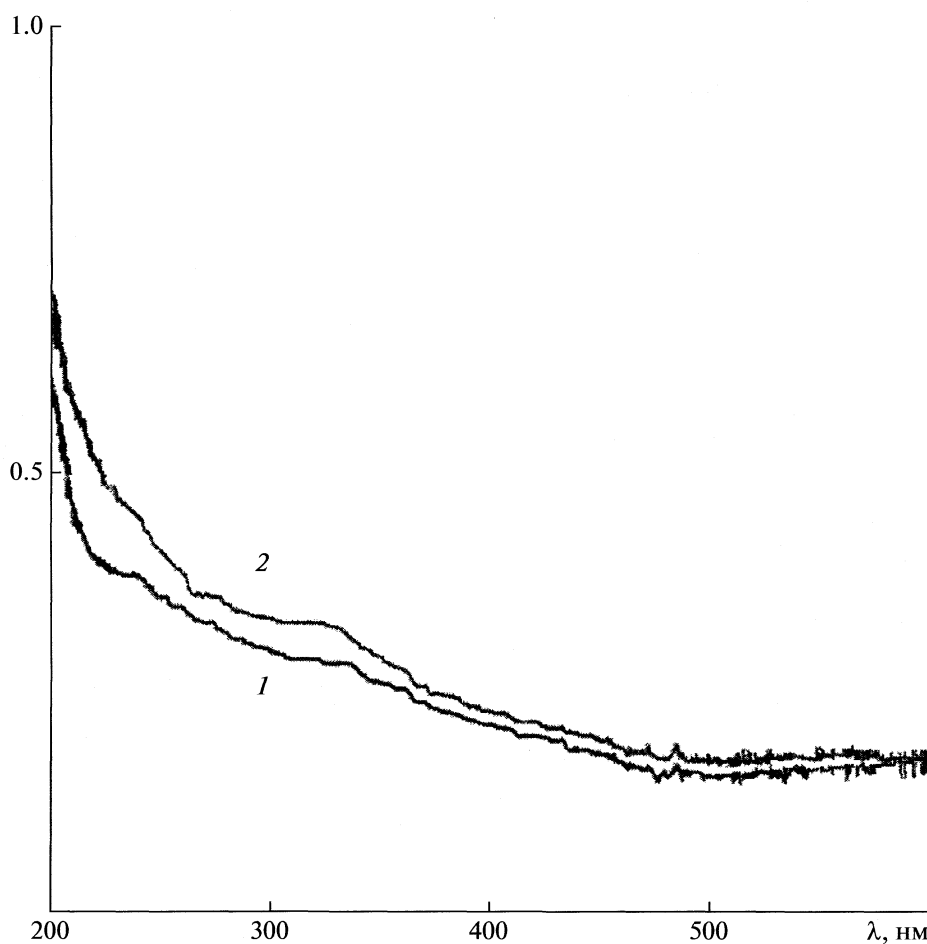


Рис. 4. Дифференциальный спектр отражения покрытий ИСОГ (1) и ОГ (2) в зависимости от длины волны после 40 мин УФ-облучения.

В видимом диапазоне от 600 до 400 нм образцы исходных покрытий отличаются слабо — отношение ИСОГ/ОГ близко к единице (рис. 5). Кривая,

показывающая спектральные изменения отражения находится в диапазоне 0,8–0,95. В УФ-диапазоне 200–230 нм отражение образцов вообще не отли-

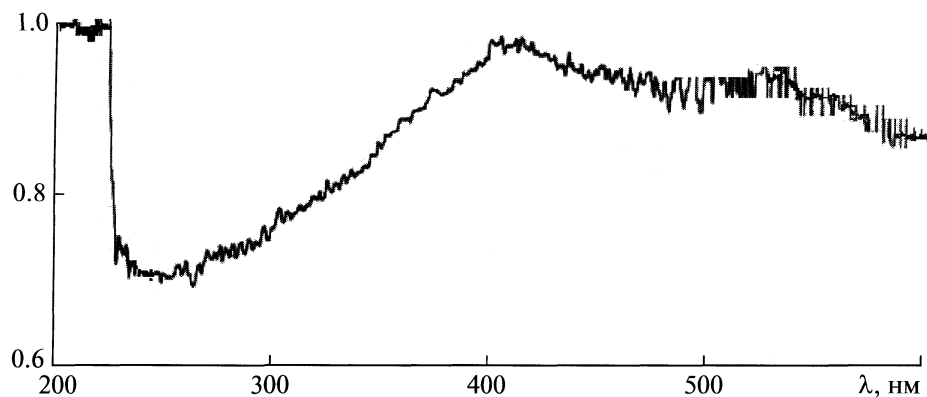


Рис. 5. Спектр отражения необлученных ИСОГ и ОГ, снятый как отношение пропускания ИСОГ/ОГ.

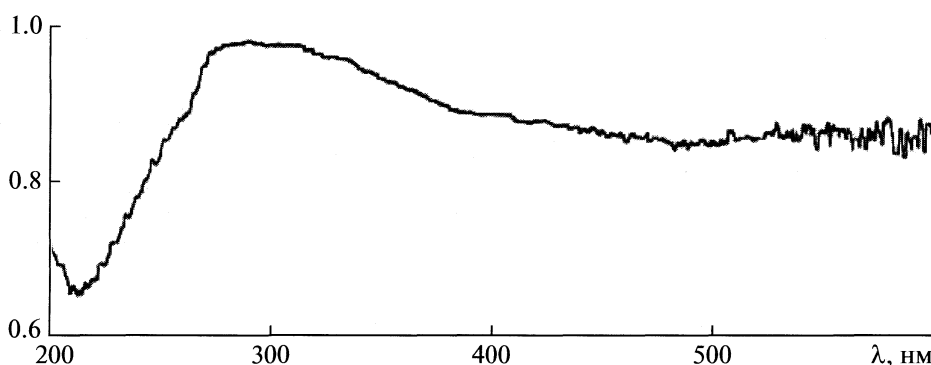


Рис. 6. Спектр отражения ИСОГ и ОГ после 40 мин УФ-засветки, снятый как отношение пропускания ИСОГ/ОГ.

чается — значение отношения равно 1. Отражение пластины с покрытием ИСОГ существенно отличается от ОГ в интервале <400 нм и >240 – 250 нм. Здесь образец ИСОГ отражает слабее (он более матовый или сильнее поглощает в указанном диапазоне длин волн).

После облучения светом исходных покрытий от дуговой ртутной лампы ДРШ-250 наблюдается заметный сдвиг отношения отражений ИСОГ к ОГ в области 200–220 нм, уменьшаясь на 30–40% (рис. 6). ИСОГ уменьшает отражение по сравнению с ОГ и, существенно, по сравнению с необлученным ИСОГ, что указывает на действие УФ-облучения на оптические свойства ИСОГ именно в УФ-области спектра отражения. Меньшие изменения наблюдаются в видимой области спектра (500–600 нм). Интересно отметить, что полученные данные хорошо согласуются со спектрами пропускания необлученных и облученных образцов покрытий ОГ и ИСОГ. Поэтому изменение спектра отражения можно, по крайней мере отчасти, объяснить понижением оптических свойств покрытий на пропускание.

Из полученных результатов следует, что при воздействии света различной длины происходит почернение покрытий ОГ и ИСОГ, связанное,

скорее всего, с образованием углерода. Известно несколько способов превращения ОГ в углерод. Во-первых, под действием сильных восстановителей, например, гидразина, гидроксиламина и др. [3], происходит образование углерода и выделение восстановленных функциональных кислородсодержащих групп (гидроксильной, эфирной и карбонильной) ОГ в виде воды. Этот метод перспективен для получения образцов графена сколь угодно больших размеров [21]. Во-вторых, при термическом разложении ОГ медленным нагреванием, которое начинается при температуре выше 180°C , с окислением функциональных групп до воды и оксидов углерода [27].

При световом воздействии на ОГ образование углерода, по-видимому, происходит при температуре $\sim 20^{\circ}\text{C}$. При этом практически исключается термическое разложение за счет местных перегревов в результате воздействия потока фотонов на ОГ. Об этом свидетельствует потемнение водного геля ОГ на свету, в котором обеспечивается хорошее рассеяние тепла и местные перегревы исключаются.

Другая возможность образования углерода может быть вызвана окислением функциональных групп активными окислителями (атомарный кис-

лород, озон, перекись водорода), генерируемыми световым излучением из кислорода и воды воздуха, либо воды [3–5], которая всегда присутствует между слоями углеродной сетки ОГ.

На наш взгляд, основанный на полученных результатах, образование углерода может быть связано с разрушением под действием фотонов связей функциональных групп с углеродной сеткой ОГ. Для этого энергия светового воздействия должна превышать энергию соответствующих связей, что, по-видимому, происходит особенно интенсивно при УФ-облучении.

Для понимания того, почему ИСОГ чернеет сильнее, по сравнению с ОГ, следует более подробно остановиться на природе этих соединений. ИСОГ представляют собой соединения внедрения, причем в качестве “хозяина” выступает слоистая графитоподобная структура ОГ, а в качестве “гостя” — додекагидро-*клозо*-додекаборат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Возможность их образования объясняется, с одной стороны, подходящими размерами ОГ, как вмещающей матрицы и наличием в его структуре донорных кислород-содержащих группировок а, с другой стороны, электроно-дефицитностью $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -аниона [22–24]. При этом катионы располагаются в пустотах слоистой структуры ИСОГ. Сочетание в ИСОГ потенциального окислителя, роль которого играет ОГ, и горючего, каковым является внедренный $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -анион, повышает их химическую активность, по сравнению с их химической активностью в чистом виде.

Показано [26], что при нагревании ИСОГ, при температуре 90–125°C происходит внутримолекулярное окислительно-восстановительное взаимодействие между кислородом кислородсодержащих групп ОГ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -анионом. При этом ОГ переходит в углерод, а $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -анионы в частично окисленные $\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{O}^{2-}$ -анионы. Затем происходит их полимеризация через атомы кислорода и образование полимерного материала с мономерным звеном $[-\text{B}_{12}\text{H}_{10}-\text{O}-]^{2-}$. Именно $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -анионы, на наш взгляд, облегчают и ускоряют разрушение связей функциональных кислородсодержащих групп с углеродной сеткой ОГ при световом воздействии на ИСОГ, поскольку выделяющиеся при этом активные кислородсодержащие частицы тут же вовлекаются во взаимодействие с $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ -анионом с образованием $\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{O}^{2-}$. Это объясняет, почему ИСОГ темнеет интенсивнее, чем ОГ.

Таким образом, при облучении покрытий ОГ и ИСОГ светом различной длины в результате взаимодействия фотонов с материалом покрытий происходит образование углерода, приводящее к

увеличению их оптической плотности (почернению). Особенно заметное почернение происходит при УФ-облучении. При этом ИСОГ темнеет гораздо интенсивнее, чем ОГ, что, на наш взгляд, связано с присутствием в составе ИСОГ анионов $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, которые облегчают отрыв функциональных групп, связанных с углеродной сеткой ОГ.

Вариант генерирования активных форм кислорода под воздействием светового излучения, которые окисляют функциональные группы ОГ, не согласуется с полученными нами результатами. Более вероятен вклад температурной составляющей, что требует проведения дополнительных исследований. Методика облучения ОГ УФ может быть использована для получения графена. Ее преимуществом, по сравнению с недавно предложенной [21], является отказ от применения восстановителей, загрязняющих целевой продукт. Кроме того, обработка УФ-излучением покрытий красок на основе ИСОГ [25] может применяться для их полимеризации без использования объемных высокотемпературных сушильных камер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brodie B.C. // Ann. Chim. Phys. 1855. V. 45. P. 251.
2. Clauss A., Hoffman U. // Angew. Chem. 1956. B. 68. S. 522.
3. Clauss A., Plass R., Boehm H.P., Hoffman U. // Zeitschr. Anorg. Allg. Chem. 1957. B. 291. H. 5–6. S. 205.
4. Hummers W.S., Offermann R. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 3. P. 1339.
5. Bohem H., Scholz W. // Justus Libbigs Annalen der Chem. 1966. B. 691. S. 1.
6. Scholz W., Bohem H. // Zeitschr. Anorg. Allg. Chem. 1969. B. 369. S. 113.
7. Rauss G. // Mh. Chem. 1946. V. 76. P. 361.
8. Hoffman U., Holst R. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1939. B. 72. S. 754.
9. Bohem H., Eckel M., Scholz W. // Zeitschr. Anorg. Allg. Chem. 1967. B. 313. S. 236.
10. Scholz W., Bohem H. // Zeitschr. Anorg. Allg. Chem. 1969. B. 369. S. 327.
11. US Patent № 3404061.
12. Mermoux M., Touzain P.H. // J. Power Sources. 1989. V. 26. P. 529.
13. Novoselov K.S. // Science. 2004. V. 306. P. 666.
14. Xu C., Wang X., Zhu J. et al. // J. Materials Chemistry. 2008. V. 18. P. 5625.
15. Cai D., Song M. // Ibid. 2007. V. 17. P. 3678.
16. Hua L., Kai W., Inoue Y. // J. Applied Polymer Science. 2007. V. 106. № 3. P. 1880.
17. Jeong H.-K., Noh H.-J., Kim J.-Y. et al. // Europhysics Letters. 2008. V. 82. № 6. P. 67004.
18. Dikin D.A., Stancovich S., Zimney E.J. et al. // Nature. 2007. V. 448. № 7152. P. 457.

19. *Eda G., Fanchini G., Chhowalla M.* // Nature Nanotechnology. 2008. V. 3. № 5. P. 270.
20. *Fan X., Peng W., Li Y. et al.* // Advanced Materials. 2008. V. 20. № 23. P. 4490.
21. *Li D., Muller M.B., Gilje S. et al.* // Nature Nanotechnology 2008. V. 3. № 2. P. 101.
22. Салдин В.И., Манухин А.Ф., Цветников А.К. // Журн. неорганич. химии. 1993. Т. 38. № 3. С. 414.
23. Салдин В.И., Цветников А.К., Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. // Там же. 2004. Т. 49. № 11. С. 1908.
24. Салдин В.И. // Там же. 2007. Т. 52. № 9. С. 1449.
25. Салдин В.И., Цветников А.К. // Пат. № 2165884 РФ. Б.И. 2001. № 12.
26. Салдин В.И., Цветников А.К., Игнатъева Л.Н. и др. // Журн. неорганич. химии. 2005. Т. 50. № 9. С. 1412.
27. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. Т. 3. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. С. 392.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.032

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СПЕКТРАХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК WO₃

© 2010 г. Э. П. Суровой, С. В. Бин, Н. В. Борисова

Кемеровский государственный университет

E-mail: epsur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 13.07.2009 г.

В процессе облучения пленок WO₃ толщиной ($d = 7\text{--}160$ нм) светом ($\lambda = 320$ нм, $I = (1.5\text{--}7) \times 10^{15}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$) наряду со смещением края полосы поглощения в коротковолновую область спектра выявлена полоса поглощения при $\lambda = 850$ нм. Показано, что последующее облучение образцов светом $\lambda = 850$ нм вызывает исчезновение длинноволновой полосы поглощения. Установлен край полосы собственного поглощения пленок WO₃ ($\lambda = 320$ нм). Сделан вывод, что степень превращения пленок WO₃ при увеличении интенсивности падающего света и времени облучения (1–140 мин), а также при уменьшении толщины пленок в атмосферных условиях возрастает. Предложен механизм фотохимического превращения пленок WO₃, включающий генерацию электрон-дырочных пар, рекомбинацию части неравновесных носителей заряда, формирование центров $[\text{eV}_a^{2+}]$, выделение продуктов фотолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях различных материалов под действием энергетических факторов, представляет интерес как для физики и химии твердого состояния, так и в связи с необходимостью разработки рекомендаций по применению реальных систем при различных внешних воздействиях [1–3]. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид вольфрама (VI). Оксид вольфрама (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля [4–17]; WO₃ используют как исходный материал для получения вольфрама, его сплавов и других соединений. Его применяют в качестве катализатора при переработке нефти (крекинг, гидрогенизация), как составную часть керамических глин, глазурей, эмалей, красителей. Устройства на основе оксида вольфрама (VI) могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев, электрохромных зеркал или светоперепределяющих фильтров [6–9, 11–14], сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [10]. В работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях WO₃ различной толщины при облучении их светом из области собственного поглощения WO₃ в зависимости от интенсивности падающего света и времени облучения.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме (2×10^{-3} Па) путем нанесения тонких ($d = 7\text{--}160$ нм) пленок WO₃ на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост “ВУП-5М” [17–20]. Подложки подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [17–20]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300–1100 нм.

Толщину пленок WO₃ определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр “Shimadzu UV-1700”), микроскопическим (интерференционный микроскоп “МИИ-4”), эллипсометрическим (лазерный эллипсометр “ЛЭФ-3М”) и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами [17–19]. Образцы экспонировали при температуре 293 К в атмосферных условиях. Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. Регистрацию эффектов до и после облучения образцов осуществляли спектрофотометрическим методом.

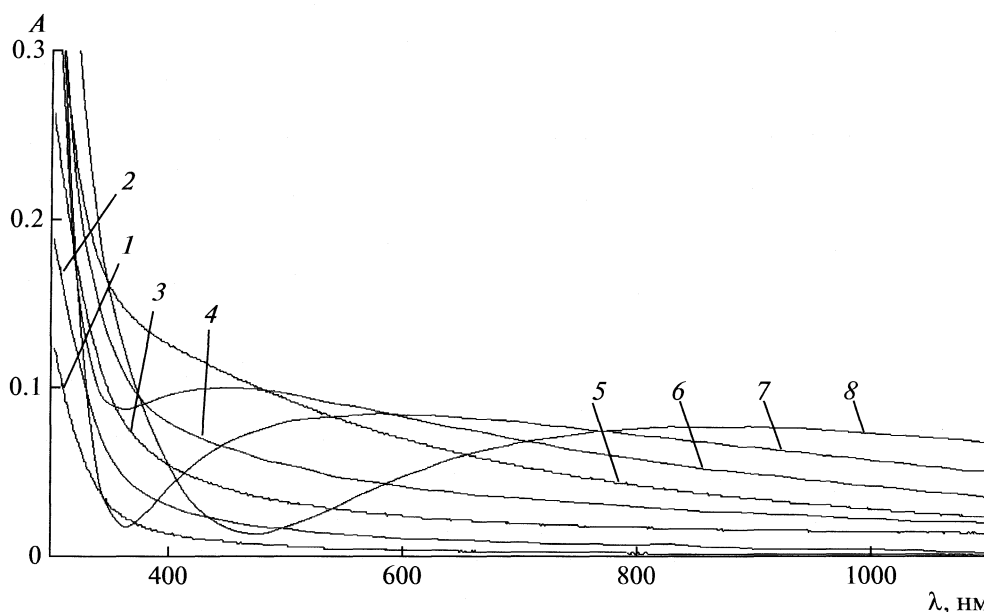


Рис. 1. Спектры поглощения пленок оксида вольфрама (VI) разной толщины: 1 – 7, 2 – 13, 3 – 36, 4 – 57, 5 – 80, 6 – 110, 7 – 140, 8 – 160 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате анализа спектров поглощения и отражения наноразмерных пленок WO_3 разной толщины ($d = 7\text{--}160$ нм) установлено, что оптические свойства образцов до облучения существенно зависят от их толщины. На рис. 1 в качестве примера приведены представительные спектры поглощения пленок WO_3 разной толщины в диапазоне ($d = 7\text{--}160$ нм). Видно, что для образцов разной толщины можно выделить характерные для пленок и монокристаллов WO_3 [4, 6, 9, 10, 17] – коротковолновую $\lambda < 330$ нм и длинноволновую $\lambda > 330$ нм области поглощения. Определение края полосы поглощения пленок WO_3 в значительной степени осложнено из-за наличия полосы поглощения в интервале $\lambda = 300\text{--}450$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм. После предварительной фотохимической обработки образцов светом из области собственного поглощения WO_3 полоса поглощения с максимумом $\lambda = 350$ нм практически полностью исчезала. Оптическую ширину запрещенной зоны пленок WO_3 оценивали по формулам [21], используя спектры поглощения образцов, подвергнутых предварительной фотохимической обработке. Установлено, что край полосы поглощения пленок WO_3 находится при $\lambda \approx 320$ нм.

В длинноволновой области спектра по мере увеличения толщины пленок WO_3 ($d = 7\text{--}80$ нм) наблюдается бесструктурное увеличение оптической плотности. При дальнейшем увеличении толщины пленок WO_3 ($d = 80\text{--}160$ нм) формируется размытая полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 450$ нм, которая по мере увеличения тол-

щины пленок WO_3 постепенно смещается в длинноволновую область спектра. Появление полос поглощения и отражения в длинноволновой области спектра связано с наличием примесей, структурных и собственных дефектов, интерференцией [4–15].

При воздействии на пленки оксида вольфрама (VI) различной толщины ($d = 7\text{--}160$ нм) при температуре 293 К в атмосферных условиях светом из области собственного поглощения WO_3 оптические свойства (спектры поглощения и отражения) образцов претерпевают существенные изменения. Наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также предельные значения оптической плотности в максимумах и минимумах полос поглощения (реализуемых после воздействия на образцы света) зависят от толщины пленок WO_3 , интенсивности падающего света и времени облучения.

На рис. 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленки WO_3 толщиной $d = 50$ нм до и после облучения светом из области собственного поглощения WO_3 ($\lambda = 320$ нм). В процессе облучения край полосы поглощения пленки WO_3 смещается в коротковолновую область спектра. Область нестехиометрии, в которой сохраняется структура оксида вольфрама (VI), очень мала [5, 11, 12, 15]. Мы полагаем [17, 19], что полоса поглощения в диапазоне $\lambda = 300\text{--}450$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм (центр T_1) в области края собственного поглощения монокристаллов и пленок WO_3 связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с

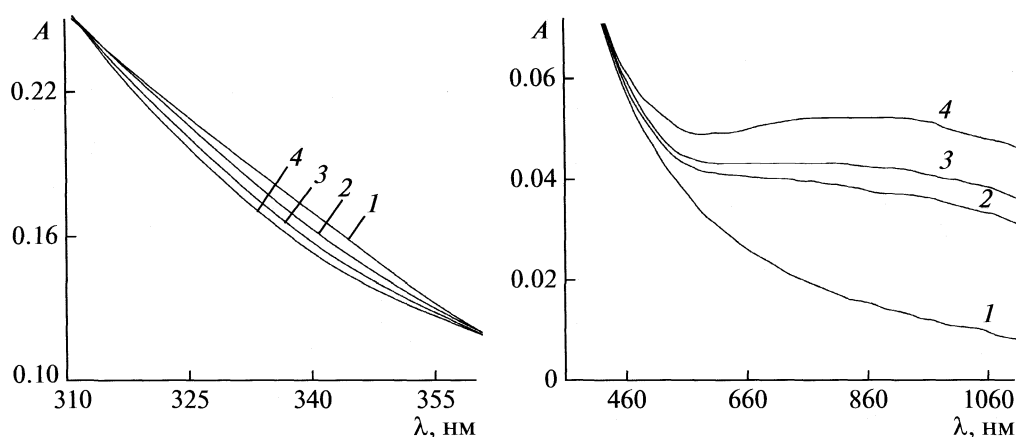


Рис. 2. Спектры поглощения пленки оксида вольфрама (VI) толщиной 50 нм до (1) и после облучения светом $\lambda = 320$ нм, $I = 2.7 \times 10^{15}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$ при 293 К в течение 2 (2), 5 (3) и 10 мин (4).

одним захваченным электроном $[V_a^{2+}]$. Этот центр формируется в процессе приготовления пленок WO_3 различной толщины, а при воздействии света $\lambda = 320$ нм претерпевает фотохимическое превращение — значения оптической плотности уменьшаются и, как следствие, край полосы поглощения пленки WO_3 смещается в коротковолновую область спектра. В длинноволновой области спектра наблюдается увеличение значений оптической плотности в интервале $\lambda = 450\text{--}1100$ нм с максимумом $\lambda = 850$ нм (формируется центр T_2).

По мере увеличения толщины образцов (при облучении светом одинаковой интенсивности) наблюдается последовательное возрастание эффектов изменения оптической плотности во всем исследованном спектральном диапазоне. С увеличением интенсивности падающего света в диапазоне ($I = (1.5\text{--}7) \times 10^{15}$ квант $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$) при одинаковой толщине пленок WO_3 наблюдается возрастание эффектов изменения оптической плотности. При облучении пленок WO_3 различной толщины светом из длинноволновой области спектра ($\lambda \geq 900$ нм) наблюдаются увеличение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 450\text{--}1100$ нм с максимумом $\lambda = 850$ нм.

При воздействии на предварительно облученные при $\lambda = 320$ нм пленки WO_3 светом $\lambda = 850$ нм наблюдается уменьшение значений оптической плотности в диапазоне $\lambda = 450\text{--}1100$ нм с максимумом $\lambda = 850$ нм. Одновременно наблюдается смещение края полосы поглощения в длинноволновую область спектра, которое связано с увеличением оптической плотности в коротковолновой области спектра $\lambda = 300\text{--}450$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм.

Для выяснения закономерностей протекания процесса стимулированного облучением пленок оксида вольфрама (VI) различной толщины светом $\lambda = 320$ нм рассчитаны и построены кинети-

ческие кривые степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ — время облучения) при $\lambda = 850$ нм в зависимости от толщины пленок WO_3 и интенсивности падающего света. При построении кинетических кривых степени превращения воспользовались подходом, предложенным в [17–19]. Спектры поглощения пленок WO_3 (предварительно облученных светом из области собственного поглощения при различных интенсивностях и временах облучения) пересекаются в одной (изобестической) точке, в которой оптическая плотность не зависит от времени воздействия света. Слева и справа от изобестической точки поглощение ($A_{\text{обр}}$) зависит от времени фотохимической обработки, а наблюдаемая оптическая плотность при определенном времени облучения будет складываться из поглощения, связанного с наличием центра T_1 ($A_{\text{Ц1}}$) и центра T_2 ($A_{\text{Ц2}}$):

$$A_{\text{обр}} = A_{\text{Ц1}} + A_{\text{Ц2}}.$$

Учитывая [22], что падающая по нормали на поверхность какой-либо системы световая волна от источника излучения, претерпевает зеркальное отражение, рассеяние, поглощение и пропускание для расчета истинного вызванного поглощением света в веществе значения оптической плотности воспользовались уравнением [19]:

$$A_{\text{обр}} = A + \lg(1 - R),$$

где A — измеряемое в реальных условиях на спектрофотометре полное значение оптической плотности, включающее несколько составляющих

$$A = A_{\text{обр}} + A_{\text{отр}} + A_{\text{рас}},$$

где $A_{\text{обр}}$ — значение оптической плотности образца; $A_{\text{отр}}$ — значение оптической плотности, обусловленное потерями на зеркальное отражение света поверхностью образца; $A_{\text{рас}}$ — значение оптической

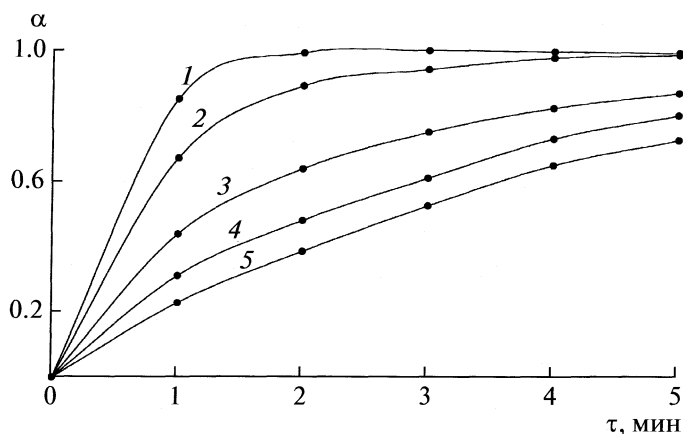


Рис. 3. Степени превращения центра T_2 при облучении светом $\lambda = 320$ нм и интенсивности $I = 2.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$; толщины пленок оксида вольфрама (VI): 1 – 5, 2 – 12, 3 – 20, 4 – 45, 5 – 65 нм.

плотности, обусловленное потерями на диффузное рассеяние света поверхностью образца.

Итоговое выражение для определения степени фотохимического превращения центра T_1 в центр T_2 [19]:

$$\alpha = (A_{\text{обр}} - A_{\text{ц1}}^1) / (A_{\text{ц2}}^1 - A_{\text{ц1}}^1),$$

где $A_{\text{ц1}}^1$, $A_{\text{ц2}}^1$ – предельная оптическая плотность центра T_1 и центра T_2 при $\lambda = 850$ нм.

Степень фотохимического превращения центра T_1 в центр T_2 зависит от первоначальной толщины пленок WO_3 , времени облучения и интенсивности падающего света. Независимо от тол-

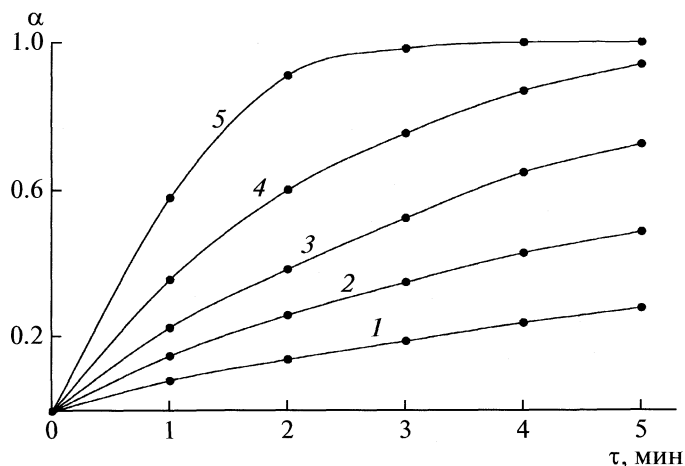


Рис. 4. Степени превращения центра T_2 пленок оксида вольфрама (VI) толщиной 65 нм; интенсивность падающего света: 1 – 1.5×10^{15} , 2 – 1.8×10^{15} , 3 – 2.7×10^{15} , 4 – 5×10^{15} , 5 – $7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

щины пленок WO_3 и интенсивности падающего света при увеличении времени облучения степень превращения возрастает.

На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения в зависимости от толщины образцов. Видно, что при облучении образцов светом из области собственного поглощения по мере увеличения толщины пленок WO_3 степень превращения уменьшается. Увеличение интенсивности падающего света (при постоянной толщине пленок WO_3) приводит к возрастанию скорости фотохимического превращения (рис. 4). При облучении пленок WO_3 светом $\lambda = 850$ нм наблюдается уменьшение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 450\text{--}1100$ нм с максимумом $\lambda = 850$ нм и смещение края полосы поглощения WO_3 в длинноволновую область спектра.

Мы полагаем, что уменьшение максимума поглощения при $\lambda = 350$ нм, а также формирование максимума поглощения при $\lambda = 850$ нм в процессе облучения пленок WO_3 взаимосвязанные процессы и являются результатом фотостимулированного преобразования центра $[V_a^{2+}e]$. На рис. 5 приведена диаграмма энергетических зон WO_3 , при построении которой использованы результаты измерений спектров поглощения и отражения

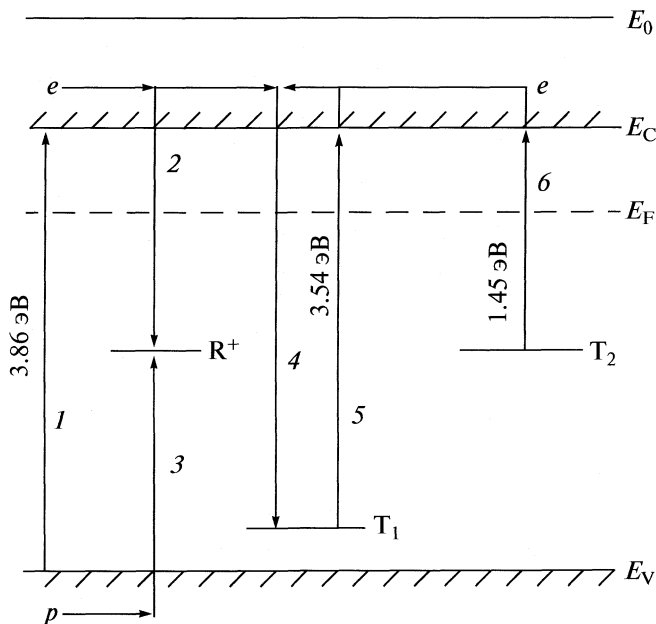
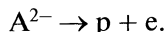


Рис. 5. Диаграмма энергетических зон оксида вольфрама (VI), E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_F – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, R^+ – центр рекомбинации, T_1 – центр $[V_a^{2+}e]$, T_2 – центр $[eV_a^{2+}e]$. Остальные обозначения см. текст.

образцов разной толщины до и после воздействия света из различных спектральных областей.

При облучении оксида вольфрама (VI) светом из области собственного поглощения имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в WO_3 (рис. 5 переход I)

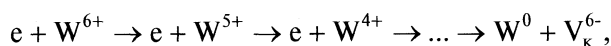


Часть неравновесных носителей заряда рекомбинирует (рис. 5 переходы 2, 3)

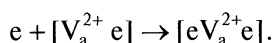


где R^+ — центр рекомбинации.

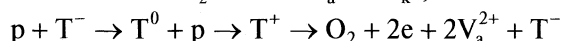
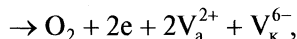
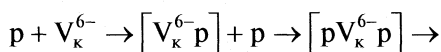
Другая часть неравновесных электронов может восстанавливать W^{6+}



а также переходить из зоны проводимости на уровни центра T_1 (рис. 5, переход 4) участвуя в образовании центра T_2

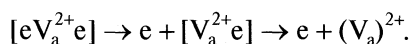


Дырки могут захватываться собственными (V_k^{6-}) и примесными (T^-) дефектами с выделением кислорода и освобождением анионных вакансий:

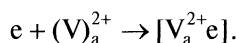


где V_k^{6-} и V_a^{2+} — катионная и анионная вакансии.

При облучении пленок WO_3 светом из длинноволновой области спектра ($\lambda = 850$ нм) имеет место фотостимулированный переход электронов с уровней центра T_2 в зону проводимости WO_3 (рис. 5, переход 6)



Уменьшение концентрации $[eV_a^{2+} e]$ -центров приведет и к соответствующему уменьшению оптической плотности в диапазоне $\lambda = 450-1100$ нм с максимумом $\lambda = 850$ нм. Неравновесные электроны могут принимать участие в процессе восстановления W^{6+} (см. выше), а также взаимодействовать с анионными вакансиями с образованием центров T_1



Формирование центров T_1 приведет к увеличению оптической плотности в диапазоне $\lambda = 300-450$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм и, как следствие, к смещению края полосы поглощения WO_3 в длинноволновую область спектра.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ ВНШ 00-15-97368.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стриха В.И., Бузанева Е.В.* Физические основы надежности контактов металл—полупроводник в интегральной электронике. М.: Радио и связь, 1987. 254 с.
2. *Халманн М.* Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и фотокатализа. М.: Мир, 1986. С. 578.
3. *Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н.* Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные молекулярные структурно-организованные системы. Новосибирск: Наука, 1991. С. 138.
4. *Третьяков Ю.Д.* Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974. 364 с.
5. *Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С.* Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.
6. *Васько А.Т.* Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наукова думка, 1977. 172 с.
7. *Гуревич Ю.Я.* Твердые электролиты. М.: Наука, 1986. 176 с.
8. *Лусис А.Р., Клеперис Я.Я.* // Электрохимия. 1992. Т. 28. Вып. 10. С. 1450.
9. *Фаунен Б.В., Крэнделл Р.С.* Дисплеи. М.: Мир, 1982. 316 с.
10. *Giulio M.D., Manno D.* // J. Materials Science: Materials in Electronics. 1998. V. 9. P. 317.
11. *Габрусенко Е.В.* // Электрохромизм. Рига: Изд-во ЛГУ им. П.Стучки, 1987. 143 с.
12. *Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С.* Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979. 168 с.
13. *Клявинь Я.К., Лагздонс Ю.Л., Лусис А.Р.* // Физика и химия стеклообразующих систем. 1976. № 4. С. 141.
14. *Maosong Tong, Guorui Dai* // J. Materials Science. 2001. V. 36. P. 2535.
15. *Раманс Г.М.* // Электрохромизм. Рига: Изд-во ЛГУ им. П. Стучки, 1987. 143 с.
16. *Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я.* Молибден и вольфрам. М.: Наука, 1968. 140 с.
17. *Surovoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V.* // Изв. вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338.
18. *Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В.* // Материаловедение. 2006. № 7. С. 16.
19. *Суровой Э.П., Борисова Н.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 2120.
20. *Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга.* М.: Советское радио, 1977. Т. 1. 664 с.
21. *Панков Ж.* Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 456 с.
22. *Энштейн М.И.* Измерения оптического излучения в электронике. Л.: Энергоатомиздат, 1990. 256 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.182.8:541.45:548.313:541.183

ВЛИЯНИЕ ОДНОВАЛЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОЛЮБИЛИЗАЦИОННОЙ КОМПОЗИЦИИ ПРИ ТЕМПЛАТНОМ СИНТЕЗЕ КРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОСОРБЕНТОВ

© 2010 г. Н. А. Ярошенко*, С. И. Трофименко*, Я. Говорек**, Ю. Л. Зуб***

*Национальная академия наук Украины, Институт сорбции и проблем эндоэкологии, Киев

**Университет им. Марии Кюри-Склодовской, Химический факультет, Люблин, Польша

***Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев

E-mail: loginlogin@ukr.net

Поступила в редакцию 02.06.2009 г.

Методом битемпературного (солубилизационного) синтеза в водно-электролитном растворе (хлорид натрия) при использовании в качестве источника кремнезема метасиликата натрия, в качестве мицеллообразующих ПАВ — галогенидов алкилпиридиния, а в качестве солубилизаторов — моноэтаноламидов *n*-алифатических кислот или оксидов триалкилфосфинов получены кремнеземные мезопористые материалы типа МСМ-41. Проанализировано влияние одновалентного электролита и состава битемпературной композиции на рентгеноструктурные и структурно-адсорбционные характеристики синтезированных материалов. Показано, что мезопористые кремнеземы с более совершенной пространственной структурой и высокими значениями удельной поверхности ($S_{sp} = 1170\text{--}1200\text{ м}^2/\text{г}$, $\Sigma V = 0.80\text{--}1.10\text{ см}^3/\text{г}$, $D_{meso} = 3.5\text{--}4.1\text{ нм}$) образуются в исследованных условиях синтеза при использовании галогенидов алкилпиридиния с длиной углеводородного радикала, равной 10, 12 или 14 атомам углерода.

При формировании мезопористых молекулярных сит (ММС) по схеме $I-S^+$ или I^+S^- , где I — неорганический реагент, а S — способный к образованию мицелл темплатирующий реагент, существенную роль играют силы электростатического взаимодействия на границе раздела темплат — неорганический реагент. Очевидно, что на их величину и распределение существенное влияние оказывают форма мицелл, специфичность строения гидрофильной группы ионогенного ПАВ и толщина ионной атмосферы вокруг мицеллярного агрегата и т.д. К таким факторам также можно отнести использование в темплатном синтезе ММС электролитов. Так, известно [1], что в растворе 1,1-валентного электролита стоксовский радиус мицелл алкилсульфата натрия возрастает на $\approx 2\text{ Å}$ при увеличении ионной силы раствора на 0.1. Это увеличение размеров мицеллы сопровождается изменением ее формы от сферической к сфероидальной и далее — образованием цилиндрических или слоистых мицелл.

При увеличении ионной силы раствора происходит перекрывание ионных атмосфер за счет сближения полярных групп на поверхности мицеллы. Увеличение сил электростатического взаимодействия нарушает баланс сил, при котором существовала мицелла в водном растворе. Поэтому ионы ПАВ начинают переходить из раствора в мицеллу, а сферические и сфероидальные мицеллы перестраиваются в более сложные мицеллярные структуры. При этом значительно увеличива-

ется мицеллярная масса [2–4]. Такие изменения симбатны увеличению ионной силы раствора и антибатны площади ионной гидрофильной группы на поверхности мицеллы. Изменение структуры мицелл влияет на локализацию молекул солубилизата в мицеллах, а молекулы солубилизата, в свою очередь, влияют на изменение структуры мицелл [5].

Следовательно, природа растворителя при темплатном синтезе ММС должна существенно влиять на взаимодействие мицеллярного солубилизационного темплата с неорганическим каркасообразующим реагентом. Однако о влиянии природы растворителя на эффективность темплатного синтеза мезопористых сорбентов имеются ограниченные сведения. Это, в основном, результаты синтезов, которые проводили в бинарных растворителях (кроме воды использовали водный раствор одного из спиртов — метанола, этанола, этиленгликоля или тетраэтиленгликоля) или в этиленгликоле с использованием длинноцепочечного диамина. Авторы [6] обобщили полученные данные и сделали вывод, что кристаллическая структура сорбента образуется преимущественно в случае использования индивидуального растворителя (вода, этиленгликоль). Сведения об использовании водно-электролитных растворов для получения ММС также ограничены [7, 8]. В связи с этим в данной работе рассмотрено влияние водно-электролитного раствора (хлорид натрия), который используется в качестве растворителя

вместо воды, на структуру ММС, получаемых моно- и битемплатным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве монотемплата использовали галогениды алкилпиридиния ($C_n\text{PyHal}$) с числом углеродных атомов (n) в алкильном гидрофобном радикале от 8 до 18. Галогениды с $n = 8-16$ содержали в качестве противоиона хлор, а с $n = 18$ — бром (фирма "Aldrich"). Поверхностноактивные вещества предварительно очищали многократной перекристаллизацией из ацетонового раствора до постоянных значений первой критической концентрации мицеллообразования (ККМ_1) их водных растворов (она определялась методом кондуктометрии). Эти ПАВ служили также солюбилизатором в битемплатной (солюбилизационной) композиции. В качестве солюбилизата использовали моноэтаноламиды $\text{RC(O)(H)NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ (EAC_m) насыщенных n -алифатических кислот с числом углеродных атомов от 10 до 16 (m), (производственную фракцию этаноламидов, синтезированную на основе алифатических жирных кислот с длиной углеводородного радикала преимущественно 10–12 атомов углерода (Фр. EAC_{10-12})), а также оксиды триалкилфосфина ($\text{H}_{2e+1}\text{C}_e$) $_3\text{PO}$, где $e = 8, 10, 12$. Гомологические ряды солюбилизаторов синтезированы авторами [9, 10].

Монотемплатный синтез ММС проводили с использованием галогенидов алкилпиридиния $C_n\text{PyHal}$ по известной методике [11, 12]. Битемплатный синтез отличался тем, что определенное количество солюбилизата вводили в концентрированный раствор галогенида алкилпиридиния и перемешивали на магнитной мешалке до образования прозрачного солюбилизационного раствора, который затем дискретно вводили в разбавленный водный раствор силиката натрия и перемешивали в течение 6–40 ч — в зависимости от состава реакционной смеси. Величина pH всех конечных реакционных смесей после синтеза была близка к 11.5. Часть свежесинтезированного осадка отфильтровывали, сушили на воздухе при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ ($T_{\text{комн}}$) и затем подвергали гидротермальной (ГТ) обработке в дистиллированной воде в автоклавах емкостью 50 см³ с тefлоновыми вкладышами в течение 3 сут при определенной температуре в статических условиях. Предварительными опытами было установлено, что для изученных систем оптимальной является температура ГТ-обработки 80–100 $^\circ\text{C}$. Другую часть осадка подвергали аналогичной ГТ-обработке в маточном растворе.

Термообработку отмытых (до отсутствия галогенидов) и высушенных при $T_{\text{комн}}$ образцов проводили в токе воздуха при медленном нагревании

($\sim 1-2$ К/мин) с последующей выдержкой (5 ч) при 550 $^\circ\text{C}$.

Дифрактограммы свежесинтезированных (как в воде, так и в водно-электролитном растворе), ГТ- и термообработанных образцов в воздушно-сухом состоянии записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием монокроматизированного излучения CuK_α (рис. 1–3).

Твердотельные ЯМР-спектры полученных образцов записывали на спектрометре "Bruker Avance 300 MHz". ^{13}C CP/MAS ЯМР-спектры получали на частоте 75.5 МГц (задержка сигнала составляла 3.0 с, длительность импульса — 1.00 мкс), а ^{29}Si CP/MAS ЯМР-спектры — на частоте 59.7 МГц (задержка сигнала составляла 5.0 с, длительность импульса — 2.00 мкс). Скорость вращения ампулы с образцом составляла 7–8 кГц, а число сканов — 1024–8192. В качестве стандарта использовался тетраметилсилан [13, 14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При монотемплатном синтезе ММС, в отличие от работ [11, 12], в которых использовали фиксированную мольную концентрацию растворов всех гомологов-темплатов, нами применен принцип соответствия агрегатного состояния растворов мицеллярных темплатов при замене одного гомолога на другой [15]. Это позволило получить материалы, рентгеноструктурные характеристики которых изменяются пропорционально удлинению углеводородного радикала ПАВ, используемого в качестве темплатирующего агента. Для исходных мезофаз [16, 17] эти данные приведены в [10], а для мезопористых материалов, полученных в результате ГТ- и термической обработок этих мезофаз, — в [15]. Таким образом, установлено оптимальное мольное соотношение реагирующих компонентов (ПАВ, силиката натрия и воды) в исходном растворе. Состав этих растворов, используемых в данной работе, приведен в табл. 1.

Следующая стадия — подбор солюбилизационной темплатирующей композиции, основные принципы составления которой приведены в [9, 10, 15]. В этих работах авторы показали, что использование в качестве темплатов вместо индивидуальных ПАВ их солюбилизационных композиций является эффективным способом получения ММС с более совершенной пространственной структурой.

Учитывая вышеприведенное и принимая во внимание влияние ионной силы водного раствора электролита на размер и форму мицелл [1], мы рассмотрели воздействие солюбилизационной темплатной композиции на структурообразование кремнеземных ММС, происходящее в водном растворе одновалентного электролита (NaCl). В табл. 2 приведены данные рентгенофазового ана-

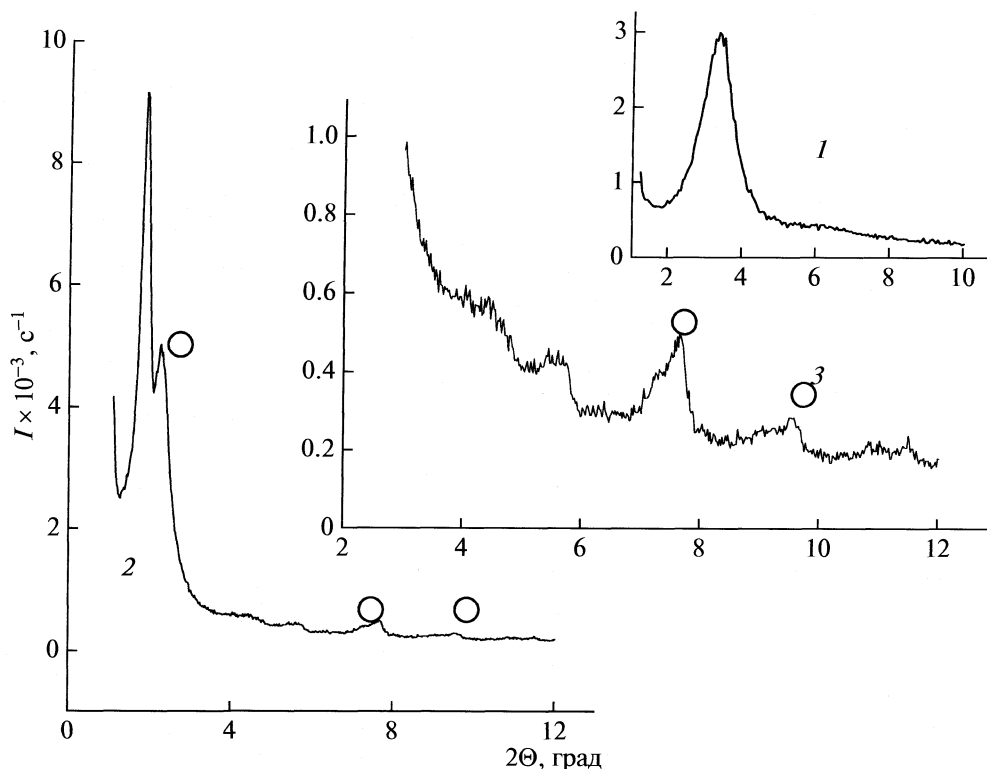


Рис. 1. Дифрактограммы темплатсодержащих кремнеземных образцов, синтезированных на основе хлорида октилпиридиния: 1 — монотемплат (образец 1 в табл. 2), 2 — солюбилизационная темплатная композиция в водном растворе 0.01 М NaCl (мольное соотношение компонентов соответствует образцу 2), 3 — вырезка из кривой 2. Кружочками отмечены рефлексы, характерные для ламеллярной фазы.

лиза (РФА) для мезофаз, полученных с использованием солюбилизационных композиций различного состава, а также для образцов ММС, полученных путем ГТ- и термической обработок этих мезофаз. Все эти образцы синтезированы при оптимальных соотношениях реагентов с использованием в качестве растворителя водно-электролитного раствора, а для сравнения — так-

же и воды. При этом концентрация NaCl изменялась от 0.01 до 0.10 М. Из табл. 1, а также из рис. 1–3 видно, что применение солюбилизационной композиции и водно-электролитного раствора при получении микропористых мезопористых материалов значительно улучшает параметры РФА в случае использования галогенидов алкилпиридиния с длиной углеводородного ра-

Таблица 1. Характеристика мезофаз, содержащих галогениды алкилпиридиния (монотемплат), и полученных на их основе мезопористых образцов МСМ-41 [15]

Обра- зец	ПАВ	M	Мезофаза		Прокаленная форма (ММС)							
			d_{100} (шаг)	a_0	d_{100}^* (шаг)	a_0^*	$x, \%$	D_{meso}	t_w	$S_{\text{sp}}, \text{м}^2/\text{г}$		$\Sigma V, \text{см}^3/\text{г}$
			нм		нм			нм		I	II	
1	C_8PyCl	1 : 0.8 : 1320	2.68	3.09	2.56	2.96	4.5	1.40	1.56	1150	1030	0.54
2	C_{10}PyCl	1 : 2 : 2000	3.05 (0.37)	3.52	2.90 (0.34)	3.35	4.9	2.40	0.95	1200	1140	0.65
3	C_{12}PyCl	1 : 2 : 3000	3.40 (0.35)	3.93	3.27 (0.37)	3.78	3.8	2.70	1.08	1520	1250	0.86
4	C_{14}PyCl	1 : 4 : 5000	3.68 (0.28)	4.25	3.53 (0.26)	4.08	4.1	3.20	0.88	1310	1200	0.85
5	C_{16}PyCl	1 : 4 : 8000	4.02 (0.34)	4.64	3.76 (0.23)	4.34	6.5	3.60	0.74	1280	1050	0.78
6	C_{18}PyBr	1 : 6 : 8000	4.42 (0.40)	5.10	4.11 (0.35)	4.75	7.0	4.00	0.75	1170	1000	0.80

Обозначения: M — мольное соотношение ПАВ : силикат : вода, x — степень усадки, I и II — расчет по уравнению Ленгмюра и БЭТ соответственно.

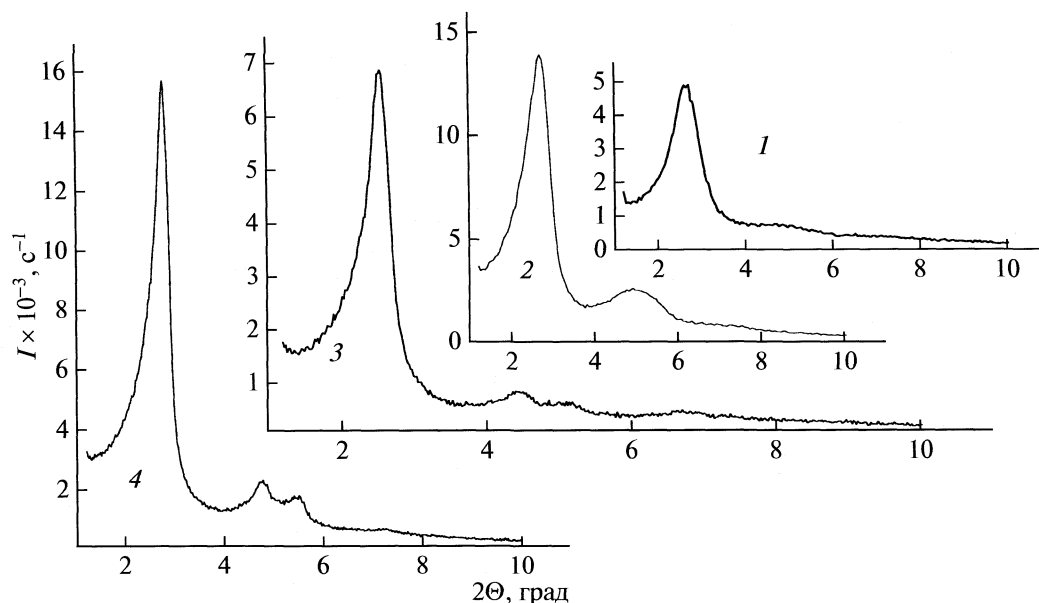


Рис. 2. Дифрактограммы мезофаз и мезопористых кремнеземных образцов, синтезированных на основе хлорида додецилпиридиния; 1, 2 – монотемплат (образец 5 в табл. 2): 1 – мезофаза, 2 – мезопористый образец; 3, 4 – солюбилизационная композиция в водном растворе 0.01 M NaCl (образец 7 в табл. 2): 3 – мезофаза, 4 – мезопористый образец.

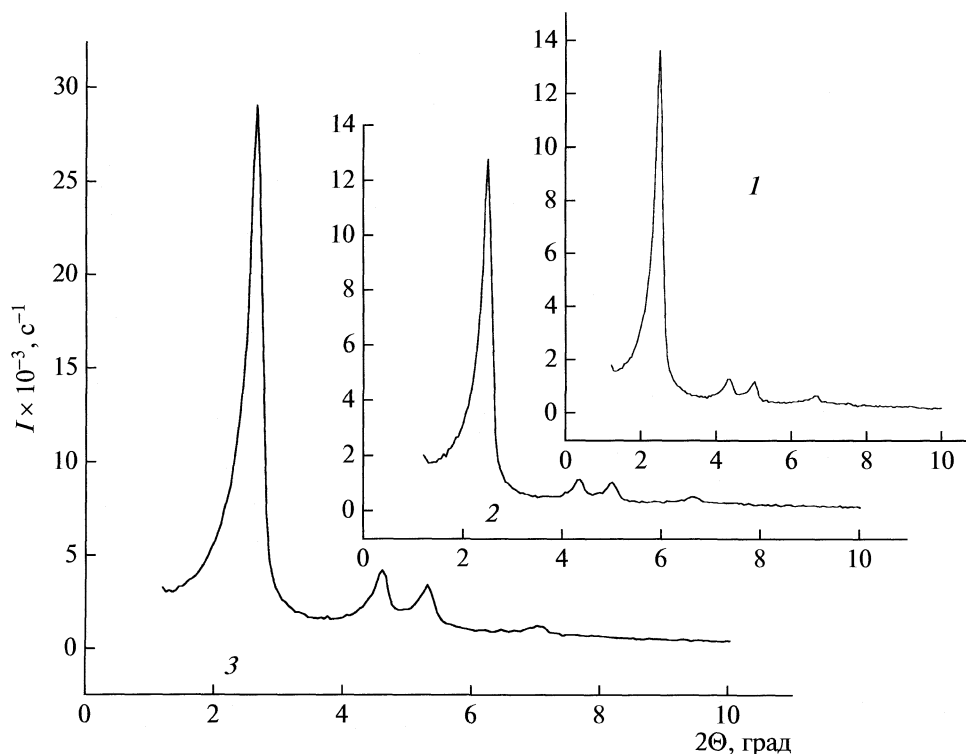


Рис. 3. Дифрактограммы мезофаз и мезопористых кремнеземных образцов, синтезированных в водно-электролитном растворе (0.1 M NaCl) на основе хлорида додецилпиридиния как солюбилизатора с использованием солюбилизата $(C_8)_3PO$: 1 – мезофаза, 2 – образец после ГТ-обработки, 3 – мезопористый образец (образец 8 в табл. 2).

Таблица 2. Характеристика кремнеземных мезофаз и мезопористых образцов (М), синтезированных с помощью монотемплатов и солюбилизационных композиций в водном и водно-электролитном растворах (N — число рефлексов, I — интенсивность)

Образец	Компоненты темплата и их мольное соотношение. AlkPy : солюбилизат	Среда синтеза	Параметры РФА		
			d_{100} , нм	N	I
1	C_8Py	H_2O^*	2.68	1	3000
2	C_8Py : Фр.ЕАС _{10–12} 1 : 0.5 М**	0.01 М NaCl* ***	4.75	6	9200
3	$C_{10}Py$ М**	H_2O^*	3.05 2.95	2 2	4700 12600
4	$C_{10}Py$: Фр.ЕАС _{10–12} 1 : 0.5 М**	0.01 М NaCl*	3.56	5	5700
5	$C_{12}Py$ М**	H_2O^*	3.71 3.40 3.18	3 (2) (3)	19400 7700 14000
6	$C_{12}Py$: $(C_8)_3PO$ 1 : 0.09 М**	H_2O^*	— 3.54	— 3	— 1440
7	$C_{12}Py$: $(C_8)_3PO$ 1 : 0.035 М**	0.01 М NaCl*	3.45	4	7000
8	$C_{12}Py$: $(C_8)_3PO$ 1 : 0.04 М**	0.1 М NaCl*	3.18 3.53	4	15800 13600
9	$C_{12}Py$: $(C_{10})_3PO$ 1 : 0.015 М**	0.01 М NaCl*	3.33 3.59	4 3	29100 5600
10	$C_{14}Py$ М**	H_2O^*	3.48 3.68 3.53	2 (2) (3)	12600 7100 15800
11	$C_{14}Py$: EAC ₁₂ 1 : 0.06 М**	0.01 М NaCl*	3.78	4	9500
12	$C_{14}Py$: $(C_{10})_3PO$ 1 : 0.025 М**	0.01 М NaCl*	3.53 3.84	4	21800 9500
13	$C_{16}Py$: EAC ₁₄ 1 : 0.025 М**	0.01 М NaCl*	3.59 3.48	4 5	21700 6700
14	$C_{18}Py$: EAC ₁₄ : $(C_{12})_3PO$ М**	H_2O^* ***	4.02 5.81	3 6	9200 8000

* Исходная форма материала, мезофаза.

** Исходный мезофазный материал подвергался ГТ-обработке (вода, 80°C) и прокаливался при 550°C, 5 ч.

*** Структура материала разрушилась. Значения в скобках — второй и третий рефлексy неразделенные.

дикала $C_{10–14}$ (сравнить образцы 7, 8 с образцами 5 и 6 или образцы 11, 12 с образцом 10).

Обращает на себя внимание сосуществование двух фаз в первичной мезофазе системы C_8Py /Фр.ЕАС_{10–12}, синтезированной в растворе NaCl (образец 2 в табл. 2). Кроме малоугловых рефлексов, характерных для гексагональной структуры, которая формируется мицеллообразующим C_8PyCl [18], четко идентифицируются дополни-

тельные рефлексy при 2 θ град., равных 2.2, 7.6 и 9.6 (на рис. 1 они отмечены кружочками). Эти рефлексy характерны для ламеллярной структуры, формируемой моноэтаноламидами n -алифатических кислот (солюбилизат Фр.ЕАС_{10–12} хорошо растворим в воде). Следовательно, в рассматриваемой системе наблюдается образование не солюбилизационной темплатной композиции, а сосуществование индивидуальных агрегатов каждого из двух мицеллообразующих ПАВ.

Использование водно-электролитного раствора не ведет к улучшению характеристик конечного материала и в случае ММС, синтезированных на основе $C_{16,18}PyHal$. Так, структурные параметры исходных мезофаз значительно хуже таковых для аналогов, полученных в водном растворе (сравнить образец 13 в табл. 2 и образец 5 в табл. 1). Более того, при дальнейших ГТ- и термической обработках показатели РФА ухудшаются ($C_{16}PyCl$), а в случае $C_{18}PyBz$ образцы вообще становятся аморфными в результате разрушения структуры материала. Этот результат можно объяснить следующим образом.

Высшие гомологи алкилпиридиния ($C_{16,18}PyHal$) уже в водном растворе образуют мицеллы с довольно “идеально” упакованными гидрофильными группами по периметру мицеллярных агрегатов. При применении в синтезе достаточно разбавленного раствора силиката натрия ионная сила реакционного раствора существенно не увеличивается. Этого, вероятно, вполне достаточно для оптимального баланса сил электростатического взаимодействия — с одной стороны — и сил дисперсионного взаимодействия внутри мицеллярного агрегата — с другой стороны — при формировании неорганического каркаса. Однако одновременное присутствие хлористого натрия и силиката натрия (в испытанных границах концентраций) во время первого этапа темплатного синтеза настолько уменьшает толщину ионной атмосферы (а заодно и толщину гидратной оболочки) вокруг гидрофильной окружности мицеллы, что структурообразующие компоненты становятся более обезвоженными, хрупкими, не способными к сосуществованию и преобразованию на следующих стадиях обработки мезофазы. Иначе говоря, для темплатного синтеза на основе высших гомологов ($C_{16,18}$) и силиката натрия предпочтительнее использовать в качестве растворителя воду или значительно разбавленный раствор хлористого натрия. Таким образом, применение водноэлектролитного раствора ($NaCl$) в исследованной области концентраций (0.01–0.10 М) при темплатном синтезе ММС эффективно только в случае определенной длины углеводородного радикала ($C_{10,12,14}PyHal$) для данного гомологического ряда мицеллообразующих ПАВ (рис. 2, 3 и табл. 2).

Следует отметить, что в отличие от систем, синтезированных на основе монотемплата, характер изменения структурных свойств ММС, полученных битемплатным способом в водно-электролитном растворе, очень специфичный. При монотемплатном синтезе [15] для каждой системы (каждого гомолога-темплата) использовались такие мольные соотношения реагентов и концентрации растворов ПАВ-гомологов, которые соответствовали их одинаковому агрегатно-

му состоянию. Такой подход позволил впервые синтезировать “гомологический” ряд образцов ММС, когда основные характеристики мезофазы и детемплатированных образцов изменялись пропорционально удлинению углеводородного радикала (C_n) ПАВ-монотемплата (см. изменения величин d_{100} , a_0 и d_{100}^* , a_0^* для гомологов C_n и C_{n+2} в табл. 1). Для материалов, синтезированных битемплатным способом, подобная симбатность в изменении длины радикала ПАВ и рентгено-структурных характеристик образцов не наблюдается [9, 10]. Более того, — в отличие от общеизвестного факта, когда величины d_{100}^* и a_0^* для прокаленной формы образца всегда меньше таковых для исходной мезофазы, — в случае образцов с длиной углеводородного радикала алкилпиридиния, равной 10 и 16, наблюдается обратная зависимость.

Перед рассмотрением этого явления следует обратить внимание на то, что для всех систем, синтезированных битемплатным способом на основе мицеллообразующих ПАВ с длиной углеводородного радикала $R_{10,12,14,16}$, пространственная упорядоченность первичных мезофаз повышается на последующих стадиях их ГТ- и термической обработок (табл. 2). Битемплатный способ синтеза в водно-электролитном растворе способствует повышению интенсивности и разрешенности всех рефлексов для вышеуказанных систем с $R_{10,12,14}$ (рис. 1–3). Из табл. 2 также видно, что величины d_{100}^* и a_0^* для вышеупомянутых мезопористых образцов, как правило, повышаются по отношению к таковым для соответствующих мезопористых образцов, синтезированных монотемплатным способом (табл. 1). В результате разбухания солиобилизационного битемплата и утоньшения гидратационного слоя на межфазной границе наблюдается увеличение диаметра мезопор (D_{meso}) для всех полученных образцов и существенное уменьшение толщины кремнеземного каркаса — “стенки” (t_w) поры (табл. 3). По-видимому, в результате разработанного битемплатного синтеза образуются ММС с максимальными величинами D_{meso} (для этого гомологического ряда ПАВ-темплата) и минимальной толщиной стенок кремнеземного каркаса (средняя величина t_w равна ~0.50 нм и близка к удвоенному размеру кремнекислородного тетраэдра).

Как уже упоминалось, в случае систем с $C_{10}PyCl$ и $C_{16}PyCl$ при битемплатном синтезе после ГТ- и термической обработок мезофаз наблюдается аномальное изменение степени усадки полученных мезопористых образцов $((d_{100} - d_{100}^*)/d_{100} \times 100, \%)$ — эта величина оказалась отрицательной (образцы 4 и 13 в табл. 3). Отмеченный эффект также фиксировался и в случае проведения солиобилизацион-

Таблица 3. Характеристика мезофаз, синтезированных битемplatным способом в водно-электролитном растворе, и полученных на их основе мезопористых образцов ММС-41 (x — степень усадки)

Обра- зец	ПАВ	Мезофаза		Прокаленная форма (ММС)							$V_{\max}$, см ³ /г	
		d_{100}	a_0	d_{100}^*	a_0^*	x , %	D_{meso}	t_w	S_{sp} , м ² /г (расчет по БЭТ)	ΣV , см ³ /г	Битемплат в растворе NaCl	Моно- темплат [15]
		нм		нм			нм					
2	C ₈ PyCl	4.75	5.48	—*	—*						—	260
4	C ₁₀ PyCl	3.56	4.11	3.71	4.28	—4.2	3.83	0.45	1200	0.80	480	400
9	C ₁₂ PyCl	3.59	4.14	3.42	3.95	4.7	3.48	0.47	1270	1.10	710	600
12	C ₁₄ PyCl	3.84	4.43	3.62	4.18	5.7	3.60	0.58	1170	0.91	590	560
13	C ₁₆ PyCl	3.48	4.02	4.02	4.64	—15.5	4.14	0.50	820	0.85	520	540
14	C ₁₈ PyBr	5.81	6.71	—*	—*						—	500

Примечание. Номер образца соответствует порядковому номеру в табл. 2. Там же приведены молярное соотношение и наименование солюбилизатора и солюбилизата. В случаях, отмеченных звездочкой, структура материала разрушилась при прокаливании. Величина $V_{\max}$ характеризует сорбцию азота на площадке изотермы образцами ММС.

Таблица 4. Степень уплотнения детемplatированных образцов (ММС), синтезированных битемplatным способом в водном растворе [9, 15] (x — степень усадки)

Образец	Компоненты темплата и состав (в молях) реакционной смеси AlkPyHal : EAC _m : Na ₂ SiO ₃ : H ₂ O	Параметры РФА, нм				x, %
		Мезофаза		ММС		
		d ₁₀₀	a ₀	d ₁₀₀ [*]	a ₀ [*]	
1	C ₁₄ Py, EAC ₁₀ 1.0 : 0.25 : 4.0 : 3330	3.84	4.43	3.68	4.25	4.2
2	C ₁₄ Py, EAC ₁₀ 1.0 : 0.33 : 5.0 : 3200	3.76	4.34	3.84	4.43	−2.1
3	C ₁₄ Py, EAC ₁₂ 1.0 : 0.18 : 2.4 : 1410	3.68	4.25	4.20	4.85	−14.4
4	C ₁₄ Py, EAC ₁₂ 1.0 : 0.25 : 4.0 : 3330	4.02	4.64	4.21	4.86	−4.7
5	C ₁₄ Py, EAC ₁₄ 1.0 : 0.13 : 4.0 : 3330	3.92	4.53	4.02	4.64	−2.6
6	C ₁₆ Py, EAC ₁₄ 1.0 : 0.10 : 4.0 : 5000	4.05	4.68	4.20	4.85	−3.7

ных темplatных синтезов в воде (см. табл. 4). Из табл. 4 видно, что величина степени уплотнения, рассчитанная из приведенных в [9, 15] структурных параметров, для большинства ММС отрицательна. Она положительна лишь для образца 1, что объясняется ненасыщенностью солюбилизирующего темplatа солюбилизатором. Для образца 2 с более высоким содержанием солюбилизата величина степени усадки отрицательна. По-видимому, сформировавшийся плотный мицеллярный агрегат способный не только противодействовать дезагрегирующему тепловому движению на стадиях ГТ- и термической обработок, но и усиливать взаимодействие гидрофильной группы мицеллярного битемplatа с силикатными анионами формирующегося неорганического каркаса за счет дополнительных водородных связей. При этом образованное на первой стадии реакции (при осаждении мезофазы) покрытие из силикатных анионов не является препятствием для такого теплового расширения [19]. Характерная для монотемplatных синтезов усадка мезопористых

образцов после термической обработки наблюдается для битемplatных синтезов лишь в случае ненасыщенности мицеллярного раствора солюбилизатором.

Наконец, отметим, что характер изменения структурно-адсорбционных характеристик (S_{sp} , ΣV и D_{meso}) полученных образцов (табл. 3, рис. 4) при переходе от низшего гомолога солюбилизатора к высшему согласуются с характером изменения обсужденных выше структурных параметров d_{100}^* , a_0^* , t_w .

С целью изучения явлений, которые происходят в исходных мезофазах при их ГТ-обработке, и установления их влияния на конечную структуру прокаленных образцов были получены твердотельные ¹³C и ²⁹Si CP/MAS ЯМР-спектры серии мезофаз и конечных мезопористых образцов, синтезированных как в воде, так и в водно-электролитном растворе. На рис. 5а (спектр 1) приведен ¹³C CP/MAS ЯМР-спектр исходного хлорида додецилпиридиния, который содержит две

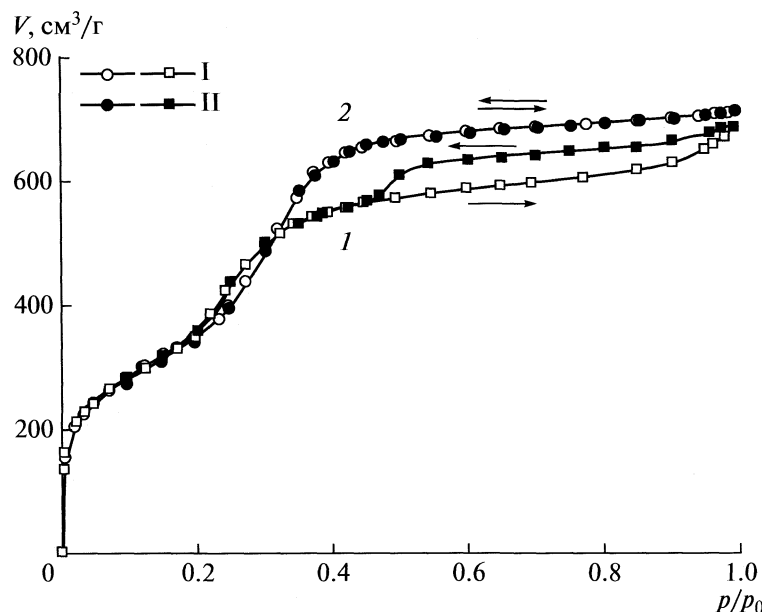


Рис. 4. Изотермы адсорбции–десорбции азота прокаленными мезопористыми образцами, синтезированными на основе моноплатата $C_{12}PyCl$ (1) и солюбилизационной темплатной композиции $C_{12}PyCl \cdot (C_{10})_3PO$ в водном растворе 0.01 M NaCl (2). Образец 9 в табл. 2; p/p_0 – относительное давление, I – адсорбция, II – десорбция.

группы сигналов в области 10–70 м.д. и 120–150 м.д., принадлежащие соответственно его алифатической и гетероциклической составляющим [13, 14]. Среди сигналов, относящихся к алифатической составляющей $C_{12}PyNaI$, выделяется наиболее интенсивный при 34.9 м.д. Несомненно, он принадлежит атомам углерода трех метиленовых групп, находящихся в центре алкильной цепочки. В спектре также четко идентифицируются сигналы при 16.8 и 63.2 м.д., которые можно отнести соответственно к метильному атому углерода алкильной цепочки и атому углерода, связанного непосредственно с гетероатомом пиридиниевого кольца [13]. ^{13}C CP/MAS ЯМР-спектры $C_{12}PyNaI$ мезофаз образца 5 (см. табл. 1), полученных без применения ГТ-обработки и с таковой (рис. 5а, спектр 3 и 4), практически идентичны, однако по сравнению с аналогичным спектром исходного солюбилизатора имеют две отличительные черты. Первая: сигналы, относящиеся к углеродным атомам алифатической цепочки, сдвигаются в сильные поля примерно на 2–4 м.д. Вторая: сигналы, отвечающие атому углерода, связанного непосредственно с атомом азота, и атомом углерода гетероцикла, существенно уширены (сравни на рис. 5а спектры 3 и 4 со спектром 1). Несомненно, это отражает уменьшение подвижности гидрофильной группы ПАВ ($-CH_2-N^+C_5H_5$), обусловленное взаимодействием между ней и образовавшейся полисилоксановой оболочкой. Прокаливание мезофазы, прошедшей ГТ-обработку в воде, при 550°C ведет к полному удалению темплата (рис. 5а,

спектр 5). Следовательно, выбранный температурный режим позволяет полностью удалять органическую компоненту из мезофаз.

Рассмотрение ^{29}Si CP/MAS ЯМР-спектров мезофаз образца 5 (табл. 1), полученных без ГТ-обработки и с таковой (рис. 6, спектр 1 и 2 соответственно), позволяет сделать вывод, что ГТ-обработка все-таки вызывает различие в их структуре. Так, в случае мезофазы, полученной без ГТ-обработки, для структурной единицы $Q^4 [Si(OSi\equiv)_4]$ наблюдается только один сигнал при –107 м.д., в то время как в случае мезофазы, полученной с ГТ-обработкой в воде, для этой же структурной единицы четко идентифицируются два сигнала – при –105.8 и –108.0 м.д. (рис. 6, спектр 2). Это свидетельствует о том, что ГТ-обработка мезофазы в воде способствует дифференциации кремнекислородных тетраэдров SiO_4 в полисилоксановой оболочке. Вероятно, это связано с вымыванием части темплатирующей композиции. Прокаливание мезофазы нивелирует эту дифференциацию (см. рис. 6, спектр 3). Из рассмотрения этого спектра также можно сделать вывод, что удаление темплата вызывает и изменение соотношения структурных единиц Q^3 и Q^4 (несмотря на то, что рассматриваются кросс-поляризационные ЯМР-спектры, такое сравнение возможно, так как условия их получения были идентичными). Если в исходных мезофазах преобладают структурные единицы состава Q^3 , т.е. $[HOSi(OSi\equiv)_3]$, то в прокаленном образце преобладают структурные единицы состава Q^4 .

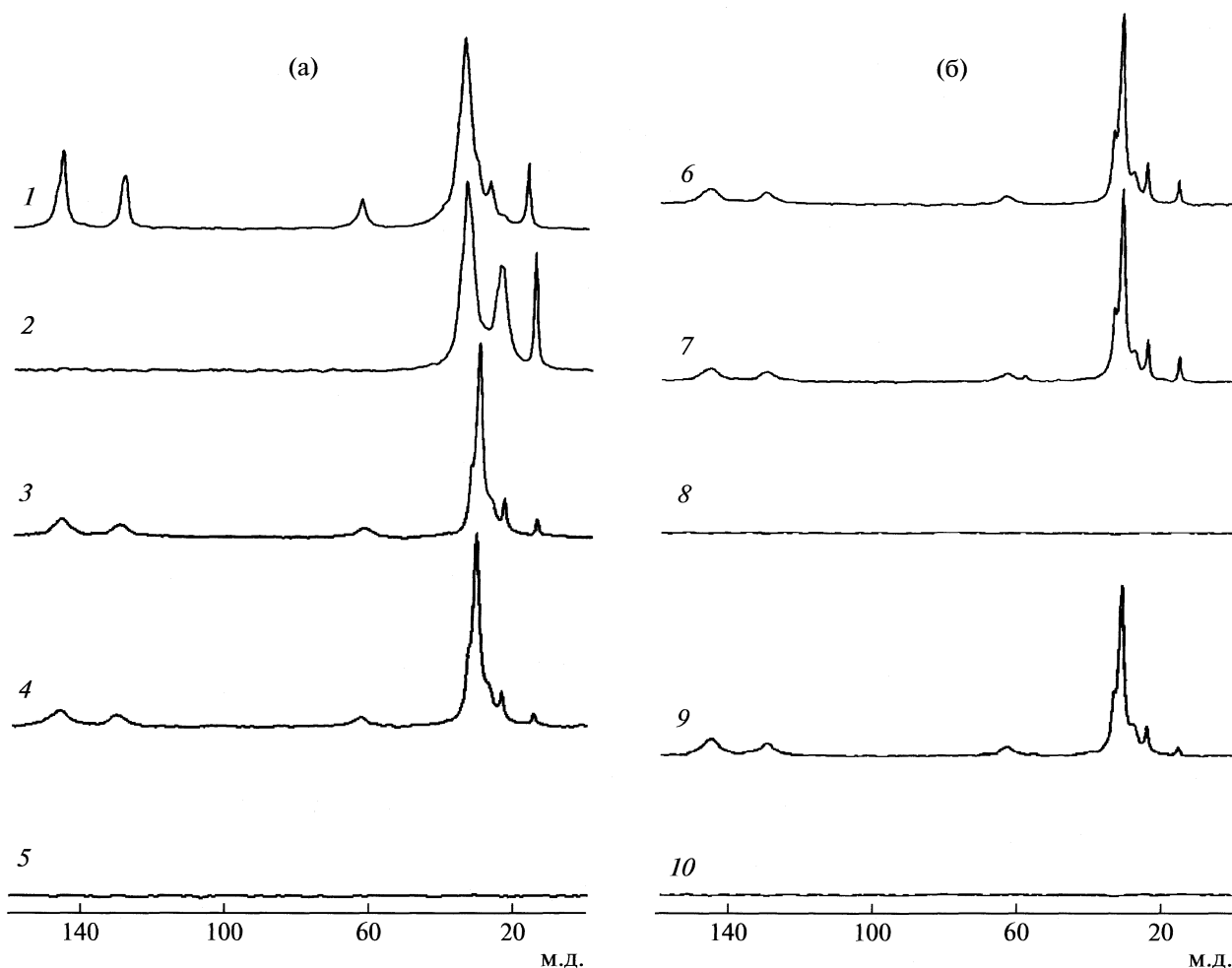


Рис. 5. ^{13}C CP/MAS ЯМР-спектры; а: 1 – $\text{C}_{12}\text{PyNaI}$, 2 – $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_3\text{P}=\text{O}$, 3 – исходная мезофаза (табл. 1, образец 5), 4 – мезофаза после ГТ-обработки в воде (табл. 1, образец 5), 5 – мезопористый кремнезем, полученный прокаливанием мезофазы после ГТ-обработки в воде; б: 6 – исходная мезофаза (табл. 1, образец 7); 7 – мезофаза после ГТ-обработки в воде (табл. 1, образец 7), 8 – мезопористый кремнезем, полученный прокаливанием мезофазы после ГТ-обработки в воде, 9 – мезофаза после ГТ-обработки в маточном растворе (табл. 1, образец 7), 10 – мезопористый кремнезем, полученный прокаливанием этой мезофазы.

Анализируя ^{13}C CP/MAS ЯМР-спектры мезофаз (до и после ГТ-обработки), полученных с использованием солюбилизатора $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_3\text{P}=\text{O}$, который одновременно служит также “расширяющим” агентом (рис. 5б, спектры 6 и 7 соответственно), легко сделать вывод, что и в этом случае наблюдаются вышеописанные тенденции. Заметим только, что в этих спектрах не идентифицируются сигналы, характерные для солюбилизатора (^{13}C CP/MAS ЯМР-спектр последнего приведен на рис. 5а, спектр 2). Не исключено, что это обусловлено использованием в рассматриваемых системах относительно небольших его количеств по сравнению с солюбилизатором. Кроме того, положения сигналов в ^{13}C CP/MAS ЯМР-спектре солюбилизатора практически совпадают с таковыми для мицеллообразующего ПАВ. Однако нельзя исключать, что преобразование плеч при примерно 27 и 33 м.д. в отчет-

ливые сигналы в ^{13}C CP/MAS ЯМР-спектрах мезофаз (рис. 5б, спектры 6, 7 и 9) связано именно с присутствием в их составе “расширяющего” агента. Это согласуется и с усложнением ^{29}Si CP/MAS ЯМР-спектров этих мезофаз. Так, уже в случае исходной мезофазы (рис. 6, спектр 4) наблюдается структурирование сигнала не только для структурной единицы Q^4 , но и Q^2 $[(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_2]$. Оно становится еще более четким в случае мезофазы, которая подвергалась дополнительно ГТ-обработке в воде (рис. 6, спектр 5). Однако для мезофазы, претерпевшей ГТ-обработку в маточном растворе, наблюдается упрощение ^{29}Si CP/MAS ЯМР-спектра (рис. 6, спектр 7). Это согласуется с высказанным выше предположением, что ГТ-обработка ведет к частичному вымыванию темплатной композиции.

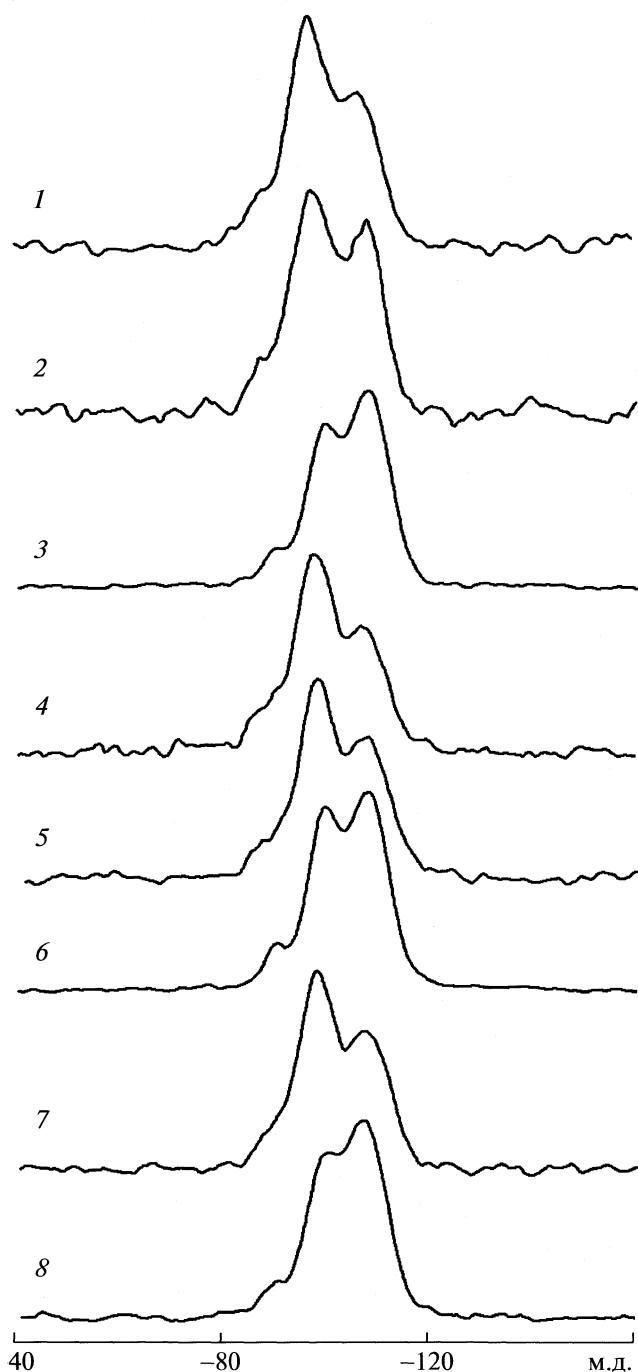


Рис. 6. ^{29}Si CP/MAS ЯМР-спектры: 1 — исходная мезофаза (табл. 1, образец 5), 2 — мезофаза после ГТ-обработки в воде (табл. 1, образец 5), 3 — мезопористый кремнезем, полученный прокаливанием этой мезофазы, 4 — исходная мезофаза (табл. 1, образец 7), 5 — мезофаза после ГТ-обработки в воде (табл. 1, образец 7), 6 — мезопористый кремнезем, полученный прокаливанием этой мезофазы, 7 — мезофаза после ГТ-обработки в маточном растворе (табл. 1, образец 7), 8 — мезопористый кремнезем, полученный прокаливанием этой мезофазы.

В заключение отметим, что положение сигналов и их соотношение в ^{29}Si CP/MAS ЯМР-спектрах прокаленных мезофаз практически идентичны (рис. 6, спектры 3, 6 и 8). Хотя можно отметить, что ^{29}Si CP/MAS ЯМР-спектр образца, полученного с помощью солюбилизационного темплата после прокалывания мезофазы, претерпевшей ГТ-обработку в воде, более четкий и не содержит структурированных сигналов (рис. 6, спектр 6) — в отличие от образца, полученного прокаливанием мезофазы, предварительно прошедшей ГТ-обработку в маточном растворе (рис. 6, спектр 8).

Таким образом, на основе галогенидов алкилпиридиния моно- и битемplatным (солюбилизационная композиция) способом при использовании в качестве растворителя воды или водноэлектролитного (NaCl) раствора синтезированы мезопористые кремнеземы. Показано, что битемplatный синтез в водносолевом растворе с применением солюбилизационной композиции, — при использовании средних гомологов мицеллообразующего ряда AlkPyHal ($\text{C}_{10,12,14}$) в качестве солюбилизатора, — позволяет получить материалы со значительно улучшенными структурными характеристиками, а, следовательно, при этом улучшаются сорбционные и другие свойства материала.

С помощью ^{29}Si CP/MAS ЯМР спектроскопии установлено, что во время ГТ-обработки мезофаз в воде наблюдается формирование двух слоев кремнекислородных тетраэдров. Это может свидетельствовать об упорядочении определенной части полисилоксанового каркаса, что обуславливает образование — после прокалывания — образцов с более совершенной пространственной структурой. Из ^{29}Si CP/MAS ЯМР-спектров можно сделать вывод, что во время прокалывания определенная часть структурных единиц Q^2 и/или Q^3 превращается в Q^4 , т.е. количество силоксановых связей в прокаленных образцах существенно больше, чем в исходных мезофазах, что должно обуславливать большую механическую, гидролитическую и термическую устойчивость полученных ММС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tartar N.V. // J. Phys. Chem. 1955. Т. 59. Р. 1195.
2. Шагинян А.А., Айвазян О.М., Налбандян Ю.Е. и др. // Коллоидн. журн. 1977. Т. 39. С. 605.
3. Сердюк А.И., Червонцева Н.Н. // Там же. 1979. Т. 41. С. 177.
4. Крюкова Г.Н., Касаикин В.А., Маркина З.Н., Синева А.В. // Там же. 1981. Т. 43. С. 660.
5. Миттел К.Л., Мукерджи П. // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Ред. К. Миттел. М.: Мир, 1980. С. 11.
6. Tiemann M., Fröba M. // Chem. Mater. 2001. V. 13. Р. 3211.

7. Yaroshenko N.A. // Effect of 1,1-Valent Electrolyte on the Efficiency of Solubilization Composition in the MMS Template Synthesis. Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications. X Ukrainian-Polish Symposium. Ukraine: Lviv – Uzliissia, sept. 26–30, 2006. Part 2. P. 237.
8. Ярошенко Н.А. Пат. № 78949 Україна. МПК(2007)C01B 33/155, C01B 39/00. Спосіб одержання мікро- та мезопористого сорбенту на основі низькомолекулярної іоногенної ПАВ.
9. Ярошенко Н.А., Швець А.В., Стрелко В.В., Ільїн В.Г. // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. С. 563.
10. Ярошенко Н.А., Ільїн В.Г. // Журн. прикл. хімії. 2004. Т. 77. С. 1787.
11. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J. et al. // Nature. 1992. № 359. P. 710.
12. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10834.
13. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. SDBS № 4972 CDS-09-512; SDBS № 2242 CDS-06-371.
14. Eds. Granger P., Harris R.K. // Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids – Chemical Application. Dordrecht: Kluwer, 1990. P. 431.
15. Ярошенко Н.А., Стрелко В.В., Ільїн В.Г. // Коллоидн. журн. 2008. Т. 70. С. 420.
16. Бобонич Ф.М., Ярошенко Н.А., Соломаха В.Н. и др. // Там же. 2003. Т. 65. С. 448.
17. Бобонич Ф.М., Ярошенко Н.А., Соломаха В.Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 2004. Т. 40. С. 245.
18. Degennes P.G. // Isr. J. Chem. 1995. V. 35. P. 33.
19. Романников В.Н., Фенелонов В.Б., Носов А.В. и др. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. С. 122.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 547.28+541.183.2

СОРБЦИЯ МЕТАНАЛЯ НИЗКООСНОВНЫМ АНИОНООБМЕННИКОМ

© 2010 г. И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

E-mail: chem.vrn@mail.ru

Поступила в редакцию 13.07.2009 г.

Исследованы особенности сорбции метаналь на полифункциональном анионообменнике. На основе изотермы сорбции установлена экспоненциальная зависимость коэффициента распределения альдегида в системе ионит–раствор от концентрации внешнего раствора. По выходным кривым сорбции произведена оценка лимитирующей стадии поглощения альдегида в динамических условиях. Методом ИК-спектроскопии подтверждены структурные изменения в фазе сорбента после насыщения метаналем.

Сорбция органических соединений полимерными сорбентами может осуществляться за счет различных взаимодействий в системе сорбат–сорбент [1]. Для ионизированных веществ наиболее вероятно взаимодействие между сорбатом и ионогенными группами сорбента по механизму ионного обмена. Однако сорбция органических электролитов осложняется их специфическими особенностями (большим размером молекул, ограниченной растворимостью, поверхностной активностью и др.), поэтому зачастую поглощение таких соединений сопровождается побочными процессами, обусловленными необменной сорбцией, образованием ассоциатов, мицелл и т.д. Исследованию сорбции такого рода веществ на ионообменниках посвящено большое число работ.

Полимерные ионообменники могут также сорбировать органические неэлектролиты. В этих случаях поглощение не может быть обусловлено реакцией ионного обмена, и извлечение осуществляется за счет физической или химической сорбции. Карбонильные соединения являются примером органических неэлектролитов, которые сорбируются низкоосновными анионообменниками за счет специфических взаимодействий сорбат–сорбент [2–4].

Следует отметить, что исследование поглощения данного класса органических веществ из жидких сред имеет важное значение не только с теоретической, но и с практической точки зрения. Карбонильные соединения (особенно алифатические альдегиды) в большинстве случаев являются токсичными загрязнителями сточных вод различного рода производств, поэтому их селективное извлечение из стоков до уровня ПДК (предельно допустимой концентрации) – актуальная задача очистных сооружений предприятий, находящихся под экологическим контролем.

Цель настоящей работы – установление особенностей сорбции алифатического альдегида (метаналь) низкоосновным анионообменником.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны низкоосновный анионообменник Purolite A 830 и первый член гомологического ряда алифатических альдегидов – метаналь.

Матрица анионообменника А 830 – полиакриловая; функциональные группы: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$; полная обменная емкость по 0.1 М раствору HCl составляет 7.80 ммоль/г; влагосодержание 47–53%. Концентрацию метаналь определяли методом фотометрии на основе реакции с фуксинсернистой кислотой [5].

Сорбцию альдегида из водных растворов изучали в статических и динамических условиях при 296 К. Изотермы сорбции получали методом переменных концентраций. Количество поглощенного альдегида определяли по изменению его концентрации в растворе. Коэффициент распределения рассчитывали как отношение концентраций метаналь в ионообменнике и растворе:

$$K = \bar{c}/c, \quad (1)$$

где $\bar{c}$ – концентрация метаналь в фазе анионообменника, моль/дм³; c – равновесная концентрация метаналь в растворе, моль/дм³. Для расчета собственного объема смолы (в дм³) определяли плотность ионообменника эквиденсиметрическим методом [6].

Для изучения характера выходных кривых сорбции [7] использовали раствор метаналь с концентрацией 1.5×10^{-3} моль/дм³. Десорбцию осуществляли в динамических условиях вначале деионизированной водой, а затем 0.1 М раствором соляной кислоты. Регенерацию проводили до тех пор, пока в фильтрате присутствовал альде-

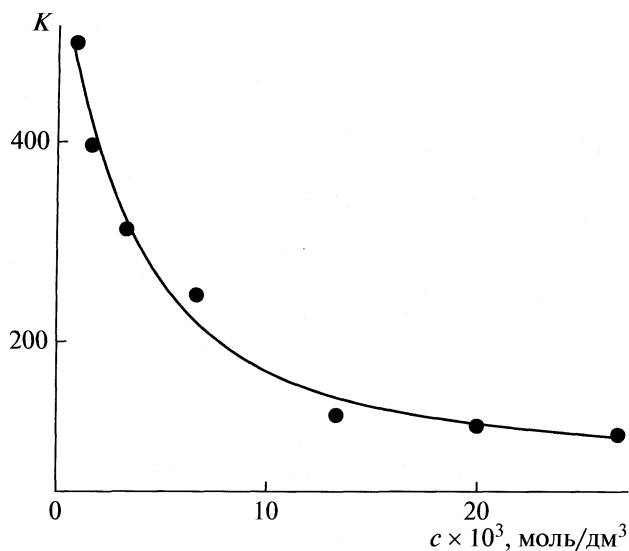


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения метанала (K) от концентрации внешнего раствора (c).

гид в пределах обнаружения методики. Скорость пропускания раствора в динамических условиях составила $6V_3$ см³/ч (где V_3 — объем загрузки), диаметр колонки — 0.93 см, объем загрузки ионообменника — 10 см³.

ИК-спектры анионообменника в форме свободного основания и в форме, насыщенного альдегидом, снимали в режиме пропускания (в виде таблеток с бромидом калия) на ИК-фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Ионообменник предварительно высушивали до постоянной массы при 323 К для удаления воды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе полученной изотермы сорбции метанала низкоосновным анионообменником А 830 рассчитаны коэффициенты распределения алифатического альдегида в системе сорбент–раствор при различных концентрациях внешнего раствора (рис. 1). Как видно из рис. 1, величина K уменьшается с ростом концентрации внешнего раствора, что связано со стерическими затруднениями при сорбции метанала из растворов с большим содержанием альдегида. При концентрации метанала выше 1.3×10^{-2} моль/дм³, кривая выходит на “плато”, минимальное значение K составляет 100. Высокие коэффициенты распределения подтверждают селективность низкоосновных анионообменников к альдегидам.

Для исследования сорбции метанала в условиях постоянно обновляющегося раствора сняты выходные кривые сорбции (рис. 2). Зависимость степени завершенности процесса от объема пропущенного раствора имеет традиционный вид полувогнуты. Полная и рабочая (до проскока) емкости, найденные в динамических условиях, соответственно равны 3.21 и 1.30 ммоль/г (96 и 39 мг/г). Проскок альдегида наблюдается при $V/V_3 = 320$ (где V — объем пропущенного водного раствора альдегида, V_3 — объем загрузки смолы), что характеризует высокую эффективность ис-

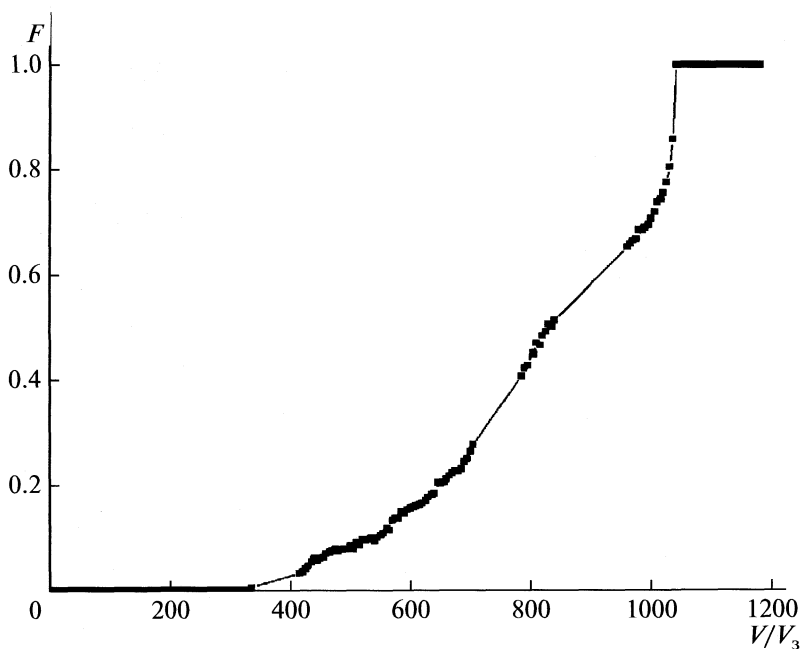


Рис. 2. Выходная кривая сорбции метанала из водного раствора.

следуемого сорбента при извлечении метанала из водных растворов.

Установлено, что емкость анионообменника по метаналу, найденная в динамических условиях, составляет 41% от полной обменной емкости по минеральным ионам. Однако следует учитывать, что полная обменная емкость отражает суммарную емкость всех функциональных групп ионообменника. Хемосорбция альдегида идет только по первичным и вторичным аминам, третичные аминогруппы не принимают участие в процессе поглощения метанала. Следовательно, предельной емкостью анионообменника по метаналу будет емкость, отражающая содержание функциональных групп, по которым идет химическая реакция с сорбатом.

По виду динамических кривых сорбции можно дать приблизительную оценку лимитирующей стадии поглощения сорбата. Размытые начальные участки кривой и резкий подъем при высоких степенях заполнения косвенно свидетельствуют о лимитировании внешнEDIузионной кинетики сорбции. Более точную оценку кинетики ионного обмена дает метод нахождения кинетических характеристик ионообменников по асимптотическим уравнениям динамики сорбции [8]. В первом приближении данным методом можно воспользоваться для того, чтобы дать оценку лимитирующей стадии при хемосорбции альдегидов в динамических условиях при допущении, что реакция между метаналем и функциональными группами сорбента идет быстро. Для определения кинетических характеристик по данному методу используется уравнение выходной кривой для случая стационарного фронта сорбции, охватывающее все области кинетики:

$$V = \frac{KE}{(1+\theta)c_0} - \frac{ur_0^2}{12\bar{D}}\varphi(\theta, \eta, F), \quad (2)$$

где V — объем раствора, очищенного до заданного проскока метанала в фильтрат, см^3 ; K — коэффициент распределения; E — полная емкость колонки, ммоль/г ; u — скорость потока, $\text{см}^3/\text{с}$; $\bar{D}$ — коэффициент диффузии метанала в зерне ионита, $\text{см}^2/\text{с}$; $F = c/c_0$ — концентрационное отношение (c и c_0 — текущая и исходная концентрации альдегида, мг/дм^3); r_0 — радиус зерна сорбента, см ; $\eta = 4K/\text{Bi}[1+\theta]$ — критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса; $\theta = (K-1)n_0$ — критерий подобия, характеризующий крутизну изотермы сорбции; Bi — критерий, показывающий соотношение вкладов внутрен-

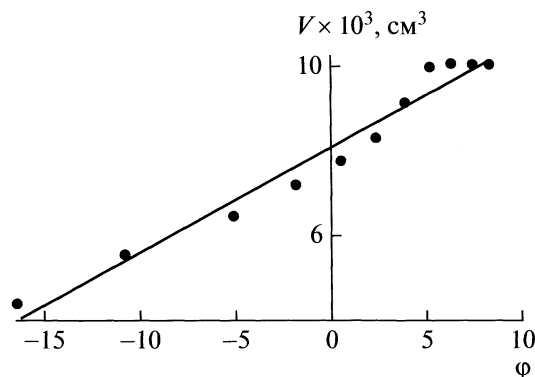


Рис. 3. Определение критерия Bi для системы метаналь—низкоосновный анионообменник.

ней и внешней диффузии в кинетику обмена; φ — функция, определяемая системой уравнений:

$$\varphi(\theta, \eta, F) = \ln \frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)} - \frac{1+\eta}{\theta} \ln \frac{f^{1+\theta}}{1-f} + 1 - \eta + \frac{1+\theta}{\theta} \ln(1+\theta), \quad (3)$$

$$F = f - \frac{\theta}{1+\eta+\theta(1-f)} \frac{f(1-f)}{1-f}, \quad 0 < f < 1, \quad (4)$$

где f — степень отработанности поверхности зерен ионита для сечения колонки x (x — расстояние от входа в слой колонки).

Вследствие того, что изучаемая система однокомпонентна (молярная доля альдегида в растворе $n_0 = 1$; $\theta = K - 1$, $\eta = 4/\text{Bi}$), уравнение (2) принимает вид:

$$V_{\text{эксп}} = \frac{E}{c_0} - \frac{Ur_0^2}{12\bar{D}}\varphi(\theta, \eta, F), \quad (5)$$

т.е. является уравнением прямой в координатах $V_{\text{эксп}} - \varphi$.

Для определения диффузионного критерия Bi находили величины V при значениях F от 0.05 до 0.95. Значения φ соответствуют коэффициенту распределения ($K = 100$), рассчитанному по изотерме сорбции метанала. Далее подбирали такое значение критерия Bi , при котором график зависимости $V_{\text{эксп}} - \varphi$ был максимально приближен к линейному (рис. 3). Установлено, что линейная зависимость объема водного раствора альдегида, пропущенного через колонку, от функции φ наблюдается при $\text{Bi} = 0.5$ (рис. 3). Согласно [9], при $0 < \text{Bi} < 4$ лимитирующей стадией сорбции является внешнEDIузионная кинетика.

Для установления особенностей сорбции метанала на низкоосновном анионообменнике изучена возможность регенерации сорбента. Десорбцию осуществляли деионизированной водой и 0.1 М раствором соляной кислоты (рис. 4). Доля альдегида, вымытого деионизированной водой, составила всего 0.04% от полной емкости анионо-

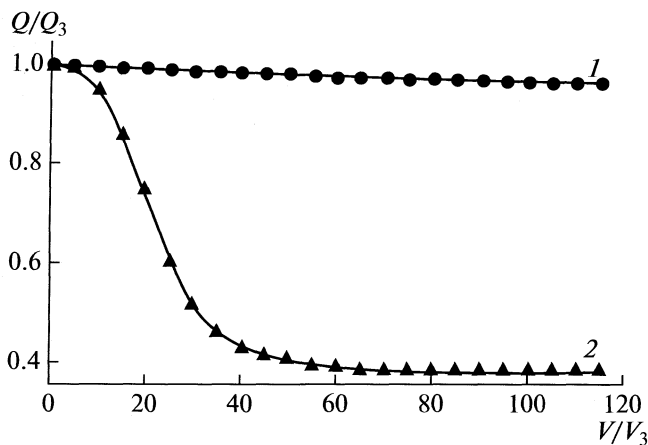
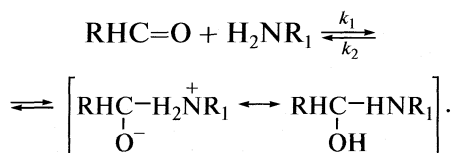


Рис. 4. Кривая десорбции метаналь деионизированной водой (1) и HCl (2).

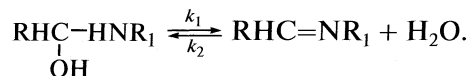
обменника по метаналю, что может быть обусловлено наличием незначительного количества альдегида в межгранульном пространстве. Таким образом, при описании механизма сорбции альдегида можно пренебречь долей сорбции за счет слабых взаимодействий сорбат–сорбент. Регенерация анионообменника А 830 соляной кислотой осуществляется на 63%. Можно сделать вывод о том, что в кислой среде происходит частичный распад образовавшихся продуктов взаимодействия метаналь и функциональных групп сорбента.

Согласно [10, 11], образование азометинов (оснований Шиффа) из альдегидов и аминов протекает в две стадии, каждая из которых является обратимой. На первой стадии амин присоединяется к альдегиду с образованием промежуточного карбиноламина:



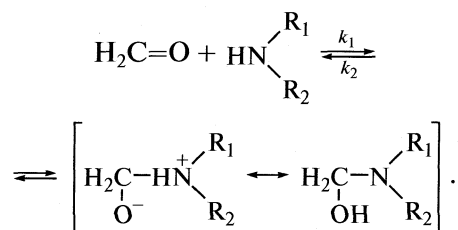
Скорость этой стадии зависит от характера заместителей. Электроно-акцепторные заместители, увеличивающие заряд на углеродном атоме альдегида, ускоряют присоединение амина. В ряду альдегидов наиболее реакционноспособен метаналь, так как у него оба заместителя — атомы водорода, имеющие нулевой индуктивный эффект. Электронодонорные заместители в амине, повышающие основность аминного азота, увеличивают константу k_1 , однако объемные заместители в аминах существенно затрудняют эту реакцию [12]. Можно предположить, что с увеличением алкильного радикала у алифатических альдегидов сорбция на аминах будет замедляться.

На второй стадии аминоспирт дегидратируется:



Дегидратации способствуют электронодонорные заместители со стороны СНО-группы. В итоге на скорость двух главных стадий процесса заместители оказывают противоположное влияние, и результирующий эффект зависит от того, какая из стадий является определяющей [11]. Лимитирующие стадии могут быть различными и при различных рН среды [10]: в нейтральном и слабокислом растворах наиболее медленной стадией является дегидратация, а в кислом — присоединение амина. В кислой среде, с одной стороны, в результате присоединения иона водорода по альдегидному кислороду возрастает положительный заряд на углероде СНО-группы, с другой — быстрее протекает дегидратация.

Реакция метаналь с вторичными аминами аналогично проходит через стадию образования аминоспирта:



Дегидратация в данном случае невозможна. Молекула третичного аминоспирта может присоединять еще один вторичный амин с образованием тетраалкилметилендиамина [13]. Однако вследствие того, что реакция происходит на границе раздела двух фаз ионит — раствор альдегида, доступность второй аминогруппы ограничена и определяется степенью сшивки сорбента.

Таким образом, поглощение метаналь на низкоосновном анионообменнике А 830 осуществляется за счет его взаимодействия с первичными и вторичными аминогруппами ионообменной смолы. Причем по первичным аминам образуются имины, а по вторичным — аминоспирты.

Для установления структурных изменений в фазе сорбента после сорбции метаналь были исследованы ИК-спектры ионообменника (рис. 5) в форме свободного основания и форме, насыщенного альдегидом [14, 15]. В области валентных колебаний не видно изменений в максимумах поглощения ионообменника вследствие того, что колебания, характерные для образующихся продуктов реакции метаналь с функциональными группами сорбента, совпадают с колебаниями, обусловленными структурой самой смолы. Однако в области 2845 см⁻¹ появляется “плечо”, характерное для СН₂-метиленовых групп. Новая полоса поглощения СН₂-групп по сравнению с часто-

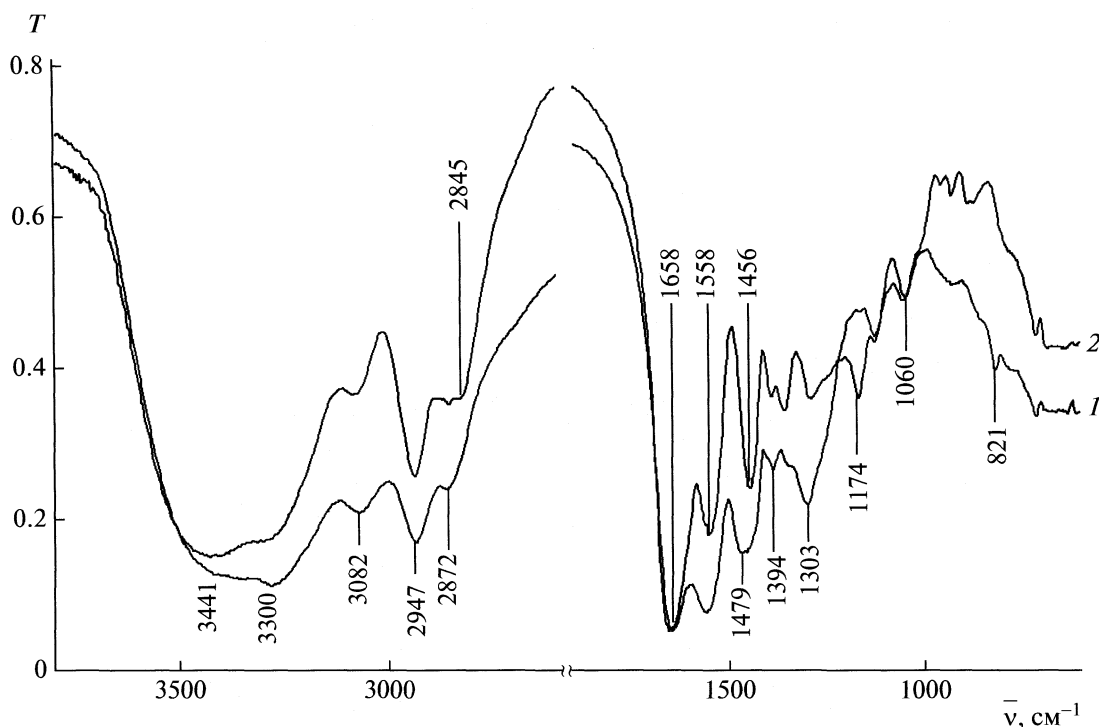


Рис. 5. ИК-спектры анионообменника А 830 в форме свободного основания (1) и в форме, насыщенного метаналем (2).

тами поглощения метиленовых групп самого сорбента обусловлена, очевидно, смещением полосы за счет влияния на связь С–Н окружающих атомов кислорода и азота [14, с. 19].

Более информативна область полос поглощения в диапазоне $1700\text{--}600\text{ см}^{-1}$, которая отвечает деформационным колебаниям связей. Образование в фазе смолы первичного спирта подтверждает полоса в области 1456 см^{-1} , характерная для связи О–Н в спиртах. Кроме того, максимум поглощения при $\bar{\nu} = 1174\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания третичных аминов. Их интенсивность резко возрастает вследствие реакции альдегида как с первичными, так и с вторичными аминами. Обнаружение иминов в фазе ионообменника чрезвычайно сложно. Авторы [16, 17] отмечают, что связь С=N может сильно меняться в зависимости от окружения. Идентификации иминов в фазе смолы мешают аналогичные по частотам полосы поглощения первичных и вторичных аминов, а также связанных гидроксильных групп.

Таким образом, на примере метаналей установлена избирательность низкоосновных анионообменников к алифатическим альдегидам. Исследованы особенности сорбции в статических и динамических условиях, рассчитаны некоторые равновесные и кинетические параметры. Показано, что стадией, определяющей скорость сорбции в динамических условиях, является внешняя диффузия альдегида к зерну ионообменника.

Предложен механизм сорбции метаналей на сорбенте с функциональными первичными и вторичными аминогруппами, который подтвержден исследованиями ионообменника методом ИК-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 335 с.
2. Перемыслова Е.С., Талаева А.В., Смирнов А.Л. Ионный обмен и иониты / Под ред. Г.В. Самсонова. Л.: Наука, 1970. С. 285–289.
3. Тулунов П.Е., Касперович А.И., Бычков Н.В. и др. // Теория и практика сорбционных процессов. 1968. Вып. 2. С. 171.
4. Раков Э.М. // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 11. С. 2449.
5. Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. Л.: Химия, 1980. 268 с.
6. Богатырев В.Л. Иониты в смешанном слое. Л., 1968. 212 с.
7. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. Л.: Химия, 1976. 208 с.
8. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. Практикум по ионному обмену. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2004. 160 с.

9. Мелешко В.П., Кузьминых В.А., Шамрицкая И.П. // Теория и практика сорбционных процессов. 1976. Вып. 11. С. 3.
10. Дженкс У.Р. Современные проблемы физической органической химии. М., 1967. С. 342–392.
11. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1056 с.
12. Азометины. Строение, свойства, применение / Отв. ред. Ю.А. Жданов. Ростов-на-Дону, 1967. 293 с.
13. Уокер Дж.Ф. Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. 608 с.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 444 с.
15. Применение спектроскопии в химии / Под ред. В. Веста. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 655 с.
16. Сюткин В.Н., Николаев А.Г., Сажин С.А. и др. // Химия растительного сырья. 2000. № 1. С. 5.
17. Свиридова О.А., Дмитриенко С.Г., Сенявин В.М. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2002. Т. 43. № 3. С. 150.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.5

СОРБЦИЯ КАТЕХИНОВ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2010 г. Р. В. Шафигулин, К. В. Егорова, А. В. Буланова

Самарский государственный университет

E-mail: shafiro@mail.ru

Поступила в редакцию 04.02.2009 г.

Исследованы физико-химические закономерности сорбции катехинов на силикагеле, модифицированном октадецильными группами, из различных полярных растворителей. Рассчитаны термодинамические характеристики сорбции и показана применимость различных моделей удерживания для катехинов в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Природные кислородсодержащие гетероциклические соединения, как правило, физиологически активны. Многие из них — флавоноиды, в частности катехины, применяются в качестве биологически активных добавок в фармацевтической и медицинской промышленности. Эти вещества обладают различными видами биологической активности — антиоксидантной, противомикробной, Р-витаминной активностью и др. [1, 2]. Комплекс катехинов и природного витамина С является мощным антиоксидантом, который вступает в реакции почти со всеми свободными радикалами, вызывающими онкологические заболевания, и защищает клетки от различных вирусов [3, 4], поэтому интерес к этим соединениям у ученых велик. Исследование физико-химии сорбции катехинов на неполярных сорбентах очень актуально, поскольку сорбция — первичный акт в процессе проникновения в клетку и дальнейшем физиологическом действии лекарственных веществ.

Целью данной работы явилось изучение физико-химических закономерностей сорбции молекул фенольной природы — катехинов в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) с использованием различных бинарных подвижных фаз. Рассчитаны термодинамические характеристики сорбции катехинов в различных системах. Исследована применимость моделей удерживания Снайдер—Сочевинского, Скотта—Кучеры и Эльтекова в условиях ОФ ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в обращенно-фазовом варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием жидкостного хроматографа Waters (USA) с УФ-детектором, при длине волны равной 280 нм. Применяли колонку Optimapak OP C18 (250 × 4.6 мм, диаметр частиц

5 мкм, удельная поверхность 330 м²/г), объем вводимых проб 10 мкл. Использовали различные составы подвижных фаз: вода—ацетонитрил; вода—метанол. Элюирование проводили в изократическом режиме при объемной скорости потока подвижной фазы 1 мл/мин при температуре 298.15 К. Стандартные образцы катехинов произведены фирмами Janssen Chimica и Sigma (USA) с чистотой 99%. В табл. 1 представлены структурные формулы и названия катехинов, исследуемых в настоящей работе. Физико-химические параметры молекул рассчитаны с использованием квантово-химической программы HyperChem 7.0 полумпирическим методом PM3 с полной оптимизацией геометрии и представлены в табл. 2.

Из эксперимента рассчитывали следующие характеристики: фактор удерживания (k); константу Генри избыточной гиббсовской адсорбции ($K_{Г,с}$, см³/м²); константу распределения вещества, выраженную через мольные доли в адсорбированном монослое и растворе (K_x); изменение стандартной дифференциальной мольной энергии Гиббса адсорбции ($\Delta_a \bar{G}^\circ$, кДж/моль). В целях количественной оценки различий в удерживании исследуемых соединений использовали разности их дифференциальных мольных свободных энергий сорбции Гиббса для пары рассматриваемых соединений $\delta(\Delta G)_{i,st}$, Дж/моль. Расчет этих характеристик проводили по следующим формулам:

$$k = (t_R - t_M)/t_M, \quad (1)$$

$$K_{Г,с} = \frac{t_R - t_M}{t_M} \frac{V_M}{W_a s_{уд}}, \quad (2)$$

$$K_x = 1 + k \frac{V_M}{V_a}, \quad (3)$$

$$\Delta_a \bar{G}^\circ = -RT \ln K_x, \quad (4)$$

$$\delta(\Delta G)_{i,st} = -RT \ln(k_i/k_{st}), \quad (5)$$

Таблица 1. Структуры и названия катехинов

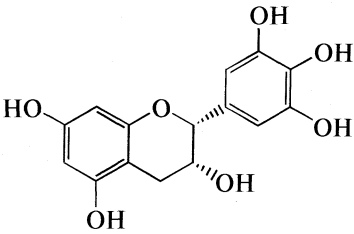
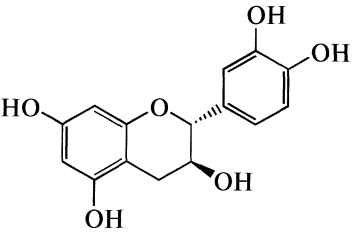
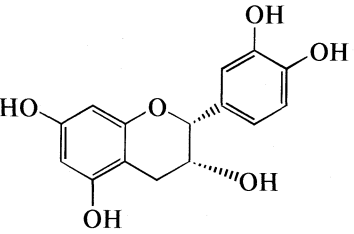
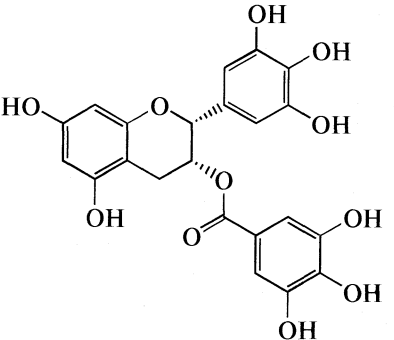
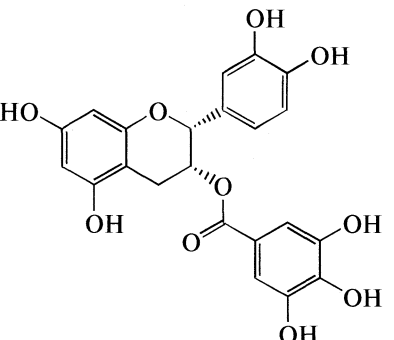
Катехины	Структура	Название
(–)Эпигаллокатехин (EGC)		3,5,7,3',4',5'-гексаоксифлаванол
(+)Катехин ((+)C)		3,5,7,3',4'-пентаоксифлаванол
(–)Эпикатехин (EC)		3,5,7,3',4'-пентаоксифлаванол
(–)Эпигаллокатехингаллат (EGCG)		5,7,3',4',5'-пентаоксифлаванол-3-галлат
(–)Эпикатехингаллат (ECG)		5,7,3',4'-тетраоксифлаванол-3-галлат

Таблица 2. Физико-химические характеристики катехинов

Соединение	$\lg P$	μ , D	α , Å ³	V , Å ³	S , Å ²
EGC	1.83	3.205	29.28	789.53	472.30
(+)C	2.11	2.211	28.65	770.80	464.86
EC	2.11	2.754	28.65	769.64	463.99
EGCG	5.82	5.231	42.78	1112.32	639.42
ECG	6.11	4.024	42.14	1113.40	643.67

Обозначения: $\lg P$ – логарифм фактора гидрофобности, μ – дипольный момент, α – поляризуемость, V – молекулярный объем, S – площадь молекулы.

Таблица 3. Факторы удерживания (k) катехинов для различных составов подвижных фаз

Соединение	Вода–Ацетонитрил			Вода–Метанол			
	80/20	85/15	90/10	70/30	75/25	80/20	85/15
EGC	0.100	0.219	1.212	0.210	0.525	1.170	2.711
(+)C	0.211	0.614	1.952	0.383	0.744	1.426	2.739
EC	0.424	1.250	4.107	0.679	1.470	3.241	7.858
EGCG	0.464	1.402	5.170	1.281	2.399	4.774	10.358
ECG	1.517	5.250	20.829	2.599	5.452	12.160	29.180

где t_R – время удерживания исследуемого соединения (мин), t_M – мертвое время удерживания, рассчитанное по удерживанию нитрита калия (мин), V_M – мертвый объем колонки (см³), V_a – объем адсорбционного слоя в колонке (см³), W_a и $s_{уд}$ – масса (г) и удельная поверхность адсорбента (м²/г), k_i и k_{st} – факторы удерживания исследуемого соединения и стандарта (эпикатехин (ЕС)).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В целях оптимального проведения хроматографического процесса брали разные модификаторы (ацетонитрил и метанол) подвижной фазы

(ПФ) – воды в различных соотношениях. Порядок элюирования катехинов на различных ПФ не менялся. На рис. 1 представлены хроматограммы их разделения на ПФ с различными модификаторами. В табл. 3 представлены значения факторов удерживания исследуемых катехинов на нескольких ПФ с различным содержанием модификаторов.

Из табл. 3 видно, что когда в качестве модификатора использовали метанол, время выхода сорбатов увеличивалось и становилось значительно больше, чем при разделении этой же смеси на подвижной фазе, в которой модификатором служил ацетонитрил. Это объясняется более сильными специфическими взаимодействиями между молекулами воды и метанола по сравнению с моле-

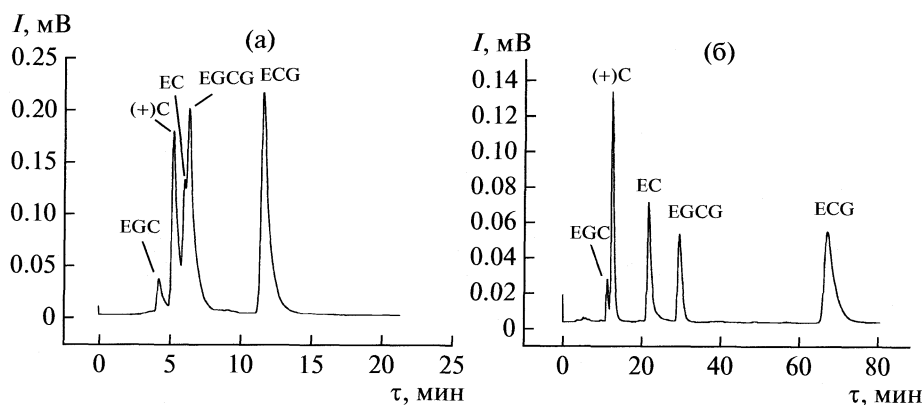


Рис. 1. Хроматограммы смеси катехинов: а – ПФ–вода–ацетонитрил (80/20, об. %); б – ПФ–вода–метанол (80/20, об. %).

Таблица 4. Хроматографическое удерживание и термодинамические характеристики сорбции катехинов в системах С18–вода–ацетонитрил и С18–вода–метанол (содержание модификаторов 20 об. %)

Соединение	Вода–Ацетонитрил(80/20)				Вода–Метанол(80/20)			
	k	$K_G, \text{с} \times 10^3, \text{см}^3/\text{м}^2$	K_x	$-\Delta_a \bar{G}^\circ, \text{кДж/моль}$	k	$K_G, \text{с} \times 10^3, \text{см}^3/\text{м}^2$	K_x	$-\Delta_a \bar{G}^\circ, \text{кДж/моль}$
EGC	0.100	0.53	1.43	0.88	1.170	7.02	6.78	4.74
(+)C	0.211	1.06	1.85	1.52	1.426	8.56	8.04	5.16
EC	0.424	2.25	2.8	2.55	3.241	19.40	17.01	7.02
EGCG	0.464	2.46	2.97	2.69	4.774	28.60	24.58	7.93
ECG	1.517	8.00	7.45	4.97	12.160	72.90	61.07	10.20

кулами воды и ацетонитрила. Вследствие этого молекулам катехинов энергетически выгоднее взаимодействовать с неполярной неподвижной фазой за счет дисперсионных взаимодействий в системе вода–метанол, а не разрушать сольваты “вода–метанол” и специфически взаимодействовать с молекулами элюента. В системе вода–ацетонитрил молекулам катехинов легче вступать в специфические взаимодействия с компонентами подвижной фазы вследствие более легкого разрушения сольватов “вода–ацетонитрил”. Выше описанные объяснения полностью согласуются с сольвофобной теорией удерживания в ОФ ВЭЖХ [5].

Рост факторов удерживания в ряду EGC–(+)C–EC–EGCG–ECG можно объяснить увеличением вкладов дисперсионных взаимодействий с сорбентом; в этом же ряду возрастает параметр гидрофобности, который является количественной характеристикой способности сорбата вступать в дисперсионные взаимодействия с неподвижной неполярной фазой. В системе вода–ацетонитрил наиболее трудно разделяемой парой соединений являются эпикатехин и эпигаллокатехингаллат, тогда как в системе вода–метанол, соответственно, эпигаллокатехин и катехин.

С увеличением числа гидроксильных групп в молекуле эпигаллокатехина (EGC) по сравнению с (+)катехином ((+)C) и эпикатехином (EC) уменьшается его хроматографическое удерживание. Это связано с тем, что с увеличением полярных гидроксильных групп в молекуле усиливаются специфические взаимодействия с компонентами подвижной фазы. Эпигаллокатехингаллат и эпикатехингаллат, содержащие в положении 3 заместитель галлат, удерживаются в колонке дольше по сравнению с негаллированными катехинами. Это, по видимому, связано с тем, что галлат увеличивает объем и массу катехинов, а также вводит в молекулу дополнительную систему из 6 π -электронов, за счет которых усиливаются неспецифические взаимодействия с неполярной неподвижной фазой. Диастереоизомеры ((+)катехин и эпикатехин) имеют разные дипольные моменты (табл. 2),

но при этом эпикатехин, характеризующийся большим его значением, удерживается сильнее. Эта “аномалия”, очевидно, объясняется тем, что в молекуле эпикатехина образуются внутримолекулярные водородные связи между гидроксильными группами заместителей в 2 и 3 положениях, вследствие чего ослабевают специфические взаимодействия с компонентами подвижной фазы, что и приводит к увеличению дисперсионных взаимодействий с неполярной неподвижной фазой. В табл. 4 представлены термодинамические характеристики сорбции катехинов при использовании различных ПФ.

Из табл. 4 видно, что сорбция катехинов из бинарного растворителя вода–ацетонитрил гораздо меньше, чем из растворителя вода–метанол. Это связано с тем, что молекула ацетонитрила более гидрофобна по сравнению с молекулой метанола. Менее гидрофобные молекулы метанола легче вытесняются из сорбционного слоя молекулами катехинов, что приводит к увеличению значений сорбции и, следовательно, хроматографического удерживания. Изменения стандартной дифференциальной мольной энергии Гиббса для всех исследуемых катехинов отрицательные для систем с различными подвижными фазами, что говорит о смещении равновесия в сторону процесса сорбции данных соединений на неполярной поверхности из многокомпонентных полярных растворителей. Из табл. 4 видно, что эпикатехингаллат (ECG) имеет самые высокие значения характеристик сорбции. Это очевидно связано с большим значением параметра гидрофобности и поляризуемости ($\lg P = 6.11$, $\alpha = 42.14$) (табл. 2) по сравнению с другими исследуемыми катехинами.

Для количественной оценки различий в удерживании исследуемых соединений определяли разности их дифференциальных мольных энергий сорбции Гиббса ($\delta(\Delta G)_{i, st}$) для пары сорбат – стандарт, рассчитанные по формуле (5) (табл. 5). В качестве стандартного соединения брали эпикатехин (EC), вследствие его наиболее простого

Таблица 5. Разность дифференциальных мольных энергий Гиббса сорбции катехинов ($\delta(\Delta G)_{i, \text{st}}$, Дж/моль)

Соединение	Вода–Ацетонитрил			Вода–Метанол			
	80/20	85/15	90/10	70/30	75/25	80/20	85/15
EGC	3577	4313	3022	2906	2549	2523	2635
(+)C	1728	1760	1842	1417	1686	2033	2609
EC	0	0	0	0	0	0	0
EGCG	–223	–284	–570	–1571	–1212	–959	–684
ECG	–3156	–3553	–4020	–3323	–3245	–3274	–3248

Таблица 6. Коэффициенты a и n' уравнения Снайдер–Сочевинского для катехинов в системах вода–ацетонитрил ($0.035 < X_m < 0.080$) и вода–метанол ($0.07 < X_m < 0.16$)

Соединение	Вода–Ацетонитрил			Вода–Метанол		
	n'	$-a$	r	n'	$-a$	r
EGC	3.32	4.69	0.992	3.19	3.18	0.993
(+)C	2.92	3.87	0.997	2.47	2.36	0.995
EC	2.97	3.61	0.998	3.08	2.60	0.998
EGCG	3.15	3.78	0.999	2.63	1.98	0.999
ECG	3.43	3.57	0.998	3.05	2.00	0.998

строения по сравнению с другими исследуемыми катехинами; кроме того, он является, как и большинство других изучаемых соединений, левовращающим изомером.

Величины $\delta(\Delta G)_{i, \text{st}}$ дают оценку вкладов заместителей в энергию сорбции относительно стандарта эпикатехина. Из табл. 5 следует, что вклад одной гидроксильной группы в удерживание на фазе с модификатором ацетонитрилом больше по сравнению с вкладом этой же группы на фазе с модификатором метанолом. Например, если рассмотреть удерживание EC и EGC на фазах с 20 об. % модификаторов видно, что в ацетонитрильном элюенте вклад одной гидроксильной группы составляет 3577 Дж/моль, а в метанольном составляет 2523 Дж/моль. Таким образом, можно предположить, что данная гидроксильная группа более склонна к специфическому взаимодействию с ацетонитрилом, по сравнению с метанолом для данных соединений и в данных условиях хроматографирования. Вклад галлатного заместителя в удерживание на фазах с различными модификаторами сопоставим. Например, при рассмотрении EC и ECG фазах с 20 об. % модификаторов видно, что вклад галлата в обоих элюентах практически одинаков (3156 и 3274 Дж/моль соответственно). Можно предположить что, галлатный заместитель взаимодействует одинаково с метанолом и ацетонитрилом, и удерживание галлированных катехинов увеличивается за счет наличия объемного заместителя с большой массой. Но если рассмотреть ECG и EGCG видно, что при на-

личии гидроксильной группы в 5'-положении удерживание ECG уменьшается и вклад этой группы относительно EGCG на фазе с 20 об. % содержанием ацетонитрила составляет 2933 Дж/моль, а на фазе с 20 об. % содержанием метанола – 2315 Дж/моль.

Для более детального изучения сорбции исследуемых гетероциклических кислородсодержащих соединений целесообразно рассмотреть применимость существующих моделей описывающих сорбцию веществ в ОФ ВЭЖХ.

Модель Снайдер–Сочевинского [6, 7] описывает зависимость величины удерживания от состава подвижной фазы в виде линейного уравнения $\lg k = a - n' \lg X_m$, где n' – отношение площадей молекулы сорбата и наиболее сильно сорбирующегося компонента подвижной фазы в сорбционном слое. На рис. 2 представлены зависимости в координатах уравнения Снайдер–Сочевинского ($\lg k - \lg X_m$). На основании полученных зависимостей рассчитаны коэффициенты уравнения Снайдер–Сочевинского (табл. 6).

Из табл. 6 видно, что для всех соединений $n' \approx 3$. Величина n' по модели Снайдер–Сочевинского представляет собой число молекул органического модификатора, вытесняемое при сорбции одной молекулой хроматографируемого вещества. Таким образом, можно сделать вывод о том, что молекулы катехинов с поверхности сорбента вытесняют три молекулы органического модификатора. Так как для всех исследованных молекул величина n' примерно одинаковая, то можно сде-

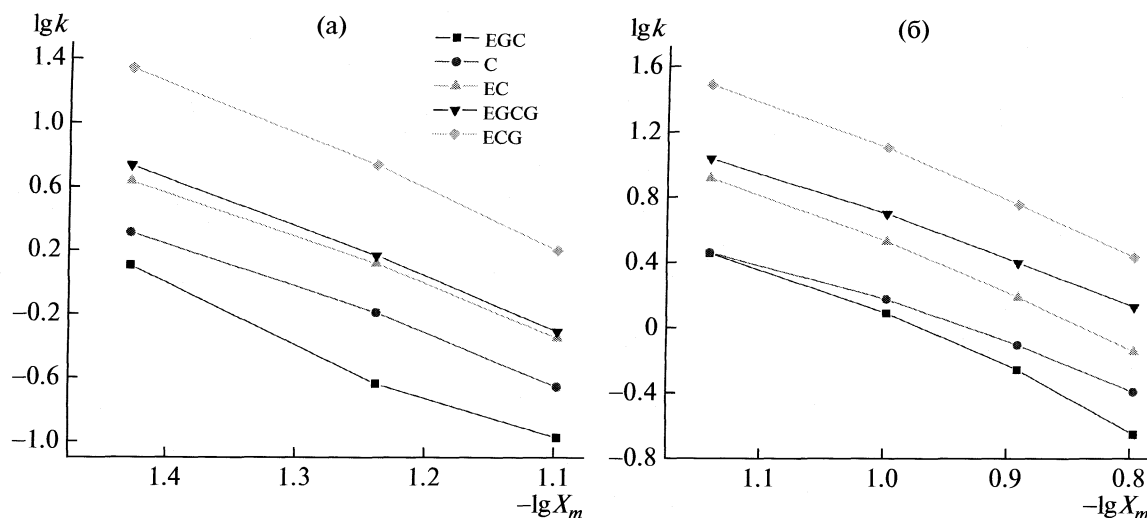


Рис. 2. Зависимости логарифма фактора удерживания ($\lg k$) от логарифма мольной доли ацетонитрила (а) и метанола (б) ($\lg X_m$) для катехинов.

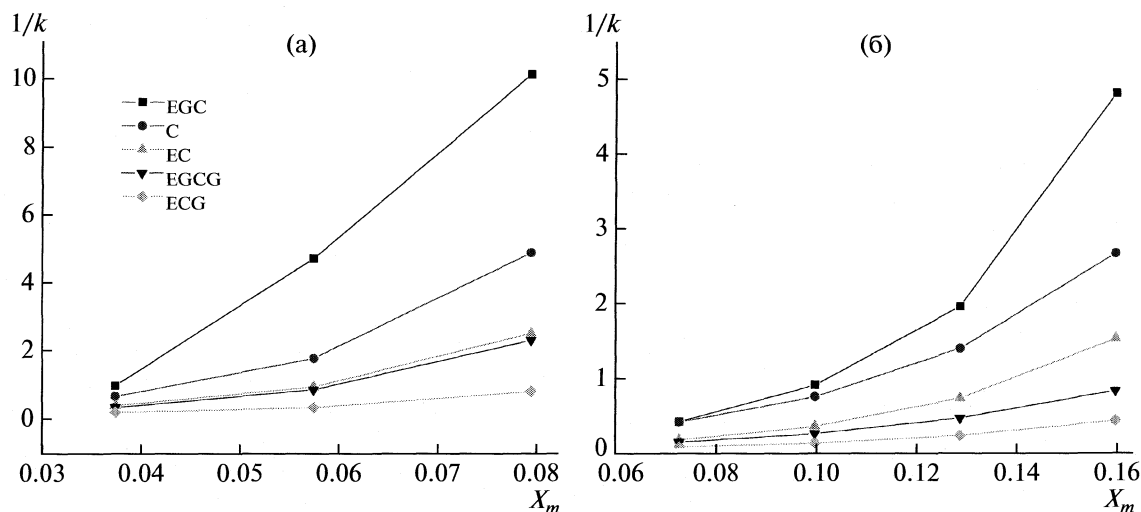


Рис. 3. Зависимости обратной величины фактора удерживания ($1/k$) от мольной доли ацетонитрила (а) и метанола (б) (X_m) в подвижной фазе.

лать предположение об одинаковом механизме сорбции последних в исследованных системах, а именно они взаимодействуют с сорбентом конденсированными ядрами.

Модель Скотта–Кучеры [8] связывает удержание сорбата с мольной долей модификатора уравнением $1/k = A + BX_m$, где A , B – константы; X_m – мольная доля органического модификатора. На рис. 3 представлены зависимости в координатах уравнения Скотта–Кучеры ($1/k - X_m$). Из рис. 3 видно, что для исследуемой области концентраций органических модификаторов в подвижной фазе линейная зависимость выполняется только для эпикатехингаллата (ECG), что свидетельствует о слабых специфических взаимодействиях дан-

ного сорбата с органическим модификатором. Это связано, по-видимому, с тем, что эпикатехингаллат (ECG) обладает большой поляризуемостью и фактором гидрофобности и, соответственно, более склонен вступать в дисперсионные взаимодействия с неполярной неподвижной фазой, чем другие исследованные катехины. Для остальных катехинов зависимости $1/k - X_m$ являются вогнутыми. Это свидетельствует о том, что эти катехины взаимодействуют с компонентами подвижной фазы, образуя с ними ассоциаты.

Более точную информацию о механизме сорбции, можно получить, используя модель Эльтекова [9, 10]. При условии образования монослоя по-

стоянного состава на поверхности сорбента получено уравнение:

$$\ln K_x = Z - m \ln X_m - n \ln(1 - X_m),$$

где X_m — мольная доля органического модификатора в подвижной фазе; m и n — число молекул модификатора и основного компонента в подвижной фазе, вытесняемое одной молекулой сорбата.

Модель Эльтекова учитывает роль конкурентной сорбции исследуемых соединений и компонентов подвижной фазы. В табл. 7 представлены коэффициенты уравнения Эльтекова. При использовании в качестве модификатора метанола $m > n$ для всех изучаемых катехинов, т.е. конкурентная сорбция осуществляется за счет вытеснения из сорбционного слоя молекул метанола (табл. 7). Можно предположить, что в области малых концентраций метанола в элюенте ($X_m = 0.07-0.16$) поверхностный слой сорбента содержит больше молекул метанола, по сравнению с молекулами воды. В области концентраций ацетонитрила $X_m = 0.035-0.080$ в системе вода—ацетонитрил $n > m$, и можно предположить, что катехинам легче вытеснить с поверхности сорбента молекулы воды, а не молекулы ацетонитрила, так как последние гидрофобные и склонны к сильным гидрофобным взаимодействиям с неполярной неподвижной фазой. Полученные результаты также свидетельствуют, что в области малых равновесных концентраций ацетонитрила на поверхности неполярного сорбента в адсорбционной фазе сосуществуют адсорбированные молекулы ацетонитрила и воды; вероятно, что содержание молекул воды в адсорбционном слое больше, чем молекул ацетонитрила. В этом случае вытеснение катехинами молекул воды с поверхности будет преобладающим в конкурентной сорбции. Таким образом, эксперимент показал, что природа органического модификатора в обращенно-фазовой ВЭЖХ сильно влияет на физико-химические характеристики процессов сорбции катехинов и, как следствие, на селективность системы в целом.

В результате исследований получена достаточно полная информация, касающаяся физико-химических особенностей сорбции катехинов из жидких полярных растворов на неполярном сор-

Таблица 7. Коэффициенты Z , m и n уравнения Эльтекова в системе C_{18} — вода — органический модификатор

Соединение	$-Z$	m	n
Вода—Ацетонитрил			
EGC	8.934	6.10	6.56
(+)C	3.158	2.84	8.13
EC	4.18	3.44	13.76
EGCG	3.598	3.42	8.21
ECG	1.828	2.82	—
Вода—Метанол			
EGC	2.69	3.35	3.32
(+)C	1.91	2.72	2.01
EC	2.439	3.56	2.39
EGCG	2.016	3.29	2.58
ECG	1.485	3.32	—

бенте, и показана применимость существующих в ВЭЖХ моделей к описанию удерживания этих веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Запрометов М.Н.* Фенольные соединения. Распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука, 1993. 272 с.
2. *Машиковский М.Д.* Лекарственные средства. В 2-х томах. М.: Медицина, 1993. Т. 1. 731 с. Т. 2. 685 с.
3. *Запрометов М.Н.* Биохимия катехинов. М.: Наука, 1964. 294 с.
4. *Middleton E., Kandaswami C., Theoharides T.* // Pharmacological Rev. 2000. 52. P. 673.
5. *Vailaya A., Horvath C.* // J. Chromatogr. 1998. V. 829. № 1.
6. *Snyder L.R.* Principles of Adsorption Chromatography. N.Y.: Marcel Dekker, 1968. 413 p.
7. *Soczewinski E.* // Anal. Chem. 1969. V. 41. № 1. P. 179.
8. *Scott R.P.W., Kucera P.* // J. Chromatog. 1975. V. 112. № 1. P. 425.
9. *Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2573.
10. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 915.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544:547:27

ДИНАМИЧЕСКАЯ ХРОМАТОМЕМБРАННАЯ ЖИДКОСТНАЯ
ХЕМОСОРБЦИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫХ МАТРИЦАХ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫМ
МАТЕРИАЛОМ

© 2010 г. О. В. Родинков, А. С. Бугайченко, Л. Н. Москвин

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: rodinkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.07.2009 г.

Рассмотрены закономерности хроматомембранной жидкостной хемосорбции микропримесей из потока газовой фазы в бипористых политетрафторэтиленовых матрицах, макропоры которых заполнены абсорбирующим раствором, а микропоры, по которым проходит поток газовой фазы, содержат адсорбционно-активный по отношению к выделяемым веществам материал. Показано, что введение в матрицу адсорбента позволяет увеличить эффективность хемосорбционного выделения.

Динамическая абсорбция микропримесей газообразных веществ из потока газовой фазы жидкими поглотительными растворами является универсальным методом их выделения и концентрирования при анализе воздуха [1, 2]. Эффективность абсорбции зависит от степени диспергирования жидкой фазы и при прочих равных условиях увеличивается с ростом площади межфазной поверхности жидкость–газ [3]. Это делает очевидными преимущества хроматографического варианта абсорбции, когда абсорбирующая жидкость находится на поверхности пористого носителя. При этом жидкая фаза может присутствовать в порах смачиваемого носителя и прочно удерживаться там адгезионными силами (фронтальный вариант газо-жидкостной хроматографии [4, 5]), либо находиться в макропорах несмачиваемой бипористой матрицы, оставляя свободными микропоры для потока газовой фазы (динамическая хроматомембранная абсорбция [6, 7]). Оба варианта обладают близкой эффективностью и могут быть описаны в рамках теории эквивалентных теоретических тарелок [7].

Физико-химические закономерности хроматомембранной жидкостной хемосорбции в матрице из чистого политетрафторэтилена (ПТФЭ), не абсорбирующего выделяемые сорбаты, рассмотрены ранее [8]. Установлено, что основными факторами, от которых зависит эффективность хемосорбции, являются скорость химической реакции и скорость перемещения зон сорбатов через массообменный слой. На основании этого можно предположить, что введение в матрицу адсорбционно-активного по отношению к выделяемым сорбатам материала, которое приводит к

уменьшению скорости перемещения зон сорбатов за счет их адсорбции из газовой фазы, должно увеличивать эффективность их хемосорбционного выделения.

Цель работы — разработка физико-химической модели хроматомембранной жидкостной хемосорбции микропримесей из потока газовой фазы на композиционных матрицах из бипористого ПТФЭ, макропоры которых заполнены хемосорбирующим раствором, а микропоры содержат адсорбент (активный уголь).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В соответствии с теорией эквивалентных тарелок, массообменный слой может рассматриваться как ряд одинаковых последовательно соединенных тарелок, в каждой из которых устанавливается межфазное равновесие [9]. При прохождении через тарелку бесконечно малого объема подвижной газовой фазы dV , содержащей сорбат, он перераспределяется между объемами газовой (V_G), жидкой (V_L) и твердой (V_S) фаз, находящимися в этой тарелке, и определенная доля сорбата реагирует в жидкой фазе с образованием нелетучего продукта. Дифференциальное уравнение материального баланса для i -ой тарелки может быть записано в виде:

$$c_{i-1}dV = c_i dV + V_G dc_i + V_L dc_{Li} + V_S dc_{Si} + V_L v_{cr} dt, \quad (1)$$

где c_{i-1} и c_i — концентрация сорбата в подвижной газовой фазе ($i-1$)-ой и i -ой тарелки соответственно (моль/дм³), V — объем газовой фазы, прошедший че-

рез тарелку (дм^3), c_{Li} — концентрация сорбата в стационарной жидкой фазе i -ой тарелки (моль/дм^3), c_{Si} — концентрация сорбата в стационарной твердой фазе i -ой тарелки (моль/дм^3), v_{cr} — скорость химической реакции сорбата ($\text{моль/дм}^3 \text{ мин}$), t — время хемосорбции, мин. Как было установлено ранее, при использовании композиционных угольно-фторопластовых матриц адсорбцией на поверхности ПТФЭ можно пренебречь [10]. Поэтому величины с индексом “S” здесь и далее относятся только к адсорбенту — активному углю. В соответствии с условиями равновесия:

$$c_{Li} = K_{LG}c_i, \quad (2)$$

$$c_{Si} = K_{SG}c_i, \quad (3)$$

где K_{LG} и K_{SG} — безразмерные коэффициенты распределения сорбата между жидкой и газовой и твердой и газовой фазами соответственно. Очевидна взаимосвязь между безразмерным и общепринятым коэффициентом адсорбции K_{SG}^0 , который в силу того, что для твердого тела используется не объемная, а поверхностная концентрация компонента, имеет размерность $\text{см}^3/\text{м}^2$: $K_{SG} = K_{SG}^0 S_{уд} \rho$ ($S_{уд}$ — удельная поверхность адсорбента ($\text{м}^2/\text{г}$), ρ — его истинная плотность (г/см^3)).

Учитывая ничтожно малую концентрацию сорбата в жидкой фазе по сравнению с концентрацией реагента, можно пренебречь изменением концентрации реагента в процессе хемосорбции. При этом условии химическая реакция взаимодействия сорбата с реагентом может рассматриваться как реакция псевдопервого порядка [11], скорость которой прямо пропорциональна концентрации сорбата в жидкой фазе:

$$v_{cr} = kc_{Li} = kK_{LG}c_i, \quad (4)$$

где k — формальная константа скорости реакции сорбата с реагентом, мин^{-1} . Время хемосорбции t связано с объемной скоростью газовой фазы (W , $\text{дм}^3/\text{мин}$) очевидным соотношением:

$$t = V/W. \quad (5)$$

При постоянной объемной скорости газовой фазы:

$$dt = dV/W. \quad (6)$$

Подставив выражения (2)–(4) и (6) в уравнение (1) и проделав несложные преобразования, приходим к следующему дифференциальному уравнению:

$$(c_{i-1} - c_i - c_i V_L k K_{LG} / W) dV = (V_G + V_L K_{LG} + V_S K_{SG}) dc_i. \quad (7)$$

Отличие уравнения (7) от аналогичного уравнения, полученного ранее [8] для матрицы, не модифицированной адсорбентом, состоит только в наличии дополнительного слагаемого $V_S K_{SG}$, отражающего вклад адсорбции сорбата на поверх-

ности адсорбента в его удерживание в случае композиционной матрицы. При сорбции микропримесей изотермы межфазного распределения и адсорбции, как правило, линейны, и интегрирование подобных уравнений не представляет труда. В этом случае, как показано в [8], при числе эквивалентных теоретических тарелок, равном n , взаимосвязь между концентрациями сорбата в газовой фазе на выходе из хроматомембранной ячейки (c) и входе в нее (c_0) может быть записана в виде:

$$c = c_0 \left(1 - \exp[-(nV/A)(R/n + 1)] \times \right. \quad (8)$$

$$\left. \times \sum_{S=0}^{n-1} [(nV/A)(R/n + 1)]^S / S! \right) / (R/n + 1)^n,$$

$$A = V'_G + V'_L K_{LG} + V'_S K_{SG}, \quad (9)$$

$$R = V'_L k K_{LG} / W. \quad (10)$$

В выражениях (9) и (10) штрихом обозначены общие объемы соответствующих фаз в массообменном слое хроматомембранной ячейки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью оценки влияния адсорбции на эффективность хемосорбционного выделения сорбатов проводили изучение абсорбции из потока азота ацетона и метилэтилкетона водным раствором NaHSO_3 (0.1 М) и триэтиламина водным раствором HCl (1 М) в идентичных хроматомембранных ячейках с немодифицированной и композиционной матрицей, содержащей 5 мас. % активного угля БАУ. Выбор подобных абсорбционных систем обусловлен сильно различающимися скоростями химических реакций сорбатов с реагентами. Взаимодействие кетонов с бисульфитом-ионом с образованием нелетучих бисульфиткетонов происходит с относительно невысокой скоростью, сопоставимой со скоростью растворения кетонов в воде. Ионизация же триэтиламина в сильно кислой среде происходит практически мгновенно. Используемые для выделения сорбатов хроматомембранные матрицы имели цилиндрическую форму с диаметром и высотой, равными 1.6 см, и заполнялись одним и тем же объемом абсорбирующего раствора ($V'_L = 1.5 \text{ см}^3$). Модельные газовые смеси сорбатов получали путем пропускания потока азота через водный раствор с заданными концентрациями сорбатов. Регулирование и поддержание расхода воздуха осуществлялось с помощью регулятора расхода газа газового хроматографа, измерение расхода — мыльно-пленочным расходомером.

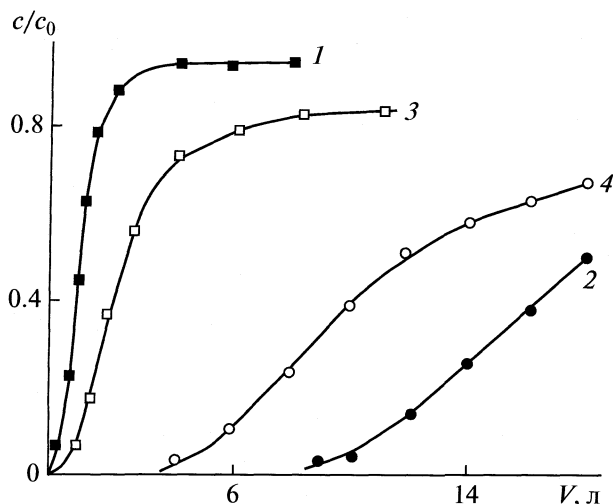


Рис. 1. Выходные кривые удерживания метилэтилкетона (1, 2) и ацетона (3, 4) с концентрациями 0.1 мг/л из потока азота в хроматомембранной ячейке, заполненной водным раствором NaHSO_3 (0.3 M), с немодифицированной (1, 3) и композиционной матрицей (2, 4). Расход азота — 0.50 л/мин.

Измеряли концентрации сорбатов в потоке воздуха на входе (c_0) и выходе (c) из хроматомембранной ячейки. С этой целью соответствующие потоки направляли в дозирующую петлю газового хроматографа Цвет-500, снабженного пламенно-ионизационным детектором, мало чувствительным к парам воды, и насадочной колонкой с хроматосорбом-101 (100×0.3 см). Определяли зависимости величины c/c_0 от объема пропущенной пробы V (выходные кривые удерживания). На основании результатов хроматографического анализа установлено постоянство концентраций сорбатов на входе в хроматомембранную ячейку в течение проведения эксперимента, а коэффициенты распределения (K_{LG}) ацетона, метилэтилкетона и триэтиламина между водной и газовой фазой при 20°C составляли 760 ± 20 , 590 ± 20 и 380 ± 10 соответственно.

Экспериментальные подробности получения композиционных угольно-фторопластовых матриц и методика определения объемов фаз и коэффициентов адсорбции в полученных матрицах изложены в работе [10]. Коэффициенты адсорбции (K_{SG}) определяли на основании выходных кривых удерживания сорбатов из потока модельных газовых смесей при их пропускании через композиционную матрицу, не заполненную абсорбирующим раствором, путем деления найденных объемов удерживания на истинный объем адсорбента. Коэффициенты адсорбции при 20°C составили для ацетона $(9.8 \pm 0.6) \times 10^4$, для метилэтилкетона $(21 \pm 1) \times 10^4$, для триэтиламина $(36 \pm 2) \times 10^4$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из уравнений (8) и (9) введение в матрицу адсорбента и соответствующее увеличение параметра A при прочих равных условиях приводит к уменьшению концентрации сорбатов c в потоке газовой фазы на выходе из хроматомембранной ячейки. Однако, если константа скорости химической реакции относительно мала и отвечает условию $k \ll W/V_L K_{LG}$, то химическое взаимодействие не существенно влияет на концентрацию сорбата на выходе из хроматомембранной ячейки. В этом случае $R/n \ll 1$ и уравнение (8) преобразуется в уравнение, аналогичное предложенному ранее [12] для описания процесса многоступенчатой газовой экстракции без химического связывания сорбатов:

$$c = c_0 \left\{ 1 - \exp \left[- (nV/A) \sum_{S=0}^{n-1} [(nV/A)^S / S!] \right] \right\}. \quad (11)$$

Введение сорбента в матрицу и соответствующее ему увеличение величины A , как следует из уравнения (11) должно приводить к увеличению объемов до проскока сорбатов. На рис. 1 приведены выходные кривые удерживания ацетона и метилэтилкетона на немодифицированной и композиционной матрице (5% угля БАУ от массы ПТФЭ). Как видно из приведенного рис. 1, введение в матрицу адсорбента действительно приводит к значительному увеличению объемов до проскока сорбатов. Причем это увеличение для метилэтилкетона в несколько раз больше, чем для слабее адсорбируемого ацетона. В случае немодифицированной матрицы метилэтилкетон, у которого K_{LG} меньше, чем у ацетона, удерживается слабее последнего.

Увеличение содержания угля в композиционной матрице приводит к пропорциональному увеличению параметров удерживания сорбатов [10]. Однако его максимальное содержание, при котором еще возможно формирование матрицы, необходимой для осуществления хроматомембранного массообменного процесса, зависит от пористости ПТФЭ носителя и не превышает 5–7 мас. %.

В случае достаточно быстрого химического связывания сорбата, т.е. если $k \gg W/V_L K_{LG}$, то $R/n \gg 1$ и из уравнения (8) следует, что при достаточно больших объемах пропущенного газа ($V \gg A/n$) справедливо приближенное равенство:

$$c \approx c_0 (n/R)^n = c_0 (nW/V_L k K_{LG})^n. \quad (12)$$

На рис. 2 приведены выходные кривые удерживания триэтиламина из потока азота на немодифицированной и композиционной матрице. Как видно из приведенного рис., введение в матрицу адсорбента также как и при абсорбционном выделении кетонов приводит к значительному

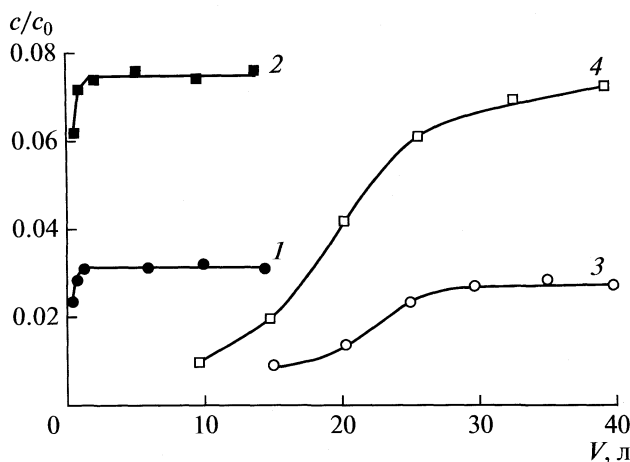


Рис. 2. Выходные кривые удерживания триэтиламина (0.5 мг/л) из потока азота в хроматомембранной ячейке, заполненной водным раствором HCl (1 М), с немодифицированной (1, 2) и композиционной матрице (3, 4). Расход азота: 0.25 (1, 3) и 0.50 л/мин (2, 4).

увеличению объемов до проскока триэтиламина. За счет достаточно быстрой ионизации триэтиламина в этом случае концентрация сорбата на выходе из ячейки в несколько раз меньше, чем его концентрация на входе. Как и следует из уравнения (12), при прочих равных условиях увеличение расхода газа приводит к увеличению концентрации сорбата на выходе из ячейки.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку настоящей работы (код проекта № 09-03-00011a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муравьева С.И., Буковский М.И., Прохорова Е.К. и др. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Химия, 1991. 368 с.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство. СПб.: Анатолия, 2002. 755 с.
3. Рамм В.М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. С. 30.
4. Novak J., Vasak V., Janak J. // *Analyt. Chem.* 1965. V. 37. P. 660.
5. Vitenberg A.G. // *J. Chromatogr.* 1991. V. 556. P. 1.
6. Москвин Л.Н., Родинков О.В., Катрузов А.Н. // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 8. С. 835.
7. Родинков О.В., Москвин Л.Н., Сеницына Т.В., Григорьев Г.Л. // Там же. 1998. Т. 53. № 4. С. 373.
8. Родинков О.В., Москвин Л.Н. // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 2. С. 329.
9. Кейлеманс А. Хроматография газов / Под ред. С.З. Рогинского. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. С. 168.
10. Родинков О.В., Карпов Д.С., Москвин Л.Н. // *Журн. аналит. химии.* 2007. Т. 62. № 12. С. 1238.
11. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. С. 632.
12. Мариничев А.Н., Виттенберг А.Г. // *Журн. прикл. химии.* 1990. Т. 63. № 10. С. 2385.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА РАЗДЕЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА КОЛОНОК В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2010 г. А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 20.07.2009 г.

В рамках модели Гиддингса, учитывающей зависимость коэффициентов уравнения Ван-Деемтера от давления, исследовано изменение эффективности полый капиллярной колонки при изменении величин входного и выходного давлений газа-носителя. Показано, что наблюдаемая зависимость ВЭТТ от входного и выходного давлений может быть аппроксимирована поверхностью в форме согнутого листа бумаги, когда минимальные значения ВЭТТ расположены по линии сгиба. Установлено, что любое сечение поверхности фактически представляет кривую Ван-Деемтера в соответствующих координатах. Наибольший интерес представляет зависимость минимальной ВЭТТ от величин входного и выходного давлений, которая определяет оптимальные параметры эксплуатации колонки. Показано, что, в пределах изученных в работе давлений, минимальная ВЭТТ монотонно снижается при повышении давления. Отмечено, что экспериментальная проверка модели показала хорошее соответствие находимых оптимальных значений входного и выходного давлений со значениями предсказываемыми моделью; в то же время экспериментально найденное улучшение эффективности колонки оказывается меньше, чем оно предсказывается теорией. Рассмотрены возможные причины расхождений между теорией и экспериментом.

Идея о влиянии относительного давления $P = p_i/p_0$, где p_i — давление на входе в колонку и p_0 — давление на выходе из колонки, на эффективность хроматографической колонки в газовой хроматографии (ГХ) была высказана Скоттом и др. [1–4] еще в середине прошлого века. Согласно феноменологическим рассуждениям Скотта, лишь небольшая часть колонки работает при оптимальной скорости потока газа-носителя, тогда как большая ее часть находится в условиях далеких от оптимальных. Особенно неблагоприятная ситуация, согласно Скотту, складывается в концевой части колонки. Здесь скорость движения газа-носителя намного превышает оптимальную, что приводит к значительному размыванию пика ввиду возрастания сопротивления массопередаче между подвижной и стационарной фазами.

Решение этой проблемы Скотт видел в уменьшении относительного давления на колонке, поскольку в этом случае, согласно его представлениям, большая часть колонки будет работать при оптимальной скорости газа-носителя. Свои предположения Скотт проверил на наполненной колонке длиной 290 см и диаметром 2.2 мм, наполненной сорбентом зернением 160–200 меш. Он обнаружил 30%-е улучшение эффективности, когда относительное давление на колонке уменьшалось от величины 8.2 до 2.4. Уменьшение величины относительного давления достигалось путем сужения сопла горелки в пламенно-ионизационном детекторе (ПИД), к которому подсоединя-

лась колонка. Фактически, это был рестриктор, совмещенный с горелкой ПИД. При этом увеличивалось давление как на выходе из колонки, так, соответственно, и на входе, чтобы обеспечить необходимую скорость потока подвижной фазы. В результате среднее давление в системе поднималось примерно до 14 атм, но влияние этого фактора на эффективность колонки Скотт не учитывал.

В одной из публикаций [5] мы рассмотрели влияние относительного давления на эффективность колонки в ГХ на примере простой модели Ван-Деемтера, когда коэффициенты уравнения Ван-Деемтера считаются не зависящими ни от скорости потока газа-носителя, ни от давления газа-носителя в колонке. В этом приближении, теоретическая модель не предполагает какого-либо влияния относительного давления на эффективность колонки и указывает лишь на то, что оптимальная скорость потока подвижной фазы, обеспечивающая минимальное значение высоты теоретической тарелки, может быть реализована для широкого набора входных и выходных давлений, если они отвечают определенному критерию. Проверка этих теоретических выводов проведена на примере высокоэффективной капиллярной колонки и показала лишь частичное согласие теории и практики. Так, при изменении величины относительного давления в колонке от 2 до примерно 1.1, высота теоретической тарелки уменьшилась всего лишь от 0.22 мм до 0.19 мм, что находится в пределах погрешности измере-

ний. В то же время, это изменение относительно давления вызывало двукратное уменьшение величины оптимальной скорости потока газа-носителя и привело к “сжатию” кривой Ван-Деемтера, вследствие значительного возрастания параметра C в соответствующем уравнении, хотя эти эффекты и не предполагаются теоретической моделью.

Можно отметить несколько причин, которые могли привести к расхождению экспериментальных данных, как с выводами простой теоретической модели, так и с результатами, описанными Скоттом. Во-первых, колонка, использованная Скоттом, была не очень эффективной по современным понятиям и возрастание давления в системе могло приводить к изменению качества упаковки колонки и, соответственно, ее эффективности. Во-вторых, для создания повышенного давления на выходе из колонки Скотт не просто использовал рестриктор, а встраивал его в горелку ПИД. Как при этом изменялся вклад, вносимый самим детектором в размывание пика, остается не ясным. И, наконец, диапазон изменения относительных давлений в опытах Скотта был заметно более широким, чем в наших опытах с поллой капиллярной колонкой. Это должно вызывать и более заметные изменения эффективности колонки.

Расхождения с теоретической моделью объясняются, в первую очередь, сделанным в простой модели предположением о независимости коэффициентов уравнения Ван-Деемтера от скорости потока подвижной фазы и давления в колонке. Детальное изучение факторов, влияющих на величину коэффициентов, показало, что они зависят, в том числе, и от коэффициентов диффузии сорбата в подвижной и стационарной фазах [6]. По крайней мере, первый из коэффициентов диффузии напрямую связан с давлением газа-носителя и, следовательно, содержащие его коэффициенты уравнения Ван-Деемтера не могут считаться постоянными в условиях эксперимента.

С целью достижения большего соответствия между теоретической моделью и реальной системой в данной работе представлено изучение влияния давления на эффективность колонок в ГХ на основе модели Ван-Деемтера, расширенной Гиддингсом, и учитывающей зависимость коэффициентов уравнения Ван-Деемтера от давления [7, 8].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Выражение для уравнения Ван-Деемтера в изложении Гиддингса [7, 8] и уточнении Крамерса и др. [9] приведено ниже:

$$H = A'' + B_j''/u_0 + C_M * j''u_0 + C_S j_2^3 u_0, \quad (1)$$

где

$$j'' = (P^4 - 1)(P^2 - 1)/(P^3 - 1)^2 - \text{коэффициент,} \quad (2)$$

введенный Гиддингсом [6],

$$j_2^3 = \frac{3(P^2 - 1)}{2(P^3 - 1)} - \text{коэффициент,} \quad (3)$$

введенный Джеймсом и Мартином [6], где $P = p_i/p_0$ — относительное давление, p_i — давление на входе в колонку, p_0 — давление на выходе из колонки, u_0 — линейная скорость газа-носителя на выходе из колонки, A , B , C_M и C_S — константы уравнения Ван-Деемтера, отражающие вклад различных процессов в колонке в размывание хроматографической зоны. Для наполненных колонок значения этих констант даются следующими выражениями [6]:

$$A = 2\lambda d_p, \quad (4)$$

$$B = 2\gamma D_M, \quad (5)$$

$$C_M = \omega d_p^2/D_M, \quad (6)$$

$$C_S = qk d_f^2/(k+1)^2 D_S, \quad (7)$$

где λ , γ , ω и q — постоянные, зависящие от качества колонки и не зависящие от давления в колонке, d_p — диаметр частиц сорбента, d_f — толщина пленки стационарной фазы, D_M и D_S — коэффициенты диффузии сорбата в подвижной и стационарной фазах соответственно, при давлении на выходе из колонки p_0 .

Поскольку D_S не зависит от давления газа-носителя, то только второй и третий слагаемые выражения (1), содержащие множитель D_M , имеют коэффициенты, зависящие от давления. Поскольку D_M , согласно уравнению Фуллера—Шлеттера—Гиддингса [6], можно представить в виде $D_M = \Omega/p$, где Ω — некоторая константа, зависящая от температуры и свойств сорбата и газа-носителя, но не зависящая от давления, то, учитывая, что, согласно закону Пуазейля—Дарси [6],

$$u_0 = \frac{B_0}{L\eta} (p_i - p_0)(P + 1), \quad (8)$$

выражение (1) можно представить в следующем виде, где в качестве независимых переменных фигурируют только входное и выходное давления на колонке:

$$H = A_1 \frac{(p_i^4 - p_0^4)(p_i^2 - p_0^2)}{(p_i^3 - p_0^3)^2} + B_1 \frac{(p_i^4 - p_0^4)}{(p_i^3 - p_0^3)^2} + C_{1S} \frac{(p_i^4 - p_0^4)(p_i^2 - p_0^2)^2}{(p_i^3 - p_0^3)^2} + C_{1S} \frac{(p_i^2 - p_0^2)^2}{(p_i^3 - p_0^3)^2}. \quad (9)$$

В этом выражении:

$$A_1 = \frac{9}{4} \lambda d_c, \quad (10)$$

$$B_1 = \frac{9L\eta\gamma\Omega}{2B_0}, \quad (11)$$

$$C_{\text{IM}} = \frac{9B_0\omega d_p^2}{16L\eta\Omega}, \quad (12)$$

$$C_{\text{IS}} = C_s \frac{3B_0}{4L\eta}, \quad (13)$$

постоянные, которые, в рамках сделанных допущений, считаются не зависящими от давления в колонке.

Для полых капиллярных колонок выражения для коэффициентов уравнения Ван-Деемтера имеют несколько иной вид, чем уравнения (4)–(7) [6], в частности $\lambda = 0$, $\gamma = 1$, а ω и q являются функциями фактора удерживания сорбата. Поскольку для идеального газа-носителя фактор удерживания сорбата не зависит от давления, то выражение (9) справедливо как для наполненных, так и для полых колонок с несколько различным значением постоянных коэффициентов.

Для целей данной работы выражение (9) можно преобразовать, проведя замену переменных, и получить выражение для зависимости высоты теоретической тарелки H от относительного давления на колонке P . Однако относительное давление не может быть единственной независимой переменной, определяющей величину H и в качестве комплементарной переменной мы выбрали перепад давления на колонке $\Delta = p_i - p_0$. В этом случае выражение (9) приводится к виду, представленному ниже:

$$H = A_1 \frac{(P^4 - 1)(P^2 - 1)}{(P^3 - 1)^2} + B_1 \frac{(P^4 - 1)(P - 1)^2}{(P^3 - 1)^2 \Delta^2} + C_{\text{IM}} \frac{(P^4 - 1)(P^2 - 1)^2 \Delta^2}{(P^3 - 1)^2 (P - 1)^2} + C_{\text{IS}} \frac{(P^2 - 1)^2 \Delta}{(P^3 - 1)(P - 1)}. \quad (14)$$

Как и в случае классической модели Ван-Деемтера, нас прежде всего интересует вопрос при каких значениях P и Δ можно достигнуть наивысшей эффективности колонки. К сожалению, ни выражение (9), ни выражение (14) не позволяют найти соответствующие аналитические функции в явном виде и можно получить лишь соответствующие численные решения, если известны значения коэффициентов A_1 , B_1 , C_{IM} и C_{IS} . В этой связи представляется целесообразным рассмотреть каким образом меняются вклады отдельных слагаемых в уравнении (14) при изменении P и Δ . Эти функции представлены графически на рис. 1.

Величина функции, входящей в состав первого слагаемого в уравнении (14), не зависит от перепада давления на колонке и меняется только с изменением относительного давления (рис. 1а). Минимальное значение эта функция принимает при $P = 1$, а с ростом P она быстро приближается к своему максимальному значению 1. Таким образом все изменения этой функции при измене-

нии P от 1 до бесконечности составляют всего лишь около 12%, так что в первом приближении это слагаемое можно считать постоянной величиной.

Второе слагаемое в уравнении (14) быстро уменьшается при увеличении перепада давления на колонке или при уменьшении относительного давления (рис. 1б). Вкладом этого слагаемого в размытие зоны можно будет пренебречь при значениях перепада давления $\Delta > 5$, если только само значение B_1 не примет какого-либо экстраординарного значения. В то же время при малых значениях Δ этот вклад может стать основным. Третье слагаемое в выражении (14), как видно из рис. 1в, экспоненциально возрастает при уменьшении относительного давления P . Наименьший вклад третьего слагаемого будет наблюдаться, когда $P > 2$ и $\Delta < 0.5$. Последнее слагаемое в выражении (14) лишь в минимальной степени зависит от относительного давления (рис. 1г) и его вклад в основном определяется величиной перепада давления на колонке. Соответственно, минимальный вклад последнее слагаемое вносит тогда, когда Δ приближается к нулевому значению.

Как видно из приведенного анализа выражения (14) минимальное значение ВЭТТ определяется, как и в классической модели Ван-Деемтера, несколькими вкладами, действующими в противоположных направлениях. Относительная величина этих вкладов определяется свойствами колонки, а для данной колонки изменением не только относительного давления P , но и перепада давления на колонке Δ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проведены на хроматографе ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором. В работе использована полая капиллярная колонка фирмы Zebron диаметром 0.24 мм, длиной 30 м с толщиной слоя неподвижной жидкой фазы (полидиметилсилоксан) 0.25 мкм. Газ-носитель гелий, сорбат *n*-декан, изотермический режим 70°C, детектор пламенно ионизационный, шкала чувствительности электрометра 10^{-11} А, температура инжектора 250°C. Для создания давления на выходе капиллярной колонки использовали рестрикторы, представлявшие собой отрезки капилляров малого диаметра как это описано нами ранее [5]. Для построения теоретических моделей и обработки экспериментальных данных использовались программы Origin 8 и Maple 12.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследуемой капиллярной колонки, прежде всего, была измерена зависимость ВЭТТ от входного давления газа-носителя (рис. 2), при постоянном давлении на выходе из колонки рав-

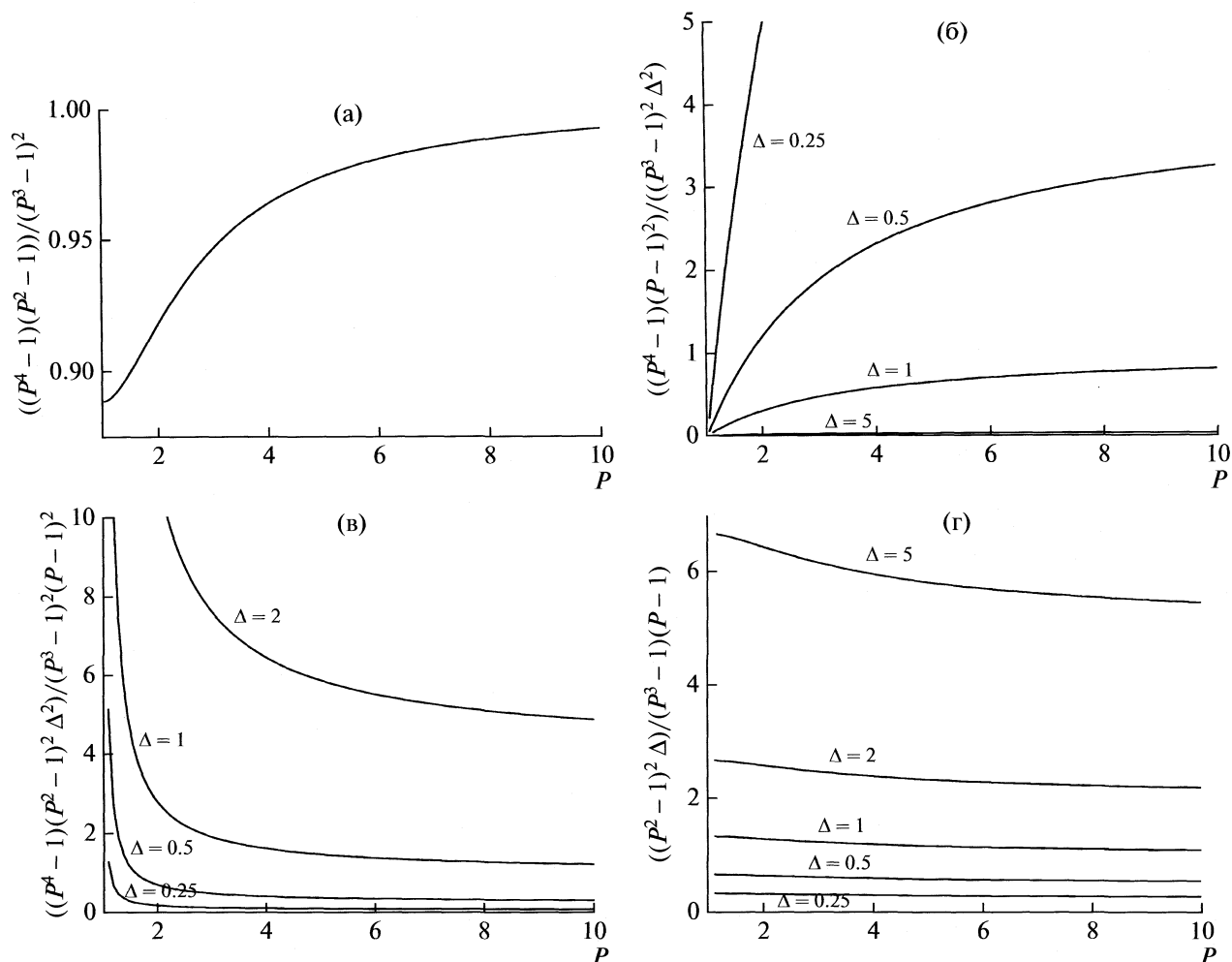


Рис. 1. Влияние относительного давления P на величину первого (а), второго (б), третьего (в) и четвертого (г) слагаемых в уравнении (9).

ным 1 атм. Эта зависимость выглядит аналогично традиционной зависимости Ван-Деемтера и позволяет, при ее аппроксимации уравнением (9), найти соответствующие коэффициенты (в скобках дано стандартное отклонение): $A_1 = -0.12$ (0.07) мм, $B_1 = 0.43$ (0.05) мм, $C_{1M} = 0.015$ (0.015) мм и $C_{1S} = 0.13$ (0.07) мм. Подставляя эти значения в уравнение (9) можно численно построить глобальную зависимость ВЭТТ от величин входного и выходного давлений на колонке. Эта зависимость имеет вид сложенного листа бумаги и приведена на рис. 3. Минимальные значения ВЭТТ находятся внизу “долины”.

В отличие от рассмотренной ранее модели, основанной на простой зависимости Ван-Деемтера [5], модель, учитывающая влияние давления на коэффициенты уравнения Ван-Деемтера, показывает, что минимальные значения ВЭТТ будут уменьшаться, когда величины входного и выходного давлений возрастают. Более того, на этом

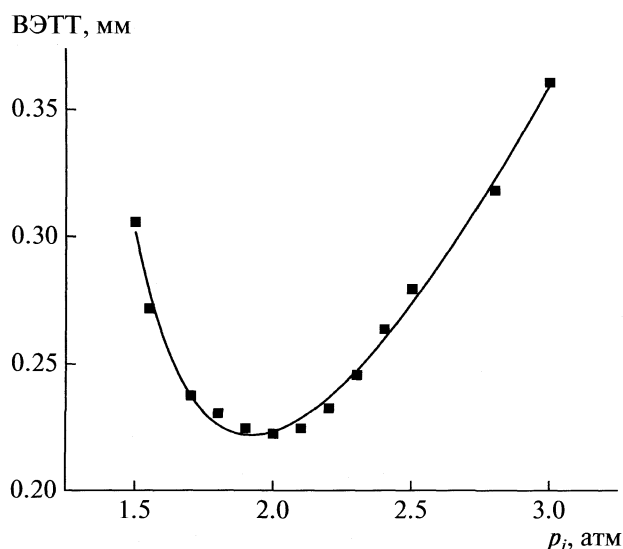


Рис. 2. Зависимость Ван-Деемтера для поллой капиллярной колонки в координатах ВЭТТ— p_i и ее аппроксимация уравнением (9).

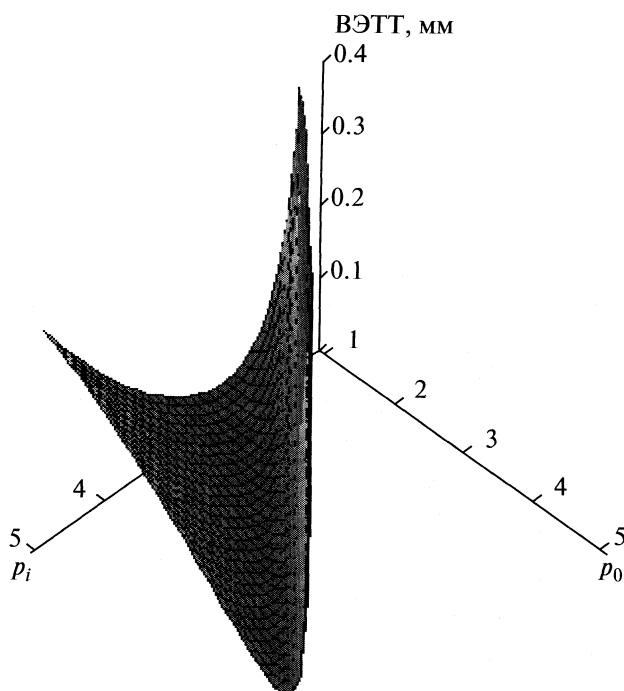


Рис. 3. Теоретическая зависимость ВЭТТ от величины входного и выходного давлений.

графике видно различие в форме сечения поверхности в области высоких и низких давлений. Это эффект “сжатия кривой Ван-Деемтера” описали Крамерс и др. [10], а мы наблюдали его экспериментально, когда рассматривали простую модель Ван-Деемтера [5]. Но тогда он никак не следовал из теоретической модели. Напротив, учет влияния давления на коэффициенты Ван-Деемтера позволяет теоретически предвидеть эти изменения.

Более отчетливо влияние изменения входного и выходного давлений на минимальную ВЭТТ можно увидеть на картографической проекции поверхности ВЭТТ на плоскость давлений (рис. 4). На этой проекции каждая ступенька соответствует понижению ВЭТТ на 0.005 мм и чем меньше ВЭТТ, тем светлее оттенок на графике. Диапазон изменений ВЭТТ, представленный на графике, охватывает область от 0 до ~0.4 мм. Зачерненные области обозначают районы резкого возрастания ВЭТТ при отклонении давлений от оптимальных значений. Эти области соответствуют правой и левой восходящим ветвям на традиционной зависимости Ван-Деемтера. Как видно из графика, величины входного и выходного давлений, обеспечивающие минимальное значение ВЭТТ, не линейно связаны друг с другом. В пределах <5 атм (эта область исследована в данной работе) эта связь носит квадратичный характер и абсолютный минимум (~0.10 мм) должен наблюдаться при входном давлении 5 атм и выходном

давлении ~4.5 атм (верхний правый угол графика). Следует отметить, что в этой области ВЭТТ очень чувствительна к изменению давления, особенно выходного в сторону повышения. Как видно из графика, уже при изменении выходного давления на 0.1 атм ВЭТТ перемещается в зачерненную область, что соответствует ее значительному возрастанию и снижению эффективности колонки, соответственно.

Как указывалось выше, в принципе любое сечение поверхности, представленной на рис. 3 будет приводить к получению кривой, аналогичной кривой Ван-Деемтера. Традиционно кривую Ван-Деемтера измеряют, поддерживая на колонке постоянным выходное давление и изменяя входное давление. Это связано с техническим оформлением и устройством детекторов, большинство которых работает при атмосферном давлении. Но можно измерить кривую Ван-Деемтера поддерживая постоянным входное давление и изменяя выходное (рис. 5, кривая 2). Можно использовать и другие критерии, например, поддерживать постоянную разность давлений на колонке Δ или поддерживать постоянным относительное давление P (рис. 5). Несмотря на различную форму, все эти кривые принадлежат одной и той же поверхности, задаваемой уравнением (9) и, соответственно, коэффициенты уравнения (9) могут быть найдены по любой из этих зависимостей.

С практической точки зрения, все же наибольший интерес представляет зависимость минимальной ВЭТТ от давления на входе и выходе из колонки. К сожалению, получить выражение для этой зависимости в аналитическом виде не удастся, однако могут быть найдены численные решения для конкретных значений p_0 и p_i . Эти величины представлены на рис. 6, из которого видно, что минимальное значение ВЭТТ уменьшается при увеличении входного и выходного давлений. При этом оба давления, как это показано выше, оказываются связанными между собой квадратичной зависимостью. Чтобы проверить эти предсказания теоретической модели, для исследуемой поллой капиллярной колонки определены минимальные значения ВЭТТ при давлениях на выходе из колонки, отличных от атмосферного. Для этого на конец колонки помещался рестриктор и проводилось измерение зависимости Ван-Деемтера, как это описано нами ранее [5].

Найденные минимальные значения ВЭТТ и соответствующие им значения входного и выходного давлений нанесены на график (рис. 6) в форме незакрашенных кружков. Как видно из графика, найденные величины давлений хорошо соответствуют предсказываемым теорией и проекции точек находятся вблизи проекции кривой, полу-

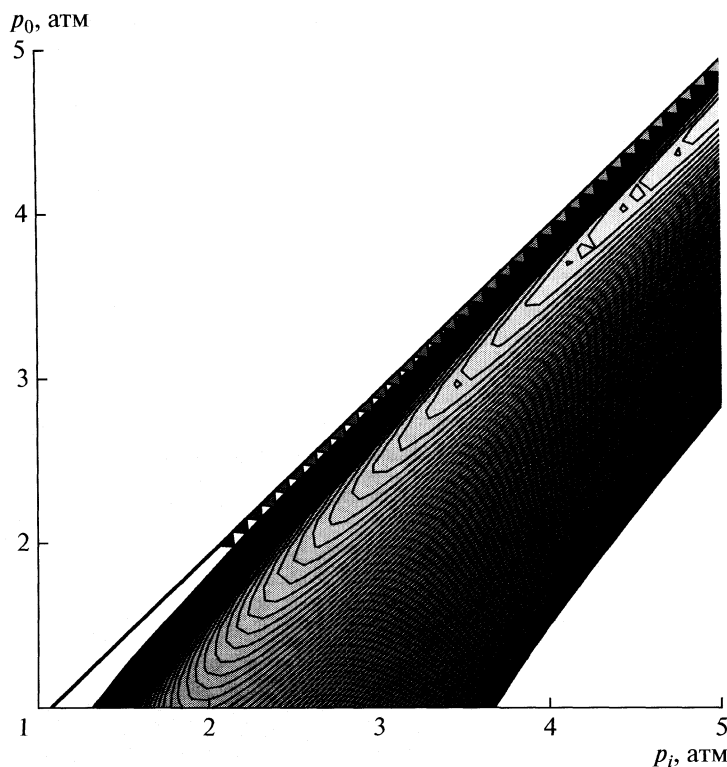


Рис. 4. Картографическая проекция поверхности, представленной на рис. 3, на плоскость давлений.

ченной численными методами. В то же время найденные значения ВЭТТ только в начале кри-

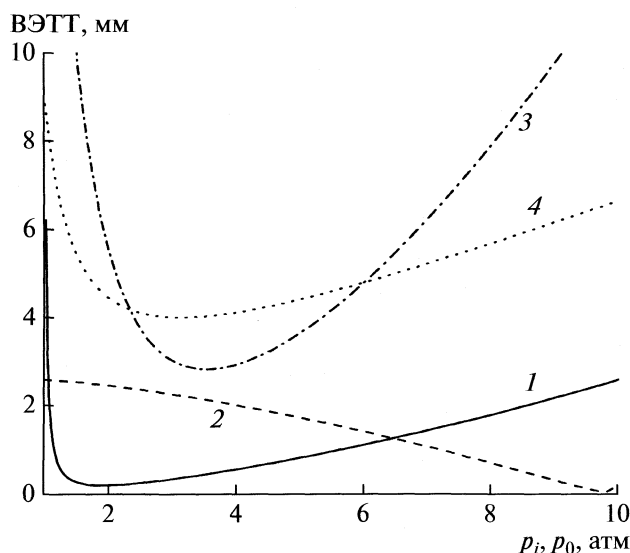


Рис. 5. Теоретические зависимости Ван-Деемтера, рассчитанные по уравнению (9) для различных условий измерения: 1 — постоянное выходное давление ($p_0 = 1$ атм), 2 — постоянное входное давление ($p_i = 10$ атм), 3 — постоянное относительное давление ($P = 1, 2$), 4 — постоянный перепад давления ($\Delta = 1$ атм).

вой близко соответствуют теоретическим величинам. При входном давлении более 2.5 атм они останавливаются на уровне ~ 0.18 мм, тогда как теоретические значения продолжают монотонно снижаться. Причина этого расхождения остается пока не ясной, но следует заметить, что сами величины ВЭТТ определяются с точностью не выше 20%, что несколько сглаживает наблюдаемое расхождение.

Таким образом, учет зависимости коэффициентов уравнения Ван-Деемтера от давления позволяет теоретически обосновать феноменологическое предсказание повышения эффективности колонки при уменьшении относительного давления, сделанное Скоттом еще в прошлом веке. В то же время экспериментальная проверка теоретических выводов, хотя и показывает хорошее совпадение предсказанных оптимальных значений входного и выходного давлений на колонке, не позволяет наблюдать столь сильного повышения эффективности, как это предсказывает теория. Возможно, проверка теоретических положений на высокоэффективных монокристаллических капиллярных колонках, работающих при значительно более высоких рабочих давлениях, чем полые капиллярные колонки, позволит получить лучшее соответствие теории и практики.

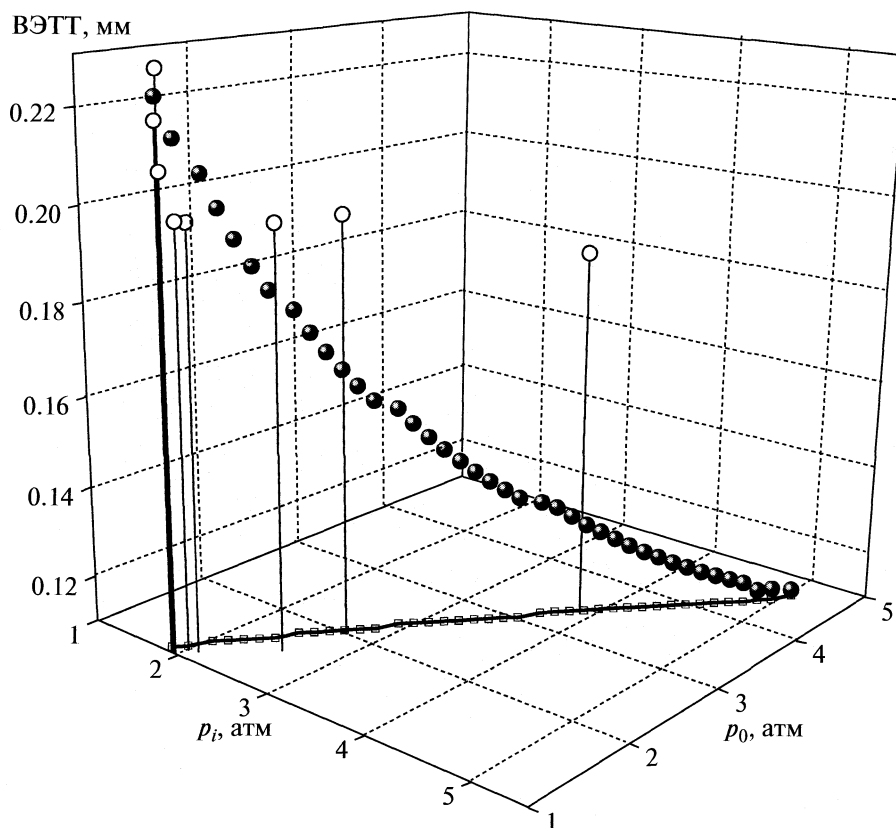


Рис. 6. Зависимость минимальной ВЭТТ от величины входного и выходного давлений в минимуме кривой Ван-Деемтера (закрашенные сферы — теоретические значения, открытые кружки — экспериментальные значения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scott R.P.W., Cheshire J.D. // Nature. 1957. V. 180. P. 702.
2. Scott R.P.W. // Vapour Phase Chromatography / Ed. by D.H. Desty.: Butterworths, 1957. P. 131
3. Cazes J., Scott R.P.W. Chromatography Theory (Chromatographic Science, 88). N.Y.: Marcel Dekker. Inc., 2002. P. 496.
4. Газовая хроматография // Сб. докл. на II междунар. симпозиуме в Амстердаме. Под ред. А.А. Жуховицкого и И.М. Туркельтауба. М.: Изд-во Иностран. лит. 1961. (Gas chromatography. Ed. D.H. Desty: Butterworth scientific publication, 1958.)
5. Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А. // Изв. РАН. Сер. хим. В печати.
6. Ettre L.S., Hinshaw J.V. Basic Relationships of Gas Chromatography. Cleveland. Advanstar, 1993.
7. Stewart G.H., Seager S.L., Giddings J.C. // Anal. Chem. 1959. V. 31. P. 1738.
8. Giddings J.C., Seager S.L., Strucki L.R., Stewart G.H. // Anal. Chem. 1960. V. 32. P. 867
9. Cramers C.A., van Tilburg C.E., Schutjes C.P.M. et al. // Capillary Chromatography (5th Symposium, Riva del Garda, J. Rijks Ed.) Amsterdam: Elsevier, 1983. P. 76.
10. Schutjes C.P.M., Leclercq P.A., Rijks R.A. et al. // J. Chromatogr. 1984. V. 289. P. 163.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.64:678.01

ИНИЦИИРОВАНИЕ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ДЕЙСТВИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ХЛОРА

© 2010 г. А. А. Козловский, Д. А. Гордон, В. А. Володина,
А. И. Большаков, А. И. Михайлов

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка
E-mail: anatoly@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 31.08.2009 г.

Методами электронного парамагнитного резонанса, эксклюзионной хроматографии, анализа на содержание двойных связей, калориметрии, УФ-, видимой и ИК-спектроскопии исследовано действие молекулярного хлора на фенилацетилен и *n*-диэтилбензол при низких температурах (77–210 К). Обнаружено, что при низкотемпературном (100–210 К) действии молекулярного хлора без воздействия энергетических факторов химии высоких энергий образуются радикалы, способные вести реакции олигомеризации и полимеризации. Получен хорошо растворимый пространственно несшитый (возможно, разветвленный) полимер *n*-диэтилбензола. Установлено, что процесс полимеризации протекает при непосредственном контакте с хлором, с заметными скоростями начинает идти вблизи плавления хлора и бурно проходит при его плавлении ($T_{пл} = 172$ К) одновременно с хлорированием. Протекание полимеризации при низких температурах без воздействия методами химии высоких энергий свидетельствует о высокой реакционной способности реагентов. Отмечено, что с прикладной точки зрения осуществление реакции олигомеризации или полимеризации при низкотемпературном действии молекулярного хлора на мономеры может способствовать получению олигомеров или полимеров с определенными свойствами, которые невозможно или неэффективно получить при других способах иницирования.

В [1, 2] получены и стабилизированы радикалы при действии молекулярных галогенов на акриловые и олефиновые мономеры, различные полимеры и наноматериалы при низких температурах (< 77 К). Образование радикалов при столь низких температурах без воздействия энергетических факторов химии высоких энергий (ХВЭ) происходит, по-видимому, за счет многоцентровых концертных реакций в полимолекулярных низкотемпературных комплексах, включающих синхронное протекание эндо- и экзотермических стадий в одном элементарном акте (как бы по многомерной координате реакции). Такой механизм реакций галогенирования предложен в [3], где рассмотрены молекулярные механизмы галогенирования олефинов.

Полученные свободные радикалы, в принципе, могут быть использованы для проведения реакций олигомеризации, полимеризации, структурирования и модифицирования мономер-полимерных композиций.

Целью настоящей работы является исследование спонтанного зарождения радикалов при низкотемпературном (77–210 К) действии молекулярного хлора на ацетиленовые мономеры — *n*-диэтилбензол (*n*-ДЭБ) и фенилацетилен (ФА) и использование этих радикалов в реакции иницирования полимеризации.

При этом полимеры с сопряженными связями, получаемые из ацетиленовых мономеров, являющиеся органическими полупроводниками и фотопроводниками, а также обладающие парамагнитными свойствами и высокой термостойкостью, могут быть получены без использования методов химии высоких энергий, как их получали в [4, 5]. Результаты исследований по низкотемпературным свободнорадикальным реакциям галогенирования мономеров могут иметь принципиальное значение для фундаментальной химии в вопросах синтеза, структуры, реакционной способности, расширяя температурный интервал получения и модифицирования полимеров вплоть до температуры жидкого азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интермедиаты и конечные продукты, полученные при низкотемпературном действии молекулярного хлора на мономеры, исследованы методами эксклюзионной хроматографии, элементного анализа, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), анализа на содержание двойных связей, калориметрии, УФ-, видимой и ИК-спектроскопии.

Мономеры *n*-ДЭБ ($T_{пл} = 363$ К) и ФА ($T_{пл} = 228.2$ К) марки “х.ч.” подвергались очистке пе-

Сравнение молекулярных масс невозгоняющихся продуктов, полученных при низкотемпературном действии хлора и γ -облучении

Образец	M_n	M_w	M_w/M_n	n
ФА/ γ	450	950	2.11	~9
ФА/ Cl_2	260	290	1.12	~2
<i>n</i> -ДЭБ/ γ (I)	1490	1720	1.15	~14
<i>n</i> -ДЭБ/ Cl_2 (II)	440	1650	3.75	8–9
<i>n</i> -ДЭБ/ Cl_2 (III)	330	460	1.4	2–3

Обозначения: n — число звеньев мономера в полимере, образец I — растворимая в ДМФА фракция, II и III — 20-ти и 10-тикратный разогрев соответственно.

реосаждением и перегонкой соответственно. Содержание основного вещества составляло 99.9%. Для выявления экстремальной реакционной способности реагентов процесс проводили при максимально низких температурах, где он еще протекает с измеримыми скоростями. Для этого ампулу с мономером и замороженным при 77 К Cl_2 ($T_{пл} = 172$ К, $T_{кип} = 238.4$ К) погружали в сосуд Дьюара с охлажденным до 100 К этиловым спиртом (температура расстекловывания которого $T_g = 110$ К) и постепенно поднимали температуру до 210 К со скоростью ~0.3 К/мин, затем спирт опять охлаждали жидким азотом до 100 К и так процедуру разогрева и охлаждения повторяли многократно. Непрореагировавшие хлор и мономер удаляли из образца вакуумированием при 240 К (если нужно было удалить хлор) и 300 К соответственно. Выход невозгоняемых продуктов, полученных при низкотемпературном действии хлора или γ -облучения, определяли гравиметрическим методом после вакуумного удаления непрореагировавших хлора и мономера.

Радиолиз проводили γ -лучами радиоактивного изотопа ^{60}Co на установке "Гамма-ток 100" при 77 и 300 К (мощность дозы ~1.1 кГр/ч). Молекулярную массу нелетучих продуктов, полученных γ -облучением или при низкотемпературном действии Cl_2 , определяли методом эксклюзионной хроматографии, содержание двойных связей — с помощью анализатора двойных связей (АДС) на приборе АДС-4М. Элементный анализ проводили методом Брелля. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре 3-см диапазона ЭПР-21 при 77 и 300 К и мощности СВЧ-поля ~10⁻⁵ Вт. Спектры оптического поглощения в УФ-видимой областях снимали на спектрометре "Shimadzu UV-3101 PC", ИК-спектры — на спектрометре "Perkin Elmer" марки Lambda EZ 210 при 300 К. Калориметрические измерения проводили на сканирующем калориметре по методике [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что ФА и *n*-ДЭБ при УФ- или γ -облучении, а также при каталитическом и термическом воздействии, полимеризуются с образованием полимеров с системой сопряженных связей [4, 5, 7–9]. Поэтому получаемые полимеры в зависимости от длины сопряжения имеют окраску от светло-коричневого до черного, что позволяет использовать для их исследования методы оптической спектроскопии.

При низкотемпературном действии молекулярного хлора на ФА образуются вязкие, нелетучие продукты, которые имеют желтую окраску, при этом глубина их окраски и консистенция слабо зависят от времени действия хлора. Выход продуктов составляет ~35 мас. % от исходной массы образца, содержание в них хлора по данным элементного анализа ~50 мас. %. При низкотемпературном действии хлора на *n*-ДЭБ так же образуются нелетучие вязкие продукты желтого цвета, состав которых, как и вышеупомянутых, полученных при действии хлора на ФА, подлежал определению. Однако, в случае *n*-ДЭБ вязкость и цвет продуктов зависят от времени действия хлора: с увеличением времени происходит увеличение вязкости, окраска приобретает коричневый оттенок.

При 10-ти кратном повторении разогрева образца от 100 до 210 К образуются нелетучие продукты хорошо растворимые в этиловом спирте. Выход составил ~15 мас. % от исходного веса образца, содержание хлора ~50 мас. %. При 20-ти кратном повторении разогрева дополнительно к вязким образуются твердые продукты, нерастворимые в этиловом спирте, но полностью растворимые в диметилформамиде и тетрагидрофуране.

Таким образом, при низкотемпературном действии хлора на *n*-ДЭБ образуются нелетучие продукты, полностью растворимые в диметилформамиде и тетрагидрофуране, в то время как при УФ- или γ -облучении *n*-ДЭБ образуется, в основном, сшитый нерастворимый полимер. Общий, максимальный выход невозгоняющихся продуктов (вязких и твердых), полученный при низкотемпературном действии хлора на *n*-ДЭБ, составил ~30% от общей массы исходного образца. Содержание хлора в них составляет ~40 мас. %.

Для сравнительного анализа невозгоняющихся продуктов, получающихся при низкотемпературном действии молекулярного хлора на ФА и *n*-ДЭБ, были получены полимеры ФА и *n*-ДЭБ при γ -облучении (300 К). Механизм образования этих полимеров и свойства хорошо известны [5, 9, 10–12]. Результаты сравнения молекулярных масс нелетучих продуктов, полученных при низкотемпературном действии хлора и γ -облучении, приведены в таблице.

Из приведенных данных видно, что при низкотемпературном действии хлора на ФА получают, в основном, продукты димеризации, образующиеся, по-видимому, при рекомбинации радикалов. В случае *n*-ДЭБ при малых временах действия Cl_2 образуются олигомеры, состоящие из нескольких звеньев (2–3), растворимые в этиловом спирте. При больших временах, как упоминалось выше, в дополнение к вязкой фракции, растворимой в этиловом спирте, образуется твердая, растворимая в ДМФА и ТГФ, фракция. Среднемассовая молекулярная масса общих продуктов достигает ~1650.

По данным элементного анализа на каждое мономерное звено нелетучих продуктов, полученных при низкотемпературном действии хлора на *n*-ДЭБ, приходится 2.5 атома хлора. Исходя из этого получается, что при низкотемпературном действии молекулярного хлора на *n*-ДЭБ образуются полностью растворимые пространственно несшитые (возможно разветвленные) полимеры, молекулы которых содержат восемь-девять мономерных звеньев. Следует отметить, что при полимеризации *n*-ДЭБ другими методами [4, 5] образуются, в основном, нерастворимые, сшитые полимеры. В полимере, полученном γ -облучением *n*-ДЭБ, растворимая фракция составляет ~10%, в которой полимерные молекулы состоят приблизительно из 14 мономерных звеньев (таблица). Полимер, полученный γ -облучением ФА, полностью растворим, полимерные молекулы состоят из девяти мономерных звеньев (таблица), что хорошо согласуется с результатами, полученными в [9].

Для выяснения вопроса, где протекает процесс полимеризации (сразу при низкотемпературном контакте мономера с хлором или при разогреве образца происходит процесс постполимеризации, инициированный радикалами, образовавшимися при низкотемпературном действии хлора) проведены калориметрические исследования размораживания системы мономер + Cl_2 .

На рис. 1 представлены калориметрические кривые нагревания образцов, содержащих ФА (1), Cl_2 (2) и смесей ФА + Cl_2 (3) и *n*-ДЭБ + Cl_2 (4). В процессе нагревания образцов ФА и Cl_2 наблюдаются только эндотермические пики, связанные с плавлением образцов в области температур ~170 К для Cl_2 ($T_{\text{пл Cl}_2} = 172 \text{ К}$, $T_{\text{кип Cl}_2} = 238.4 \text{ К}$) и 225 К для ФА ($T_{\text{пл ФА}} = 228.2 \text{ К}$). Плавление *n*-ДЭБ происходит при 363 К, и в области температур 77–250 К не наблюдается каких-либо тепловых эффектов, связанных с изменением фазового состояния вещества. При нагревании ФА и *n*-ДЭБ, содержащих Cl_2 (~26 мас. %), фиксируются экзотермические пики тепловыделения, связанные с реакцией взаимодействия хлора с мономерами. Для тонкодисперсных образцов *n*-ДЭБ (полученных возгонкой мономера) реакция начинается вблизи плавления

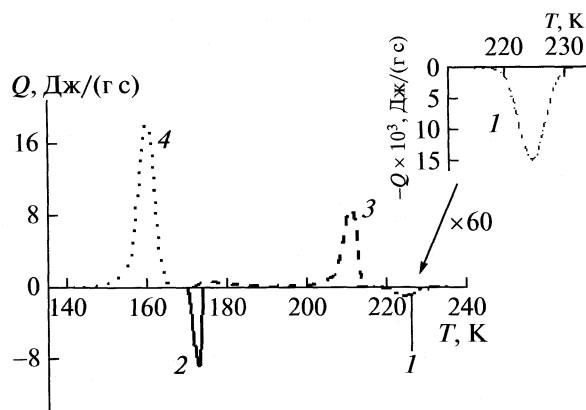


Рис. 1. Калориметрические кривые нагревания ФА (1), Cl_2 (2) и смесей ФА (3) и *n*-ДЭБ (4) с хлором, охлажденных до 77 К.

лечения Cl_2 (градусов за 30 до плавления), когда подвижность молекул Cl_2 достаточна для протекания процесса с заметными скоростями. Ближе к температуре плавления хлора наблюдается тепловыделение “взрывного” характера (кривая 4, система *n*-ДЭБ + Cl_2). В случае ФА реакция также начинается вблизи плавления хлора (кривая 3), но здесь тепловыделение незначительное, потому что хлор находится в контакте с ФА только на поверхности замороженного образца ФА (ФА в нормальном состоянии при 300 К жидкое вещество). Интенсивное тепловыделение в этом случае наблюдается вблизи плавления ФА, когда хлор имеет доступ к основной массе вещества.

Дальнейшее повышение температуры не приводит к какому-либо тепловому эффекту. Полученные данные позволяют заключить, что инициирование полимеризации, рост полимерных цепей и хлорирование происходит в одной и той же области температур (с заметными скоростями начинается вблизи температуры плавления хлора и с большими при температуре его плавления).

Поскольку при низкотемпературном действии хлора на ФА получают, в основном, димеры, а при действии на *n*-ДЭБ образуются низкомолекулярные полимеры, то следует, что полимеризация в случае *n*-ДЭБ становится возможной из-за второй активной этинильной группы молекулы *n*-ДЭБ.

Для выяснения механизма процессов, протекающих при низкотемпературном действии хлора на *n*-ДЭБ и ФА, исследованы спектры ЭПР интермедиатов и конечных невозгоняющихся продуктов, полученных при хлорировании, а также полимеров, полученных радиолизом ФА и *n*-ДЭБ.

На рис. 2 (спектр 1) приведен спектр ЭПР радикалов, полученных при низкотемпературном (77–210 К) действии хлора на *n*-ДЭБ (регистрация спектров при 77 К). Спектр представляет собой широкий синглет с $\Delta H = 3 \text{ мТ}$ и $g = 2.003$. Ес-

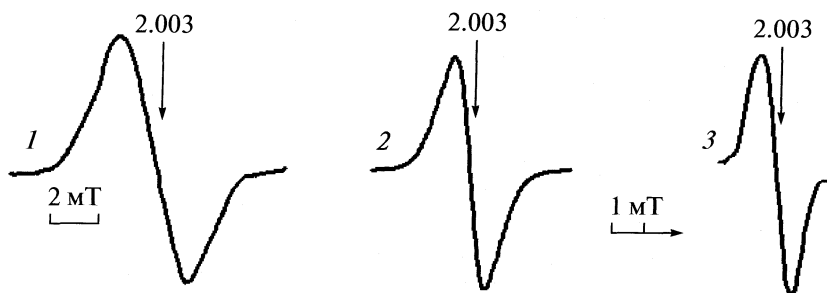


Рис. 2. Спектры ЭПР *n*-ДЭБ, находившегося в контакте с хлором при низкой температуре (100–210 К) (1), и полимеров *n*-ДЭБ (2) и ФА (3), полученных γ -радиолизом (вакуум, 77 и 300 К соответственно, 12.4 кГр).

ли для радикалов, образующихся при взаимодействии Cl_2 с этиленом и метилметакрилатом при низких температурах в [1, 2], четко разрешаются линии от сверхтонких взаимодействий неспаренного электрона с ядрами водорода и хлора, то здесь бесструктурная форма спектра свидетельствует о делокализации неспаренного электрона по сопряженным связям с включением нескольких атомов хлора, что приводит к уширению индивидуальных компонент спектра. В результате наблюдаемый спектр представляет собой широкий синглет. С измеримыми скоростями радикалы образуются при многократном разогреве образца (мономер + Cl_2), приготовленного при 77 К, от 100 до 210 К. Таким образом радикалы образуются в той же температурной области, где проходит реакция полимеризации и хлорирования.

На рис. 2 также приведены спектры ЭПР γ -облученных при 300 К *n*-ДЭБ и ФА (спектры 2 и 3, регистрация спектров при 77 и 300 К соответственно). Они представляют собой характерный для полисопряженных систем синглет с $\Delta H = 1.2$ мТ и $g = 2.003$. Из соотношения, связывающего ширину синглетной линии ΔH с числом $[n]$ мономерных звеньев сопряженной цепи, можно оценить область делокализации неспаренного электрона в радикале [14]:

$$n \geq 1 + (\Delta H_0 / \Delta H)^2,$$

где $\Delta H_0 = 2.25$ мТ – величина расщепления, соответствующая взаимодействию одного неспаренного электрона с одним α -СН-фрагментом.

При $\Delta H = 1.2$ мТ из наших экспериментов следует, что область сопряжения в полимерах, полученных радиолизом, включает четыре–пять мономерных звеньев.

Полимеры, полученные при низкотемпературном хлорировании *n*-ДЭБ, не проявили парамагнетизма. Таким образом, при низкотемпературном действии хлора на *n*-ДЭБ и ФА, образуются радикалы, способные инициировать полимеризацию при низких температурах, но они (как и при других

способах инициирования) теряют активность, поэтому получаемые полимеры имеют короткие цепи.

Принято считать, что причиной образования полимеров с короткими цепями при свободнорадикальной полимеризации ацетиленовых мономеров является делокализация электрона по цепи сопряжения в растущем макрорадикале из-за чего он теряет свою активность. Однако в [11] благодаря низкотемпературным исследованиям, где удалось разделить стадии инициирования, роста и обрыва цепей, показано, что в линейном растущем макрорадикале электрон, образуясь при раскрытии тройной связи, находится в плоскости P_z , перпендикулярной плоскости сопряженных π -электронов P_{xy} , локализуется на конечном фрагменте молекулы и не участвует в сопряжении. Поэтому линейный растущий макрорадикал должен быть активен. Он теряет активность при встрече с полиеновой цепью образовавшейся полимерной молекулы, т.е. при образовании разветвленного полимера. При этом электрон переходит на P_{xy} -плоскость и участвует в сопряжении, что и наблюдали в работах, где полимеризация проводилась при повышенных или нормальных температурах, когда растущие линейные макрорадикалы имеют возможность встретиться с соседними макромолекулами.

В [5, 15] было высказано предположение, что причиной малой активности растущих линейных макрорадикалов может являться и то, что они растут напряженными, поэтому начинают “скручиваться” и инклюдироваться на ранних стадиях полимеризации. При этом активный центр экранируется, и макрорадикал теряет свою активность. Для сохранения активности растущих линейных макрорадикалов необходима их иммобилизация.

На рис. 3 приведены спектры оптического поглощения мономеров ФА, *n*-ДЭБ и их полимеров, полученных γ -облучением, а также олигомеров и полимеров, полученных при низкотемпературном действии хлора на исследованные мономеры. В отличие от спектров мономеров ФА и *n*-ДЭБ (спектры 1 и 1') с пиками в области 264, 271 и

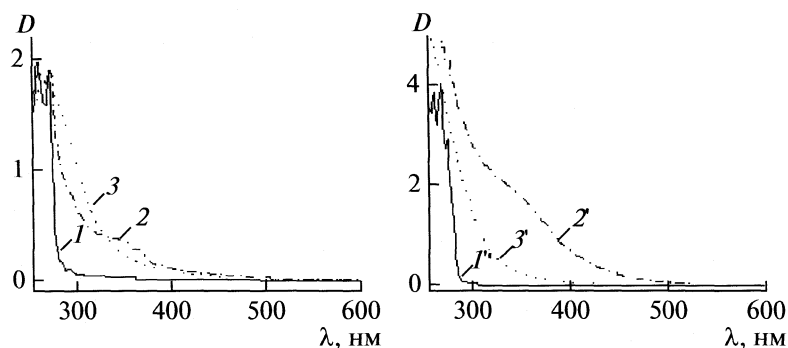


Рис. 3. Спектры оптического поглощения мономеров *n*-ДЭБ и ФА (1, 1') и их полимеров, полученных γ -радиолизом (2, 2') и при низкотемпературном действии хлора (3, 3') соответственно.

278 нм для ФА; 259, 271, 283 и 292 нм для *n*-ДЭБ, в полимерах, полученных радиолизом (спектры 2, 2'), поглощение диффузное, тянущееся до 700 нм с не ярко выраженным пиком поглощения (так называемым “плечом”) в области ~340 нм для полифенилацетилена и ~365 нм для растворимой фракции полидиэтилбензола. Такое поглощение характерно для полимеров с системой сопряженных связей [5, 12].

В спектрах олигомеров и полимеров, полученных при низкотемпературном действии хлора (рис. 3, спектры 3, 3'), также наблюдается диффузное поглощение в области 300–450 нм, но отсутствует полоса поглощения (“плечо”). Связано это, по-видимому, с тем, что при γ -облучении получается полимер однородного состава и отношение средневесовой молекулярной массы к среднечисленной $M_w/M_n \sim 1.1$, а при низкотемпературном хлорировании эта величина $M_w/M_n \sim 3.75$. Это означает, что полимер, получающийся при низкотемпературном действии хлора на *n*-ДЭБ, состоит из молекул разной длины, следовательно и участки сопряжения могут быть разной длины, что приводит к исчезновению полосы поглощения и размытому краю поглощения.

Длина сопряжения в полимере, полученном γ -облучением, по спектроскопическим данным [13] соответствует ~четырем–пяти звеньям. Это значение хорошо согласуется с величиной, полученной выше, учитывая данные спектров ЭПР этих полимеров. В полимере, полученном при низкотемпературном действии хлора, основное поглощение лежит в более коротковолновой части спектра, поэтому цепи сопряжения в них должны быть короче. Анализ числа двойных связей в основной (алифатической) полимерной цепи показал, что число двойных связей в полимере *n*-ДЭБ, полученном при низкотемпературном контакте с хлором, на порядок меньше, чем в полимере, полученном γ -облучением, т.е. в первом случае в полимере есть участки, где сопряжение

теряется или укорачивается за счет присоединения хлора к ненасыщенным связям.

На рис. 4 приведены ИК-спектры мономеров ФА и *n*-ДЭБ и их олигомеров и полимеров, полученных при низкотемпературном действии молекулярного хлора и γ -облучением. Из сравнения спектров мономеров и полимеров видно, что в полимерах появилась серия полос в области 1600–1750 см^{-1} , характерная для полиенов. Известно [13], что у полиенов в этой области появляется несколько полос, иногда сливающихся в одну широкую, причем с увеличением числа сопряженных связей полосы смещаются в сторону меньших частот. Из сравнения спектров 2 и 3 видно, что полоса при 1671 см^{-1} в полимере *n*-ДЭБ, полученном γ -облучением, смещена в сторону меньших частот по сравнению с полосой при 1694 см^{-1} в случае хлорированного образца. Это подтверждает наши выводы, сделанные на основе данных по спектрам оптического поглощения, что участки сопряжения в полимере *n*-ДЭБ, полученном гамма-облучением, длиннее.

Серия полос от 1450 до 1600 см^{-1} по литературным данным [13] характерна для ароматических соединений, причем полоса в области 1580 см^{-1} появляется только в том случае, когда бензольное кольцо сопряжено с ненасыщенной группой. Появление полосы в этой области в полимерах, полученных как при действии хлора на *n*-ДЭБ, так и его радиолизом, свидетельствует об участии в сопряжении бензольного кольца. Этот вывод согласуется с данными, полученными в [11]. Кроме серии полос, характерной для полиенов, в ИК-спектрах хлорированных образцов появились полосы в области 1180–1300 см^{-1} , характерные для плоских деформационных колебаний связи C–H в фрагментах типа $\text{CHR}=\text{C}$ (в нашем случае $\text{R}=\text{Cl}$). Это указывает на то, что в процессе взаимодействия мономеров с хлором в полимерной цепочке сохраняются атомы H, причем полоса при 932 см^{-1} , появившаяся в хлорированных образцах, по всей видимости, вызвана неплоскими деформацион-

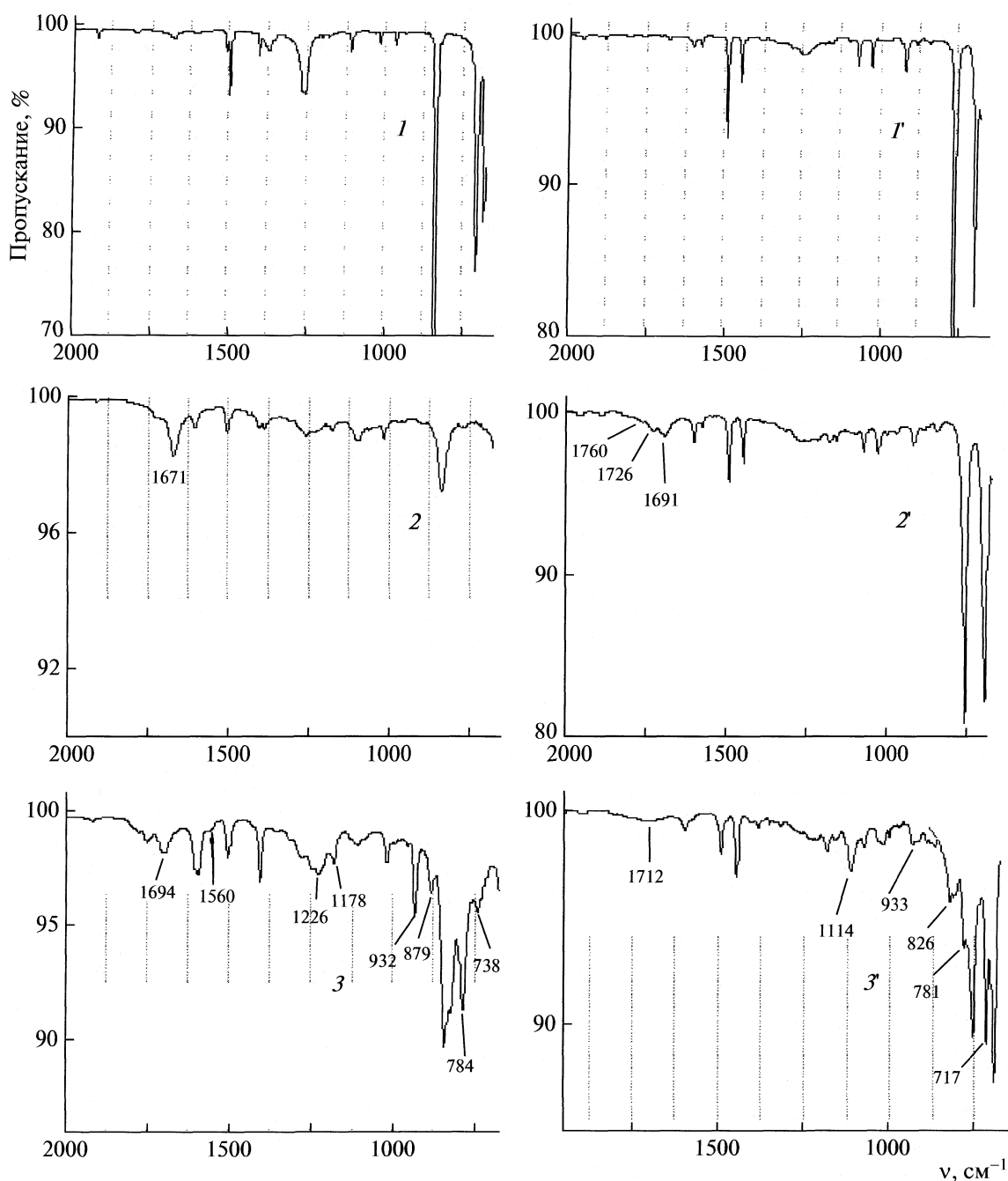


Рис. 4. ИК-спектры мономеров *n*-ДЭБ и ФА (1, 1') и их полимеров, полученных γ -радиолизом (2, 2') и при низкотемпературном действии хлора (3, 3') соответственно.

ными колебаниями связи C—H в фрагменте $\text{CHR}=\text{C}$. Полосы при 738, 786, 878 cm^{-1} характерны для связи C—Cl.

Таким образом, при низкотемпературном (100–210 K) действии молекулярного хлора на ФА и *n*-ДЭБ происходит образование свободных радикалов, способных вести реакции олигомеризации и полимеризации. Образование олигомеров и полимеров с заметными скоростями начи-

нается вблизи температуры плавления хлора и бурно протекает одновременно с процессом хлорирования при его плавлении. При этом в случае ФА образуются, в основном, димеры, а в случае *n*-ДЭБ, в отличие от пространственно сшитых нерастворимых полимеров, получаемых другими методами инициирования, образуются пространственно несшитые (возможно разветвленные) полностью растворимые полимеры, молекулы которых состоят из восьми–деяти мономерных

звеньев. Протекание реакции полимеризации при столь низких температурах свидетельствует о высокой реакционной способности реагентов.

Авторы выражают благодарность А.И. Кузаеву, А.Е. Тарасову за измерения, выполненные для определения молекулярных масс полученных продуктов, Ю.М. Шульге за регистрацию ИК-спектров, В.Ю. Гаку за регистрацию оптических спектров поглощения в УФ и видимой областях в рамках центра коллективного пользования.

Работа выполнена при поддержке Программы №1 ОХНМ Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузина С.И., Демидов С.В., Денисов Н.Н., Михайлов А.И. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 2.
2. Михайлов А.И., Кузина С.И., Иванов В.Ф., Козловский А.А. // Всерос. конф. по макромолекулярной химии. Сб. трудов. Улан-Удэ, 2008. С. 92.
3. Сергеев Г.Б., Смирнов В.В. Молекулярное галогенирование олефинов. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 240.
4. Берлин А.А. // Химия и технология полимеров. 1960. № 7–8. С. 139.
5. Броуде В. Л., Гольданский В. И., Гордон Д.А. // Химия высоких энергий. 1968. Т. 2. № 2. С. 165.
6. Баркалов И.М., Кирюхин Д.П. // Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22. № 4. С. 723.
7. Чаусер М.Г., Вакульская Т.И., Виноградов Г.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 1591.
8. Кияшкина Ж.С., Помогайло А.Д., Кузаев А.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. № 8. С. 1796.
9. Баркалов И.М., Берлин А.И., Гольданский В.И., Дзантиев Б.Г. // Там же. 1960. Т. 2. № 7. С. 1103.
10. Гордон Д.А., Мигунова И.И., Михайлов А.И. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 2.
11. Delyara A. Gordon and Alfa I. Mikhailov // J. Polymer Science. Part B. Polymer Physics. 1994. V. 32. P. 2405.
12. Gordon D.A., Mikhailov A.I. // Fizika Nizkikh Temperatur. 2009. V. 35. № 4.
13. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979.
14. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.
15. Большаков А.И., Гордон Д.А., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1990. А. 32. № 5. С. 943.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73:548.183

ОЦЕНКА ВЕРХНЕГО ПРЕДЕЛА КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДА
В КРИСТАЛЛАХ КАРБИДА БОРА

© 2010 г. С. В. Коновалихин, В. И. Пономарев

*Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения,
Московская область, Черноголовка
E-mail: ksv22@bk.ru*

Поступила в редакцию 20.07.2009 г.

Ранее были получены экспериментальные доказательства существования фазы карбида бора с содержанием углерода ~25 ат. %. С целью оценки максимальной возможной концентрации атомов С в кристаллах карбида бора $(B_{12-x}C_x)(BC_2)$ проведены квантово-химические расчеты (метод функционала плотности, V3LYP, базис-6-31G**, полная оптимизация геометрии) модельных соединений состава $(B_{12-x}C_x)(BH_2)_6(CH_3)_6$, при $x = 0-4$ (задача расчетов – определение верхнего предела числа атомов С в икосаэдре $B_{12-x}C_x$). Сопоставлением экспериментальных и расчетных данных показано, что в квантово-химических расчетах выбранных модельных соединений воспроизводятся экспериментальные зависимости структурных параметров икосаэдра (средняя длина связи и объем) от количества атомов С в нем. Получено, что икосаэдры остаются стабильными при $x \leq 3$. По данным квантово-химических расчетов установлена максимальная концентрация углерода в карбиде бора (33 ат. %), что соответствует составу $B_{10}C_5$ при структурной формуле $(B_9C_3)(BC_2)$.

В работе [1] нами приведены результаты рентгеноструктурного исследования (РСИ) кристаллов карбида бора состава $B_{11.25}C_{3.75} = (B_{10.2x}C_{1.75})(BC_2)$, полученных из продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Кристаллам такого состава, установленным по данным РСИ соответствует высокая концентрация углерода (σ), равная 25%¹. По литературным данным для карбида бора $7 \leq \sigma \leq 20\%$ [2–4]. Известно [2, 3], что свойства карбида бора зависят от концентрации углерода, например, температура плавления ($T_{пл}$) карбида бора с $\sigma \approx 13\%$ около 2200°C, а у кристаллов с $\sigma \approx 20\%$ – 2450°C. Можно предполагать, что карбиды бора с $\sigma > 20\%$ будут отличаться от изученных ранее кристаллов по своим физико-химическим свойствам.

Результаты РСИ, приведенные в [1], показали возможность повышения концентрации углерода в карбиде бора, и поставили задачу об оценке верхнего предела концентрации углерода. Решение этой задачи проведено с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов (КХР) модельных соединений. Такой подход ранее [4–8] успешно применялся авторами для установления взаимосвязи между структурой и свойствами кристаллов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Выбор модельных соединений. По данным РСИ в независимой области элементарной ячейки кристалла карбида бора с пространственной группой $R\bar{3}m$ расположено четыре атома: два атома бора, входящих в состав икосаэдра (на рис. 1 они обозначены В1 и В2) и два атома из линейной группы состава С–В–С (на рис. 1 они обозначены С1 и В3). При описании структуры карбида бора в качестве основной структурной единицы обычно выбирают икосаэдр состава $(B_{12-x}C_x)$ и связанную с ним линейную группу². Такое описание структуры карбида бора упрощает установление взаимосвязи между химическим составом и строением кристаллов и облегчает сопоставление структур с разным соотношением бор/углерод. Согласно этому описанию, в основную структурную единицу кристалла карбида бора входит 15 атомов. Установлено, что при концентрации углерода <7% (менее одного атома С в элементарной структурной единице) образуются кристаллы со структурой α -бора, состоящие только из связанных между собой икосаэдров B_{12} . При $\alpha \geq 7\%$ (т.е. более одного атома С в элементарной структурной единице) начинается образование линейных групп и формирование структуры карбида бора. Спектральные данные (ИК, ЯМР) [9–13] показывают, что в линейной группе всегда есть

¹ Здесь и далее концентрация углерода и бора приведена в атомных процентах.

² Согласно спектральным данным, линейная группа может иметь состав С–В–С или В–В–С [9–13].

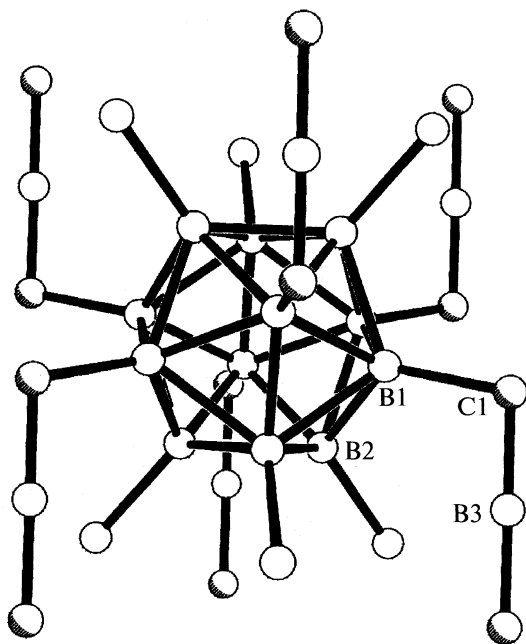


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры 1. Показаны все связи атомов B1, B2, B3 и C1. Связи остальных атомов линейных групп не приведены для упрощения рисунка.

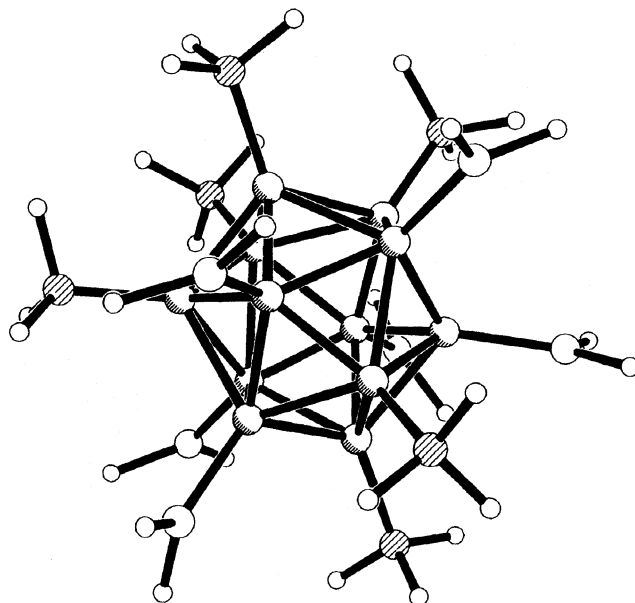


Рис. 2. Модельное соединение $(B_{12-x}C_x)(BH_2)_6(CH_3)_6$, которое использовалось в КХР. Структура при $x = 0$. Атомы С метильных групп заштрихованы.

хотя бы один атом бора, следовательно, состав линейной группы C_3 исключается. Отсюда следует, что при $\sigma \geq 14\%$ начинается внедрение углерода в икосаэдр. Таким образом, состав основной структурной единицы кристаллов карбида бора с $\sigma \geq 14\%$ можно описать следующей формулой $(B_{12-x}C_x)(C_2B)$.

В икосаэдрах карбида бора каждый атом образует шесть ковалентных связей (пять эндоциклических и одну экзоциклическую связь). Известны и другие стабильные соединения с такой необычно высокой координацией атомов углерода — карбораны [14–17]. В карборанах состава $B_8C_4H_8(CH_3)_4$ [15] икосаэдр содержит четыре атома углерода. По аналогии можно было бы предполагать, что и в структурах карбида бора возможно образование стабильных структур с четырьмя, а может быть и более атомами углерода в икосаэдре. Однако выбрать в качестве модельного соединения для КХР икосаэдр состава $(B_{12-x}C_x)H_{12}$ для кристалла карбида бора было бы некорректным, поскольку необходимо учитывать влияние заместителей при экзоциклических связях.

В качестве модельных соединений выбраны структуры $(B_{12-x}C_x)(BH_2)_6(CH_3)_6$, где $0 \leq x \leq 4$ (рис. 2). В этой структуре шесть связей $B_{ик}-BH_2$ моделируют влияние связей В–В между икосаэдрами, а шесть связей $B_{ик}-CH_3$ моделируют влия-

ние тетраэдрических атомов углерода, входящих в состав линейных групп.

Квантово-химические расчеты. КХР проведены на ЭВМ RM-600 в ИПХФ РАН (Черноголовка) по программе GAMESS-2002 [18]. Расчеты проводились методом функционала плотности (B3LYP) с полной оптимизацией геометрии в базе 6-31G**. Все расчеты проводились в приближении неограниченного Хартри–Фока (НХФ). Симметричность структур в расчетах не учитывалась.

Вследствие высокой симметричности икосаэдра, введение атома С в икосаэдр, возможно в любую из двенадцати позиций, что нарушает симметрию в электронном строении. Однако КХР структур $(B_{11}C)(BH_2)_6(CH_3)_6$ показали, что небольшие различия в структурных и энергетических параметрах появляются только при внедрении атома С в икосаэдр при различных экзо-группах: BH_2 или CH_3 . Похожие результаты получены при КХР структур $(B_{10}C_2)(BH_2)_6(CH_3)_6$, $(B_9C_3)(BH_2)_6(CH_3)_6$ и $(B_8C_4)(BH_2)_6(CH_3)_6$. Изложенное выше позволяет нам ограничиться анализом только четырнадцати структур, приведенных в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты КХР приведены в табл. 2. При анализе результатов КХР модельных соединений всегда возникает вопрос о достоверности информации, получаемой в расчетах. Зачастую экспери-

Таблица 1. Состав и место введения атомов углерода в икосаэдр $B_{12-x}C_x$ в модельных соединениях

№	x	При какой экзо-группе вводится в икосаэдр атом углерода
	0	икосаэдр структуры α -бора
1	1	один атом С при группе BH_2
2	1	один атом С при группе CH_3
3	2	два атома С при двух группах BH_2
4	2	два атома С при двух группах CH_3
5	2	один атом С при группе BH_2 и один атом С при группе CH_3
6	3	три атома С при трех группах BH_2
7	3	три атома С при трех группах CH_3
8	3	два атома С при двух группах BH_2 и один атом при группе CH_3
9	3	один атом С при группе BH_2 и два атома С при группах CH_3
10	4	четыре атома С при четырех группах BH_2
11	4	четыре атома С при четырех группах CH_3
12	4	один атом С при группе BH_2 и три атома С при группах CH_3
13	4	три атома С при группах BH_2 и один атом С при группе CH_3
14	4	два атома С при группах BH_2 и два атома С при группах CH_3

ментальные и расчетные структурные параметры (длины связей, валентные углы) различаются. Поэтому при анализе полученных результатов, в первую очередь, нами сопоставлены расчетные и экспериментальные структурные параметры. В пользу правильности выбора модельных соединений свидетельствуют следующие факты.

Первое: результаты КХР не противоречат рентгеноструктурным данным, согласно которым внедрение атома С возможно в любую из двенадцати позиций икосаэдра. Очевидно, что замена атома бора на углерод сопровождается нарушением в распределении электронной плотности в икосаэдре. Это должно понижать пространственную группу кристаллов. Однако экспериментально понижение пространственной группы у кристаллов карбида бора не обнаружено [1–3, 9, 10]. Объяснение этому может быть только одно: атомы С внедряются в икосаэдр в разные позиции.

В результате нарушения электронной плотности “размываются” на весь кристалл и не фиксируются.

Вторым доказательством правильности используемых в расчетах модельных соединений является сопоставление длин связей $B-B(C)$ в икосаэдре. В работе [1] нами был проведен анализ данных РСИ о зависимости средней длины связи $B-B(B-C)$ в икосаэдре кристаллов карбида бора от количества атомов С. Установлено, что увеличение количества атомов С в икосаэдре приводит к сокращению средней длины связи в икосаэдре (рис. 3). Данные расчетов структур 1–9 ($1 \leq x \leq 3$) соответствуют экспериментальным результатам (табл. 2, рис. 3): тенденция сокращения эндоциклических связей воспроизводится. В структурах 10–14 ($x = 4$) средняя длина связи увеличивается и на графике, показанном на рис. 4 имеется перегиб. Причины этого будут указаны ниже.

В качестве еще одного (обобщенного) *структурного параметра* использован объем икосаэдра. В работе [1] нами, на основании анализа данных РСИ, установлено, что введение атомов С в икосаэдр приводит к уменьшению его объема. Эта зависимость воспроизводится в расчетах структур 1–9 (рис. 4). В точке, соответствующей содержанию трех атомов С в икосаэдре опять обнаружен перегиб.

Экспериментальная и расчетная зависимости средней длины связи и объема икосаэдра от концентрации С имеют сходный вид до точки $x = 3$. Это позволяет утверждать, что при расчетах выбранных нами модельных соединений воспроизводятся экспериментальные зависимости структурных параметров от концентрации углерода. Т. е. информация достоверна.

Расчеты показывают, что введение атома углерода в икосаэдр приводит к увеличению абсолютного значения общей энергии структуры, т. е. к увеличению ее стабильности. Похожий результат получен и при расчете энергии связи, приходящейся на один электрон W/n (табл. 2). Таким образом, формально структуры состава $(B_8C_4)(BH_2)_6(CH_3)_6$ являются более стабильными, по сравнению со структурой состава $(B_9C_3)(BH_2)_6(CH_3)_6$. Однако, анализ рассчитанных длин связей структур 10–14 показал, что некоторые эндоциклические связи в них $B-C$ или $C-C$ удлиняются до 2.07–2.80 Å, что указывает тенденцию на ослабление или разрыв этих связей, т. е. икосаэдр с четырьмя атомами углерода в нем нестабилен.

Дестабилизация структуры $(B_8C_4)(BH_2)_6(CH_3)_6$ может быть обусловлена тем, что при такой высокой концентрации углерода в исходно задаваемой структуре икосаэдра B_8C_4 всегда образуется связь $C-C$, которая при оптимизации геометрии “разваливается”. Другими словами, атомы С икосаэдра “предпочитают” уменьшить свое координа-

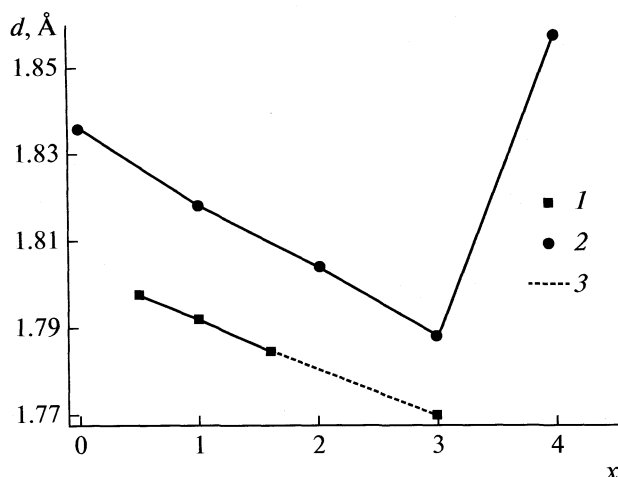


Рис. 3. Зависимости средней длины связи (d) от количества атомов С в икосаэдре $B_{12-x}C_x$ (x); 1 и 2 — экспериментальные и расчетные значения соответственно. 3 — экстраполяция экспериментальной зависимости средней длины связи от количества атомов С в икосаэдре до точки $x = 3$.

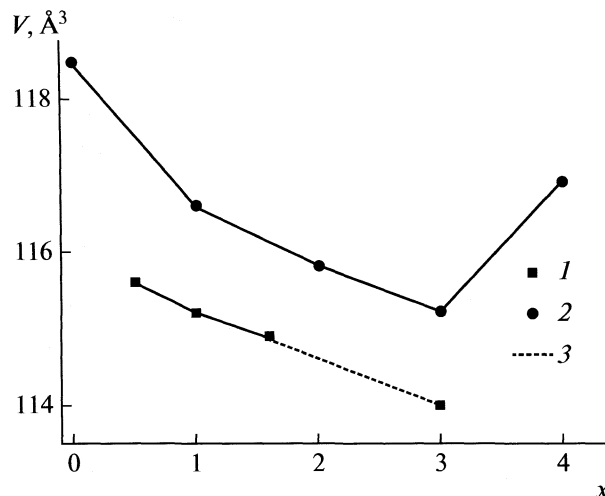


Рис. 4. Зависимости объема икосаэдра $B_{12-x}C_x$ (V) от количества атомов С (x); 1 и 2 — экспериментальные и расчетные значения соответственно, 3 — экстраполяция экспериментальной зависимости объема икосаэдра от количества атомов С до точки $x = 3$.

онное число с 6 до стандартного 4, приобретая привычную тетраэдрическую конфигурацию.

Суммируя все сказанное выше можно сделать следующие выводы. Введение четырех атомов С в

икосаэдр B_{12} дестабилизирует его структуру. Следовательно, максимальное содержание углерода в кристалле карбида бора — пять атомов С на основную структурную единицу (три атома С внутри икосаэдра и два атома С в линейной группе) что соответствует составу $(B_9C_3)(BC_2)$, т.е. 33 ат. %. Это на 13% выше общепринятого предела в 20%. Возможно, что физико-химические свойства кристаллов карбида бора с таким высоким содержанием углерода будут отличаться от уже известных.

Таблица 2. Результаты квантово-химических расчетов

№	$-E$, а.е.	$-W/n$, а.е.	l , Å	V , Å ³
0	693.304075	4.44426	1.836	118.5
1	706.597380	4.50062	1.820	116.8
2	706.567399	4.50043	1.816	116.4
3	719.856380	4.55605	1.805	115.8
4	719.815487	4.55579	1.806	116.0
5	719.866772	4.55612	1.802	115.7
6	733.069420	4.61050	1.781	115.5
7	732.967993	4.60986	1.781	115.1
8	733.030944	4.61026	1.792	115.1
9	733.066418	4.61048	1.797	115.1
10	746.317018	4.66447	1.833	116.1
11	746.346817	4.66466	1.847	117.0
12	746.343617	4.66465	1.885	117.8
13	747.343615	4.66464	1.886	117.8
14	746.317018	4.66448	1.833	115.9

Обозначения: E — общая энергия системы, l — средняя длина связи в икосаэдре, V — объем икосаэдра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коновалихин С.В., Пономарев В.И. // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 1.
2. Matkovich V.I. // Economy J. Crystal Chemistry of Higer Borides in Boron and Refractory Borides / Ed. by V.I. Matkovich. Springer-Verlag, 1977. P. 96.
3. Кислый П.С., Кузнецова М.А., Бондарук Н.И., Грабчук Н.И. Карбид бора. Киев: Наукова думка, 1988. С. 11.
4. Atovmyan L.O., Konovalikhin S.V. // J. Mol. Struct. 1997 V. 412. P. 69.
5. Коновалихин С.В., Атовмян Л.О. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 4. С. 19.
6. Konovalikhin S.V., Atovmyan L.O. // J. Mol. Struct. 1999. V. 474. P. 49.
7. Коновалихин С.В., Бойков П.Я., Бурлакова Е.Б. // Изв. РАН. Сер. биол. № 2. С. 153.
8. Аллаяров С.Р., Коновалихин С.В. // Изв. РАН. Сер. хим. № 6. С. 1038.

9. *Kwei G.H., Morozin B.* // J. Phys. Chem. 1996. V. B 100. P. 8031.
10. *Tallant D.P., Aselage T.L., Campbell A.N., Emin D.* // Phys. Rev. 1989. V. B40. P. 5649.
11. *Bylander D.M., Kleinmann L.* // Ibid. 1991. V. B43. P. 1487.
12. *Wei B., Vajtai R., Jung Y.J. et al.* // J. Phys. Chem. Ser. B. 2002. V. 106. P. 5807.
13. *Conde O., Silvestre A.J., Oliveira J.C.* // Surface and Coating Technology. 2000. V. 125. P. 141.
14. *Sazer A., Brand J.I.* // Mat. Science and Eng. 2001. V. B79. P. 191.
15. *Edvedson G.M., Caunes D.G.* // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 1210.
16. *Минкин В.И., Миняев Р.Н., Хофман Р.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 988.
17. *Fleyberg D.P., Weissv R., Sinh E., Grimes R.N.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 1847.
18. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.979.733

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МАКРОЦИКЛА НА ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАПИРИДИЛПОРФИРИНА В ВОДЕ

© 2010 г. М. Б. Березин*, Н. М. Березина**, М. И. Базанов**, А. И. Вьюгин*, А. С. Семейкин**, А. В. Глазунов**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
**Ивановский государственный химико-технологический университет
E-mail: mbb@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 13.08.2009 г.

Калориметрическим методом при 298.15 К определены изменения энтальпии при растворении 5,10,15,20-тетра(Н-метилпирид-4,3,2-ил)порфирина тетраиодида. Установлено, что изменение положения гетероатома в пиридильном фрагменте замещенного порфирина (*мета*-, *орто*-положения) вызывает существенное понижение эндотермичности энтальпии растворения по сравнению с *пара*-изомером, что связано с изменением энергии молекулярной кристаллической решетки молекулы, которая уменьшается в ряду *пара*- > *мета*- > *орто*-изомеров.

Изучение свойств порфиринов и родственных им молекул вызывает очевидный интерес у исследователей на протяжении многих десятилетий. Это обусловлено возможностью их применения в качестве лекарств, катализаторов и ингибиторов окислительно-восстановительных реакций, аналитических реагентов и т.п. Большой научный и практический интерес представляет класс растворимых в воде порфиринов [1].

Удобными модельными соединениями для изучения сольватационных, координационных и других свойств порфиринов в водных растворах являются производные тетрапиридилпорфирина (таблица). Изученные в работе изомерные порфирины, представляют собой соли галогенидов с многозарядными катионами со сложной ароматической структурой. Основой этих многозарядных катионов, положительный заряд которых рассредоточен по координатным осям (*x* и *y*) большой сольвофобной ароматической матрицы, являются

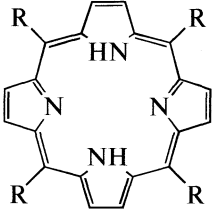
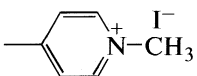
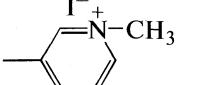
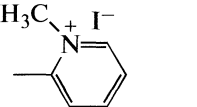
порфин и четыре ароматические системы пиридина. Поэтому в водных растворах изученных порфиринов на ионную сольватацию фрагментов органической соли $\equiv \text{N}^+ - \text{CH}_3 \cdots \text{I}^-$ будет налагаться гидрофобная сольватация порфириновой основы.

Исследование состояния 5,10,15,20-тетра(Н-метил-пиридил)порфинов ($\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{I}_4$, $M = 1186.46$) (I–III, таблица) в водных средах является продолжением наших работ [2, 3] по изучению энергетики межчастичных взаимодействий в растворах, с использованием калориметрического метода (таблица).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение теплот растворения проводили на изопериболическом калориметре с автоматическим сбором и обработкой данных [4]. Точность

Объекты исследования ($\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{I}_4$, $M = 1186.46$) и изменение энтальпии (кДж/моль) их растворения в воде при 298.15 К

Порфин	Соединение	R	$\Delta_{\text{sol}} H^\circ$	$\Delta_{\text{sol}} H^m$
	I		116.5 ± 0.6	$116470 + (1.6 \times 10^7)C_m$
	II		78.6 ± 3.9	$78620 + (2.1 \times 10^7)C_m$
	III		48.3 ± 2.7	$48310 + (2.2 \times 10^7)C_m$

поддержания температуры в термостате выше $\pm 10^{-3}$ К, чувствительность схемы измерения 10^{-5} К. Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре "Сару 300".

Методика синтеза 5,10,15,20-тетра(пиридил-4')порфина описана в [2]. 5,10,15,20-тетра(пиридил-3')порфин получали следующим образом. Свежеперегнаный пиррол (0.144 моль) и пиридин-3-карбоксальдегид (0.144 моль) кипятили при перемешивании в течение 30 мин в 2.5 л пропионовой кислоты, затем раствор охлаждали, разбавляли водой (1 : 1). К полученной смеси добавляли ацетат натрия для поддержания pH среды, равной 4, при котором осаждается незамещенный тетрапиридилпорфин. Осадок отфильтровывали, промывали горячим ДМФА, водой и высушивали. Высушенный осадок растворяли в хлороформе и хроматографировали на Al_2O_3 (II степени активности по Брокману). Элюент: смесь хлороформ–метанол – 10 : 1). Элюат упаривали до минимального объема и порфирин осаждали метанолом. Выход: 3.62 г (16%). ЭСП в хлороформе (λ , нм/лгε): 646/3.58, 589/3.81, 549/3.91, 514/4.31, 418/6.94 соответствовал литературным данным [5].

5,10,15,20-тетра(пиридил-2')порфин. К раствору 10.3 мл (0.055 моль) уксусного ангидрида в 200 мл кипящей пропионовой кислоты постепенно добавляли смесь 10.0 мл (0.144 моль) пиррола и 13.7 мл (0.144 моль) 2-пиридилкарбоксальдегида. Далее смесь кипятили 1.5 ч и охлаждали. Отгоняли растворитель, остаток разбавляли водой, нейтрализовали раствором NH_3 . Осадок фильтровали, промывали водой и высушивали на воздухе при 70°C. Порфирин растворяли в хлороформе и хроматографировали на Al_2O_3 (II степени активности по Брокману). Элюент (смесь: хлороформ–метанол – 10 : 1). Элюат упаривали до минимального объема и порфирин осаждали метанолом. Выход – 0.28 г (1.3%). ЭСП в хлороформе (λ , нм/лгε): 643/3.41, 587/3.82, 546/3.74, 512/4.26, 417/5.54.

Растворимые в воде алкилированные метильными группами порфирины получали путем кватернизации соответствующего 5,10,15,20-тетра(пиридил)порфина.

Тетра(1'-метил-пиридил-3')порфин тетраиодид (II). Смесь 0.22 г (0.32 ммоль) 5,10,15,20-тетра(пиридил-3')порфина и 0.5 мл (0.46 ммоль) иодистого метила кипятили 1 ч в 30 мл ДМФА. Затем раствор охлаждали, разбавляли бензолом в соотношении 1 : 1. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали последовательно бензолом, ацетоном и высушивали. Выход: 0.41 г (98%). Найдено/вычислено ($C_{44}H_{38}N_8I_4$), %: C – 42.44/44.53; H – 3.39/3.23; N – 9.93/9.44. ЭСП в воде (λ , нм/лгε): 634/3.31, 581/3.89, 549/3.66, 514/4.29, 416/5.51.

Тетра(1'-метил-пиридил-2')порфин тетраиодид (III). 0.064 г (0.103 ммоль) 5,10,15,20-тетра(пиридил-3')порфина и 1 мл (16.06 ммоль)

иодистого метила кипятили 1 ч в 30 мл ДМФА. Затем раствор охлаждали, разбавляли бензолом в соотношении 1 : 1. Порфирин выделяли аналогично (II). Выход: 0.11 г (90%). Найдено/вычислено ($C_{44}H_{38}N_8I_4$), %: C – 43.76/44.53, H – 3.28/3.23, N – 9.65/9.44. ЭСП в воде (λ , нм/лгε): 633/3.66, 581/3.91, 543/3.76, 510/4.21, 413/5.34.

Воду, применяемую для исследований, очищали согласно рекомендациям [6]. Удельная электропроводность свежеперегнанной воды не превышала 1.8×10^{-6} Ом⁻¹ см⁻¹.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединения I–III (таблица) растворимы в воде во всем диапазоне pH благодаря наличию зарядов на атомах азота пиридилных фрагментов и стабилизирующих анионах. Сольватация производных тетра(4-N-пиридил)порфина должна приводить к формированию сложной сольватной (гидратной) оболочки. Частями общей сольватной оболочки будут гидрофобный макроцикл, пиридилные фрагменты, несущие положительный заряд и четыре аниона порфириновой молекулы (I^-), компенсирующие положительный заряд пиридилных остатков.

Изучение энтальпии растворения $\Delta_{sol}H^m = f(m)$ порфиринов (I–III) в воде показало слабую зависимость от концентрации. Стандартные величины $\Delta_{sol}H^\circ$ рассчитаны линейной экстраполяцией данных из 8–12 измерений $\Delta_{sol}H^m$ на нулевое значение концентрации порфирина.

В общем случае изменение энтальпии растворения вещества содержит два вклада: от изменения энергии фазового перехода (кристаллической решетки) и энтальпии сольватации (гидратации):

$$\Delta_{sol}H = \Delta_{cr}H + \Delta_{solv}H. \quad (1)$$

Из данных таблицы следует, что энтальпии растворения изученных порфиринов в воде эндотермичны. Это обусловлено энергетическими затратами на разрушение структуры воды при внедрении крупных молекул порфирина и наличием заместителей ($-CH_3$) не склонных к гидратации.

Известно [7], что существенный вклад в энергию межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решетке порфиринов вносят межмолекулярные π - π -взаимодействия. Очевидно, что для их осуществления межплоскостные расстояния между молекулами в кристалле должны быть минимальны. Увеличение свободного объема молекулы порфирина за счет функционального замещения или по иным причинам должно приводить к ослаблению межмолекулярных π - π -взаимодействий, уменьшению энергии кристаллической решетки порфирина и уменьшению эндотермичности энтальпии растворения (1). Подобную зависи-

мость ранее наблюдали экспериментально для производных тетрафенилпорфина [8].

Авторами [9] изучена зависимость свободного объема (V^{free}) молекулы тетрафенилпорфина, как функции от размера и расположения заместителя в фенильном фрагменте. Установлено, что эта функция остается практически постоянной для порфиринов с заместителями, находящимися в *пара*-положении, увеличивается для *мета*-изомеров и сильно возрастает для *орто*-производных.

Можно предположить, что в ряду 4N-, 3N- и 2N-метилзамещенных тетрапиридилпорфина свободный объем молекулы изменяется аналогично, что должно приводить к ослаблению кристаллической решетки соединений в этом ряду. Экспериментальные данные подтверждают это предположение: стандартное изменение энтальпии растворения однотипных порфиринов, различающихся только положением гетероатома в пиридинных фрагментах закономерно уменьшаются в указанном выше ряду, составляя 116.5, 78.6 и 48.3 кДж/моль соответственно (таблица).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00818).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hambright P.* // The Porphyrin – Hand Book. 2000. V. 3. Chapt 18. P. 132.
2. *Березин М.Б., Березина Н.М., Семейкин А.С., Вьюгин А.И.* // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. В. 11. С. 1905.
3. *Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Березин М.Б.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 903.
4. *Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф. и др.* // Там же. 2006. Т. 80. № 9. С. 1724.
5. *Sugata S., Yamanouchi S., Matsushima Y.* // Chem. Pharm. Bull. 1977. V. 25. № 5. P. 884.
6. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
7. *Голубчиков О.А., Перлович Г.Л., Нанеишвили Б.К.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 2122.
8. *Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б., Вьюгин А.И.* // Там же. 2004. Т. 78. № 9. С. 1633.
9. *Zielenkiewicz W., Perlovich G.L., Nikitina G.E., Semeykin A.S.* // J. Solution Chemistry. 1996. V. 25. № 2. P. 135.

УДК 546.661:535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РАЗНОЛИГАНДНЫХ ТРИФТОРАЦЕТАТОВ ЕВРОПИЯ

© 2010 г. И. В. Калиновская, И. А. Ткаченко, А. Г. Мирочник, В. Е. Карасев, В. Я. Кавун

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: Kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 09.09.2009 г.

Изучены люминесцентные и магнитные свойства разнолигандных трифторацетатов европия с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $[\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$, $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{D} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где ТФА – анион трифторуксусной кислоты; D – Phen (1,10-фенантролин), $n = 1$; ДМФА (диметилформамид), $n = 1$; ТФФО (трифенилфосфиноксид), $n = 3$. Показано, что величина молярной магнитной восприимчивости возрастает в ряду комплексных соединений $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O} < < [\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2 < \text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{ТФФО} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Выявлены корреляции между люминесцентными и магнитными характеристиками комплексных соединений.

Известно, что гидраты редкоземельных элементов с трифторуксусной кислотой обладают уникальными магнитными, оптическими и фотохимическими свойствами [1, 2]. Наличие в координационной сфере различных ацидо- и нейтральных лигандов приводит к сенсбилизации люминесценции иона Eu^{3+} [3]. Сведения о магнитных характеристиках разнолигандных соединений европия ограничены [4–7].

В настоящем сообщении на примере разнолигандных трифторацетатов европия с азот и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $[\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$, $\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{D} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где ТФА – анион трифторуксусной кислоты; D – phen (1,10-фенантролин), $n = 1$; ДМФА (диметилформамид), $n = 1$; ТФФО (трифенилфосфиноксид), $n = 3$ сопоставлены магнитные и люминесцентные характеристики комплексных соединений.

комплексов обладает трифторацетат европия с 1,10-фенантролином. Для трифторацетатов европия с азотсодержащими нейтральными лигандами выявлен факт разгорания интенсивности люминесценции Eu^{3+} при облучении ультрафиолетовым светом.

В настоящей работе для синтезированных разнолигандных трифторацетатов европия проведен расчет штарковской структуры $^5D_0-^7F_j$ -переходов, где $j = 1-4$ (рис. 1, таблица). В спектрах люминесценции разнолигандных трифторацетатов европия наиболее интенсивны полосы, относящиеся к “сверхчувствительному” электродипольному $^5D_0-^7F_2$ переходу (612 нм), что характерно для большинства люминесцирующих соедине-

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разнолигандные трифторацетаты европия синтезированы по методике [8]. Молярная намагниченность комплексов измерялась на магнитометре SQUID MPMS 7 при температурах 2–300 К. Спектры люминесценции соединений европия измеряли при 77 К на спектрометре СДЛ-1 с использованием ртутной лампы ДРТ-250 (фильтр УФС-6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами изучены люминесцентные и фотохимические свойства разнолигандных трифторацетатов европия с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами [9]. Показано, что максимальной интенсивностью люминесценции в данном ряду

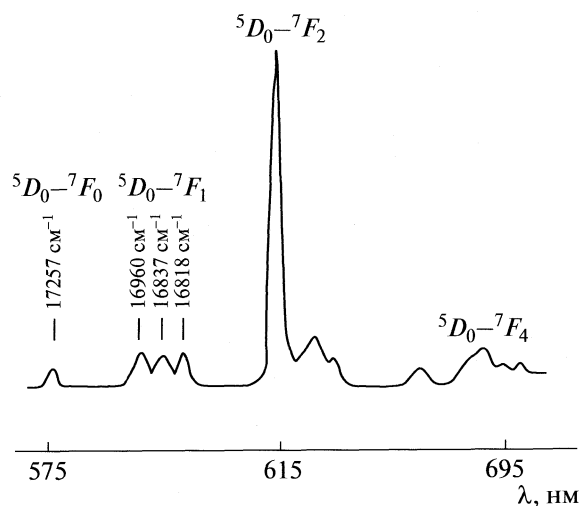


Рис. 1. Спектр люминесценции гидрата трифторацетата европия при 298 К.

Значения волновых чисел (ν , см^{-1}) в спектрах люминесценции разнолигандных трифторацетатов европия

Переход	$[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$	$\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{ТФФО} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$^5D_0 - ^7F_0$	17257	17263	17256	17265
$^5D_0 - ^7F_1$	16960	16879	17000	16937
	16837	16841	16938	16872
	16818	16807	16843	16811
$\Delta\lambda_{\text{люм}}, \text{см}^{-1}$	385	421	329	392
$\Delta\lambda_{\text{х}}, \text{см}^{-1}$	409	431	380	366
$I_{\text{люм}}$	1.0	19.7	1.8	1.2

ний европия. В качестве люминесцентных характеристик нами для исследования бралась величина $\Delta\lambda_{\text{люм}}$ равная энергетическому расщеплению между 7F_0 -уровнем Eu^{3+} и центром тяжести 7F_1 -терма [4].

На рис. 2 представлена температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости разнолигандных трифторацетатов $\text{Eu}(\text{III})$, измеренная в диапазоне температур 2–300 К. Как видно из рис. 2, величина молярной магнитной восприимчивости возрастает в ряду комплексных соединений $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O} < [\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2 < \text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{ТФФО} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Наибольшее значение молярной магнитной восприимчивости характерно для трифторацетата европия с трифенилфосфиноксидом, обладающим максимальными донорными свойствами.

Нами выявлены корреляции между люминесцентными и магнитными характеристиками разнолигандных трифторацетатов $\text{Eu}(\text{III})$, которые, как известно определяются одинаковой структурой штарковских и зеемановских подуровней. В отличие от соединений других лантаноидов, температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости $\chi_{\text{м}}$ для которых подчиняется закону Кюри–Вейсса [10], температурная зависимость $\chi_{\text{м}}$ для европиева комплексного соединения определяется температурным заселением ближайшего к основному 7F_1 -уровня.

Используя известную формулу Каро–Поршэ [6] $\chi_{\text{мЛТ}} = 8N\beta^2/\lambda = 2.086/\lambda$, где $\chi_{\text{мЛТ}}$ – предельное низкотемпературное значение $\chi_{\text{м}}$, мы получили значение энергетического расстояния между уровнями 7F_0 и 7F_1 . Установлено, что значения энергетического расстояния λ между уровнями

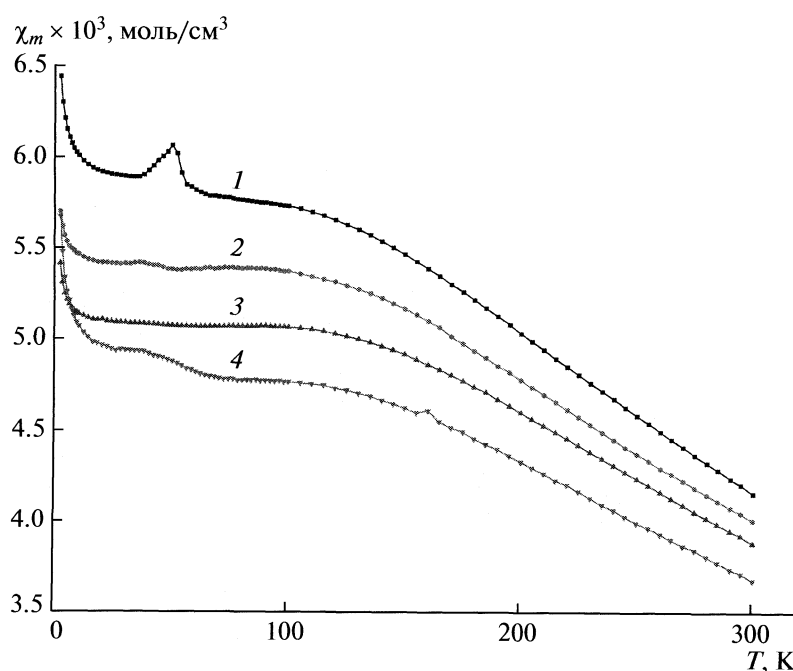


Рис. 2. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости разнолигандных трифторацетатов европия: $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{ТФФО} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_2$ (3), $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4).

7F_0 и 7F_1 , полученные из магнетохимических измерений, хорошо коррелируют с люминесцентными данными (таблица). Отметим, что наблюдаемое возрастание χ_m для европиевых комплексов (рис. 2) вблизи гелиевой температуры связано с наличием в соединении примесей других парамагнитных ионов РЗЭ [6]. С возрастанием молярной магнитной восприимчивости в ряду разнOLIгандных трифторацетатов европия величина интенсивности люминесценции Eu^{3+} ($I_{\text{люм}}$) уменьшается (таблица).

Таким образом, в ряду исследуемых разнOLIгандных трифторацетатов европия величины интенсивности люминесценции $I_{\text{люм}}$ и молярной магнитной восприимчивости изменяются антибатно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00761).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daniela J., Werner U. // Zeits. Natur. Sec. B. A. J. Chem. Scien. 2006. V. 61. № 6. P. 699.
2. Silva Oliveira V., Araújo Melo D.M., Rocha da Silva Z. et al. // J. Alloys Compounds. 2000. V. 303–304. P. 157.
3. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 349 с.
4. Legendziewicz J., Tsaryuk V., Zolin V. et al. // N. J. Chem. 2001. V. 25. № 8. P. 1037.
5. Legendziewicz J., Borzechowska M. // J. Alloys Comp. 2000. V. 300. P. 353.
6. Andruh M., Bakalbassis E., Kahn O. et al. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 9. P. 1616.
7. Legendziewicz J., Borzechowska M. // J. Alloys Comp. 2000. V. 300. P. 353.
8. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Пяткина А.Н. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 3. С. 432.
9. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Курявый В.Г., Карасев В.Е. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1302.
10. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. Санкт-Петербург: Наука, 1994. 272 с.

УДК 541.1

МЕТОДОЛОГИЯ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ В РЯДАХ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

© 2010 г. Ю. Г. Папулов, О. В. Артюхова

Тверской государственный университет

E-mail: papulov_yu@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2009 г.

Обсуждена методология расчета физико-химических свойств замещенных бензола вида $C_6H_{6-p}X_p$, $C_6H_{6-p-q}X_pY_q$, ... (X, Y, ... — одновалентные заместители), а также замещенных вида C_6H_5A , где A = OH (фенол), NH_2 (анилин) и т.д. феноменологическими методами теории химического строения.

Процедура методики расчета физико-химических свойств замещенных бензола вида $C_6H_{6-p}X_p$, $C_6H_{6-p-q}X_pY_q$, ... (X, Y, ... — одновалентные заместители) и замещенных вида C_6H_5A , где A = OH (фенол), NH_2 (анилин) и т.д. феноменологическими методами теории химического строения [1] включает в себя следующие этапы.

Выбор объектов исследования с выделением базовых соединений (например, бензола, фенола и т.д.), генерирование и систематизация структур на основе теории перечисления графов [2]. Применение этой теории (в форме Пои́а) показывает, что замещенные бензола распадаются (по числу разбиений числа мест замещения 6) на 11 семейств: h^6 , h^5x , h^4x^2 , h^4xy , h^3x^3 , h^3x^2y , h^3xyz , $h^2x^2y^2$, h^2x^2yz , h^2xyzi , $hxyziv$, которые содержат (как следует из производящей функции) соответственно по 1, 1, 3, 3, 3, 6, 10, 11, 16, 30, 60 изомеров [3–5]. Это значит, что при построении схем расчета на множестве замещенных бензола нужно учесть, что возможны три изомера вида $C_6H_4X_2$, шесть изомеров вида $C_6H_3X_2Y$, 11 изомеров вида $C_6H_2X_2Y_2$, 16 изомеров вида $C_6H_2X_2YZ$ и т.п. Отсюда несложно вывести, что имеются 13 представителей X-замещенных бензола, 92 представителя XY-замещенных бензола, 430 представителей XYZ-замещенных бензола и т.д. [5, 6].

Подобным образом (через производящую функцию) найдено, что существуют три изомера вида C_6H_4XA , шесть изомеров вида $C_6H_3X_2A$ и т.д. Имеется всего 20 представителей X-замещенных C_6H_5A : и т.п. [7].

Анализ состояния числовых данных по свойству P для данного круга соединений: их сбор, экспертная оценка, упорядочение по рядам сходных молекул и т.д. Отбор ключевых соединений выбранного ряда, сопоставление экспериментальных данных, а также данных, полученных расчетными методами; установление взаимосоответственности и надежности значений и т.д.

Вывод рабочих формул на основе избранной концепции (или уточнение уже готовых формул), удобных для расчета и предсказания свойств изучаемых соединений. Важное значение имеет установление взаимосвязи между различными схемами, их иерархии и эквивалентности; оценка предсказательных возможностей теории [5, 6].

В атом-атомном представлении свойство P записывается как сумма свойств, приходящихся на *взаимодействия* атомов: одноцентровые (атомы), двухцентровые (парные), трехцентровые (тройные) и т.д. [5]. При учете всех парных взаимодействий атомов для X-замещенных бензола ($X = D, F, Cl, \dots$) получаем [8]:

$$P_{C_6H_{6-p}X_p} = a + bp + cp^2 + \varphi_p(d, e), \quad (1)$$

$$p = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6,$$

где a, b, c, d, e — параметры, выражающиеся через валентные и невалентные взаимодействия; $\varphi_p \neq 0$ для молекул, имеющих изомеры положения [5]. Установлены связи (1) с другими схемами [9–16].

Без учета невалентных взаимодействий (приближение A) формула (1) имеет два параметра (a, b), при игнорировании различий между *орто*-, *мета*- и *пара*-взаимодействиями (приближение B) — 3 параметра (a, b, c), при полном учете парных взаимодействий (приближение C) — пять параметров (a, b, c, d, e).

Рабочие формулы для X-, XY-, XYZ-... замещенных бензола в приближении A содержат соответственно 2, 3, 4, ... $(k+1)$ параметров (линейные числа), в приближении B — 3, 6, 10, ... $(1/2)(k+1)(k+2)$ параметров (треугольные числа), в приближении C — 5, 12, 22, ... $(1/2)(k+1)(3k+2)$ параметров (пятиугольные числа). Это значит, что для расчета свойств 13 представителей ряда X-замещенных бензола в приближении C требуется (минимум) пять исходных величин, остальные восемь вычисляются, для расчета свойств 92 представителей ряда XY-замещенных бензола в этом прибли-

Величины энтальпий образования ($-\Delta_f H_{298(r)}^\circ$, кДж/моль) метил- и хлорзамещенных фенола в газовой фазе

Замещенные фенола	$-\Delta_f H_{298(r)}^\circ$, кДж/моль			
	X = CH ₃		X = Cl	
	Опыт [18]	Расчет	Опыт [13]	Расчет
C ₆ H ₅ OH	96.4 ± 0.9	96.4	96.4	96.6
2-C ₆ H ₄ (OH)X	128.6 ± 1.3	129.1	116.0	124.0
3-C ₆ H ₄ (OH)X	132.3 ± 1.3	129.4	137.0	127.3
4-C ₆ H ₄ (OH)X	125.4 ± 1.6	127.7	128.2	129.4
2,3-C ₆ H ₃ (OH)X ₂	157.2 ± 1.4	157.6	151.6	148.3
2,4-C ₆ H ₃ (OH)X ₂	162.9 ± 1.0	160.9	156.3	151.7
2,5-C ₆ H ₃ (OH)X ₂	161.6 ± 1.0	161.6	158.4	158.5
2,6-C ₆ H ₃ (OH)X ₂	161.8 ± 1.1	162.3	146.3	146.3
3,4-C ₆ H ₃ (OH)X ₂	156.6 ± 1.2	156.2	150.3	153.7
3,5-C ₆ H ₃ (OH)X ₂	161.5 ± 1.2	162.9	148.2	153.0
2,3,4-C ₆ H ₂ (OH)X ₃	—	184.9	—	169.6
2,3,5-C ₆ H ₂ (OH)X ₃	—	190.6	—	177.6
2,3,6-C ₆ H ₂ (OH)X ₃	—	190.3	—	174.3
2,4,5-C ₆ H ₂ (OH)X ₃	—	188.9	—	179.7
2,4,6-C ₆ H ₂ (OH)X ₃	—	194.7	—	168.8
3,4,5-C ₆ H ₂ (OH)X ₃	—	185.2	—	172.9
2,3,4,5-C ₆ H(OH)X ₄	—	213.3	—	192.5
2,3,4,6-C ₆ H(OH)X ₄	—	213.6	—	190.4
2,3,5,6-C ₆ H(OH)X ₄	—	218.7	—	197.2
C ₆ (OH)X ₅	—	241.9	207.0	207.0

Примечание. Величина $|\bar{\epsilon}| = 1.0$ для X = CH₃ и 3.2 — для X = Cl, $\epsilon_{\max} = 2.9$ для X = CH₃ и 9.7 для X = Cl.

жении нужно 12 исходных величин; остальные 80 определяются расчетным путем и т.д. Мы видим, что предсказательная способность теории с ростом числа разноименных заместителей k в молекуле резко возрастает.

Формула, подобная (1), найдена в атом-атомном представлении для X-замещенных C₆H₅A (A = OH, NH₂, ...; X = D, Cl, CH₃, ...) [7, 16, 17]:

$$P_{C_6H_{5-p}AX_p} = a + bp + cp^2 + \varphi_p(d_1, e_1, d_2, e_2), \quad (2)$$

$$p = 0, 1, 2, 3, 4, 5,$$

где $a, b, c, d_1, e_1, d_2, e_2$ — параметры, выражающиеся, как и в (1), через взаимодействия атомов. Величины $\varphi_p \neq 0$ для молекул, имеющих изомеры.

Определение параметров схем расчета через исходные (опорные) экспериментальные данные. Это делается путем решения систем линейных алгебраических уравнений типа (1) или (2), чаще всего (если распределение ошибок измерения подчинено нормальному закону), методом наименьших квадратов (МНК), позволяющим получать наилучшие (наиболее вероятные) значения параметров. Надежность найденных значений зави-

сит от того, хорошо или плохо обусловлены рассматриваемые системы.

Проведение численных расчетов свойств, сопоставление результатов расчета с экспериментом. Предсказание свойств еще не изученных и даже не полученных соединений (вне данной выборки), получение расчетным путем новой (ранее недоступной) количественной информации.

Результаты расчета по найденным параметрам обычно оцениваются такими показателями, как *средняя абсолютная ошибка расчета* ($|\bar{\epsilon}|$) и *максимальное отклонение* ($\epsilon_{\max}$) и др. Выполнены (с помощью МНК) расчеты энтальпий образования $\Delta_f H_{298(r)}^\circ$, а также изобарных теплоемкостей $C_{p, 298(r)}^\circ$, энергий Гиббса $\Delta_f G_{298(r, j)}^\circ$, энтальпии испарения λ_{298} и других свойств ряда замещенных бензола. Предсказаны новые значения [5, 14].

В таблице показан расчет по формуле (2) энтальпий образования $\Delta_f H_{298(r)}^\circ$ X-замещенных фенола (X = CH₃, Cl) [16, 17]. Как видно, согласие рассчитанных величин с экспериментальными

[13, 18] достаточно хорошее и можно уверенно предсказать недостающие значения свойства ряда.

Выявление закономерностей. Важны (в рассматриваемых рядах) диаграммы “Свойство—степень замещения”, позволяющие проанализировать зависимость данного свойства от разных факторов химического строения (вид и число заместителей, изомерия и т.д.). Такие зависимости в общем случае нелинейны, однако линии замещения на одну и ту же группу примерно симбатны между собой [5, 14].

Организация баз данных. Полезно размещать сведения о свойствах по рядам X-, XY-, XYZ-... замещенных базовых соединений, где удобно выявлять опорные данные, фиксировать пропуски и т.п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Лешина А.Н. // Сб. докл. межведомственного семинара. 24–26 февраля 1987 г., Сходня. М.: ИВТАН, 1989. 204 с.
2. Харари Ф., Пальмер Э. Перечисление графов. Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 324 с.
3. Папулов Ю.Г. Симметрия молекул. Калинин: Изд-во КГУ, 1979. 84 с.
4. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.Г. Молекулярные графы. Тверь: Изд-во ТвГУ, 1990. 88 с.
5. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2002. 232 с.
6. Папулов Ю.Г. Строение молекул. 3-е изд. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2008. 232 с.
7. Виноградова М.Г., Басалаева П.С., Михайлова Ю.А. // Свойства веществ и строение молекул. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2003. С. 18–25.
8. Папулов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 4. С. 881.
9. Bernstein H.J. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20, № 2. P. 263. Errata: № 8 P. 1328.
10. Исаев П.П., Исаева Г.А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2948.
11. Shaub W.M. // Thermochim. Acta. 1982. V. 55. P. 59.
12. Зимин Р.А., Папулов Ю.Г., Серёгин Э.А. и др. Термодинамические расчеты. Калинин: Изд-во КГУ, 1985. 88 с.
13. Томберг С.Э. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 426.
14. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Папулов Р.Ю. // Там же. 1998. Т. 72. № 4. С. 604.
15. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г., Басалаева П.С. // Там же. 2004. Т. 78. № 1. С. 108.
16. Папулов Ю.Г., Артюхова О.В., Федина Ю.А., Синицына И.Ю. // Вестн. Тверск. гос. ун-та. Сер. Химия. 2009. Вып. 8. С. 4.
17. Папулов Ю.Г., Артюхова О.В., Виноградова М.Г., Федина Ю.А. // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования / Сб. статей Междунар. научно-практич. конф.: в 2-х ч. Ч. I. Курск: Гос. техн. ун-т, 2009. С. 200.
18. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical data of organic compounds. 2nd ed. L.; N.Y.: Chapman and Hall, 1986. P. 87.

РЕЦЕНЗИИ

**РЕЦЕНЗИЯ НА МОНОГРАФИЮ А.Б. ЯРОСЛАВЦЕВА
“ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА”**

(М.: Научный мир, 2009, 325 с.)

Издательство “Научный мир” при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований выпустило прекрасную монографию. В ней обстоятельно и концентрированно изложено все, что касается химии твердого тела, начиная с краткой истории этой науки. Дан логичный и ясный анализ структуры твердых тел, основанный на простейшей модели шаровых упаковок атомов и ионов, изложены теории и методы расчета энергии молекулярных и ионных кристаллов, рассмотрена также зависимость энергии кристаллической решетки от электронного строения составляющих ее молекул и ионов.

Подробно обсуждены проблемы физики и химии дефектообразования в твердых телах, термодинамика процессов образования точечных дефектов, способы и механизмы их образования, их взаимодействие, а также протяженные дефекты (дислокации) и механические свойства твердых тел (прочность, упругость, пластичность). Четко и ясно рассмотрены процессы диффузии в твердых телах, механизмы диффузии и сопряженные с ними явления ионной и электронной проводимости. Коротко и профессионально обсуждены сегнетоэлектрические и магнитные свойства твердых тел, а также воздействие электромагнитных полей на твердые тела. Детально рассмотрен комплекс явлений и свойств материалов, определяемых поверхностью, особенно композиционных материалов и твердых тел в нанодисперсном

состоянии. Значительное внимание уделено физическим и химическим свойствам некоторых классов высокомолекулярных веществ, имеющих применение в современных технологиях, в частности, мембранным материалам.

Последняя глава посвящена кинетике твердофазных реакций: описаны методы их инициирования, особенности кинетических и диффузионных режимов, представлены основные кинетические уравнения, дано описание кинетики роста кристаллов и ионного обмена.

Монография сочетает достоинства научного произведения и учебного пособия. Ее сходство с учебником обеспечивают широта охвата и простота изложения, а также хорошее приложение, в котором приведены радиусы ионов с различными зарядами и координационными числами. Книга написана хорошим языком и легко воспринимается. Она, несомненно, будет полезна студентам и молодым научным сотрудникам, начинающим осваивать химию твердого тела и работать в этой области. Кроме того, ряд разделов данной книги содержит обширный справочный материал, включает большое число библиографических ссылок. Знакомство с книгой А.Б. Ярославцева может быть полезным и специалистам в химии твердого тела, и работающим в смежных областях (физика и механика).

А. Л. Бучаченко