

Том 68, Номер 7

ISSN 0044-4537

Июль 1994

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов



МАИК НАУКА

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 68 № 7 1994 Июль

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместители главного редактора
И.А. Мясников, Ю.А. Пентин

Ответственный секретарь
В.В. Громов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США), Ж.-Л. Калэ (Швеция),
Е. Ковач (Швейцария), У.А. Стилл (США),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Болдырев, В.В. Громов, В.М. Грязнов, Л.В. Гурвич,
В.А. Даванков, В.М. Жулин, Я.С. Лебедев, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, И.А. Мясников, Ю.А. Пентин, О.М. Полторац,
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, Н.А. Чумаевский, В.И. Шимулис

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова,
тел. 916-61-37

Москва
Международная академическая
издательская компания "Наука"

СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 7, 1994

Simultaneous English language translation of the journal is available from МАИК Наука/Interperiodica Publishing (Russia).
Russian Journal of Physical Chemistry ISSN 0036-0244

Квантово-механическая теория традиционных и новых понятий и постулатов классической теории химического строения и методов расчета свойств молекул и веществ

II. Геометрическая конфигурация, электронная плотность, плотность двухчастичной вероятности для структурных элементов определенных видов

В. М. Татевский 1157

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Компьютерное исследование некристаллических оксидов гомологического ряда Me_2O_5

Д. К. Белащенко 1171

Теплоемкость двух модификаций Eu_2O_3 в интервале 8 - 300 К

Н. С. Люцарева, Г. А. Березовский, И. Е. Пауков 1179

Масс-спектрометрическое исследование разложения трифторида железа

Н. С. Чилингаров, Е. В. Скокан, Д. В. Рау, Л. Н. Сидоров 1183

Теплоемкость и термодинамические функции триоксида селена в интервале 12 - 307 К

С. Н. Кондратьев, Б. В. Стрижов 1190

Тепловое расширение олигокарбонат(мет)акрилатов

С. М. Усманов, В. В. Амиров, С. М. Киреева, В. Т. Шашкова, Ю. М. Сивергин 1193

Термодинамика ионной сольватации в ацетонитриле при 233 - 323 К

А. Н. Кинчин, Л. П. Сафонова, А. М. Колкер 1196

Расчет стандартных энергий Гиббса, энтальпий и энтропий сольватации галоген-анионов

А. И. Мишустин, В. Ф. Столыпин 1201

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Факторы, определяющие энергию активации реакций отрыва атома водорода

Е. Т. Денисов 1206

Влияние каталитического гидрирования на перенос водорода через мембрану из палладийрутениевого сплава

М. М. Ермилова, Л. С. Морозова, Н. В. Орехова, В. М. Грязнов 1211

Математическая модель синтеза озона в условиях барьерного разряда в кислороде

А. И. Демьяников, А. А. Дементьев 1214

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Межмолекулярные контакты в регулярном полимерном растворе
В. К. Герасимов 1219
-

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Связь энергии активации диэлектрической релаксации с параметрами межмолекулярного взаимодействия
А. А. Потапов 1223
- Синглет-триплетные и кооперативные переходы, индуцированные столкновениями молекул кислорода и этилена
Б. Ф. Минаев 1228
- Исследование диффузии молекул в переохлажденной жидкости методом спиновых зондов
О. С. Могутнов, С. А. Дзюба, Ю. Д. Цветков 1235
- Расчет методом РМЗ активационных барьеров реакций восстановления галогенметанов
В. А. Тихомиров, Э. Д. Герман 1241
- Вибронные ($S_1 \leftarrow S_0$) спектры и структура молекул ацетилгалогенидов в S_1 -состояниях
Н. Н. Яковлев, Т. С. Кузнецова, И. А. Годунов 1244
- Потенциалы межмолекулярного взаимодействия метан–метан и неопентан–неопентан
В. И. Шимулис, Дж. Л. Ратнасекера, Л. В. Сальникова 1247
- Аномальные знаки констант спин-спинового взаимодействия в радикальных парах
Г. Д. Переходцев, Д. С. Типикин, Я. С. Лебедев 1252
- Расчеты электронной структуры октаэдрических гексааква- и гексааминокомплексов металлов первого переходного ряда методом эффективного гамильтониана
А. В. Судаков, А. Л. Чугреев, И. А. Мисуркин 1256
- Расчеты электронной структуры хлоридных комплексов металлов первого переходного ряда методом эффективного гамильтониана
А. В. Судаков, А. Л. Чугреев, И. А. Мисуркин 1264
- Неэмпирический расчет структур и колебательных спектров ротамеров глиоксаля
Ж. Р. Де Марэ, Ю. Н. Панченко 1270
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Прогноз концентрационных констант симметричного обмена двухзарядных катионов на сульфокатионите типа Дауэкс-50
Е. М. Кузнецова 1278
- Прогноз концентрационных констант обмена двухзарядных катионов с однозарядными на сульфокатионите типа Дауэкс-50
Е. М. Кузнецова 1283

Термодесорбция водорода с поверхности катализаторов Fe/SiO ₂	1288
<i>П. А. Чернавский, В. В. Киселев, Г. П. Муравьева, Г. В. Панкина, В. В. Лунин</i>	
Сорбция родаминовых красителей пенополиуретанами	1295
<i>С. Г. Дмитриенко, Е. В. Логинова, Е. Н. Мышак, В. К. Рунов</i>	
<hr/>	
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ	
Разделение фуллеренов методом жидкостной хроматографии	1298
<i>Н. Г. Подосенова</i>	
Газохроматографическое исследование дегидратации дигидрата дикальцийфосфата	1304
<i>Л. Г. Березкина, Е. А. Сарычева</i>	
<hr/>	
ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Термическая стабильность пороговых напряжений возникновения электрооптических эффектов в смектическом А жидком кристалле	1307
<i>Х. Ф. Аббасов, Д. Ф. Алиев</i>	
Диффузионная подвижность молекул воды в катионообменных мембранах на основе сульфатсодержащих полифениленфталамидов	1310
<i>В. И. Волков, С. А. Корочкова, И. А. Нестеров, Ю. Э. Кириш, С. Ф. Тимашев</i>	
Поверхность Холлерана бинарных смесей леннард-джонсовских флюидов	1317
<i>О. И. Виноградова</i>	
Избирательность и чувствительность к аммиаку сенсоров, созданных на основе поливалентных элементов-комплексобразователей	1323
<i>Л. П. Маслов, С. И. Сорокин, О. М. Иванова, С. А. Крутоверцев</i>	
Кинетика удаления воды в процессе формирования полимерно-солевых пленок	1327
<i>А. А. Остроушко, С. В. Антропова</i>	
<hr/>	
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Теплоемкость и термодинамические функции GaCl ₃ в интервале 5.8 - 302 К	1330
<i>Е. Б. Амитин, Ю. Ф. Миненков, И. Е. Пауков, Ю. Г. Стенин</i>	
Теплоемкость и термодинамические функции Nb ₃ I ₈ в интервале 8.5 - 300.6 К	1332
<i>Е. Б. Амитин, Ю. Ф. Миненков, И. Е. Пауков, С. В. Сысоев, А. Н. Голубенко</i>	

Оптические свойства бинарных жидкокристаллических систем
алкилоксицианобифенилы–*n*-нитроанилин

В. В. Александрийский, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров, А. Г. Крестов, О. И. Койфман 1334

Исследование цеолитсодержащих цирконийсиликатных катализаторов
методом дифференциально-термического анализа

В. Б. Мельников, Н. П. Макарова 1337

Изменение свойств иммобилизованной β -галактозидазы при длительном хранении

Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай 1341

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу “Контроль перспективных полупроводниковых материалов
с помощью электронной микроскопии”

В. И. Путляев 1344

УДК 539.192

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТРАДИЦИОННЫХ И НОВЫХ ПОНЯТИЙ И ПОСТУЛАТОВ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И МЕТОДОВ РАСЧЕТА СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ И ВЕЩЕСТВ

II. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ КОНФИГУРАЦИЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ ДВУХЧАСТИЧНОЙ ВЕРОЯТНОСТИ ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОПРЕДЕЛЕННЫХ ВИДОВ

© 1994 г. В. М. Татевский

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

Поступила в редакцию 05.10.93 г.

Установлены приближенное постоянство геометрической конфигурации, электронной плотности, плотности двухчастичной вероятности, объема, электронной энергии структурных элементов определенного вида¹ в разных молекулах, а также приближенное постоянство других свойств (общий заряд, дипольный момент, тензоры поляризуемости и магнитной восприимчивости и т.п.). Эти результаты получены без использования одноэлектронного приближения, понятий об “остовных” и “валентных” электронах, молекулярных и атомных орбиталях и их “заселенностях”, представлений о “связывающих”, “несвязывающих” и “разрыхляющих” орбиталях, спаривании спинов “валентных” электронов и т.п. Теоретически обоснованы методы расчета экстенсивных свойств молекул и веществ в виде сумм по структурным элементам и их группам. Показаны возможность приближенного представления сумм по состояниям для поступательной, колебательной и вращательной энергий в виде произведения множителей, сопоставляемых отдельным структурным элементам молекул или их группам и возможность приближенного представления термодинамических потенциалов ΔV , ΔH , ΔS , ΔG и $\ln K_p$ в виде сумм по структурным элементам и их группам для молекул и веществ. Теоретические результаты сопоставлены с экспериментальными данными по свойствам многих сотен молекул и веществ ряда классов и использованы для расчета свойств большого числа молекул и веществ, не изученных экспериментально.

ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОПРЕДЕЛЕННЫХ ВИДОВ В РАЗНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Квантово-механическая формула химического строения. Первое и второе окружение структурных элементов в молекуле

Как было показано в работе [1] (см. также [2 - 11]), выражение для электронной энергии для равновесной или произвольной конфигурации ядер (и для электронно-колебательной энергии) может быть представлено в виде

$$E^{el} = \sum_k \mathcal{E}_k^{el} + \sum_{k,l} \mathcal{E}_{k,l}^{el} \quad (1)$$

Здесь \mathcal{E}_k^{el} – энергии, сопоставляемые отдельным структурным элементам S_k молекулы, $\mathcal{E}_{k,l}^{el}$ –

энергии взаимодействия пар (S_k, S_l) структурных элементов молекулы.

Если в качестве структурных элементов рассматриваются атомы, то формула (1) примет вид

$$E^{el} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} \epsilon_{\alpha, \beta} \quad (2)$$

Здесь ϵ_{α} – энергии отдельных атомов \mathcal{A}_{α} , а $\epsilon_{\alpha, \beta}$ – энергии взаимодействия пар атомов ($\mathcal{A}_{\alpha}, \mathcal{A}_{\beta}$) в молекуле. В работах [7 - 12] было показано, что выражение (2) является по существу квантово-механической формулой строения молекулы, которая для молекулы, состоящей из K атомов, может быть записана также в виде матрицы:

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{\alpha_1} & \epsilon_{\alpha_1 \alpha_2} & \dots & \epsilon_{\alpha_1 \alpha_K} \\ \epsilon_{\alpha_2 \alpha_1} & \epsilon_{\alpha_2} & \dots & \epsilon_{\alpha_2 \alpha_K} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \epsilon_{\alpha_K \alpha_1} & \dots & \dots & \epsilon_{\alpha_K} \end{vmatrix} \quad (3)$$

¹ В этой работе вид структурного элемента определяется с учетом возможной оптической, поворотной-изомерной, цис-, транс- и т.п. разновидностей [2, 3]. Понятие вида совпадает с понятием разновидности в работах [2, 3] и др., т.е. разновидности всех видов нумеруются в едином порядке и рассматриваются как отдельные виды структурных элементов.

квантово-механическая формула строения этой молекулы описывается матрицей (7) с элементами

$$\mathcal{E}_1 = \begin{vmatrix} \varepsilon_{\alpha_1^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_1^{(1)}\alpha_2^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_1^{(1)}\alpha_3^{(1)}} \\ \varepsilon_{\alpha_2^{(1)}\alpha_1^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_2^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_2^{(1)}\alpha_3^{(1)}} \\ \varepsilon_{\alpha_3^{(1)}\alpha_1^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_3^{(1)}\alpha_2^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_3^{(1)}} \end{vmatrix}, \quad (11a)$$

$$\mathcal{E}_{12} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{\alpha_1^{(1)}\alpha_1^{(2)}} & \varepsilon_{\alpha_1^{(1)}\alpha_2^{(1)}} \\ \varepsilon_{\alpha_2^{(1)}\alpha_1^{(2)}} & \varepsilon_{\alpha_2^{(1)}\alpha_2^{(2)}} \\ \varepsilon_{\alpha_3^{(1)}\alpha_1^{(2)}} & \varepsilon_{\alpha_3^{(1)}\alpha_2^{(2)}} \end{vmatrix}, \quad (11б)$$

$$\mathcal{E}_{13} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{\alpha_1^{(1)}\alpha_1^{(3)}} & \varepsilon_{\alpha_1^{(1)}\alpha_2^{(3)}} \\ \varepsilon_{\alpha_2^{(1)}\alpha_1^{(3)}} & \varepsilon_{\alpha_2^{(1)}\alpha_2^{(3)}} \\ \varepsilon_{\alpha_3^{(1)}\alpha_1^{(3)}} & \varepsilon_{\alpha_3^{(1)}\alpha_2^{(3)}} \end{vmatrix}, \quad (11в)$$

$$\mathcal{E}_{21} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{\alpha_1^{(2)}\alpha_1^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_1^{(2)}\alpha_2^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_1^{(2)}\alpha_3^{(1)}} \\ \varepsilon_{\alpha_2^{(2)}\alpha_1^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_2^{(2)}\alpha_2^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_2^{(2)}\alpha_3^{(1)}} \end{vmatrix}, \quad (11г)$$

$$\mathcal{E}_2 = \begin{vmatrix} \varepsilon_{\alpha_1^{(2)}} & \varepsilon_{\alpha_1^{(2)}\alpha_2^{(2)}} \\ \varepsilon_{\alpha_2^{(2)}\alpha_1^{(2)}} & \varepsilon_{\alpha_2^{(2)}} \end{vmatrix}, \quad (11д)$$

$$\mathcal{E}_{23} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{\alpha_1^{(2)}\alpha_1^{(3)}} & \varepsilon_{\alpha_1^{(2)}\alpha_2^{(3)}} \\ \varepsilon_{\alpha_2^{(2)}\alpha_1^{(3)}} & \varepsilon_{\alpha_2^{(2)}\alpha_2^{(3)}} \end{vmatrix}, \quad (11е)$$

$$\mathcal{E}_{31} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{\alpha_1^{(3)}\alpha_1^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_1^{(3)}\alpha_2^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_1^{(3)}\alpha_3^{(1)}} \\ \varepsilon_{\alpha_2^{(3)}\alpha_1^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_2^{(3)}\alpha_2^{(1)}} & \varepsilon_{\alpha_2^{(3)}\alpha_3^{(1)}} \end{vmatrix}, \quad (11ж)$$

$$\mathcal{E}_{32} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{\alpha_1^{(3)}\alpha_1^{(2)}} & \varepsilon_{\alpha_1^{(3)}\alpha_2^{(2)}} \\ \varepsilon_{\alpha_2^{(3)}\alpha_1^{(2)}} & \varepsilon_{\alpha_2^{(3)}\alpha_2^{(2)}} \end{vmatrix}, \quad (11з)$$

$$\mathcal{E}_3 = \begin{vmatrix} \varepsilon_{\alpha_1^{(3)}} & \varepsilon_{\alpha_1^{(3)}\alpha_2^{(3)}} \\ \varepsilon_{\alpha_2^{(3)}\alpha_1^{(3)}} & \varepsilon_{\alpha_2^{(3)}} \end{vmatrix}. \quad (11и)$$

Те элементы матрицы (11), которые удовлетворяют соотношению (5), обеспечивают существование молекулы как единого целого (в рамках классической теории соответствуют химическим связям); элементы, удовлетворяющие условиям (6), в рамках классической теории соответствуют взаимодействиям непосредственно не связанных атомов. Если пренебречь всеми взаимодействиями атомов, непосредственно не связанных (согласно классической теории), то для квантово-механиче-

ской формулы молекулы (9) в (11а) элементы $\varepsilon_{\alpha_2^{(1)}\alpha_3^{(1)}} = \varepsilon_{\alpha_3^{(1)}\alpha_2^{(1)}} = 0$; в (11б), (11г), (11е) и (11з) все элементы, кроме соответственно $\varepsilon_{\alpha_1^{(1)}\alpha_1^{(2)}}$,

$\varepsilon_{\alpha_1^{(2)}\alpha_1^{(1)}}$, $\varepsilon_{\alpha_1^{(2)}\alpha_1^{(3)}}$ и $\varepsilon_{\alpha_1^{(3)}\alpha_1^{(2)}}$, равны нулю, а блоки \mathcal{E}_{13} и \mathcal{E}_{31} – нулевые матрицы. Откуда следует, что в первое окружение структурного элемента S_1 (рисунок) входит только атом N ($\alpha_{\alpha_1^{(2)}}$), а во второе окружение – атомы H ($\alpha_{\alpha_2^{(2)}}$) и O ($\alpha_{\alpha_1^{(3)}}$). Поскольку

на рисунке и в формулах (10) и (11) принята классическая структурная формула для молекулы HOHNNH2, взаимодействия атомов H ($\alpha_{\alpha_2^{(2)}}$) и O ($\alpha_{\alpha_1^{(3)}}$) с атомами структурного элемента S_1

равны нулю, т.е. удовлетворяют условию (6а). В общем случае взаимодействия атомов второго окружения с соответствующим структурным элементом могут и не равняться нулю, но если они удовлетворяют условию (6а), то их можно опустить в формулах (1) - (3). Если взаимодействия атомов второго окружения с рассматриваемым структурным элементом не равны нулю, но только немного больше нуля, т.е. $|\varepsilon_{\alpha,\alpha}| \geq 0$, то ими, как

правило также можно пренебречь при конкретных расчетах, так как они могут быть неявно учтены при параметризации расчетных уравнений, если применяется полуэмпирический метод, который будет описан ниже. Если же взаимодействия атомов второго окружения с рассматриваемым структурным элементом удовлетворяют условию (6б) (условию (5) они удовлетворять не могут, так как тогда они были бы непосредственно связаны с атомами рассматриваемого структурного элемента и входили бы в его первое окружение, а не во второе), то между соответствующими атомами второго окружения и атомами рассматриваемого структурного элемента существуют сильные отталкивательные взаимодействия. Эти взаимодействия могут приводить к появлению специфических особенностей в строении и свойствах рассматриваемого структурного элемента и, прежде всего, в изменении его равновесной конфигурации, особенно валентных углов и углов внутреннего вращения. Такие случаи встречаются при рассмотрении молекул с сильно разветвленными цепями, когда атомы, удаленные в цепи химического действия, могут оказаться пространственно достаточно близкими и взаимодействовать с энергией, которую приходится учитывать специально. Такие специальные случаи мы рассматривать не будем и примем, что, как правило, взаимодействия атомов структурного элемента и атомов его второго окружения подчиняются условию (6а) в достаточно хорошем приближении.

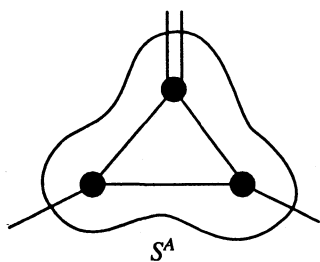
Дальнейшее рассмотрение интересующих нас вопросов может идти в двух несколько

различающихся направлениях. Первый, чисто квантово-механический, вариант состоит в следующем. Если после решения квантово-механической задачи установлены формулы строения молекул некоторого ряда (т.е. определены для этих молекул все члены сумм (1) - (3) или соответствующих матриц) и установлено, что в этих молекулах содержатся структурные элементы определенных типов и видов, то подлежит рассмотрению следующий вопрос: насколько близки такие характеристики как геометрическая конфигурация, объем, электронная плотность, плотность двухчастичной вероятности для структурных элементов одного типа или вида в разных молекулах.

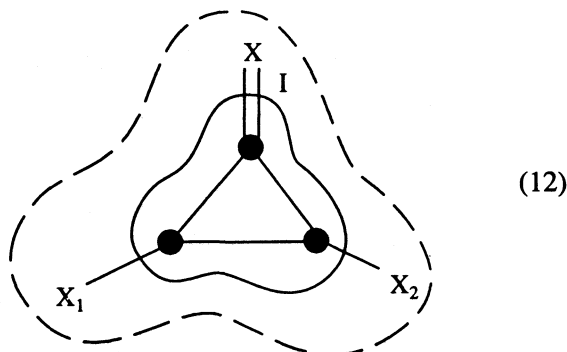
Во втором варианте также ставится вопрос о связи указанных характеристик (геометрической конфигурации, объема, электронной плотности, плотности двухчастичной вероятности) с типами и видами структурных элементов рассматриваемых молекул. Но при этом классификация структурных элементов по типам и видам, определение их первого и второго окружений делается не на основании формул строения (1) - (3) или (7), определенных квантово-механическими расчетами, а на основании формул химического строения классической теории, устанавливаемых в результате экспериментальных физико-химических исследований.

Проведенное ниже рассмотрение поставленного вопроса может относиться к обоим указанным вариантам в зависимости от того, как интерпретируется формула химического строения молекулы и рассматриваемого структурного элемента - в квантово-механическом или в классическом описании.

Рассмотрим некоторый структурный элемент в какой-нибудь молекуле, например



Структурный элемент этого типа входит, например, в следующие молекулы:



где X - O, NH; X₁ и X₂ - H или CH₃. Рассматриваемый структурный элемент обведен сплошной линией, атомы его первого окружения (I) заключены между этой линией и пунктиром.

Естественно ожидать, что в принципе все параметры, которыми можно характеризовать структурный элемент типа (S^A), будут более или менее различаться в приведенных выше и других молекулах. Отсюда следует, что различия в параметрах, характеризующих структурный элемент типа S^A в разных молекулах, определяются различиями в его окружении.

Можно утверждать, что, как правило, эти различия обуславливаются влиянием на данный элемент прежде всего его ближайшего (пространстве) окружения в молекуле. Действительно, например для равновесной конфигурации ядер, энергия взаимодействия атома данного структурного элемента (обозначим его Э_α) с другим атомом молекулы, не входящим в этот структурный элемент (обозначим его Э_β) определяется выражением

$$\epsilon_{(\alpha, \beta)l}^{el} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \int_{V_\alpha} \frac{Z_\beta \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}} + \int_{V_\beta} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha}} + \iint_{V_\alpha V_\beta} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} \right\}. \quad (13)$$

Для атомов молекулы Э_β, пространственно достаточно удаленных от атома Э_α рассматриваемого структурного элемента, можно принять приближение

$$\rho_{12} \approx \rho_e(1)\rho_e(2), \quad r_{1\beta} \approx r_{\alpha\beta}, \quad r_{2\alpha} \approx r_{\alpha\beta}, \quad r_{12} = r_{\alpha\beta}$$

и привести выражение (13) к виду

$$\epsilon_{(\alpha, \beta)l}^{el} = \frac{1}{2r_{\alpha\beta}} \{ Z_\alpha Z_\beta + Z_\alpha q_\beta + Z_\beta q_\alpha + q_\alpha q_\beta \} = \frac{1}{2} \frac{e_\alpha e_\beta}{r_{\alpha\beta}}, \quad (14)$$

где

$$q_\alpha = \int_{V_\alpha} \rho_e d\tau_1, \quad q_\beta = \int_{V_\beta} \rho_e d\tau_2, \quad (15)$$

$$e_\alpha = Z_\alpha + q_\alpha, \quad e_\beta = Z_\beta + q_\beta.$$

Величины e_α и e_β , как правило, будут малы³, а значение $\epsilon_{(\alpha, \beta)l}^{el}$ (14) убывает с ростом $r_{\alpha\beta}$ - расстояния

³ Расчеты e_α и e_β по формулам (15) не проводились. Однако имеются расчеты так называемых "формальных зарядов" атомов в молекулах [20]. Смысл зарядов e_α и e_β и "формальных" зарядов атомов не совсем идентичен - эти понятия возникли в разных системах теоретических представлений. Но численные значения e_α и e_β и "формальных зарядов" должны быть одного порядка и, согласно работе [20], лежат в интервале $\pm(0.00 - 0.20)$ и только для атомов H и F в HF составляют ± 0.35 .

между ядрами атомов \mathcal{E}_α и \mathcal{E}_β ; расстояние $r_{\alpha\beta}$ растет с удалением атомов молекулы \mathcal{E}_β , не входящих в рассматриваемый структурный элемент, от атомов \mathcal{E}_α рассматриваемого структурного элемента по цепи химического действия. Иными словами, атомы, удаленные в формуле химического строения, удалены и пространственно. Ниже мы будем предполагать, что это условие выполнено⁴.

Тогда, очевидно, что наибольшее влияние на характеристики рассматриваемого структурного элемента должны оказывать атомы его первого окружения (согласно формуле химического строения), меньшее влияние – атомы второго и высших окружений.

Закономерности в геометрической конфигурации ядер [21, 22]

Для определенного электронного состояния энергия E^{el} в форме (1) является функцией параметров R_1, \dots, R_n , определяющих ядерную конфигурацию:

$$E^{el}(R_1, \dots, R_n).$$

Равновесная конфигурация, описываемая значениями параметров R_{1l}, \dots, R_{nl} , определяется условиями

$$\partial E^{el} / \partial R_f = 0, \quad f = 1, \dots, n$$

или при использовании выражения E^{el} (1) условиями

$$\sum_k \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial R_f} + \sum_{k,l} \frac{\partial \mathcal{E}_{k,l}}{\partial R_f} = 0, \quad f = 1, \dots, n. \quad (16)$$

В выражении (16) каждый член \mathcal{E}_k , относящийся к некоторому структурному элементу S_k зависит в основном от тех параметров R_{f_k} , которые определяют его геометрическую конфигурацию, и в меньшей степени от параметров R_f , определяющих геометрическую конфигурацию других структурных элементов молекулы и взаимную конфигурацию отдельных структурных элементов друг относительно друга. Энергия \mathcal{E}_k будет также зависеть от параметров (обозначим их C_v), например типов атомов, определяющих строение первого окружения структурного элемента S_k и от параметров (обозначим их D_w) второго окружения структурного элемента S_k . Тогда имеем

$$\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_k(R_{1k}, \dots, R_{nk}; C_1, \dots, C_m; D_1, \dots, D_r).$$

⁴ Если это условие существенно не выполняется (что может быть оценено на основании экспериментально установленной приближенно стандартной геометрии отдельных узлов молекул), то соответствующие молекулы или ряды молекул должны рассматриваться отдельно.

При этих предположениях система уравнений, определяющая равновесные значения параметров R_{f_k} структурного элемента S_k может быть записана приближенно в виде

$$F_{f_k}(R_{1ke}, \dots, R_{nke}; C_1, \dots, C_m; D_1, \dots, D_r) \approx \approx (\partial \mathcal{E}_k / \partial R_{f_k})_e = 0, \quad f_k = 1, \dots, n_k. \quad (17)$$

Рассмотрим две молекулы $M^{(1)}$ и $M^{(2)}$, содержащие структурный элемент S_k некоторого типа, обозначим их через $S_k^{(1)}$ и $S_k^{(2)}$. Запишем для них системы уравнений (17):

$$F_{f_k}^{(1)}(R_{1ke}^{(1)}, \dots, R_{nke}^{(1)}; C_1^{(1)}, \dots, C_m^{(1)}; D_1^{(1)}, \dots, D_r^{(1)}) \approx \approx (\partial \mathcal{E}_k^{(1)} / \partial R_{f_k})_e = 0, \quad (18a)$$

$$F_{f_k}^{(2)}(R_{1ke}^{(2)}, \dots, R_{nke}^{(2)}; C_1^{(2)}, \dots, C_m^{(2)}; D_1^{(2)}, \dots, D_r^{(2)}) \approx \approx (\partial \mathcal{E}_k^{(2)} / \partial R_{f_k})_e = 0, \quad f_k = 1, \dots, n_k. \quad (18b)$$

Пренебрежем различием во влиянии второго окружения, т.е. различиями в параметрах $D_w^{(1)}$ и $D_w^{(2)}$. Параметры $C_v^{(1)}$ и $C_v^{(2)}$, определяющие влияние первого окружения структурных элементов $S_k^{(1)}$ и $S_k^{(2)}$ в двух разных молекулах, будут в общем случае различны⁵

$$C_v^{(2)} = C_v^{(1)} + \Delta C_v, \quad v = 1, \dots, m. \quad (19)$$

В связи с этим равновесные значения параметров R_{1ke}, \dots, R_{nke} для структурных элементов $S_k^{(1)}$ и $S_k^{(2)}$ в разных молекулах тоже будут различны и можно положить

$$R_{f_k e}^{(2)} = R_{f_k e}^{(1)} + \Delta R_{f_k e}, \quad f_k = 1, \dots, n_k. \quad (20)$$

Тогда из уравнений (19) и (20) в первом приближении получим

$$F_{f_k}^{(2)}(R_{1ke}^{(2)}, \dots, R_{nke}^{(2)}; C_1^{(2)}, \dots, C_m^{(2)}) = = F_{f_k}^{(1)}(R_{1ke}^{(1)}, \dots, R_{nke}^{(1)}; C_1^{(1)}, \dots, C_m^{(1)}) + + \sum_{i_k} \frac{\partial F_{f_k}}{\partial R_{i_k}} \Delta R_{i_k e} + \sum_v \frac{\partial F_{f_k}}{\partial C_v} \Delta C_v, \quad (21)$$

$$f_k = 1, \dots, n_k.$$

⁵ Здесь принято, что параметры C_v определяют не только вид, но и разновидности (если таковые имеются) структурного элемента S_k , а расстояния $R_{\alpha\beta}$ между атомами \mathcal{E}_α элемента S_k и атомами \mathcal{E}_β его первого окружения включены в параметры D_w . В работе [23] параметры $R_{\alpha\beta}$ и D_w рассмотрены отдельно.

Учитывая условия (18), имеем

$$\sum_k \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial R_{f_k} \partial R_{i_k}} \Delta R_{i_k} + \sum_v \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial R_{f_k} \partial C_v} \Delta C_v = 0, \quad (22)$$

$$f_k = 1_k, \dots, n_k.$$

Разрешая эти уравнения относительно ΔR_{i_k} , будем иметь

$$\Delta R_{i_k} = - \left(\sum_{f_k} \sum_v A_{f_k i_k} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_k}{\partial R_{f_k} \partial C_v} \Delta C_v \right) / D,$$

где

$$D = \left| \frac{\partial^2 \mathcal{E}_k}{\partial R_{f_k} \partial R_{i_k}} \right|,$$

$A_{f_k i_k}$ — алгебраическое дополнение элемента $\partial^2 \mathcal{E}_k / \partial R_{f_k} \partial R_{i_k}$ в определителе D .

Таким образом, выражение для $R_{i_k}^{(2)}$ может быть представлено в виде

$$R_{i_k}^{(2)} = R_{i_k}^{(1)} + \sum_v \frac{\partial R_{i_k}}{\partial C_v} \Delta C_v, \quad (23)$$

$$\frac{\partial R_{i_k}}{\partial C_v} = - \left(\sum_{f_k} A_{f_k i_k} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_k}{\partial R_{f_k} \partial C_v} \right) / D.$$

Уравнения (22) и (23) важны для нас прежде всего в том отношении, что они позволяют сформулировать закономерности, связывающие химическое строение и геометрическую конфигурацию структурных элементов, относимых, согласно приведенной выше классификации, к одному виду. Действительно, для структурных элементов одинакового вида первое окружение одинаково, а следовательно, согласно приведенному выше $C_v^{(2)} = C_v^{(1)}$ и

$$\Delta C_v = 0, \quad v = 1, \dots, m. \quad (24)$$

Поэтому из уравнений (23) получаем

$$R_{f_k}^{(2)} = R_{f_k}^{(1)}, \quad f_k = 1_k, \dots, n_k, \quad (25)$$

т.е. структурные элементы одного вида в разных молекулах имеют приблизительно одинаковую геометрическую конфигурацию. Этот результат мог бы быть получен и из системы уравнений (22), которая при условиях (24) становится однородной. Поскольку ее определитель D построен из коэффициентов упругости структурных элементов и в общем случае не равен нулю, корни данной системы ΔR_{i_k} все равны нулю ($i_k = 1_k, \dots, n_k$), т.е. равновесные значения параметров R_{i_k} для структурных

элементов S_k одного вида в разных молекулах должны быть приблизительно равны⁶.

Эта закономерность уже давно [2, 3, 6, 24 - 35] была установлена автором на базе классификации структурных элементов молекул, проведенной на основе классической теории химического строения и анализа всего экспериментального материала по геометрической конфигурации структурных элементов одного вида в разных молекулах. Аналогичная более грубая закономерность наблюдается и для структурных элементов одного типа, когда величины ΔC_v не точно равны нулю, но, как правило, незначительны и ими можно в грубом приближении пренебречь [3, 24 - 39].

Уравнения (22) или (23) в принципе приложимы к межъядерным расстояниям пар химически связанных атомов, валентным углам и углам внутреннего вращения. Их наиболее целесообразно использовать в полуэмпирическом варианте, определяя входящие в них величины из экспериментальных данных по некоторым опорным молекулам и применяя их далее для расчета параметров равновесной конфигурации экспериментально не изученных молекул (см., например [34, 35]).

Объемы атомов и структурных элементов определенных видов

Согласно приведенным выше результатам, структурные элементы относимые, по принятой классификации, к одному виду, имеют приблизительно одинаковую равновесную ядерную конфигурацию. На этом основании естественно принять, что объемы V_k структурных элементов определенного вида приблизительно сохраняются в разных молекулах. Аналогичное положение может быть, очевидно, принято для объемов V_α атомов \mathcal{E}_α , относящихся к одному определенному виду.

Указанное положение может быть доказано следующим образом. Рассмотрим две молекулы $M^{(1)}$ и $M^{(2)}$, каждая из которых содержит хоть один структурный элемент некоторого типа S_k . Обозначим его в молекулах $M^{(1)}$ и $M^{(2)}$ через $S_k^{(1)}$ и $S_k^{(2)}$ соответственно. Очевидно, что равновесные объемы $V_{k\epsilon}^{(1)}$ и $V_{k\epsilon}^{(2)}$ зависят от следующих параметров: равновесной конфигурации ядер, параметров первого окружения C_v ($v = 1, \dots, m$), параметров второго окружения D_w ($w = 1, \dots, r$) и т.д.

⁶ Учет взаимодействий $\epsilon_{\alpha\beta}^{el}$ атомов рассматриваемого структурного элемента и атомов его первого окружения не внесет существенных изменений в результат (25), так как параметры C_v учитывают все характеристики атомов \mathcal{E}_α первого окружения, кроме влияния на межъядерные расстояния $R_{\alpha\beta}$ типа и вида атомов второго окружения \mathcal{E}_β , которое, очевидно, невелико, и его влиянием на рассматриваемый структурный элемент можно в первом приближении пренебречь [23].

(Параметрами высших окружений, очевидно, можно пренебречь.)

$$V_{ke} \approx V_{ke}^{(1)}(R_{1_{ke}}, \dots, R_{n_{ke}}; C_1, \dots, C_m; D_1, \dots, D_r).$$

Тогда по аналогии с выражением (21) можно положить

$$\begin{aligned} \Delta V_{ke} = V_{ke}^{(2)} - V_{ke}^{(1)} = & \sum_{f_k} \frac{\partial V_k}{\partial R_{f_k}} \Delta R_{f_k} + \\ & + \sum_v \frac{\partial V_k}{\partial C_v} \Delta C_v + \sum_w \frac{\partial V_k}{\partial D_w} \Delta D_w. \end{aligned}$$

По определению вида структурного элемента,

$$\Delta C_v = C_v^{(2)} - C_v^{(1)} = 0, \quad v = 1, \dots, m,$$

а по доказанному выше

$$\Delta R_{f_{ke}} = R_{f_{ke}}^{(2)} - R_{f_{ke}}^{(1)} = 0, \quad f_k = 1_k, \dots, n_k.$$

Тогда, пренебрегая влиянием второго окружения, т.е. полагая

$$\Delta D_w = D_w^{(2)} - D_w^{(1)} = 0, \quad w = 1, \dots, r,$$

получим

$$\Delta V_{ke} = V_{ke}^{(2)} - V_{ke}^{(1)} = 0, \quad V_{ke}^{(2)} = V_{ke}^{(1)}.$$

Равновесные объемы структурных элементов одного вида в разных молекулах в рассмотренном приближении равны.

Электронная плотность

Уже давно в наших работах [2, 36] было предположено, что электронная плотность ρ_e в объеме V_k структурного элемента S_k определенного вида сохранится приближенно одинаковой независимо от того, в какую молекулу входит этот структурный элемент. Ниже мы покажем, что в определенном приближении указанные предположения можно доказать теоретически. Рассмотрим два фрагмента $S_k^{(1)}$ и $S_k^{(2)}$ одного типа в разных молекулах $M^{(1)}$ и $M^{(2)}$. Электронные плотности $\rho_e^{(1)}$ и $\rho_e^{(2)}$ в этих структурных элементах, т.е. в пределах объемов $V_k^{(1)}$ и $V_k^{(2)}$, очевидно, будут зависеть от следующих параметров: конфигурации ядер (параметры R_{1_k}, \dots, R_{n_k}), параметров первого окружения (C_1, \dots, C_m), параметров второго окружения (D_1, \dots, D_r), а параметрами более высоких окружений, как правило, можно, очевидно, пренебречь.

Следовательно, по аналогии с рассмотрением межъядерных расстояний и объемов можно принять для структурных элементов $S_k^{(1)}$ и $S_k^{(2)}$,

пренебрегая различием во влиянии второго окружения,

$$\rho_{ek}^{(2)} = \rho_{ek}^{(1)} + \sum_{f_k} \frac{\partial \rho_{ek}}{\partial R_{f_k}} \Delta R_{f_k} + \sum_v \frac{\partial \rho_{ek}}{\partial C_v} \Delta C_v.$$

Если рассматриваются два структурных элемента одного вида (а не типа), то согласно показанному выше $R_{f_{ke}}^{(2)} - R_{f_{ke}}^{(1)} = \Delta R_{f_{ke}} = 0$, и разности параметров ΔC_v , характеризующих влияние первого окружения структурного элемента, равны нулю, поскольку для структурных элементов одного вида первые окружения одинаковы, т.е. $\Delta C_v = 0$ ($v = 1, \dots, m$).

Следовательно, $\rho_{ek}^{(2)} \approx \rho_{ek}^{(1)}$, т.е. электронные плотности в пределах объемов $V_{ke}^{(2)}$ и $V_{ke}^{(1)}$ структурных элементов $S_k^{(2)}$ и $S_k^{(1)}$ одного вида в любых молекулах приближенно эквивалентны.

Плотность двухчастичной вероятности

Плотность двухчастичной вероятности ρ_{12} в пределах объема V_k структурного элемента определенного типа в разных молекулах, очевидно, зависит от тех же параметров R_{f_k}, C_v, D_w , что и электронная плотность ρ_e . Повторяя рассуждения, приведенные выше по отношению к плотности двухчастичной вероятности ρ_{12} , тем же путем что и для ρ_e , придем к выводу, что в пределах объема V_{ke} структурного элемента S_k определенного вида в разных молекулах величина ρ_{12} сохраняется приближенно постоянной. Для двух структурных элементов $S_k^{(1)}$ и $S_k^{(2)}$ одного вида в разных молекулах будем иметь $\rho_{12}^{(2)} \approx \rho_{12}^{(1)}$. Дополнительного рассмотрения требует только такой случай, когда векторы \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , от которых зависит $\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, лежат в пределах объемов V_k и V_l разных структурных элементов S_k и S_l , которые могут быть и разных видов.

Если рассмотреть две молекулы $M^{(1)}$ и $M^{(2)}$, в каждой из которых есть пара структурных элементов $S_k^{(1)}, S_l^{(1)}$ и $S_k^{(2)}, S_l^{(2)}$ соответственно, то можно прийти к следующим выводам. Если эти пары одинаково расположены в молекулах $M^{(1)}$ и $M^{(2)}$, т.е. при равновесной конфигурации могут быть одновременно совмещены, то, очевидно, что

$$\rho_{12kl}^{(1)}(\mathbf{r}_{1_{v_k}}, \mathbf{r}_{2_{v_l}}) \approx \rho_{12kl}^{(2)}(\mathbf{r}_{1_{v_k}}, \mathbf{r}_{2_{v_l}}),$$

т.е. двухчастичная плотность вероятности для таких пар объемов V_k и V_l в первой и второй молекулах будет приближенно одинакова.

Электронная энергия

Электронная энергия структурного элемента полностью определяется электронной плотностью и плотностью двухчастичной вероятности [6]. Для равновесной конфигурации ядер имеем

$$\begin{aligned} \epsilon_k^{\text{el}} = & \sum_{\alpha_k} \left\{ \frac{1}{2} \int_{V_{\alpha_k}} \frac{Z_{\alpha_k} \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha_k}} + \frac{1}{4} \int_{V_{\alpha_k}} \int_{V_{\alpha_k}} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} \right\} + \\ & + \sum_{(\alpha_k, \beta_k)} \frac{1}{2} \left\{ \frac{Z_{\alpha_k} Z_{\beta_k}}{r_{\alpha_k \beta_k}} + \int_{V_{\alpha_k}} \frac{Z_{\beta_k} \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta_k}} + \right. \\ & \left. + \int_{V_{\beta_k}} \frac{Z_{\alpha_k} \rho_e d\tau_2}{r_{2\alpha_k}} + \int_{V_{\alpha_k}} \int_{V_{\beta_k}} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} \right\}. \end{aligned}$$

Из изложенного следует, что электронная энергия структурного элемента определенного вида в рассмотренном приближении одинакова в разных молекулах.

Приведенные результаты в рассмотренном приближении можно распространить и на другие характеристики структурных элементов: общий заряд, дипольный момент, тензоры поляризуемости и магнитной восприимчивости и др. Это позволяет в отношении указанных свойств рассматривать структурные элементы одного вида в разных молекулах в принятом приближении как стандартные образования, на основании чего строить методы массового расчета свойств молекул.

Следует подчеркнуть, что все полученные результаты были установлены без использования одноэлектронного приближения, понятий об “остовных” и “валентных” электронах, молекулярных и атомных орбиталей, их “заселенностей”, представлений о “связывающих”, “несвязывающих” и “разрыхляющих” орбиталях, спаривании спинов “валентных” электронов и т.п.

Можно также показать, что из приближенного сохранения электронной плотности в объемах структурных элементов определенного вида в разных молекулах следует приближенное сохранение функции плотности двухчастичной вероятности в объемах структурных элементов одного вида в разных молекулах [2, 6, 36].

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ЭКСТЕНСИВНЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ И ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ИХ В ВИДЕ СУММ ПО СТРУКТУРНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ И ГРУППАМ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Основные положения

Почти одновременно с созданием основ классической теории химического строения были сделаны попытки представить свойства молекулы в

виде сумм по ее структурным элементам или группам структурных элементов (по атомам, парам связанных атомов – связям, группам атомов и т.п.). В дальнейшем на этом пути были разработаны методы расчета многих свойств молекул и веществ, которые не только удовлетворительно согласовывались с экспериментальными данными, но получили широкое применение для практических расчетов физико-химических характеристик молекул и веществ, необходимых при проектировании и эксплуатации многих важнейших технологических процессов [37].

Однако эти методы до последнего времени обычно рассматривались как чисто эмпирические, не имеющие достаточно общего и строгого теоретического обоснования. Их высокая надежность и точность, широкое применение в практике инженерных технологических расчетов требовали основательного анализа теоретической обоснованности и области применимости.

Общее теоретическое обоснование представления свойства любой системы, выражающегося одно- или многократным интегралом по объему системы (т.е. свойства, которое мы определяем как экстенсивное свойство), последовательностью сумм по частям, парам, тройкам и т.д. частей системы было дано автором в работах [4, 6, 38], в которых обобщены результаты, полученных ранее [1, 2, 39, 40] и относящиеся к энергии образования и другим физико-химическим характеристикам молекул и веществ.

Сущность обоснования очень проста и состоит в следующем. Рассмотрим произвольную систему, занимающую некоторый объем V , который мы можем (мысленно) разделить на отдельные части (вообще говоря, выбранные произвольно) с объемами V_k так, что

$$V = \sum_k V_k. \quad (26)$$

Экстенсивное свойство L по данному выше определению выражается в общем случае многократным интегралом по объему системы. Если оно выражается линейной комбинацией таких интегралов, то, как будет видно из дальнейшего, получится тот же результат. Итак, примем, что свойство L определяется интегралом

$$L = \int_V d\tau_1 \dots \int_V d\tau_N F(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N). \quad (27)$$

Стоящая под знаком интеграла функция $F(x_1, y_1, z_1, \dots, z_N)$ определяет физическое содержание соответствующего свойства. При квантово-механическом описании молекулы она связана с квантово-механическим оператором, сопоставляемым рассматриваемому свойству. Например,

для электронной энергии молекулы E^{el} выражение (27) примет вид

$$E^{el} = \int_V d\tau_1 \dots \int_V d\tau_N \int_\sigma \Psi^{el*} \hat{H}^{el} \Psi^{el} d\sigma,$$

для дипольного момента –

$$\mu = \int_V d\tau_1 \dots \int_V d\tau_N \int_\sigma \Psi^* \hat{\mu} \Psi d\sigma \text{ и т.п.}$$

Используя соотношение (26), получим из (27)

$$L = \sum_\alpha \int_{V_\alpha} d\tau_1 \dots \int_{V_\alpha} d\tau_N F + \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ N_\alpha + N_\beta = N}} \sum_{N_\alpha, N_\beta} P_{\alpha, \beta} \int_{V_\alpha} d\tau_1 \dots \int_{V_\alpha} d\tau_{N_\alpha} \int_{V_\beta} d\tau_{N_\alpha+1} \dots \int_{V_\beta} d\tau_N F + \dots \quad (28)$$

Здесь $P_{\alpha, \beta}$ – перестановка в последующем интеграле объемов интегрирования V_α и V_β , содержащая N_α объемов V_α и N_β объемов V_β , а суммирование \sum_{N_α, N_β} ведется по всем таким перестановкам при условии $N_\alpha + N_\beta = N$.

Выражение (28) может быть записано в виде

$$L = \sum_\alpha L_\alpha + \sum_{\alpha, \beta} L_{\alpha, \beta} + \dots \quad (29)$$

Здесь L_α – парциальное значение свойства L , приходящееся на объем V_α , $L_{\alpha, \beta}$ – парциальное значение свойства L , приходящееся на пару объемов V_α , V_β и т.д. Представление любого экстенсивного свойства системы в виде сумм по частям, парам, тройкам и т.д. частей системы является непосредственным следствием определения экстенсивного свойства, а в рамках квантовой механики также и определения значения свойства L в некотором рассматриваемом состоянии системы как интеграла

$$L = \int_V d\tau_1 \dots \int_V d\tau_N \int_\sigma \Psi^* \hat{L} \Psi d\sigma. \quad (30)$$

Доказанное выше положение о возможности точного представления любого экстенсивного свойства какой угодно системы независимо от ее физической природы относится к любым системам, начиная от космических объектов и кончая ядрами атомов и элементарными частицами (когда сведения об их внутренней структуре требуют рассмотрения их отдельных частей).

Число сумм в выражении (29) зависит от рассматриваемого свойства. Например, для электронной энергии молекулы, если в операторе \hat{H}^{el} учитываются только кулоновские взаимодействия заряженных частиц, в выражении (29) содер-

жатся только две суммы – по отдельным частям и парам частей системы, для массы или заряда системы – только одна сумма – по объемам системы и т.п. Положение (29) применимо как к основному, так и к любому возбужденному электронному или электронно-колебательному (если молекула не вращается или вращение приближенно отделено) состоянию молекулы⁷.

Выражение (29) может быть непосредственно применено и к некоторому количеству вещества (материальному телу), заключенному в объеме V . В этом случае функция F , стоящая под знаком интеграла (27) будет зависеть не только от пространственных координат, но и от физических условий, в которых находится рассматриваемое вещество, например от давления, температуры и полей. Однако непосредственное применение изложенного выше положения к веществам или макротелам не обещает легкого успеха. Слишком сложна задача построения функции F в интеграле (27), так как эта функция должна как содержать описание зависимости свойств отдельных макрочастей вещества или макротела от физических условий, так и определять взаимодействия отдельных макрочастей между собой.

Более перспективно применение изложенного выше положения к отдельной молекуле газа или пара или небольшому объему кристалла или жидкости, состояние которых можно более или менее точно описать в рамках квантовой механики, а затем использовать статистику для описания свойств вещества или макротела, состоящего из рассматриваемых объектов (молекул или достаточно малых элементов объема кристалла или жидкости). Этот путь, использованный в наших работах [1, 2, 39, 40], состоит в следующем. Примем, что вращение молекулы можно приближенно отделить, и его влияние на все свойства вещества можно учесть отдельно. Возможные пути такого учета рассмотрены в [6, 41 - 43]. Как было показано в [4 - 6], энергию любого электронно-колебательного состояния молекулы можно представить в виде

$$E^{(m)} = \sum_k E_k^{(m)} + \sum_{k,l} E_{k,l}^{(m)}.$$

Здесь $E_k^{(m)}$ – электронно-колебательная энергия структурного элемента S_k молекулы в m -м электронно-колебательном состоянии; $E_{k,l}^{(m)}$ – электронно-колебательная энергия, вносимая парой структурных элементов S_k, S_l . Для некоторого свойства L молекулы, находящейся в состоянии с

⁷ В принципе оно приближенно справедливо и для вращения, в частности это было доказано для жесткого тела, но при дальнейшем его применении в случае вращения необходима особая классификация структурных элементов молекулы [6].

энергией $E^{(m)}$ на основании положения, изложенного выше, можно записать

$$L^{(m)} = \sum_k L_k^{(m)} + \sum_{k,l} L_{k,l}^{(m)} + \dots$$

Применяя закон распределения Больцмана по состояниям молекул, получим для свойства L моля вещества или рассматриваемого макротела в количестве одного моля:

$$\begin{aligned} L &= N_A \sum_k \overline{L_k(T)} + N_A \sum_{k,l} \overline{L_{k,l}(T)} + \dots = \\ &= \sum_k L_k(T) + \sum_{k,l} L_{k,l}(T) + \dots, \end{aligned}$$

где N_A – число Авогадро, $\overline{L_k(T)}$ и $\overline{L_{k,l}(T)}$ – средние значения парциальных величин рассматриваемого свойства на структурный элемент S_k или пару структурных элементов S_k, S_l соответственно при стандартных условиях (например при давлении в 1 атм).

$$\begin{aligned} \overline{L_k(T)} &= \left[\sum_m L_k^{(m)} \exp(-E^{(m)}/k_B T) \right] \times \\ &\times \left[\sum_m \exp(-E^{(m)}/k_B T) \right]^{-1}, \\ \overline{L_{k,l}(T)} &= \left[\sum_m L_{k,l}^{(m)} \exp(-E^{(m)}/k_B T) \right] \times \\ &\times \left[\sum_m \exp(-E^{(m)}/k_B T) \right]^{-1}. \end{aligned}$$

Полученный результат достаточно очевиден в случае газа или пара; при некоторых предположениях аналогичный результат был получен и для конденсированных веществ [6].

Таким образом, в случае веществ, состоящих только из молекул одинакового строения, физико-химическое свойство L для моля вещества выражается в виде сумм по N_A структурным элементам молекул этого вещества, N_A парам структурных элементов его молекул и т.д. Если вещество – смесь молекул различного строения, должны быть учтены соответствующие концентрации.

Описание термодинамических свойств веществ через посредство сумм по состояниям

К настоящему времени фундаментально разработано описание термодинамических свойств веществ, полностью определяющих термодинамически равновесные состояния веществ через

посредство сумм по состояниям. В связи с этим возник вопрос о возможности связать сумму по состояниям со строением молекул вещества. Данный вопрос приобретал особое значение в связи с тем, что эмпирические формулы, связывающие термодинамические свойства веществ со строением их молекул многократно с большим или меньшим успехом применялись для практических расчетов термодинамических свойств веществ. За последние десятилетия была разработана последовательная теория таких методов расчета, базировавшаяся на традиционных и новых понятиях и постулатах классической теории химического строения [13 - 19, 28 - 29, 44 - 52]. Однако прямого квантово-механического и статистического обоснования этих методов не было. Оно было получено только в последние годы [6, 41 - 43], в частности было показано, что поступательная энергия молекулы (в квантово-механической задаче – частица в ящике) представляется как сумма по атомам, а следовательно, и по более крупным структурным элементам; колебательная энергия в гармоническом приближении представляется в виде суммы по атомам и суммы по парам атомов и, следовательно, также может быть представлена в виде суммы по структурным элементам и парам структурных элементов; вращательная энергия в приближении жесткого ротатора представляется в виде суммы по атомам или суммы по структурным элементам. Поскольку электронная энергия для равновесной конфигурации также представляется в виде суммы по атомам и парам атомов или в виде суммы по структурным элементам и парам структурных элементов, то полная энергия молекулы также может быть представлена в такой форме в рассматриваемом приближении:

$$E = E_t + E_e + E_{[v]} + E_r = \sum_k \mathcal{E}_k + \sum_{k,l} \mathcal{E}_{k,l}. \quad (31)$$

Общее выражение суммы по состояниям для модели гармонического осциллятора и жесткого ротатора

$$Q = Q_t Q_e Q_{[v]} Q_r$$

при учете внутреннего вращения может быть преобразовано к виду

$$Q = Q_t Q_e Q_{[v]} Q_r, \text{жест} Q_{\text{вн. вр}},$$

где $Q_{\text{вн. вр}}$ представляется в виде произведения множителей, относящихся каждый к структурному элементу S_η со степенью свободы внутреннего вращения

$$Q_{\text{вн. вр}} = \prod_\eta Q_\eta$$

При использовании представления полной энергии в виде (31) сумма по состояниям приводится к форме

$$Q = \prod_k Q_k \prod_{k,l} Q_{k,l}$$

т.е. в указанном приближении представляется в виде произведения множителей, каждый из которых сопоставляется со структурным элементом или парой структурных элементов молекулы.

В конечном счете полная сумма по состояниям (в том числе при учете одного или нескольких близких возбужденных электронных уровней) может быть представлена в такой форме, что ее логарифм выражается в виде суммы по структурным элементам и парам структурных элементов [41 - 43]. Следовательно, термодинамические потенциалы ΔU , ΔH , ΔS , ΔG и $\ln K_p$ могут быть представлены в виде сумм по структурным элементам и их парам, как это и было выведено ранее на основании феноменологической теории, построенной в рамках классической теории химического строения [13 - 19, 28, 29, 44 - 52].

Квантово-механическая классификация структурных элементов молекул и методы массового расчета физико-химических свойств молекул и веществ

Полученное выше разложение свойства L по суммам структурных элементов и их группам (29) совершенно точно по отношению к любой отдельно взятой молекуле или любому отдельно взятому веществу. Однако само по себе оно не содержит никаких положений, которые давали бы возможность сравнения парциальных величин отдельных структурных элементов или их групп в разных молекулах. Для такого сравнения необходимо провести и использовать какую-либо классификацию структурных элементов и групп структурных элементов молекул. Две логичные, последовательные классификации структурных элементов молекул и их групп были разработаны автором: одна – на основе классической теории химического строения, уже давно широко и успешно используется в расчетах физико-химических свойств молекул и веществ [13 - 19, 28, 29, 44 - 52], другая – на основе квантово-механических выражений (1) и (2) [7 - 10, 12].

Каждая из этих классификаций может иметь два варианта: с целочисленными валентностью и кратностями химических связей и с нецелочисленными. В обоих вариантах классификации совпадают, как следует из работ [2, 12]. Далее мы будем употреблять термин “квантово-механическая классификация”, подразумевая, что с таким же основанием можно было бы говорить о классификации классической теории химического строения. На основе этих классификаций и результатов, приведенных выше, можно установить следующее.

Структурные элементы одного вида (разновидности) в разных молекулах имеют следующие приближенно одинаковые характеристики: геометрическую конфигурацию ядер, объем, электронную плотность, плотность двухчастичной вероятности. Поскольку парциальные величины \mathcal{E}_k и $\mathcal{E}_{k,l}$ в (1), ϵ_α и $\epsilon_{\alpha,\beta}$ в (2) выражаются через указанные параметры, то в результате мы получаем, что в принятом приближении структурные элементы одного определенного вида имеют одинаковые значения парциальных величин энергии; пары структурных элементов одного определенного вида имеют одинаковые значения парциальных величин энергии. В рассмотренном приближении указанные значения остаются постоянными в любых молекулах, в которых встречаются структурные элементы или их пары данных видов. В частности, обозначая энергию атома вида \mathcal{E}_I через ϵ^I , а число атомов этого вида в молекуле через K^I , энергию пары химически связанных атомов вида $(\mathcal{E}_I \longleftrightarrow \mathcal{E}_J)_u$ через ϵ_u^{IJ} , а число таких пар в молекуле через n_u^{IJ} , энергию пар атомов вида $(\mathcal{E}, \mathcal{E})'_s$ через ϵ'_s , а число таких пар в молекуле через n'_s , энергию пар атомов вида $(\mathcal{E}, \mathcal{E})^{II}_{u,s''}$ через $\epsilon^{II}_{u,s''}$, а число таких пар в молекуле через $n^{II}_{u,s''}$, мы можем вместо уравнения (2) записать его приближенную форму:

$$E = \sum_I K^I \epsilon^I + \sum_{I,J} \sum_u n_u^{IJ} \epsilon_u^{IJ} + \sum_I \sum_{s'} n'_{s'} \epsilon'_{s'} + \sum_{I,J} \sum_{u,s''} n^{II}_{u,s''} \epsilon^{II}_{u,s''} + \dots \tag{32}$$

В записи (32) опущены пары, удаленные по цепи химического действия более чем на два атома, так как при практических расчетах их, как правило, можно не учитывать.

Дальнейшие преобразования уравнения (32) основаны на том, что числа K^I , n'_s , $n^{II}_{u,s''}$ выражаются линейными соотношениями через числа n_u^{IJ} , и уравнение (32) приводится к виду [2, 28, 29]

$$E = \sum_{I,J} \sum_u n_u^{IJ} \tilde{\mathcal{E}}_u^{IJ}$$

Здесь $\tilde{\mathcal{E}}_u^{IJ}$ – некоторые линейные комбинации величин ϵ^I , ϵ'_s , $\epsilon^{II}_{u,s''}$, ϵ_u^{IJ} и имеют смысл эффективных энергий, формально сопоставляемых связям вида $(\mathcal{E}_I \longleftrightarrow \mathcal{E}_J)_u$. Аналогичные преобразования могут быть проведены и для уравнения (29) [6].

На основании квантово-механической классификации структурных элементов и их групп в молекулах, изложенной в [12] и предшествующих работах [7 - 10], и на базе результатов, полученных в данной работе, преобразования, аналогичные проведенным выше для энергии, могут быть проведены в уравнении (29) для любого другого экстенсивного свойства молекулы. Соответствующие выражения приводятся к виду, подобному (32)

$$L = \sum_I K^I L^I + \sum_{\substack{I, J \\ I \leq J}} \sum_u n_u^{IJ} L_u^{IJ} + \\ + \sum_I \sum_{s'} n_{s'}^I L_{s'}^I + \sum_{\substack{I, J \\ I \leq J}} \sum_{u, s''} n_{us''}^{IJ} L_{us''}^{IJ} + \dots, \quad (33)$$

а, в конечном счете, либо к виду

$$L = \sum_I K^I \tilde{L}^I, \quad (34)$$

если для данного свойства в (29) имеется только первая сумма, либо к виду

$$L = \sum_{\substack{I, J \\ I \leq J}} \sum_u n_u^{IJ} \tilde{L}_u^{IJ}, \quad (35)$$

когда выражение (29) обрывается, как это сделано в (33), и используются упомянутые выше линейные зависимости, имеющиеся между числами K^I , $n_{s'}^I$, $n_{us''}^{IJ}$ и n_u^{IJ} .

Таким образом, если известны парциальные значения \tilde{L}^I и \tilde{L}_u^{IJ} , сопоставляемые формально структурным элементам вида S_I и их парам вида $(S_I, S_J)_u^{IJ}$, а также числа структурных элементов разных видов и их пар в молекуле, то непосредственно по уравнениям (34) или (35) могут быть рассчитаны соответствующие физико-химические свойства молекул. Числа K^I , $n_{s'}^I$, $n_{us''}^{IJ}$, n_u^{IJ} могут быть определены либо из квантово-механической формулы строения (для чего требуется полный квантово-механический расчет), либо из формулы строения классической теории, если считать ее достаточно обоснованной. Величины L^I , L_u^{IJ} , $L_{s'}^I$, $L_{us''}^{IJ}$, \tilde{L}^I , \tilde{L}_u^{IJ} могут быть получены или прямым квантово-механическим расчетом для нескольких простейших молекул, содержащих структурные элементы необходимых видов, или величины \tilde{L}^I в (34) или \tilde{L}_u^{IJ} в (35) (при использовании метода как полуэмпирического) – из имеющихся экспериментальных данных по рассматриваемому свойству для нескольких молекул соответствующего ряда.

Преобразования, аналогичные проведенным выше для свойств одной молекулы, в принципе могут быть подобным же образом проведены и

для свойств вещества на основе уравнения (29), которое приводится к виду (33), а затем преобразуется, как было изложено выше, к формам (34) или (35). Существенно только отметить, что для веществ или макротел парциальные величины, относящиеся к структурным элементам или их группам, зависят от физических условий (давление, температура). Подробнее эти вопросы рассмотрены в работе [6].

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРЕДЛАГАЕМОГО ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Изложенное выше последовательное, физически ясное, достаточно полное и разностороннее обоснование метода расчета экстенсивных свойств молекул и веществ на основе их представления в виде сумм по структурным элементам и их группам создает для этого метода, уже давно и успешно применяющегося, но часто рассматривающегося только как эмпирический или полуэмпирический, надежную и прочную базу. Как следует из приведенного выше, предлагаемый подход опирается на следующие важнейшие теоретические положения.

1. На общее выражение для экстенсивного свойства (27), следующее из его определения, и на введение в теорию разделения системы на не перекрывающиеся части, выражающегося уравнением (26).

2. На квантово-механическое определение свойства L системы как интеграла (30).

3. На выражения для электронной и электронно-колебательной энергии молекулы, структурного элемента и пары структурных элементов, из которых исключена кинетическая энергия с помощью теоремы вириала и которые содержат только электронную плотность и плотность двухчастичной вероятности.

4. На квантово-механическую (или классическую) классификацию структурных элементов и их групп и закономерности в их строении и свойствах разных молекул.

5. На уравнения, связывающие числа структурных элементов и числа пар структурных элементов разных видов в молекулах.

В результате изложенный путь расчета физико-химических свойств молекул и веществ выступает как вариант квантово-механического (для молекул) или квантово-статистического (для вещества) метода, который может быть проведен как в чисто теоретическом, так и в полуэмпирическом плане, и дает при его последовательном применении в высшей степени надежные и точные результаты, во многих случаях укладывающиеся в ошибки надежных экспериментальных данных.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ И ВЕЩЕСТВ

Описанный метод был проверен на сотнях молекул и веществ различных классов и широко использован в полуэмпирическом варианте для расчета свойств экспериментально не изученных и не синтезированных молекул и веществ, в том числе по заказам ряда промышленных организаций. Рассчитывались следующие свойства молекул: энергия или энтальпия образования [13 - 19, 28, 29, 44 - 55], дипольный момент [6, 11, 39, 56 - 60], средняя поляризуемость [11, 61 - 64], элементы тензора поляризуемости [6, 11, 39, 61 - 64], средняя магнитная восприимчивость [28, 29, 65, 66], постоянные спектров ЯМР [67 - 70], частоты спектров поглощения в УФ-области [71], разности энергий и потенциальные барьеры поворотных изомеров [72 - 78].

Для веществ рассчитывались следующие свойства: энергия или энтальпия образования [11, 13 - 19, 28, 29, 44 - 55], энтальпия сгорания [28, 29, 49, 50], изменение энтропии ΔS_f и потенциала Гиббса ΔG_f при образовании моля вещества [28, 29, 52], энтальпии испарения [13 - 19, 49, 50], энтальпии кристаллизации [13 - 19], давления насыщенных паров [13 - 19, 49, 50], мольного объема [28, 29, 49, 50, 79], мольной рефракции [11, 28, 29], плотности [28, 29, 49, 50, 79], температур кипения [49, 50], вязкости [80, 81], критических постоянных [82] и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. № 2. С. 131.
2. *Татевский В.М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика. М.: Химия, 1973.
3. *Татевский В.М.* Строение молекул. М.: Химия, 1977.
4. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1978. Т. 19. № 6. С. 635.
5. *Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 567.
6. *Татевский В.М.* Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1987.
7. *Татевский В.М.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. С. 643.
8. *Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 3246.
9. *Татевский В.М.* // Там же. 1991. Т. 65. С. 2576.
10. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32. № 5. С. 425.
11. *Татевский В.М.* Строение и физико-химические свойства молекул и веществ. М.: Изд-во МГУ, 1994.
12. *Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 5. С. 773.
13. *Татевский В.М.* // Докл. АН СССР. 1956. Т. 109. С. 131.
14. *Татевский В.М.* // Там же. 1957. Т. 113. С. 836.
15. *Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 1168.
16. *Татевский В.М.* // Там же. 1958. Т. 32. С. 1226.
17. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1958. № 4. С. 205.
18. *Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 290.
19. *Татевский В.М.* // Журн. общ. химии. 1958. Т. 28. С. 2935.
20. *Семенов С.Г.* Молекулярно-орбитальная теория валентности. Сб. Развитие учения о валентности. М.: Химия, 1977. С. 148 - 166.
21. *Татевский В.М., Грикина О.Е.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2675.
22. *Татевский В.М., Грикина О.Е.* // Там же. 1990. Т. 64. С. 2682.
23. *Татевский В.М.* // Докл. РАН. В печати.
24. *Татевский В.М.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 24. С. 287.
25. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1950. № 10. С. 53.
26. *Татевский В.М.* // Докл. АН СССР. 1955. Т. 101. С. 515.
27. *Татевский В.М.* // Там же. 1955. Т. 101. С. 901.
28. *Татевский В.М.* Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. М.: Изд-во МГУ, 1953.
29. *Татевский В.М.* // Уч. зап. МГУ. Неорган. и физ. химия. 1955. Вып. 174. С. 235.
30. *Татевский В.М., Спиридонов В.П., Акишин П.А.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138. С. 621.
31. *Татевский В.М., Спиридонов В.П.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1962. Т. 3. № 4. С. 3.
32. *Спиридонов В.П., Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 2024.
33. *Спиридонов В.П., Татевский В.М.* // Там же. 1964. Т. 38. С. 405.
34. *Татевский В.М., Грикина О.Е.* // Там же. 1990. Т. 64. С. 2675.
35. *Татевский В.М., Грикина О.Е.* // Там же. 1990. Т. 64. С. 2682.
36. *Татевский В.М., Степанов Н.Ф., Яровой С.С.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1964. Т. 5. С. 3.
37. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
38. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1982. Т. 23. № 4. С. 315.
39. *Татевский В.М., Куак Данг Чеу, Рейхштадт М.М.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 158.
40. *Татевский В.М., Куак Данг Чеу* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 1129.
41. *Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 247.
42. *Татевский В.М.* // Там же. 1986. Т. 60. С. 2475.
43. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 1. С. 19.
44. *Татевский В.М., Панулов Ю.Г.* // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 241.

45. *Татевский В.М., Папулов Ю.Г.* // Там же. 1960. Т. 34. С. 489.
46. *Татевский В.М., Папулов Ю.Г.* // Там же. 1960. Т. 34. С. 708.
47. *Татевский В.М.* // Там же. 1961. Т. 35. С. 2410.
48. *Татевский В.М., Яровой С.С.* // Там же. 1961. Т. 35. С. 2409.
49. *Татевский В.М., Бендерский В.А., Яровой С.С.* Закономерности и методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1960.
50. *Tatevskii V.M., Benderskii V.A., Jarovoi S.S.* Rules and Methods for calculating the physico-chemical properties of parafinic hydrocarbons. L.: Pergamon Press, 1961.
51. *Татевский В.М., Грикина О.Е.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2019.
52. *Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г.* Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1974.
53. *Татевский В.М.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 25. С. 819.
54. *Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1951. Т. 25. С. 241.
55. *Татевский В.М., Коробов В.В., Менджеричский Э.А.* // Докл. АН СССР. 1951. Т. 28. С. 67.
56. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1961. Т. 2. № 1. С. 11.
57. *Гэй Э., Яровой С.С., Татевский В.М.* // Там же. 1965. Т. 6. № 1. С. 9.
58. *Гэй Э., Яровой С.С., Татевский В.М.* // Там же. 1965. Т. 6. № 3. С. 15.
59. *Гэй Э., Яровой С.С., Татевский В.М.* // Там же. 1965. Т. 6. № 4. С. 3.
60. *Татевский В.М.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. С. 135.
61. *Quach Dang Trien, Tatevskii V.M.* // J. Chim. Phys. 1972. V. 69. P. 1721.
62. *Quach Dang Trien, Tatevskii V.M.* // Ibid. 1973. V. 253. P. 233.
63. *Татевский В.М., Куак Данг Чеу* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 1129.
64. *Татевский В.М., Куак Данг Чеу* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1975. Т. 16. № 2. С. 131.
65. *Зиборов В.А., Пентин Ю.А., Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 707.
66. *Куак Данг Чеу* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. № 7. С. 724.
67. *Lu Thun Van* // Acta Chimica Sinica. 1981. V. 39. № 2. P. 121.
68. *Lu Thun Van* // Ibid. 1982. V. 40. № 6. P. 482.
69. *Lu Thun Van* // Ibid. 1982. V. 40. № 8. P. 643.
70. *Lu Thun Van* // Ibid. 1983. V. 41. № 7. P. 586.
71. *Лю Чунь Вань, Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. С. 1336.
72. *Татевский В.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 1. С. 13.
73. *Татевский В.М.* // Там же. 1984. Т. 25. № 3. С. 226.
74. *Татевский В.М., Коптев Г.С., Тюлин В.А.* // Там же. 1981. Т. 22. № 2. С. 123.
75. *Татевский В.М., Пупышев В.И., Коптев Г.С., Годунов И.А.* // Там же. 1986. Т. 27. № 1. С. 22.
76. *Татевский В.М., Годунов И.А.* // Там же. 1986. Т. 27. № 6. С. 539.
77. *Годунов И.А., Татевский В.М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2062.
78. *Годунов И.А., Алексеев В.Н., Абраменков А.В., Татевский В.М.* // Там же. 1991. Т. 65. С. 3254.
79. *Татевский В.М., Грикина О.Е., Абраменков А.В., Ткачик З.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 1. С. 27.
80. *Татевский В.М., Грикина О.Е., Абраменков А.В., Ткачик З.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 2748.
81. *Татевский В.М., Грикина О.Е., Абраменков А.В., Ткачик З.А.* // Там же. 1987. Т. 61. С. 2875.
82. *Татевский В.М., Грикина О.Е., Ткачик З.А.* // Там же. 1989. Т. 63. С. 3199.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.45

**КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ Me_2O_5**

© 1994 г. Д. К. Белашенко

Московский институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 12.01.93 г.

Методами непрерывной статической релаксации и молекулярной динамики при 0 и 2000 К построено шесть ионных моделей, отличающихся размерами ионов Me^{5+} . Установлено хорошее согласие структурных характеристик моделей V_2O_5 и Nb_2O_5 с дифракционными данными; получены довольно широкие распределения координационных чисел (к. ч.) пар 12, что не позволяет выделить устойчивые элементы структуры оксидов. С увеличением размеров иона Me^{5+} установлен рост среднего к. ч. пар 12 от 3.6 до 7.4. Рассчитано изменение энергии Гиббса и конфигурационной энтропии: энтропия с ростом размеров иона Me^{5+} сначала убывает, затем проходит через пологий минимум. Показана корреляция этих изменений с поведением ширины распределений к. ч. пар 12 (где 1 – Me, 2 – O).

К группе оксидов Me_2O_5 принадлежат такие важные металлургические компоненты, как P_2O_5 , V_2O_5 , а также оксиды As_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и др. Жидкий оксид V_2O_5 (с примесями V_2O_4) исследован рентгенографическим методом при 953 и 1173 К в атмосфере воздуха и аргона [1]. Определены расстояние V–O (~0.180 нм) и координационное число ($\bar{z}(V-O) \cong 5$). Температура практически не влияла на структуру расплава. Авторы [1] считают, что структура жидкого V_2O_5 построена из искаженных тригональных бипирамид, соединенных через вершины в сдвоенные зигзагообразные цепи. Добавление к V_2O_5 таких оксидов, как Li_2O , K_2O , CaO и PbO , приводит к уменьшению расстояния V–O (до 0.168 нм в случае ~25 мол. % PbO).

Структура стекла $0.295 V_2O_5 \cdot 1.298 TeO_2$ исследована нейтронографическим методом в [2]. Обнаружены два характерных расстояния V–O: 0.161 ($z = 1$) и 0.199 нм ($z = 4$).

Структуру стекол $V_2O_5-P_2O_5$ исследовали также по тонкой структуре края поглощения рентгеновских лучей [3]. Оксиды содержали значительные количества примеси ионов V^{4+} . Обозначим отношение концентраций $x = c(V^{4+})/[c(V^{4+}) + c(V^{5+})]$. При $x = 0.84$ среднее расстояние $r_1(V-O) = 0.150$ нм, а при $x = 0.54$ имеем $r_1(V-O) = 0.143$ нм. Однако авторы [3] считают полученные ими значения r_1 неточными.

Структура стекла $Nb_2O_5 \cdot 2V_2O_3 \cdot 2K_2O$ изучена в [4] методом дифракции рентгеновых лучей. Получены расстояния $r_1(Nb-O) = 0.190$, $r_1(Nb-V) = 0.311$, $r_1(O-O) = 0.317$ и $r_1(Nb-Nb) = 0.385$ нм. Среднее координационное число $\bar{z}(Nb-O) \cong 6.0$.

В [5] построена молекулярно-динамическая модель жидкого V_2O_5 при 1050 К в приближении ионной связи, но с эффективными зарядами ионов 3.95 и $-1.58e$ (e – элементарный заряд). Модель содержала 560 частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями. Кулоновское взаимодействие учтено приближенно. Расстояние V–O получено равным 0.178 нм и $\bar{z}(V-O) = 6.1$. При реальной плотности кристалла 3.357 г/см³ давление системы оказалось завышенным (~30 ГПа). Фактическая плотность жидкого V_2O_5 при 1000 К равна 2.327 г/см³ [6]. Найденные в [5] коэффициенты самодиффузии ионов V и O (соответственно 1.2×10^{-8} и 4.7×10^{-7} см²/с) очень малы и на 2–3 порядка ниже тех, которые обычно определяются для простых жидкостей методом молекулярной динамики (МД).

В работе [7] методом МД построили модель жидкого V_2O_5 при 1000 К. Модель содержала 336 ионов в основном кубе, заряды ионов приняты равными 5 и $-2e$. Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду–Ансену. Расстояние V–O получено равным 0.180 нм и $\bar{z}(V-O) = 4.94$ при плотности расплава 2.327 г/см³; давление ~2 ГПа. В [7] сделан вывод, что структура расплава V_2O_5 является рыхлой и представляет собой связную сетку из кислородных бипирамид с ионами ванадия в центре, а к. ч. иона ванадия близко к 5.0.

Таким образом, имеются лишь несистематические данные о структуре некристаллических оксидов ряда Me_2O_5 . Крайне мало работ и об их термодинамических свойствах. Поэтому в настоящей работе предпринято изучение методом МД комплекса физико-химических свойств некристаллических оксидов вида Me_2O_5 .

ВЫБОР ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ

При построении компьютерных атомных моделей существенную роль играет выбор потенциалов межчастичного взаимодействия. В работах [7 - 13]

было показано, что структура некристаллических оксидов хорошо передается в приближении ионной связи. Это приближение принято и в настоящей работе. Основные вклады в энергию вносят кулоновское взаимодействие и отталкивание

Таблица 1. Характеристики моделей оксидов Me_2O_5 (число частиц каждой модели равно 497, энергии в кДж/г-ион)

№	B_{12} , эВ	T , К	l , нм	p , ГПа	V/N , см ³ /г-ион	$-E_{\text{кул}}$	$E_{\text{тепл}}$	U_{12}	U_{22}	$-E_{\text{полн}}$	C_p , Дж/(г-ион К)	$\frac{V_{2000}}{V_0}$
1	950	0	2.0180	-0.15	9.96	8159.7	-	1888.7	183.6	6087.8	23.1	1.00
		2000	2.022	0.63	10.0	8140.5	24.9	1895.7	178.3	6041.6		
2	1500	0	1.7950	-0.19	7.01	6710.2	-	1140.7	120.4	5450.0	24.6	1.02
		2000	1.8100	-0.16	7.18	6677.6	24.9	1134.3	117.6	5400.8		
3	2500	0	1.8920	-0.11	8.21	5887.6	-	900.2	65.5	4921.9	13.7	0.99
		2000	1.8860	-0	8.13	5865.9	24.9	881.1	65.2	4894.6		
4	3500	0	1.9600	-0	9.12	5492.8	-	799.2	40.0	4654.4	24.2	1.00
		2000	1.9630	0.17	9.16	5458.0	25.0	786.2	40.8	4606.0		
5	5000	0	1.9720	-0.55	9.29	5103.2	-	676.2	32.6	4394.6	24.0	1.01
		2000	1.9800	-0.55	9.40	5070.3	24.9	664.6	34.3	4346.5		
6	8000	0	1.9765	0.17	9.36	4699.6	-	561.4	27.2	4111.0	25.0	1.02
		2000	1.9920	-0	9.58	4667.2	24.8	553.9	27.4	4061.1		

Таблица 2. Структурные характеристики моделей 1 - 6 оксидов Me_2O_5

Параметр	1		2		3		4		5		6	
	0 К	2000 К	0 К	2000 К	0 К	2000 К	0 К	2000 К	0 К	2000 К	0 К	2000 К
d_0 , нм	0.2548	0.2553	0.2266	0.2285	0.2386	0.2381	0.2474	0.2478	0.2490	0.2500	0.2497	0.2515
$r_{\min}(ij)$, нм												
11	0.266	0.250	0.269	0.269	0.275	0.285	0.305	0.298	0.315	0.305	0.339	0.316
12	0.086	0.080	0.099	0.110	0.149	0.149	0.170	0.160	0.187	0.179	0.200	0.199
22	0.175	0.169	0.189	0.180	0.195	0.197	0.209	0.189	0.220	0.217	0.228	0.209
$r_1(ij)$, нм												
11	0.280	0.283	0.300	0.300	0.334	0.335	0.361	0.362	0.382	0.387	0.381	0.387
12	0.100	0.100	0.149	0.147	0.171	0.172	0.184	0.184	0.202	0.202	0.230	0.228
22	0.194	0.192	0.228	0.228	0.244	0.244	0.257	0.262	0.272	0.280	0.266	0.270
$g_1(ij)$												
11	4.98	2.90	6.13	4.56	5.53	5.01	6.41	4.42	4.27	4.07	4.51	3.36
12	21.9	18.4	8.89	7.64	12.8	10.0	12.1	9.62	10.1	8.48	9.40	6.57
22	4.18	4.00	4.28	3.61	3.03	2.73	2.75	2.60	2.46	2.32	2.18	1.93
$\bar{z}(12)$	3.99	3.58	4.51	4.49	4.89	5.03	5.27	5.19	6.22	6.18	7.89	7.44
	(0.28)	(0.23)	(0.21)	(0.22)	(0.23)	(0.24)	(0.28)	(0.26)	(0.29)	(0.29)	(0.31)	(0.31)
$\bar{\theta}(212)$	107.9	110.6	107.5	107.5	106.6	106.4	105.5	105.6	102.5	102.5	100.1	100.1
	(18.1)	(16.1)	(21.5)	(21.5)	(25.8)	(26.9)	(27.8)	(27.4)	(30.2)	(30.0)	(31.2)	(31.2)
$\bar{\theta}(121)$	163.5	165.0	162.0	-	151.1	152.3	145.1	145.3	126.8	126.5	116.3	116.1
$\bar{\rho}_1$	0.640	0.630	0.890	0.878	0.927	0.933	0.947	0.965	1.015	1.028	1.044	1.044
s	2.33	2.10	2.18	1.71	1.60	1.35	1.21	1.43	1.04	1.13	0.96	0.94

ионных оболочек. Вклады диполь-дипольного и более слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий относительно малы. Например, для моделей NaCl и KCl с парными потенциалами Борна–Майера–Хаггинса диполь-дипольный вклад в энергию составляет ~2 - 4%, а диполь-квадрупольный – ~0.3 - 0.6%. Для систем с большими зарядами ионов эти вклады еще меньше и очень слабо влияют на структуру некристаллических оксидов. В то же время включение диполь-дипольного вклада требует особой осторожности, поскольку он пропорционален r^{-6} (r – межчастичное расстояние) и в некоторых случаях может привести к коллапсу (неограниченному сближению) частиц в процессе моделирования. Поэтому в настоящей работе, как и в [7 - 13], парные межионные потенциалы в оксидах Me_2O_5 были выбраны в форме Борна–Майера:

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2 / r + B_{ij} \exp(-r/R_{ij}). \quad (1)$$

Здесь r – расстояние между центрами ионов i и j , Z_i – заряд i -го иона в единицах e , B_{ij} и R_{ij} – параметры отталкивания ионных оболочек пары ij . Ниже принята нумерация: 1 – Me, 2 – O. Соответственно $Z_1 = 5$, $Z_2 = -2$. Далее $B_{11} = 0$, поскольку ионы Me^{5+} находятся достаточно далеко друг от друга и можно пренебречь их взаимным отталкиванием; кроме того, $B_{22} = 1500$ эВ [10]. Увеличению B_{12} соответствует рост расстояния Me–O (r_{12}). Поскольку отталкивание ионных оболочек пар Me–Me и O–O не эквивалентно (так как $B_{11} = 0$ и $B_{22} = 1500$ эВ), то увеличению расстояния r_{12} отвечает рост диаметра иона Me^{5+} . В итоге для параметра B_{12} выбрали шесть значений от 950 до 8000 эВ, чтобы моделировать гомологический ряд оксидов Me_2O_5 с различными расстояниями Me–O. Как легко показать, при критическом значении $B_{12} = 918$ эВ потенциал (1) для пар 12 становится монотонно убывающим при уменьшении расстояния r , что приводит к коллапсу оксида. Наше минимальное значение $B_{12} = 950$ эВ лишь немного превышает критическое. Как будет показано ниже, наше максимальное значение $B_{12} = 8000$ эВ выбрано “с большим запасом”, так как расстояния Me–O в моделях с большими B_{12} превышают встречающиеся в реальных оксидах Me_2O_5 и отвечают гипотетическим объектам. Наконец, аналогично [11], все параметры R_{ij} взяты равными 29 пм. Сферически симметричные потенциалы (1) соответствуют равноценности всех связей Me–O, характерной для некристаллических оксидов.

Методика построения атомных моделей была аналогична примененной в [8 - 10]. Вначале, исходя из случайного расположения частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями, строили модель аморфного оксида при температуре абсолютного нуля ($T = 0$) методом непрерывной статической релаксации (НСР). Каждая модель состояла из 497 ионов. При релак-

сации применяли алгоритм Верле, не требующий запоминания скоростей частиц, а кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду–Ансену. Затем температуру модели повышали до 2000 К методом МД и релаксировали на протяжении нескольких сотен шагов. Далее модели снова охлаждали до абсолютного нуля методом НСР для проверки наличия гистерезисных явлений. Длину ребра куба (l) выбирали так, чтобы давление системы было как можно ближе к нулю. В методе НСР плотность определяется с небольшой ошибкой (~0.2 - 0.3%), а в методе МД эта ошибка больше (2 - 3%) вследствие довольно больших флуктуаций давления (до $\pm 0.5 - 0.6$ ГПа).

Характеристики построенных моделей приведены в табл. 1, 2, где приняты следующие обозначения: N – число ионов в модели, V – ее объем, $E_{кул}$, $E_{тепл}$ и $E_{полн}$ – кулоновская, тепловая (кинетическая) и полная энергии оксида, U_{12} и U_{22} – энергии отталкивания ионных оболочек пар 12 и 22 (для пар 11 энергия отталкивания равна нулю, так как $B_{11} = 0$).

Гистерезис свойств оксидов невелик, но все же заметен. Так, при $T = 0$ энергия моделей, охлажденных от 2000 К и вновь отрелаксированных методом НСР, оказалась ниже энергии первичных моделей, построенных методом НСР. Понижение энергии (ΔE) составило:

B_{12} , эВ	950	1500	2500	3500	5000	8000
ΔE , кДж/г-ион	13.8	32.8	1.2	20.2	24.8	22.1

Эти понижения невелики по сравнению с полной энергией оксида ($\leq 0.5\%$), но их следует учитывать. В табл. 1 приведены энергии более устойчивых состояний оксидов, полученных после охлаждения от 2000 К до нуля.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛЕЙ ОКСИДОВ Me_2O_5

В табл. 2 приведены следующие величины: $d_0 = (V/N)^{1/3}$, $r_{\min}(ij)$ – минимальные расстояния между частицами сортов i и j , $r_1(ij)$ – координаты первых пиков парциальных парных корреляционных функций (ППКФ) $g_{ij}(r)$ для пар ij , $g_1(ij)$ – высоты этих пиков, $\bar{z}(12)$ – среднее к. ч. для пар 12 (частица 1 – ион Me – в центре), $\bar{\theta}(12)$ и $\bar{\theta}(121)$ – средние азимутальные углы 212 и 121 (в скобках указаны стандартные отклонения).

Во-первых, следует отметить очень слабое влияние температуры на свойства оксидов. При примерно постоянном давлении ($p \approx 0$) объем системы увеличивается не более, чем на ~2% при переходе из аморфного состояния при $T = 0$ к $T = 2000$ К. В этом отношении оксиды Me_2O_5 похожи на кремнезем и некоторые другие оксиды вида MeO_2 . Координаты пиков $r_1(ij)$ при этом почти не меняются, однако, происходит уширение пиков и

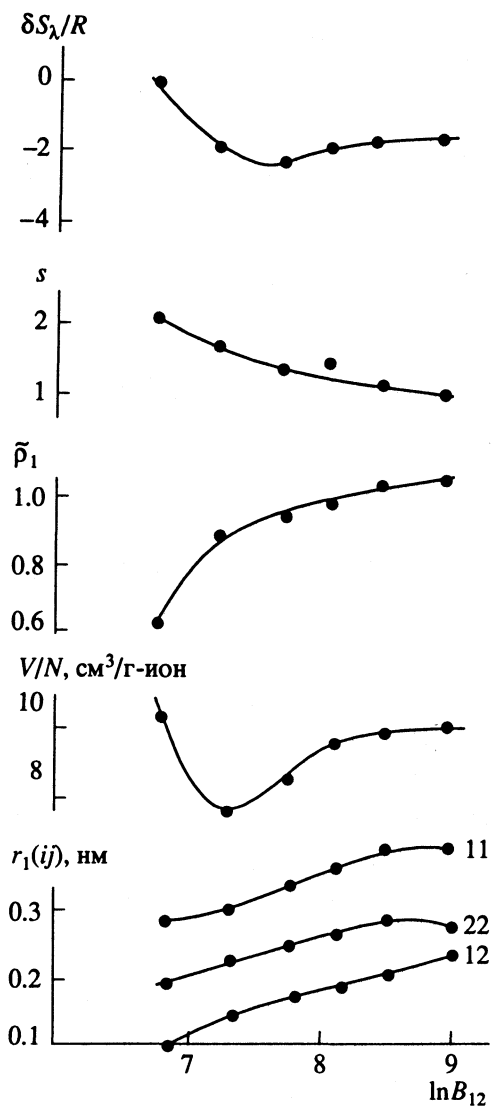


Рис. 1. Характеристики моделей некристаллических оксидов Me_2O_5 при 2000 К.

уменьшаются их высоты. Очень мало изменяется и величина $\bar{z}(12)$, а также положение центра и ширина распределений азимутальных углов 212 и 121. Этот факт наблюдается и в случае оксидов вида MeO , Me_2O_3 , MeO_2 и объясняется малостью

Таблица 3. Число ионов Me с различными значениями B_{12} и $z(12)$ в моделях оксидов Me_2O_5 при 2000 К

B_{12} , эВ	3	4	5	6	7	8	9	10
950	59	83	—	—	—	—	—	—
1500	—	76	63	3	—	—	—	—
2500	—	20	98	24	—	—	—	—
3500	—	11	93	38	—	—	—	—
5000	—	—	24	76	36	5	1	—
8000	—	—	—	17	61	49	14	1

тепловой энергии $E_{\text{тепл}}$ по сравнению с полной энергией $E_{\text{полн}}$ (табл. 1).

Далее из табл. 2 видно, что структура оксида очень существенно зависит от величины B_{12} . С ростом B_{12} увеличивается расстояние $r_1(12)$, причем зависимость $r_1(12)$ от $\ln B_{12}$ почти линейна (рис. 1). Расстояния 11 и 22 при этом также возрастают. Увеличение B_{12} означает рост диаметра иона Me^{5+} .

Попытаемся отождествить построенные модели с реальными оксидами. В жидком V_2O_5 расстояние $r_1(12) = 0.180$ нм (см. выше), и по графику рис. 1 можно оценить параметр B_{12} (~2980 эВ). Оценка по нормальной плотности кристалла V_2O_5 при $T = 0$ дает очень близкую величину (2970 эВ [7]).

Радиусы ионов V^{5+} и O^{2-} (по Полингу) равны соответственно 59 и 140 пм, т.е. в сумме 0.199 нм, что на 19 пм больше фактического расстояния $\text{V}-\text{O}$ в оксиде V_2O_5 . Следовательно, можно оценить расстояние $r_1(12)$ в остальных оксидах Me_2O_5 , вычитая 19 пм из суммы радиусов катиона и аниона. Получим

Me	P	As	V	Sb	Nb	Ta	Bi
$r(\text{Me}^{5+})$, пм	34	47	59	62	70	(70)	74
$r(\text{Me}-\text{O})$, пм	155	168	180	183	191	(191)	195
B_{12} , эВ	1800	2400	2970	3360	3940	3940	4230

Значения B_{12} получены с учетом графика рис. 1. Видно, что реальным оксидам Me_2O_5 отвечает интервал B_{12} от 1800 до 4230 эВ. Следовательно, модели № 1, 2, 5, 6 относятся к гипотетическим системам. С теоретической точки зрения рассмотрение этих объектов не менее интересно, чем анализ моделей реальных оксидов.

Как видно из табл. 1 и рис. 1, объем оксидов в расчете на 1 г-ион изменяется с ростом B_{12} немонотонно, проходя через глубокий минимум вблизи $B_{12} = 1500$ эВ. Такое поведение можно объяснить резкими изменениями структуры в указанном интервале. Действительно, у оксида № 1 ($B_{12} = 950$ эВ) при 2000 К значение $\bar{z}(12) = 3.58$, т.е. его структура является промежуточной между непрерывной случайной тетраэдрической сеткой ($z(12) = 4$) и слоистой тригональной сеткой ($z = 3$). В табл. 3 приведены распределения к. ч. пар 12 в наших моделях. В модели № 1 преобладает значение $z(12) = 4$, но ~42% ионов Me^{5+} имеют по три соседа O^{2-} . Однако уже при $B_{12} = 1500$ эВ появляются ионы Me^{5+} со значениями $z(12) = 5$ и 6, а при $B_{12} = 2500$ и 3500 эВ значение $z = 5$ для пар 12 преобладает. При $B_{12} \geq 5000$ эВ распределения $z(12)$ смещаются к еще большему координационным числам (табл. 3).

Отсюда следует, что элемент структуры в виде тригональной бипирамиды (с $z(12) = 5$) преобладает лишь в интервале значений B_{12} от 2500 до

3500 эВ. К этому интервалу относятся, по приведенной выше оценке, почти все реальные оксиды Me_2O_5 , кроме P_2O_5 и Bi_2O_5 , лежащих по разные стороны от интервала. В некристаллическом P_2O_5 значения $z(12) = 4$ и 5 должны встречаться примерно одинаково часто, а в Bi_2O_5 преобладающим, видимо, должно быть значение $z(12) = 6$, либо значения $z = 5$ и 6 будут встречаться одинаково часто. В стеклах с участием Nb_2O_5 фактическое расстояние Nb–O равно 0.190 нм [4] и почти точно совпадает с приведенной выше оценкой (0.191 нм). При $B_{12} = 3940$ эВ (см. выше) интерполяция данных табл. 2 дает величину $\bar{z}(12) = 5.55$, что неплохо согласуется с экспериментальным значением 6.0 [4].

Впрочем, из табл. 3 видно, что распределения $z(12)$ довольно широки при всех исследованных значениях B_{12} . Отсюда следует, что в указанных оксидах ближний порядок ни при каком диаметре иона Me^{5+} не может быть сведен к чередованию определенного элемента структуры типа тригональной бипирамиды или октаэдра, как это предположено для V_2O_5 в [1]. В “наилучшем” положении находится, пожалуй, лишь оксид с $B_{12} = 2500$ эВ, для которого распределение $z(12)$ почти симметрично по отношению к $z = 5$ и где 69% ионов Me^{5+} имеет ровно 5 соседей O.

Сравнение данных рис. 1 и табл. 1 с результатами [7] показывает, что в случае V_2O_5 наблюдается хорошее соответствие расстояний $r_1(12)$ (~0.180 нм в обеих работах), $r_1(11)$ (0.350 нм в обеих работах) и $r_1(22)$ (0.259 нм в [7] и ~0.257 нм, согласно рис. 1). Однако имеется значительное расхождение в величинах объема оксидов. В [7] объем был задан равным 11.2 см³/г-ион в соответствии с реальной плотностью оксида при 1000 К. Согласно же рис. 1, для V_2O_5 при 2000 К и $B_{12} = 2970$ эВ должно получиться 8.9 см³/г-ион (что на 15% больше объема кристалла при 300 К), т.е. расхождение составляет ~23%. Проверка показала, что каждая из этих двух моделей достаточно устойчива и не меняет своих свойств в процессе изотермического молекулярно-динамического эксперимента в течение сотен шагов по времени. Поэтому в данном случае мы имеем дело с двумя различными состояниями оксида, отличающимися предьсторией (модель [7] нагревалась после этапа НСР до 10000 К, а в настоящей работе изотермическую релаксацию проводили при температурах не выше 2000 К). Интерполяция данных табл. 1 дает при $B_{12} = 2970$ эВ значение полной энергии –4737 кДж/г-ион, а в [7] при 1000 К получено –4770 кДж/г-ион. Их разность (33 кДж/г-ион) содержит тепловую энергию ~12.5 кДж/г-ион, связанную с разностью температур МД-опытов (2000 и 1000 К). Следовательно, модель работы [7] имеет энергию чуть ниже оценки по табл. 1 (всего на 0.4% при ошибке расчета энергии ~10 кДж/г-ион), несмотря на различие объемов на 23%! Видимо,

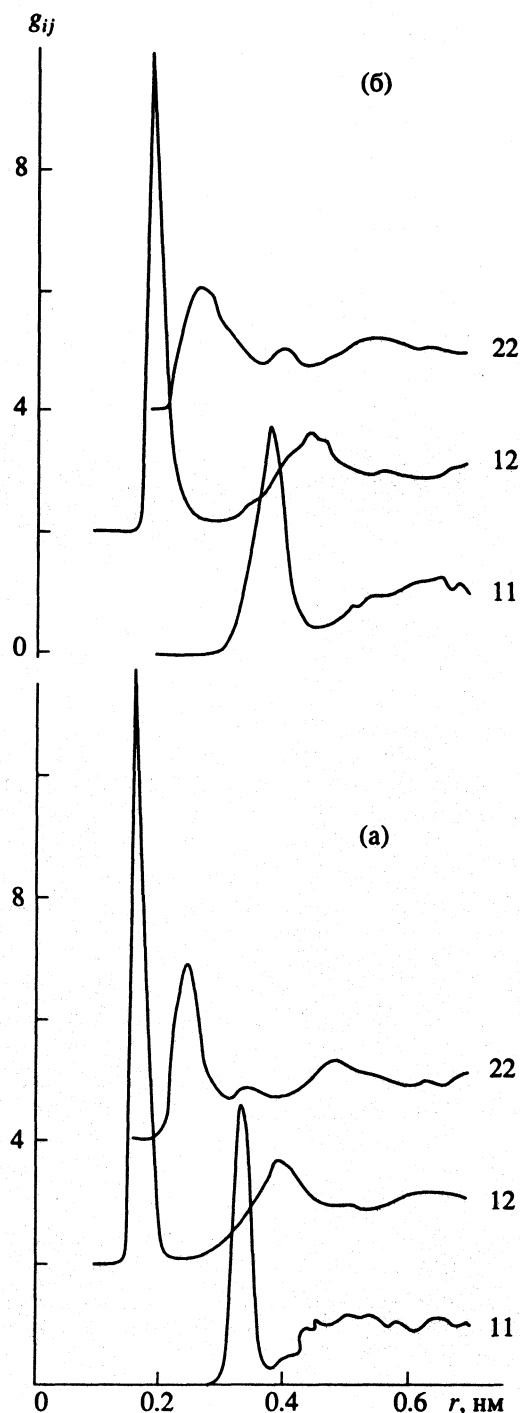


Рис. 2. Парциальные парные корреляционные функции моделей некристаллических оксидов Me_2O_5 при 2000 К. Параметр $B_{12} = 2500$ (а) и 5000 эВ (б).

мы имеем дело с эффектом, аналогичным компактированию кремнезема (на 10 - 15 об. %), которое также удалось воспроизвести методом МД [8, 11]. Возможность компактирования оксидов вида Me_2O_5 заслуживает специального изучения.

На рис. 2 показаны парциальные парные корреляционные функции (ППКФ) $g_{ij}(r)$ оксидов Me_2O_5

с параметрами $B_{12} = 2500$ и 5000 эВ при 2000 К. При $r > 0.7$ нм все ППКФ очень близки к асимптотическому значению $g(r) = 1.00$ и на рисунке не показаны. Первые пики ППКФ довольно высоки лишь для пар 12. Увеличение параметра B_{12} приводит к смещению вправо графиков всех ППКФ; высота первых пиков при этом уменьшается. Для пар 22 наблюдается небольшой промежуточный максимум при $r = 0.35 - 0.40$ нм.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДОВ Me_2O_5

Как и в [9, 10], рассчитаем топологические характеристики некристаллических оксидов Me_2O_5 : средневзвешенную координату ($\bar{\rho}_1$) первых пиков ППКФ в единицах d_0 и отношение (s) средневзвешенной высоты первых пиков ППКФ (\bar{g}_1) к рассчитанной (g_{1p}) для плотных неупорядоченных структур по ширине пиков. Для плотных структур $\bar{\rho}_1 = 1.08 \pm 0.02$ ("первое топологическое правило") и $s = 1$ ("второе топологическое правило"); для рыхлых структур $\bar{\rho}_1 < 1.05$ и $s > 1$.

Значения $\bar{\rho}_1$ и s для изученных моделей приведены в табл. 2 и на рис. 1. Видно, что все оксиды Me_2O_5 имеют довольно рыхлую структуру, особенно при $B_{12} < 5000$ эВ. Это относится, следовательно, ко всем реальным оксидам Me_2O_5 . Например, для P_2O_5 можно предсказать значение $\bar{\rho}_1 \cong \cong 0.90$. В то же время все реальные оксиды вида MeO (кроме, может быть, BeO) обладают плотными структурами [12]. Видимо, причиной рыхлости структур оксидов Me_2O_5 является неблагоприятная стехиометрия (молекула содержит 7 атомов), не способная реализоваться в форме регулярной системы, построенной из одного структурного элемента.

Интересно, что значительное усложнение структуры исследуемых оксидов с ростом B_{12} сопровождается лишь очень небольшим уменьшением среднего значения азимутального угла 212 (от $\sim 110^\circ$ до 100°). Однако ширина распределения углов 212 возрастает от 18° до 31° (табл. 2). Гораздо сильнее (от 165° до 116°) изменяется вдоль гомологического ряда среднее значение углов 121 , а ширина распределения возрастает при этом вдвое. Анализ сетчатых структур типа кремнезема или оксида бора показывает, что в тех случаях, когда существуют хорошо определенные структурные элементы (типа тетраэдрических групп SiO_4^{4-} или тригональных BO_3^{3-}), ширина распределения азимутальных углов в компьютерных моделях не превышает $8^\circ - 10^\circ$. Этот признак также не позволяет судить и о наличии столь четко определенных структурных элементов в оксидах Me_2O_5 (табл. 2).

В работе [13] была обнаружена прямая связь между характеристикой $\bar{\rho}_1$ и безразмерным расстоянием $\rho_1(12) = r_1(12)/d_0$, которую можно описать ломаной линией:

$$\bar{\rho}_1 = \begin{cases} 1.08\rho_1(12) + 0.189 & \text{при } \rho_1(12) \leq 0.825, \\ 1.08 & \text{при } \rho_1(12) > 0.825. \end{cases} \quad (2)$$

Эта линия очень хорошо описывает и некристаллические оксиды Me_2O_5 (табл. 2). Поскольку расстояние $r_1(12)$ мало зависит от температуры и плотности, то при сжатии оксида и уменьшении параметра длины d_0 величина $\rho_1(12)$, а следовательно, и $\bar{\rho}_1$, возрастают, т.е. структура становится топологически более плотной. Например, для некристаллического V_2O_5 с $B_{12} = 2970$ эВ интерполяция данных табл. 2 дает $\bar{\rho}_1 = 0.96$ и $\rho_1(12) = 0.714$, т.е. структура этого оксида довольно рыхлая. Чтобы получить близкое к 1.08 значение $\bar{\rho}_1$, необходимо увеличить $\rho_1(12)$ в $\sim 0.825/0.714 = 1.156$ раз, т.е. сжать V_2O_5 в $1.156^3 = 1.54$ раз. При таком сжатии структура V_2O_5 станет топологически плотной.

Аналогичные оценки можно сделать и для оксида P_2O_5 . Если принять для него $B_{12} = 1800$ эВ (см. выше), то согласно рис. 1 получается $r_1(12) = 0.155$ нм, $V/N = 7.40$ см³/г-ион, $d_0 = 0.2308$ нм, $\rho_1(12) = 0.672$ и $\bar{\rho}_1 = 0.90$. Следовательно, структура P_2O_5 более рыхлая, чем V_2O_5 . Для получения плотной структуры следовало бы сжать некристаллический P_2O_5 в $(0.825/0.672)^3 = 1.85$ раз. Возможно, этот оксид также может быть подвергнут компактированию.

Рыхлость структуры хорошо видна при визуальном исследовании моделей оксидов, построенных из шариков различного диаметра, координаты которых получены при компьютерном моделировании. Например, в модели оксида с $B_{12} = 2500$ эВ видны крупные поры неправильной формы, расположенные между некоторыми группами MeO_4 , MeO_5 или MeO_6 , соединенными через вершины. Поверхность пор образована ионами кислорода. Упаковка ионов O^{2-} не обнаруживает слоистости или линейных элементов.

С помощью компьютерной программы были идентифицированы наиболее крупные поры. Максимальный радиус пор оказался равным 0.163 нм, т.е. в такой поре может свободно поместиться положительный ион или нейтральный атом довольно большого размера. В модели найдено шесть пор с радиусом $r_p > 0.140$ нм, шесть пор с $0.140 > r_p > 0.130$ нм, четыре поры с $0.130 > r_p > 0.120$ нм, 12 пор с $0.120 > r_p > 0.110$ нм, 11 пор с $0.110 > r_p > 0.100$ нм и т.д. Эти данные, в частности, позволяют оценивать растворимость инертных газов в оксидах.

На моделях Me_2O_5 можно выяснить, имеет ли место полимеризация структуры в смысле образования "связных групп" Me_nO_m , в которых каждая частица Me связана через "мостиковую" частицу O хотя бы с одной частицей Me из той же группы. Как и в [10], вначале определяем такой радиус r_0 сферы ближайших соседей 12, при котором $\bar{z}(12) = 5.00$. Затем в модели выделяем "мостиковые" частицы O , имеющие не менее двух соседей Me на расстоянии $r \leq r_0$. Далее определяем состав связных групп. При $B_{12} = 2500$ эВ получается $r_0 = 0.225$ нм, и все частицы Me вошли в одну единственную связную группу. При $B_{12} = 8000$ эВ и $r_0 = 0.2412$ нм обнаружены две связные группы. В первую вошла 141 частица Me , а во вторую – всего одна. Таким образом, оксиды гомологического ряда Me_2O_5 практически полностью полимеризованы в смысле полимерной теории шлаков.

Ранее мы отмечали связь между топологическими параметрами ($\bar{\rho}_1$ и s) и склонностью жидкого оксида к стеклованию. Например, для оксидов вида MeO_2 границе стеклования при охлаждении на воздухе соответствуют $\bar{\rho}_1 = 0.92$ и $s = 1.25$. Для оксидов вида Me_2O_5 известно, что V_2O_5 стеклится при охлаждении на воздухе, а Ta_2O_5 не стеклится [14]. Для V_2O_5 с $B_{12} = 2970$ эВ по табл. 2 находим $\bar{\rho}_1 \cong 0.96$, а для Ta_2O_5 с $B_{12} = 3940$ эВ получаем $\bar{\rho}_1 \cong 1.00$. Следовательно, для оксидов Me_2O_5 граница стеклования лежит между 0.95 и 1.00 (допустим, 0.97), т.е. она немного выше, чем у оксидов MeO_2 . Этот сдвиг объясняется, видимо, более сложной структурой оксидов Me_2O_5 по сравнению с MeO_2 (см. выше). Из реальных объектов должны легко стекловаться P_2O_5 , As_2O_5 и Sb_2O_5 , а оксиды Nb_2O_5 и Bi_2O_5 не должны стекловаться при охлаждении на воздухе, так как для них оценка по табл. 2 дает $\bar{\rho}_1 = 1.0 - 1.1$.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ Me_2O_5

Поведение объема оксидов при $p \cong 0$ в зависимости от параметра B_{12} уже обсуждалось выше. Рассмотрим, как влияет на объем температура. Из табл. 1 видно, что увеличение объема моделей при нагревании от 0 до 2000 К очень мало и не превышает ~2%. В случае $B_{12} = 2500$ эВ происходит даже некоторое сжатие (на ~1%). Поведение объема при нагревании обусловлено наложением на обычное тепловое расширение объемных эффектов, сопровождающих изменения ближнего порядка, особенно сильные именно в оксиде № 3 (табл. 1, 2). Если у всех остальных оксидов средняя теплоемкость в интервале 0 - 2000 К составляет 23.1 - 25.0 Дж/(г-ион К) и близка к классической величине $3R = 24.9$ Дж/(г-ион К), то у оксида

№ 3 средняя теплоемкость почти вдвое меньше (13.7). Оксид № 3 – первый в ряду оксидов Me_2O_5 , у которого топологическая характеристика $\bar{\rho}_1$ начинает возрастать с увеличением температуры.

Полная энергия зависит от параметра B_{12} довольно плавно. При 2000 К эта зависимость хорошо спрямляется в координатах $E_{\text{полн}}^{-1} - \ln B_{12}$ и может быть аппроксимирована выражением

$$10^4/E_{\text{полн}} = 1.657672 + 0.421462x - 0.020693x^2, \quad (3)$$

где $x = \ln(B_{12}/950)$. Зависимость U_{12}^{-1} от x в интервале B_{12} от 1500 до 8000 эВ практически линейна и описывается уравнением

$$10^3/U_{12} = 0.717348 + 0.33093x + 0.084207x^2. \quad (4)$$

Стандартное отклонение фактических значений $10^3/U_{12}$ от получаемых по формуле (4) составляет ~1.0%.

Для систем с парными потенциалами (1) характерно то, что потенциальная энергия системы может быть записана в виде

$$U = u_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \lambda u_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (5)$$

где λ – варьируемый множитель. Можно принять, например, что $\lambda = B_{12}/950$. В слагаемое u_0 входят вклады, не зависящие от параметра B_{12} , т.е. кулоновская энергия и энергия отталкивания пар 22. В [15] показано, что в случае изменения λ при постоянных p и T

$$(\partial G/\partial \lambda)_{p,T} = \langle U_1 \rangle, \quad (6)$$

где G – энергия Гиббса, а $\langle U_1 \rangle$ – среднее по Гиббсу (т.е. термодинамическое) значение вклада u_1 в энергию системы.

Из уравнения (6) следует, что при постоянных p и T

$$\delta G_\lambda = G(\lambda_2) - G(\lambda_1) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \langle \lambda U_1 \rangle d \ln \lambda. \quad (7)$$

В процессе МД-эксперимента можно легко считать вклад $\langle \lambda U_1 \rangle$:

$$\langle \lambda U_1 \rangle = U_{12} = \sum B_{12} \exp(-r/R_{12}), \quad (8)$$

причем сумма берется по всем парам 12. Значения U_{12} приведены в табл. 1. Поэтому можно провести интегрирование по уравнению (7) и вычислить изменение энергии Гиббса при движении вдоль гомологического ряда оксидов (при постоянных p , T и массах частиц). Для интегрирования на интервале $950 \text{ эВ} \leq B_{12} \leq 1500 \text{ эВ}$ зависимость U_{12} от x описывается квадратичной параболой:

$$U_{12} = 1895.7 - 2219.9x + 1210.6x^2. \quad (9)$$

При такой аппроксимации интеграл от нуля до $x = \ln(1500/950) = 0.45676$ равен 672.8 кДж/г-ион. Далее при $B_{12} \geq 1500$ эВ для интегрирования

Таблица 4. Термодинамические характеристики оксидов Me_2O_3 при 2000 К (энергетические вклады выражены в кДж/г-ион, энтропия – в Дж/(г-ион К))

B_{12} , эВ	x	δE_λ	δG_λ	$-T\delta S_\lambda$	$-\delta S_\lambda$	$-\delta S_\lambda/R$
950	0	0	0	0	0	0
1500	0.45676	640.8	672.5	32.0	16.0	1.92
2500	0.96758	1147.0	1186.8	39.8	19.9	2.39
3500	1.30406	1435.6	1467.4	31.8	15.9	1.91
5000	1.66073	1695.1	1723.8	28.7	14.4	1.73
8000	2.13073	1980.5	2009.6	29.1	14.5	1.74

использована аппроксимация (4). Полученные значения δG_λ приведены в табл. 4. Там же даны величины $\delta E_\lambda = E_{\text{полн}}(\lambda) - E_{\text{полн}}(\lambda = 1)$. Поскольку $G = E - TS + pV$, то при $p = 0$ получается $T\delta S_\lambda = \delta E_\lambda - \delta G_\lambda$, где $\delta S_\lambda = S(\lambda) - S(\lambda = 1)$. В табл. 4 приведены соответствующие значения $T\delta S_\lambda$ и δS_λ оксидов Me_2O_3 при 2000 К.

Из изложенного ясно, что изменения δG_λ и δS_λ относятся к случаю постоянных $p = 0$, T и масс частиц, т.е. это, по существу, изменения конфигурационных энергии Гиббса и энтропии. Как видно из табл. 4 и рис. 1, конфигурационная энтропия сначала убывает с ростом B_{12} и проходит через пологий минимум при $B_{12} = 2500$ эВ. Минимум объясняется, видимо, тем, что в оксиде с $B_{12} = 2500$ эВ распределение к. ч. пар 12 достаточно узкое и почти симметричное с центром вблизи $z = 5.0$, так что ближний порядок выглядит достаточно просто. При $B_{12} < 2500$ эВ структура оксидов усложняется, поскольку с близкими вероятностями встречаются $z(12) = 3$ и 4 или 4 и 5 (табл. 4). При $B_{12} = 3500$ эВ ширина распределения (± 0.56) такая же, как при 2500 эВ, но центр смещен к $z \sim 5.2$. С ростом B_{12} от 3500 до 5000 эВ ширина распределений быстро увеличивается, что и приводит к росту конфигурационной энтропии. При $B_{12} \geq 5000$ эВ ширина распределений и конфигурационная энтропия перестают изменяться. Реальные оксиды Me_2O_3 располагаются в интервале $1800 \text{ эВ} \leq B_{12} \leq 4200 \text{ эВ}$. Увеличение B_{12} в этом интервале приводит вначале к снижению, а затем к монотонному росту конфигурационной энтропии (рис. 1), однако последний эффект невелик.

При движении вдоль ряда реальных оксидов Me_2O_3 меняется не только параметр B_{12} , но и масса ионов Me^{5+} . Данный эффект легко учесть,

используя статистико-механическое выражение для суммы состояний двухкомпонентной системы

$$Z = \frac{1}{N_1!N_2!} \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{3N_1/2} \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2} \right)^{3N_2/2} Z_{\text{конф}}, \quad (10)$$

где N_1 и N_2 – числа частиц сорта 1 и 2, m_1 и m_2 – их массы, h – постоянная Планка, $Z_{\text{конф}}$ – конфигурационная сумма состояний, не зависящая от массы частиц. Кроме того, $G = pV - kT \ln Z$. При $p = 0$, $T = \text{const}$ изменение масс ионов Me^{5+} от m_1' до m_1'' приводит к изменению энергии Гиббса на величину $-(3/2)N_1 kT \ln(m_1''/m_1')$. Энтропия при этом изменяется на $(3/2)N_1 k \ln(m_1''/m_1')$. При расчете на 1 г-ион оксида $N_1 = (2/7)N_A$ (N_A – число Авогадро), так что $N_1 k = (2/7)N_A k = (2/7)R$. Поэтому добавка к δS_λ , обусловленная изменением массы ионов Me^{5+} , составит $\delta S_m = (3/7)R \ln(m_1''/m_1')$. Суммируя δS_λ и δS_m , можно получить изменение фактической энтропии при движении вдоль ряда реальных оксидов Me_2O_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ватолин Н.А., Пастухов Н.А. Дифракционные исследования высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980. 190 с.
2. Johnson P.A.V., Wright A.C., Yarker C.A. // J. Non-Crystalline Solids. 1986. V. 81. № 1/2. P. 163.
3. Stizza S., Davoli I., Gzowsky O. et al. // Ibid. 1986. V. 80. № 1 - 3. P. 175.
4. Wang Zhongcai, Sui Bingkai, Wang Shizhuo, Liu Hanxing // Ibid. 1986. V. 80. № 1 - 3. P. 160.
5. Воронова Л.И., Ленинских Б.М., Бухтояров О.И. // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13. № 2. С. 287.
6. Allersma T., Hakim R., Kennedy T.N., Mackenzie J.D. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 1. P. 154.
7. Перельмутер В.С., Гриценко А.Б., Белащенко Д.К. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1992. № 7. С. 1.
8. Белащенко Д.К. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 1. С. 172.
9. Белащенко Д.К. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 5.
10. Белащенко Д.К., Гриценко А.Б., Островский О.И. // Металлы. 1991. № 3. С. 47.
11. Woodcock L.V., Angell C.A., Cheeseman P. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 4. P. 1565.
12. Белащенко Д.К. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 8. С. 1672.
13. Белащенко Д.К. // Там же. 1993. Т. 29. № 9. С. 1263.
14. Scholze H. Glas. Berlin: Springer, 1977. 342 S.
15. Белащенко Д.К., Гоненгауз И.Е., Островский О.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1753.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДВУХ МОДИФИКАЦИЙ Eu_2O_3 В ИНТЕРВАЛЕ 8 - 300 К

© 1994 г. Н. С. Люцарева*, Г. А. Березовский**, И. Е. Пауков**

Российская академия наук,

*Термоцентр, Институт высоких температур, Москва

**Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 14.09.93 г.

Экспериментально исследована изобарная теплоемкость $B\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и $C\text{-Eu}_2\text{O}_3$ в интервале 8 - 300 К. На основании полученных данных вычислена таблица термодинамических функций (теплоемкость, энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса) для обеих модификаций. С использованием высокотемпературных энтальпийных данных рассчитана энтальпия равновесного полиморфного превращения $C\text{-Eu}_2\text{O}_3 \rightarrow B\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при $T_{\text{tr}} = 1348$ К. Оценены термодинамические функции для $C\text{-Sm}_2\text{O}_3$ и $B\text{-Gd}_2\text{O}_3$ при 298.15 К.

Сесквиоксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), имеющие общую формулу Ln_2O_3 , при комнатной температуре могут существовать в трех различных кристаллических модификациях, традиционно обозначаемых буквами *A*, *B* и *C* [1]. Сесквиоксиды типа *A* имеют тригональную сингонию с пространственной группой $P\bar{3}m1$; этот структурный тип прежде всего характерен для оксидов легких РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd). Структура типа *B* – моноклиная (пространственная группа $C2/m$) с неэквивалентным положением атомов РЗЭ в кристаллической решетке; известна для оксидов Sm, Eu, Gd. Структура типа *C* – кубическая (пространственная группа $Ia\bar{3}$) с двумя неэквивалентными положениями атомов РЗЭ; известна для всех сесквиоксидов лантанидов, за исключением Ce_2O_3 .

Низкотемпературная теплоемкость практически всех сесквиоксидов лантанидов была измерена в работах Веструма и соотр.[2 - 6]. В одной из них [3] исследованы $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ и $C\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и, в частности, сделан вывод о том, что результаты для $B\text{-Sm}_2\text{O}_3$ могут быть интерпретированы только качественно, ибо отсутствуют данные для решеточной составляющей оксида аналогичной структуры, не имеющего шоттковского вклада в теплоемкость.

Анализ спектральных данных для трехвалентных ионов РЗЭ в кристаллах показал, что с тех пор определены энергетические уровни для ионов Sm^{3+} и Eu^{3+} в кристалле, имеющем кубическую сингонию (Sm^{3+} и Eu^{3+} в Y_2O_3), и в кристалле, имеющем моноклиную сингонию (Eu^{3+} в $B\text{-Gd}_2\text{O}_3$) [1]. Поэтому было решено провести измерения изобарной теплоемкости двух моди-

фикаций (*B* и *C*) Eu_2O_3 с целью выделения решеточной составляющей теплоемкости.

Исходным препаратом для получения исследуемых образцов обеих кристаллических модификаций Eu_2O_3 являлся промышленный препарат марки ЕвО-Ж. Содержание основного компонента – не менее 99.95% по данным завода-изготовителя. Промышленный препарат представлял собой кубическую модификацию; моноклиный $B\text{-Eu}_2\text{O}_3$ был получен из кубической модификации путем отжига при 1500 К в течение нескольких часов. Рентгенофазовый анализ показал однофазность полученных образцов; параметры решетки хорошо согласовались с приведенными в литературе.

Для измерения изобарной теплоемкости двух образцов сесквиоксида европия был использован вакуумный адиабатический калориметр с периодическим вводом тепла. Ампула для вещества (полезный объем ~6 см³) была изготовлена из никеля, герметизация ампулы осуществлялась с помощью завинчивающейся крышки и тонкой прокладки из фторопласта. Температура измерялась термометром сопротивления типа ТСПН-4. Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости пустой ампулы от выровненной кривой $C_{\text{амп}}(T)$ составляло 0.3% в интервале 5 - 30 К и менее 0.05% – в интервале от 30 до 340 К. Для проверки методики было проведено контрольное измерение теплоемкости бензойной кислоты и получено удовлетворительное согласие со стандартными данными [7].

В результате эксперимента были получены 95 точек для $B\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и 125 точек для $C\text{-Eu}_2\text{O}_3$. Экспериментальные значения теплоемкости *B*- и *C*-модификаций Eu_2O_3 приведены в табл. 1 и 2

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости C -Eu₂O₃ (C_p° , Дж/(моль К), 1 моль = 351.9182 г)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
7.265	0.1048	40.386	15.185	159.42	91.202	264.55	121.75
8.079	0.1221	43.400	17.092	163.12	92.734	266.11	122.08
9.126	0.2365	46.984	19.708	166.77	94.294	268.27	122.10
9.802	0.2956	51.205	22.881	170.71	96.189	269.28	122.62
10.266	0.3339	55.898	26.687	174.92	97.400	270.27	122.24
10.764	0.3230	60.772	30.569	179.68	99.516	272.97	123.05
11.600	0.4606	65.936	34.776	184.85	101.18	273.96	123.44
11.824	0.4667	71.127	38.578	189.94	102.88	274.38	123.42
12.925	0.6204	75.861	42.242	194.96	104.48	275.35	122.20
12.934	0.6475	80.286	45.497	199.91	106.14	278.03	124.10
14.060	0.8420	80.637	45.659	204.80	107.75	278.47	124.42
14.187	0.9161	84.068	48.173	209.63	108.96	278.63	124.65
15.131	1.0520	87.968	51.003	209.73	108.62	278.65	123.24
15.411	1.1576	91.655	53.756	214.41	109.89	281.91	123.40
16.234	1.3680	95.167	56.215	214.61	109.79	282.63	124.17
16.689	1.4651	98.532	58.516	219.14	111.50	283.28	125.20
17.377	1.6420	101.77	60.470	219.43	111.33	286.83	124.80
17.947	1.8244	104.90	62.769	223.82	112.73	287.89	125.84
19.151	2.2270	108.44	65.064	228.49	113.56	290.99	125.74
20.049	2.5030	112.36	67.384	233.11	114.70	291.66	125.76
20.448	2.6957	116.16	69.631	238.31	116.00	292.44	127.09
21.702	3.1630	119.84	71.851	242.60	117.18	295.11	126.31
22.097	3.3857	123.43	74.100	249.17	118.94	295.14	126.83
23.389	3.9650	127.35	76.343	251.07	118.88	296.54	126.86
23.985	4.2790	131.54	78.451	253.44	119.03	299.36	128.37
25.053	4.7760	136.07	81.662	255.26	119.82	301.34	127.77
28.096	6.5560	140.97	83.631	257.67	120.16	304.35	128.15
29.998	7.6630	145.76	85.703	259.62	120.32	306.05	128.79
32.160	9.0520	147.46	86.051	259.77	120.58	309.12	128.72
34.705	10.899	151.84	88.140	261.86	121.21	313.88	130.23
37.534	12.906	155.66	89.140	263.97	121.29	318.61	129.54

соответственно. Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от выровненной кривой $C_p(T)$ составило не более 0.1% в интервале от 80 до 300 К, 0.4% – от 20 до 80 К и 1.2% – ниже 20 К. Во всем интервале температур зависимость $C_p(T)$ для обеих модификаций представляется гладкими кривыми без каких-либо особенностей. На основе сглаженных значений теплоемкости $C_p(T)$ рассчитаны термодинамические функции для обеих модификаций во всем исследованном интервале температур (см. табл. 3 и 4).

Наличие в соединении Eu₂O₃ иона европия может приводить к появлению шоттковской компоненты в теплоемкости этого соединения. Однако

в связи с тем, что основное состояние Eu³⁺ не вносит вклада в аномальную составляющую ($J = 0$), а первое возбужденное состояние лежит достаточно низко ($\sim 100 - 300 \text{ см}^{-1}$), для расчета аномальной составляющей теплоемкости использовались данные для первых двух возбужденных состояний со значениями $J = 1$ и 2 [1]. В связи с этим неудивительно, что анализ поведения теплоемкости вблизи 0 К (ниже 15 К) показал отсутствие аномальной составляющей в $C_p(T)$ как для B -Eu₂O₃, так и для C -Eu₂O₃, т.е. прямые, описывающие экспериментальные точки в координатах $C_p/T \sim T^2$ и $C_p T^2 \sim T^5$, при экстраполяции к нулю пересекают ось ординат в нуле (что свидетельствует об отсутствии других составляющих, кроме фононных).

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости $B\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (C_p° , Дж/(моль К), 1 моль = 351.9182 г)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
8.004	0.1615	30.452	9.421	86.997	50.739	145.89	85.837	207.05	106.96	262.28	118.16
8.878	0.2536	33.430	11.502	89.932	52.783	150.46	87.837	210.83	107.76	266.67	118.57
9.923	0.3700	35.460	12.997	93.280	55.200	155.30	89.823	214.59	108.43	271.81	119.06
11.042	0.5525	37.601	14.523	96.613	57.518	158.95	91.176	218.77	109.67	274.90	119.03
12.137	0.7251	39.501	15.963	99.818	59.669	162.55	92.585	223.37	110.74	277.34	119.71
13.233	0.9871	43.209	18.224	102.92	61.729	166.10	93.894	224.95	110.79	280.94	120.22
14.315	1.3460	46.003	20.478	105.91	63.831	169.61	95.458	229.56	111.62	284.13	120.56
15.456	1.6590	49.433	23.288	109.21	65.896	173.07	96.584	234.58	112.68	287.45	121.02
16.622	2.0310	52.861	25.694	112.79	68.076	176.50	97.687	239.99	113.73	291.61	121.67
17.760	2.4290	55.880	28.078	116.26	70.206	179.89	99.056	245.34	114.77	295.74	122.35
18.731	2.8300	59.404	30.949	119.64	72.399	183.35	100.25	248.75	115.75	296.88	122.06
20.058	3.4220	67.342	37.031	122.93	74.292	187.34	101.48	250.70	116.09	300.51	122.35
21.362	4.0340	71.417	40.091	126.68	76.269	191.52	102.70	253.27	116.61	303.92	122.89
22.793	4.7770	75.724	43.186	131.31	78.611	195.46	103.98	255.97	117.03	307.31	123.48
24.532	5.7430	80.259	46.502	136.44	81.508	199.36	104.93	257.75	117.41	310.66	123.67
28.795	8.3410	84.366	48.952	141.22	83.743	203.23	106.00	261.31	117.60		

Таблица 3. Термодинамические функции $C\text{-Eu}_2\text{O}_3$

T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$F^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$F^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль
	Дж/(моль К)					Дж/(моль К)			
10.00	0.2792	0.0900	0.0226	0.6738	150.00	87.22	66.83	25.90	6139.6
15.00	1.054	0.3288	0.0790	3.747	160.00	91.46	72.60	28.64	7033.1
20.00	2.511	0.8138	0.1963	12.35	170.00	95.61	78.27	31.39	7968.5
25.00	4.765	1.601	0.3931	30.19	180.00	99.49	83.84	34.15	8944.3
30.00	7.724	2.723	0.6832	61.19	190.00	102.96	89.32	36.91	9956.8
35.00	11.09	4.162	1.074	108.1	200.00	106.09	94.68	39.67	11002
40.00	14.80	5.882	1.565	172.7	210.00	108.93	99.93	42.41	12078
45.00	18.24	7.831	2.151	255.6	220.00	111.59	105.05	45.14	13180
50.00	21.95	9.938	2.823	355.8	230.00	114.05	110.07	47.86	14308
60.00	29.95	14.65	4.393	615.3	240.00	116.43	114.97	50.55	15461
70.00	37.82	19.87	6.226	954.8	250.00	118.67	119.77	53.23	16636
80.00	45.26	25.40	8.274	1370.4	260.00	120.76	124.47	55.88	17833
90.00	52.48	31.15	10.50	1859.3	270.00	122.67	129.06	58.50	19051
100.00	59.42	37.05	12.86	2419.0	280.00	124.36	133.55	61.10	20286
110.00	65.98	43.02	15.33	3046.4	290.00	125.89	137.95	63.68	21538
120.00	72.10	49.03	17.88	3737.2	298.15	127.09	141.45	65.76	22569
130.00	77.71	55.02	20.51	4486.7	300.00	127.36	142.24	66.22	22804
140.00	82.74	60.97	23.19	5289.5					

Используя спектральные данные [1] для иона Sm^{3+} в кристалле Y_2O_3 (куб), а также значения решеточной составляющей для C - и $B\text{-Eu}_2\text{O}_3$, мы рассчитали термодинамические функции $C\text{-Sm}_2\text{O}_3$ в интервале от 0 до 300 К. Аналогичные оценки с использованием низкотемпературных данных [8]

были сделаны для $B\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Оцененные термодинамические функции для этих двух веществ при 298.15 К приведены в табл. 5.

Результаты исследования низкотемпературной теплоемкости кубической и моноклинной

Таблица 4. Термодинамические функции В-Eu₂O₃

T, К	C _p ^o (T)	S ^o (T)	F ^o (T)	H ^o (T) - H ^o (0), Дж/моль	T, К	C _p ^o (T)	S ^o (T)	F ^o (T)	H ^o (T) - H ^o (0), Дж/моль
	Дж/(моль К)					Дж/(моль К)			
10.00	0.3813	0.1110	0.0268	0.8425	150.00	87.65	69.28	27.58	6255.4
15.00	1.499	0.4504	0.1028	5.214	160.00	91.71	75.07	30.37	7152.5
20.00	3.379	1.122	0.2664	17.11	170.00	95.47	80.74	33.16	8088.6
25.00	5.959	2.140	0.5335	40.17	180.00	98.95	86.30	35.96	9060.9
30.00	9.156	3.501	0.9101	77.74	190.00	102.14	91.74	38.76	10067
35.00	12.65	5.174	1.396	132.2	200.00	105.05	97.05	41.54	11103
40.00	16.44	7.104	1.987	204.7	210.00	107.66	102.24	44.31	12167
45.00	19.63	9.207	2.671	294.1	220.00	110.01	107.32	47.05	13255
50.00	23.64	11.49	3.437	402.8	230.00	112.12	112.24	49.78	14366
60.00	31.42	16.48	5.188	677.3	240.00	114.03	117.06	52.49	15497
70.00	38.99	21.90	7.184	1030.0	250.00	115.77	121.75	55.16	16646
80.00	46.11	27.57	9.376	1455.8	260.00	117.36	126.32	57.81	17812
90.00	53.01	33.40	11.72	1951.6	270.00	118.83	130.78	60.43	18993
100.00	59.75	39.34	14.19	2515.5	280.00	120.17	135.12	63.02	20188
110.00	66.29	45.34	16.74	3145.9	290.00	121.40	139.36	65.58	21396
120.00	72.48	51.38	19.38	3840.1	298.15	122.33	142.74	67.64	22389
130.00	78.15	57.41	22.07	4593.8	300.00	122.54	143.50	68.11	22616
140.00	83.17	63.39	24.81	5400.9					

Таблица 5. Термодинамические функции С-Sm₂O₃ и В-Gd₂O₃ при 298.15 К

Соединение	C _p ^o (T)	S ^o (T)	H ^o (T) - H ^o (0), Дж/моль
	Дж/(моль К)		
С-Sm ₂ O ₃	128 ± 2	155.8 ± 3	22.80 ± 0.5
В-Gd ₂ O ₃	107 ± 2	156.1 ± 3	19.39 ± 0.4

модификаций Eu₂O₃ в комбинации с высокотемпературными энтальпийными данными [9, 10] позволяют также найти энтальпию равновесного полиморфного превращения при T_r = 1348 К, которую практически невозможно определить другими способами:

$$\Delta_r H(\text{Eu}_2\text{O}_3, 1348 \text{ К}) = [S^\circ(\text{В-Eu}_2\text{O}_3, 1348 \text{ К}) - S^\circ(\text{С-Eu}_2\text{O}_3, 1348 \text{ К})] \times 1348 = 4.8 \text{ кДж/моль.}$$

Измерения проводились на экспериментальной базе ИНХ СО РАН. Полученные в настоящей работе данные по термодинамическим функциям С-Eu₂O₃, В-Eu₂O₃, С-Sm₂O₃ и В-Gd₂O₃ включены в базу данных ИВТАНТЕРМО-РС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morrison C.A., Leavitt R.P. // Handbook on the physics and chemistry of rare earth / Ed. by K.A. Gschneidner (Jr.), L.R. Eyring. Amsterdam: North Holland, 1982. V. 5. Ch. 46. P. 461.
2. Justice B.H., Westrum E.F. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 339.
3. Justice B.H., Westrum E.F. // Ibid. 1963. V. 67. P. 345.
4. Justice B.H., Westrum E.F. // Ibid. 1963. V. 67. P. 659.
5. Justice B.H., Westrum E.F., Chang E., Radebaugh R. // Ibid. 1968. V. 72. P. 2438.
6. Justice B.H., Westrum E.F. // Ibid. 1969. V. 73. P. 1959.
7. Рыбкин Н.П., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др. // Измерительная техника. 1974. № 7. С. 29.
8. Hill R.W., Cosier J., Hukin D.A. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1983. V. 16. P. 2871.
9. Цагарейшвили Д.Ш., Гвелесиани Г.Г. // Журн. неорганической химии. 1965. Т. 10. № 2. С. 319.
10. Pankratz L.B., King E.G., Kelley K.K. // U.S. Bur. Mines. 1962. RI 6033.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 543.51+546.161

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИФТОРИДА ЖЕЛЕЗА

© 1994 г. Н. С. Чилингаров, Е. В. Скокан, Д. В. Рау, Л. Н. Сидоров

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

Поступила в редакцию 02.07.93 г.

Проведено масс-спектрометрическое исследование разложения трифторида железа в интервале температур 980 - 1100 К. Установлено, что в платиновой ячейке испарение трифторида железа происходит без разложения. Показано, что наличие в препарате восстановителя приводит к разложению трифторида железа с образованием $\text{FeF}_2(\text{тв})$ и атомов фтора; разложение трифторида железа происходит и без непосредственного контакта препарата $\text{FeF}_3(\text{тв})$ с восстановителем при наличии механизма переноса атомов фтора из области реакции разложения к восстановителю. Доказано, что интенсивность процесса разложения трифторида железа подчиняется общим закономерностям, характерным для процессов термического разложения твердых тел, и определяется свойствами восстановителя, а также скоростью выведения атомов фтора из области реакции разложения.

Вопрос о термической стабильности кристаллического трифторида железа уже неоднократно ставился экспериментаторами и на сегодняшний день имеются данные, указывающие на образование заметного количества дифторида железа при испарении $\text{FeF}_3(\text{тв})$.

Препарат трифторида железа, полученный в работе [1] нагреванием гидрата $\text{FeF}_3(\text{тв})$ при 650°C , по данным РФА содержал FeF_3 и Fe_2O_4 . Методами РФА и химического анализа было показано, что этот продукт при испарении из графитовой ячейки (1000°C , 15 мм рт. ст.) сублимирует в виде дифторида железа. Остаток после испарения по данным РФА содержал FeF_3 , FeF_2 , Fe_2O_4 . Автор [1] указывает, что образование $\text{FeF}_2(\text{тв})$ вряд ли является следствием восстановления трифторида железа материалом ячейки.

Первое масс-спектральное исследование пара над трифторидом железа было выполнено в работе [2]. Испарение проводилось из танталовой ячейки. Был получен масс-спектр молекул FeF_3 ($U_{\text{ион}} = 50 \text{ В}$): FeF_3^+ (16.4); FeF_2^+ (100); FeF^+ (34.2); Fe^+ (15.6), а также определены потенциалы появления соответствующих ионов. В условиях эксперимента авторами не наблюдалось образование $\text{FeF}_2(\text{тв})$.

В работе [3] было выполнено качественное исследование термической стабильности $\text{FeF}_3(\text{тв})$ в интервале температур 25 - 800°C . Препарат $\text{FeF}_3(\text{тв})$ испарялся из тигля, изготовленного из монель-металла (68% Ni, 28% Cu, 2.5% Fe, 1.5% Mn). Продукты испарения регистрировались на масс-спектрометре. Молекулы FeF_3 в газовой фазе не наблюдались, а, начиная с 650°C , регистрировались молекулы FeF_2 . Автором не зафиксировано выделение фтора.

Большого внимания заслуживает работа [4], поскольку в ней представлен значительный экспериментальный материал по исследованию термодинамических свойств трифторида железа эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения. В опытах использовалась платиновая ячейка Кнудсена. Методом РФА было показано, что в исходном препарате не содержится примеси $\text{FeF}_2(\text{тв})$. Было проведено два эксперимента по полному изотермическому испарению трифторида железа при температурах 1002 и 1127 К. На приведенных в работе зависимостях ионных токов от времени можно выделить два участка. В начале эксперимента в масс-спектре наблюдаются не меняющиеся во времени сигналы ионов FeF_n^+ ($n = 0 - 3$). Соотношение интенсивностей сигналов приведено в табл. 1. При переходе ко второму участку картина резко меняется: сигнал ионов FeF_3^+ не регистрируется, а соотношение сигналов ионов FeF_n^+ ($n = 0 - 2$) совпадает с масс-спектром молекул FeF_2 , полученным в той же работе. Авторы предположили, что на начальном отрезке времени происходит испарение смеси кристаллов $\text{FeF}_3(\text{тв})$ и $\text{FeF}_2(\text{тв})$. Вычитанием вклада молекул

Таблица 1. Масс-спектры смеси молекул FeF_3 и FeF_2 , полученные из экспериментальных данных по изотермическому испарению $\text{FeF}_3(\text{тв})$ [4] ($U_{\text{ион}} = 58 \text{ В}$)

T, K	FeF_3^+	FeF_2^+	FeF^+	Fe^+
1002	18	100	48	22
1127	17	100	45	20
1036	15	100	55	26

Таблица 2. Масс-спектры молекул FeF_3 , полученные из данных [4] после вычитания вклада из сигналов молекул FeF_2

T, K	FeF_3^+	FeF_2^+	FeF^+	Fe^+
1002	19	100	42	20
1127	21	100	29	19

FeF_2 в сигналы FeF_n^+ ($n = 0 - 3$) были определены два масс-спектра для молекул FeF_3 (см. табл. 2). Еще один масс-спектр был определен при испарении образца $\text{FeF}_3(\text{тв})$ в течение 2 ч при $T = 922 \text{ K}$ и 1.5 ч при $T = 1036 \text{ K}$ (см. табл. 1). По окончании опыта методом РФА было установлено, что рентгеновский спектр остатка полностью совпадает с данными по FeF_3 (крист).

Анализ результатов изотермического испарения $\text{FeF}_3(\text{тв})$ позволил авторам [4] сделать вывод, что с ростом температуры увеличивается количество образующегося дифторида железа. Так, если при $T = 1002 \text{ K}$ в $\text{FeF}_2(\text{тв})$ превращалось 15% $\text{FeF}_3(\text{тв})$, то при $T = 1127 \text{ K}$ – уже 55%. Были предложены три возможные реакции образования $\text{FeF}_2(\text{тв})$: 1) диспропорционирование $\text{FeF}_3(\text{тв})$ $2\text{FeF}_3(\text{тв}) = \text{FeF}_2(\text{тв}) + \text{FeF}_4(\text{газ})$, 2) реакция $\text{FeF}_3(\text{тв})$ с материалом ячейки (платиной) $4\text{FeF}_3(\text{тв}) + \text{Pt}(\text{мет}) = 4\text{FeF}_2(\text{тв}) + \text{PtF}_4(\text{газ})$, 3) разложение $\text{FeF}_3(\text{тв})$: $\text{FeF}_3(\text{тв}) = \text{FeF}_2(\text{тв}) + \text{F}(\text{газ})$. Однако ни один из предложенных процессов не подтвердился, так как не были зарегистрированы фториды платины, фтор и молекулы FeF_4 .

Таким образом, результаты работ [3, 4] указывают на то, что при нагревании трифторида железа образуется дифторид, причем независимо от восстановительных свойств материала ячейки. Это свойство трифторида железа появилось и в наших исследованиях взаимодействия атомарного фтора с $\text{FeF}_3(\text{тв})$ [5]. Поскольку вопрос о том, каким образом и в каких условиях происхо-

дит превращение $\text{FeF}_3(\text{тв})$ в $\text{FeF}_2(\text{тв})$, так и остался открытым, цель настоящей работы состояла в разрешении возникшей проблемы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили по стандартной методике высокотемпературной масс-спектрометрии [6]. Состав газовой фазы анализировали с помощью масс-спектрометра МИ-1201. Для выделения полезной части сигналов использовали подвижную заслонку, перекрывающую молекулярный пучок из ячейки.

Препарат трифторида железа синтезировали в никелевой бомбе нагреванием (500°C) смеси опилок трансформаторного железа и дифторида ксенона (соотношение числа молей исходных веществ составляло: $M(\text{XeF}_2) : M(\text{Fe}) = 2 : 1$). С помощью метода РФА было показано, что в полученном препарате $\text{FeF}_3(\text{тв})$ не содержалась примесь дифторида железа (точность метода 5%).

Было проведено четыре серии экспериментов. Масс-спектры и состав газовой фазы представлены в табл. 3.

1 серия. Препарат трифторида железа помещали в платиновую ячейку. При температурах ячейки 980 - 1100 K были зарегистрированы ионы FeF_n^+ ($n = 0 - 3$). Самым интенсивным сигналом являлся FeF_2^+ , а соотношение интенсивностей ионов FeF_n^+ ($n = 0 - 3$) в ходе всего опыта сохранялось постоянным. Было принято, что в этих условиях основным компонентом газовой фазы является трифторид железа. Кроме того, на протяжении всего эксперимента регистрировались сигналы ионов F^+ . Их интенсивность не превышала 3% от величины сигналов ионов FeF_3^+ , причем это соотношение сохранялось в течение всего опыта. Измеряли также сигналы двухзарядных ионов FeF^{2+} и FeF_2^{2+} , относительные интенсивности которых равны 3.80 и 0.85, соответственно.

Таблица 3. Масс-спектры и состав газовой фазы, полученные в опытах по испарению $\text{FeF}_3(\text{тв})$ в настоящей работе ($U_{\text{ион}} = 65 \text{ В}$)

Серия	T, K	Масс-спектр					Состав
		FeF_3^+	FeF_2^+	FeF^+	Fe^+	$\text{F}^+/\text{FeF}_3^+$ (%)	
1	980 - 1100	21	100	24	18	3	FeF_3
2	990 - 1040	19	100	73	47	–	FeF_3 и FeF_2
	1052 - 1222	–	53	100	30	–	FeF_2
3	993 - 1086	15	100	54	28	7 - 8	FeF_3 , FeF_2 , F
	1086 - 1145	1.5	50	100	25	50 - 70	FeF_3 , FeF_2 , F, NiF_2
4	1019 - 1097	18	100	29	22	5 - 7	FeF_3 , F
	984 - 1050 1050 - 1097	1.6	56	100	27	12 - 64	FeF_3 , FeF_2 , F, NiF_2

Были зарегистрированы ионы $Fe_2F_4^+$ и $Fe_2F_5^+$, которые являются осколочными из молекул димера Fe_2F_6 [4]. Относительные интенсивности этих ионов равны 0.28 и 0.24 соответственно.

2 серия. В платиновую ячейку загружали препарат $FeF_3(тв)$ и кусочки очищенного трансформаторного железа. Уже при 990 К были зарегистрированы ионы FeF_n^+ ($n = 0 - 3$), соотношение интенсивностей которых указывает на присутствие в паре молекул FeF_3 и FeF_2 . С течением времени (~1.5 ч) при постепенном увеличении температуры ячейки наблюдалось увеличение в масс-спектре сигналов FeF^+ , что указывает на возрастание концентрации молекул дифторида железа.

При температурах ячейки 1052 - 1222 К были зарегистрированы только ионы FeF_n^+ ($n = 0 - 2$), причем соотношение сигналов было постоянным и совпадало с масс-спектром FeF_2 [4]. Концентрация же в паре молекул FeF_3 становилась неизмеримо малой. В опытах данной серии осколочный ион F^+ из молекул FeF_2 зарегистрирован не был.

3 серия. Проводили испарение трифторида железа из никелевой ячейки. На протяжении всего эксперимента в масс-спектре регистрировались ионы FeF_n^+ ($n = 0 - 3$), соотношение интенсивностей которых указывает на присутствие в паре молекул FeF_3 и FeF_2 . В первой части эксперимента (см. табл. 3) при 993 - 1086 К максимально интенсивным был сигнал FeF_2^+ , а во второй части при 1086 - 1145 К – сигнал FeF^+ . Изменение масс-спектра происходило при 1086 К в течение 20 мин: наблюдалось уменьшение примерно в 20 раз интенсивности сигнала FeF_3^+ . В начальной и конечной фазе эксперимента фиксировались масс-спектры, не меняющиеся во времени. Сигнал F^+ составлял 7 - 8% от сигнала FeF_3^+ в первой части эксперимента и 50 - 70% – во второй части.

4 серия. В экспериментах использовали никелевую эффузионную ячейку. Для исключения непосредственного контакта препарата с материалом ячейки был изготовлен стаканчик из платиновой фольги, внешние размеры которого соответствовали внутренним размерам ячейки. Этот стаканчик вставлялся внутрь ячейки, в него загружался препарат $FeF_3(тв)$ и, далее, ячейка заваривалась платиновой фольгой.

В первой части эксперимента дважды было проведено увеличение температуры ячейки: 1019 - 1097 К и 984 - 1050 К. Соотношение зарегистрированных сигналов FeF_n^+ ($n = 0 - 3$) указывает на то, что основным компонентом пара является трифторид железа.

Во время второго увеличения температуры при 1050 К имели место изменения в масс-спектре.

Наблюдалось резкое уменьшение за двадцать минут, примерно в 100 раз, интенсивности сигнала FeF_3^+ ; наиболее же интенсивным сигналом стал FeF^+ . Это указывает на появление в газовой фазе молекул FeF_2 и понижение концентрации молекул FeF_3 .

Во второй части эксперимента при дальнейшем увеличении температуры (1050 - 1097 К) масс-спектр практически не менялся. При 1097 К были зарегистрированы сигналы NiF_n^+ ($n = 0 - 2$), соотношение интенсивностей которых соответствовало индивидуальному масс-спектру дифторида никеля. После окончания эксперимента между платиновым стаканчиком и внутренней поверхностью ячейки был обнаружен дифторид никеля. Методом РФА было установлено, что $NiF_2(тв)$ свободен от примеси дифторида железа. В опытах четвертой серии, так же как и в третьей, был зарегистрирован сигнал F^+ : в первой части эксперимента его интенсивность составляла 5 - 7% от сигнала FeF_3^+ ; во второй части достигала 12 - 64%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что испарение трифторида железа из платиновой ячейки происходит без разложения. Так, в первой серии при испарении навески трифторида железа в газовой фазе не было отмечено появления молекул FeF_2 . Вещество испарилось полностью, без остатка. Регистрировавшиеся на протяжении всего эксперимента ионы F^+ образуются при ионизации молекул FeF_3 . Возможность образования F^+ из других молекул легко исключается на основании известных масс-спектров F_2 и HF [7] и спектра FeF_2 , полученного в данной работе. Очевидно, что учитывались только сигналы, перекрывающиеся подвижной заслонкой.

Таким образом, можно заключить, что платина является инертным материалом по отношению к трифториду железа. Этот вывод противоречит результату работы [4]. Авторы не нашли объяснения разложению $FeF_3(тв)$ в платиновой ячейке, а все три предположения на этот счет (см. выше) не были экспериментально подтверждены. Следует подчеркнуть, что парциальное давление и энтальпия сублимации трифторида железа в пределах ошибок опыта согласуется с результатами работы [4], т.е. расхождения с работой [4] возникают при выяснении условий разложения трифторида железа. При этом процесс разложения трифторида железа, отмеченный в работе [4], не привел к искажению полученных термодинамических величин.

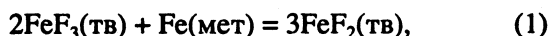
Образование $FeF_2(тв)$ во второй и третьей сериях – результат достаточно очевидный, если учесть, что в этих условиях трифторид железа

Таблица 4. Экспериментальные результаты, полученные в третьей и четвертой сериях

<i>N</i>	<i>T</i> , К	$\frac{p(\text{FeF}_3)}{p(\text{FeF}_2)}$	$p(\text{F}) \times 10^6$, атм	<i>N</i>	<i>T</i> , К	$\frac{p(\text{FeF}_3)}{p(\text{FeF}_2)}$	$p(\text{F}) \times 10^6$, атм
Третья серия				Четвертая серия			
1	993	7.7	1.9	1	1019	*	5.0
2	1017	5.0	1.1	2	1023	*	6.0
3	1042	5.2	1.1	3	1056	*	7.2
4	1044	4.7	—	4	1063	*	9.0
5	1073	4.6	0.2	5	1080	*	19.6
6	1000	5.0	1.6	6	1097	*	24
7	1023	4.6	1.1	7	985	*	—
8	1055	5.0	1.1	8	998	*	—
9	1086	3.9	1.3	9	1050	*	—
10	1086	4.2	0.8	10	1050	*	—
11	1089	0.9	3.5	11	1050	*	—
12	1089	0.7	2.9	12	1050	2.0	0.1
13	1114	0.7	4.0	13	1050	1.2	—
14	1145	0.6	3.6	14	1084	0.7	0.3
				15	1097	0.5	0.3

Примечание. Звездочкой отмечены случаи, когда в газовой фазе наблюдаются только молекулы FeF_3 , прочерк обозначает, что концентрация атомов F находилась за пределом чувствительности аппаратуры.

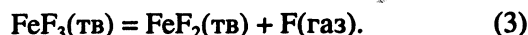
находится в непосредственном контакте с восстановителем, а дифторид железа является продуктом соответствующей твердофазной реакции



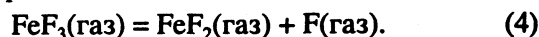
Неожиданным является идентификация атомарного фтора при проведении опыта третьей серии¹.

Ключевое значение для понимания механизма образования $\text{FeF}_2(\text{тв})$ имеют результаты четвертой серии. Напомним, эксперимент был организован таким образом, что препарат $\text{FeF}_3(\text{тв})$ был окружен двумя оболочками (внутренней (инертной) – платиновый стаканчик и внешней – никелевая ячейка). Несмотря на отсутствие контакта между $\text{FeF}_3(\text{тв})$ и $\text{Ni}(\text{мет})$, образование $\text{NiF}_2(\text{тв})$ (см. предыдущий раздел) указывает на участие никеля в процессе разложения трифторида железа. Как и в третьей серии, в газовой фазе были зарегистрированы атомы F, которые наряду с диф-

торидом железа являются продуктами разложения $\text{FeF}_3(\text{тв})$



Как видно из табл. 3, в экспериментах третьей и четвертой серий были зарегистрированы все участники процесса



Проведенные расчеты показали, что определяемые из опытов константы равновесия реакции (4) примерно на семь порядков больше значений, полученных на основании банка данных ИВТАН-ТЕРМО [8]. Таким образом, мы вынуждены констатировать, что, несмотря на проведение эксперимента в эффузионной камере Кнудсена, равновесие в системе не устанавливалось, и мы фиксировали концентрации участников реакции необратимого разложения трифторида железа.

Рассмотрим более подробно экспериментальные результаты, полученные в третьей и четвертой сериях (см. табл. 4). В экспериментальных данных явно прослеживается их зависимость от времени. В начальном периоде, точки 1 - 9 в третьей серии и 1 - 10 в четвертой серии, масс-спектр практически постоянен. Причем, в третьей серии он соответствует наличию в газовой фазе молекул FeF_3 и FeF_2 , а в четвертой – только молекул FeF_3 .

Резкие изменения относительных концентраций молекул FeF_3 и FeF_2 происходят за сравнительно короткое время. Так, в четвертой серии на

¹ Во второй серии сигнал ионов F^+ не был зарегистрирован, а молекулы FeF_2 присутствовали в газовой фазе на протяжении всего эксперимента. По нашей оценке интенсивность сигнала осколочных ионов F^+ , происходящих из молекул FeF_2 , должна составлять не более 0.1% от интенсивности сигнала FeF_2^+ .

протяжении первых 13 ч в газовой фазе регистрировались лишь молекулы FeF_3 . Затем в течение двадцати минут (точки 11 - 13) резко возросла концентрация молекул FeF_2 и, наоборот, уменьшилась концентрация FeF_3 . Аналогичная картина наблюдалась и в третьей серии. На заключительной стадии опыта и в третьей и в четвертой сериях масс-спектр не менялся.

Указанные изменения концентраций молекул FeF_3 и FeF_2 отражают изменение активностей три- и дифторида железа в конденсированной фазе. Последнее, в свою очередь, возможно при наличии в системе FeF_3 - FeF_2 областей твердых растворов или химических соединений. На основании полученных данных можно предположить, что в системе FeF_3 - FeF_2 имеется область гомогенности, прилегающая к дифториду железа. Действительно, в четвертой серии при переходе от первого (точки 1 - 10) к третьему (точки 14 - 15) временному участку активность трифторида железа уменьшается от 1 до 10^{-1} . В то же время активность дифторида возрастает от значения менее 10^{-3} до 1. В третьей серии активность трифторида железа меняется аналогичным образом; активность же дифторида на протяжении всего эксперимента остается близкой к единице. Система FeF_3 - FeF_2 по данным [9] имеет простую эвтектику. Авторами не было отмечено каких-либо областей гомогенности. Однако, судя по приведенной в работе диаграмме плавкости, область с содержанием трифторида железа <4 мол. % осталась за рамками исследования. Таким образом, в данном случае речь может идти о достаточно узкой области составов в системе FeF_3 - FeF_2 , где активность трифторида железа меньше единицы.

Несмотря на принципиальную возможность существования области твердых растворов в системе FeF_3 - FeF_2 , наблюдаемые резкие изменения парциальных давлений молекул FeF_3 и FeF_2 трудно объяснимы в рамках термодинамического подхода, основанного на представлении о химическом процессе, как последовательности равновесных состояний. По всей видимости, здесь мы имеем дело с кинетикой накопления в конденсированной фазе дифторида железа, или кинетикой разложения $\text{FeF}_3(\text{тв})$.

Имеющиеся экспериментальные данные хорошо укладываются в общие закономерности, характерные для процессов термического разложения твердых тел [10]. Как известно, степень разложения (α) вещества $\text{A}(\text{тв})$ по реакции $\text{A}(\text{тв}) = \text{B}(\text{тв}) + \text{C}(\text{газ})$ (при $T = \text{const}$) зависит от времени (t) следующим образом (см. рисунок). Из рисунка видно, что между начальным и конечным периодами протекания реакции имеется область, в которой скорость реакции принимает максимальное значение.

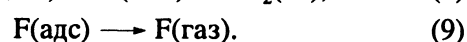
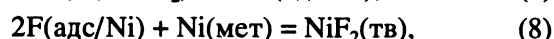
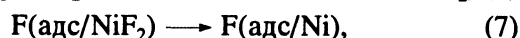
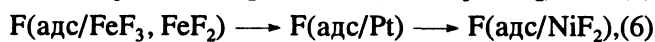
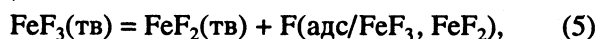
Образование новой фазы твердого продукта реакции включает стадию накопления дефектов в структуре исходного вещества [11, 12]. Причем

на начальном этапе после удаления газообразного продукта реакции образуется остов исходной структуры, насыщенной вакансиями, который остается стабильным вплоть до определенной толщины или концентрации вакансий. Твердый продукт реакции формируется в результате коллапса вакансионной структуры.

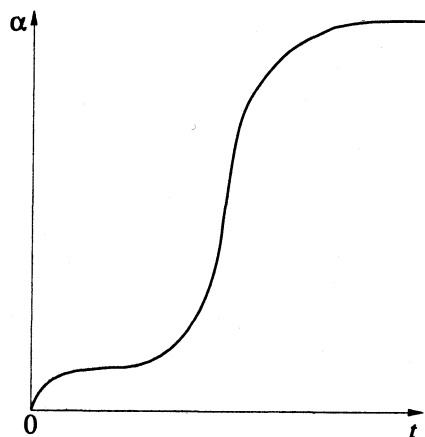
Участок, соответствующий наибольшей скорости реакции (рисунок), иллюстрирует изменения, происходящие при образовании фазы $\text{FeF}_2(\text{тв})$. Максимальное количество выделяемых при этом атомов F определяется разностью между их содержанием в вакансионной структуре и стехиометрическим количеством в дифториде железа. При разложении $\text{FeF}_3(\text{тв})$, по-видимому, имеет место непрерывное формирование промежуточных вакансионных структур и их переход в $\text{FeF}_2(\text{тв})$.

Вопрос об измеряемых в эксперименте концентрациях атомарного фтора требует отдельного рассмотрения. Атомы F являются не только продуктом разложения $\text{FeF}_3(\text{тв})$, но и участвуют в реакции фторирования. Так, в опыте четвертой серии в газовой фазе было зарегистрировано лишь 10% от ожидаемого по реакции (3) количества атомов F; большая же часть расходовалась на образование дифторида никеля.

Мы предполагаем, что в условиях четвертой серии атомы F принимают участие в следующих процессах:



При разложении трифторида железа по реакции (5) образуются атомы F, адсорбированные на поверхности фторидов железа. Далее происходит их перемещение по поверхности платины в



Зависимость степени разложения (α) вещества $\text{A}(\text{тв})$ по реакции $\text{A}(\text{тв}) = \text{B}(\text{тв}) + \text{C}(\text{газ})$ при $T = \text{const}$ от времени (t).

область реакции фторирования (6). В литературе для описания данного явления используют термин "случайное блуждание" или поверхностная диффузия в зависимости от плотности частиц на поверхности [13]. В условиях нашего эксперимента расстояния между зоной разложения трифторида железа и зоной фторирования никеля составляет примерно 10 мм. Следует отметить роль Pt(мет), которая является своеобразным "мостиком" между зонами разложения $\text{FeF}_3(\text{тв})$ и фторирования Ni(мет), по-видимому, вследствие сравнительно прочной связи атомов F с поверхностью платины [14]. После образования дифторида никеля в реакции фторирования появляется стадия диффузии атомов F через слой $\text{NiF}_2(\text{тв})$ (реакция (7)), после которой происходит собственно взаимодействие атомов F с Ni(мет) (реакция (8)). Очевидно, что параллельно с указанными процессами имеет место десорбция атомов F с различных участков поверхности в газовую фазу (9).

Результаты эксперимента показывают, что процесс фторирования в основном определяется последовательностью реакций (5) - (8). Альтернативным механизмом образования $\text{NiF}_2(\text{тв})$ через газовую фазу по реакциям



можно пренебречь на том основании, что по данным РФА (точность 5%) дифторид никеля, заключенный между платиновым стаканчиком и никелевой ячейкой, не содержал $\text{FeF}_2(\text{тв})$ ($p(\text{FeF}_3) \gg p(\text{F})$).

Остановимся теперь на поведении измеряемых концентраций атомов F в зависимости от температуры и времени в третьей и четвертой сериях (табл. 4). Экспериментально наблюдаются следующие изменения концентраций атомов F.

1) На первом временном участке четвертой серии отмечается небольшое, примерно в 5 раз, возрастание величины $p(\text{F})$ при повышении температуры (опыты 1 - 6). При возвращении к низкой температуре $p(\text{F})$ оказывается явно меньше ранее измеренного (сравним опыты 9, 10 и 3). В третьей серии при подъеме температуры в том же интервале не наблюдалось увеличения концентрации атомов F.

2) Продолжительность первого временного участка в четвертой серии примерно в 2.5 раза превышает соответствующий временной промежуток в третьей серии.

3) В четвертой серии, на стадии активного твердофазного превращения трифторида железа в дифторид (опыты 11 - 13) регистрируется изменение концентрации атомов F (опыт 12); в третьей же серии никаких изменений величин $p(\text{F})$ на этом участке (опыты 10 - 11) не происходит.

4) Значения $p(\text{F})$ на заключительной стадии опыта четвертой серии примерно на два порядка

меньше, чем на начальной стадии для близких температур (опыты 5 и 14; 6 и 15); в отличие от третьей серии, где давление фтора практически постоянно на всех участках.

Совокупность перечисленных факторов показывает, что атомарный фтор является промежуточным продуктом в реакции фторирования никеля трифторидом железа. При этом наблюдаемая концентрация атомарного фтора существенно зависит от условий фторирования.

В наших экспериментах реализованы четыре различных значения скорости фторирования. В первой серии (платиновая эффузионная ячейка) скорость фторирования равна нулю; процесс разложения трифторида железа с образованием дифторида и атомарного фтора обратим. Равенство скоростей прямой и обратной реакции приводит к тому, что разложение не наблюдается.

Во второй серии, $\text{FeF}_3\text{-Fe}$, на поверхности металла не образуется защитной пленки дифторида. Это обеспечивает высокую скорость фторирования, поскольку реакция атомов F с Fe(мет) - быстрая и протекает практически без энергетического барьера [15]. Атомарный фтор в этих условиях экспериментально не обнаруживается.

В третьей серии, $\text{FeF}_3\text{-Ni}$, на поверхности никеля образуется защитная пленка $\text{NiF}_2(\text{тв})$. Это тормозит реакцию фторирования и приводит к накоплению промежуточного продукта. В опытах фиксируется атомарный фтор, концентрация которого слабо реагирует на изменение температуры и практически постоянна на всех трех стадиях разложения трифторида железа. Здесь трудно дать количественное объяснение. По-видимому, скорость фторирования все еще достаточно высока для того, чтобы препятствовать повышению концентрации атомарного фтора при увеличении скорости разложения трифторида железа за счет температуры или в стадии структурной перестройки.

В четвертой серии зона фторирования и зона разложения разделены поверхностью платины. Процесс фторирования включает перемещение атомов фтора по поверхности платины и их перенос через слой $\text{NiF}_2(\text{тв})$. В итоге, эффективная константа скорости гибели атомов фтора в условиях четвертой серии оказывается меньше, чем в третьей. При этом становится возможным наблюдение в опыте развития реакции разложения $\text{FeF}_3(\text{тв})$ не только по изменению отношения $p(\text{FeF}_3)/p(\text{FeF}_2)$, но и величины $p(\text{F})$. В этих условиях фиксируется и температурная зависимость парциального давления атомов F, которое, естественно, возрастает с увеличением температуры. Заметное уменьшение $p(\text{F})$ при последующем снижении температуры легко объяснимо в рамках вакансионной модели: при высоких температурах число вакансий по F значительно увеличивается и сформировавшаяся вакансионная

структура при возвращении к низкой температуре становится своеобразной ловушкой для атомов F. Добавим также, что с меньшей скоростью фторирования в четвертой серии связана большая продолжительность первой стадии опыта.

В заключение хотелось бы обратить внимание на следующее. В наших экспериментах (третья и четвертая серии) наблюдается накопление промежуточного продукта, атомарного фтора, в количестве, на 7 порядков превышающем значение, отвечающее равновесию (3). Т.е. скорость реакции



мала, несмотря на высокое парциальное давление атомов F. Разумно допустить, что причина заключается в наличии лимитирующей стадии



При этом эффективная (действующая) концентрация атомов F фтора² на реакционной поверхности оказывается малой вследствие наличия потока атомов F в зону фторирования никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wanklyn B.M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. № 2. P. 481.
2. *Zmbov K.F., Margrave Y.L.* // Ibid. 1967. V. 29. № 3. P. 673.

3. *Macheteau Y.* Contribution a l'etude de la fluoruration du fer. These pour obtenir. Le grade de docteur es sciences physiques. A L'universite. Paris, 1973.
4. *Журавлева Л.В., Алиханян А.С., Сидоров Л.Н.* Давление пара ди- и трифторида железа. М., 1976. – Деп. в ВИНТИ, № 459-76.
5. *Чилингаров Н.С., Скокан Е.В., Рау Д.В., Сидоров Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2612.
6. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
7. *Чилингаров Н.С., Скокан Е.В., Рау Д.В., Сидоров Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2118.
8. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.
9. *Циклаури И.Г., Ипполитов Е.Г., Жигарновский Б.М., Петров С.В.* // Сообщения АН ГрузССР. 1973. Т. 69. № 3. С. 593.
10. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969.
11. *Ляхов Н.З.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. № 5. Вып. 2. С. 3.
12. *Ляхов Н.З.* // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по механизму и кинетике химических реакций в твердой фазе. Алма-Ата, 1986.
13. *Зенгуил Э.* Физика поверхности. М.: Мир, 1990.
14. *Bechtold E.* // Appl. Surf. Sci. 1981. V. 7. № 7. P. 231.
15. *Легасов В.А., Смирнов Б.М., Чайванов Б.Б.* // Химия плазмы. М.: Энергоиздат, 1982. Вып. 9. С. 100 - 117.

² Имеется в виду концентрация атомов F, непосредственно принимающих участие во взаимодействии с FeF₂(тв).

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 546.23:536.631

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
ТРИОКСИДА СЕЛЕНА В ИНТЕРВАЛЕ 12 - 307 К**

© 1994 г. С. Н. Кондратьев, Б. В. Стрижов

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 24.09.93 г.

Методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость кристаллического триоксида селена в интервале 12 - 307 К. Аномалий теплоемкости не обнаружено. По полученным данным рассчитаны значения энтропии, энтальпии, приведенной энергии Гиббса. Определена энтропия тетрамерного газообразного триоксида селена при стандартных условиях.

Многочисленные и продолжавшиеся десятилетиями попытки получить чистый триоксид селена завершились успехом в 1951 году, когда был разработан способ дегидратации селеновой кислоты пентоксидом фосфора [1]. С тех пор химия триоксида селена получила значительное развитие. Однако термодинамические свойства этого вещества изучены мало, несмотря на то, что они могут быть использованы для обобщения данных в области кислородных соединений селена. В настоящей работе впервые исследована температурная зависимость теплоемкости и вычислены термодинамические функции кристаллического триоксида селена.

Триоксид селена необычайно гигроскопичен и термически неустойчив. Согласно [2], разложение по реакции



начинается при температуре 165°C. В работе [3] указывается температура 140°C. Несовпадение этих данных, по-видимому, объясняется тем, что на температуру разложения оказывает влияние примесь селеновой кислоты. Так, у образца SeO_3 с признаками легкого увлажнения медленное разложение наблюдалось уже при 116°C [4].

Указанные особенности свойств вещества определили следующий порядок действий. Образец SeO_3 получали путем дегидратации селеновой кислоты пентоксидом фосфора и очищали ступенчатой возгонкой в вакууме в цельнопаянном аппарате [5]. Такой способ обеспечивает получение сухого вещества в виде прочного, монолитного отложения мелких кристаллов на стенке приемной ампулы. Температура плавления полученного препарата равна 391 - 392 К (определена термографически). Чистоту образца можно считать высокой, поскольку химическим анализом не обнаружено присутствия Se(IV) и P(V) .

Авторы [6], также пользовавшиеся методикой [5], в масс-спектре SeO_3 нашли только ионы $\text{SeO}_3^+(\text{г})$, $\text{SeO}_2^+(\text{г})$, $\text{SeO}^+(\text{г})$, $\text{Se}^+(\text{г})$. Приготовление

порошкового препарата неизбежно вызвало бы его загрязнение. Поэтому необходимую порцию кристаллов SeO_3 быстро нагревали до плавления, ампулу вскрывали, расплав тотчас же выливали в калориметрический контейнер, после чего накидывали крышечку люка контейнера и припаивали ее легкоплавким припоем. Массу припоя учитывали при вычислении теплоемкости калориметра. Все операции производили в герметичном боксе, в атмосфере тщательно осушенного азота. Масса образца составляла 71.323 г.

Теплоемкость измеряли в вакуумном адиабатическом калориметре, работающим по методу периодического ввода тепла. Методика измерений и характеристика применявшихся приборов содержатся в работах [7, 8]. Квазиадиабатические условия создавались системой из двух сферических экранов и регулятора температуры ВРТ-2. Разность температур между контейнером и внутренним экраном поддерживали на уровне 2×10^{-3} К.

Пустой калориметр, заполненный гелием до 3 кПа, был прокалиброван электрическим током в интервале 55 - 305 К; ниже 55 К его теплоемкость определяли расчетным путем. Контрольные измерения теплоемкости бензойной кислоты марки К-2 в интервале 75 - 305 К дали значения C_p , не отличавшиеся от метрологических [9] более чем на 0.3%. Из поверки следует, что наша установка соответствует Государственному эталону единицы теплоемкости для интервала 90 - 273.15 К [10] и в интервале 55 - 305 К позволяет получать значения C_p веществ с точностью не хуже 0.3%.

Теплоемкость кристаллического SeO_3 измерена в интервале 55 - 307 К в 164 точках сериями из 4 - 7 опытов с шагом 1 - 1.3 К в серии. В области низких температур удалось получить лишь несколько значений теплоемкости вблизи 12 и 47 К. С течением времени некоторые измерения повторялись с целью контроля за состоянием образца. Поскольку систематических изменений теплоемкости не было обнаружено, то можно заключить,

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости триоксида селена (T , К; C_p° , Дж/(моль К); молекулярная масса 126.958)

T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°
12.12	1.220	82.64	31.10	129.91	46.11	181.10	58.03	237.49	68.21	269.04	72.87
12.42	1.268	84.02	31.70	130.78	46.39	181.80	58.31	239.60	68.55	273.07	73.47
45.80	16.50	84.86	31.89	132.85	46.67	185.64	59.06	240.60	68.62	273.34	73.32
47.33	17.10	87.29	32.94	133.51	47.22	186.84	59.32	241.56	68.83	274.54	73.59
47.81	17.31	87.94	32.92	135.58	47.51	192.59	60.50	245.56	69.69	277.24	74.03
55.77	20.81	87.95	33.19	136.41	47.82	193.69	60.52	251.40	70.48	277.93	74.02
56.94	21.15	88.58	33.47	139.63	48.74	194.13	60.51	252.58	70.61	288.17	75.55
58.24	21.71	88.59	33.26	140.44	48.82	194.77	60.38	253.09	70.45	289.00	75.70
59.23	22.08	90.56	33.88	141.26	49.09	195.49	61.12	253.58	70.58	291.83	76.12
59.50	22.22	91.23	34.20	142.26	49.39	200.80	62.06	254.04	70.61	292.32	76.20
59.59	22.19	93.77	35.18	142.70	49.55	201.89	62.23	254.45	70.64	295.56	76.32
60.52	22.58	94.53	35.32	146.79	50.63	203.19	62.33	254.48	70.84	297.43	76.97
64.14	24.16	98.75	36.76	147.58	50.70	203.86	62.71	254.93	70.71	298.00	77.17
65.01	24.40	101.27	37.60	151.03	51.38	204.90	62.81	255.84	71.04	298.57	77.29
70.01	26.35	102.31	37.99	151.74	51.86	207.16	63.13	256.09	70.97	298.71	77.53
70.81	26.22	103.97	38.52	155.40	52.60	208.19	63.70	256.38	71.19	298.71	77.30
71.60	26.82	104.94	38.81	156.27	52.73	213.77	64.38	257.25	71.20	298.77	77.34
75.52	28.51	108.43	39.91	158.49	53.48	214.83	64.61	257.64	71.73	298.98	77.56
76.26	28.68	108.97	39.72	158.91	53.52	217.15	65.54	257.67	71.31	299.36	77.49
77.02	28.87	109.51	40.15	166.32	55.00	217.86	65.11	257.95	71.39	300.01	77.62
77.04	29.01	111.36	40.79	167.50	55.57	222.80	65.72	259.23	71.46	300.50	78.02
77.77	29.29	112.11	41.10	173.09	56.58	224.84	66.40	259.60	71.50	300.65	77.81
78.32	29.45	113.53	41.49	173.49	56.58	225.86	66.47	259.66	71.68	301.27	78.19
78.49	29.58	114.26	41.61	176.94	57.21	228.71	66.92	260.05	71.63	302.79	77.98
79.01	29.73	115.20	41.88	177.64	57.33	229.71	67.01	263.41	71.87	304.31	78.12
79.20	29.85	119.35	43.21	179.74	57.83	233.80	67.82	265.26	72.52	305.65	79.52
79.48	29.98	120.26	43.44	180.43	57.89	237.21	68.31	268.12	72.32	307.00	80.18
80.19	30.19	121.17	43.63								

Таблица 2. Термодинамические функции триоксида селена (T , К; $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль К); $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль)

T	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	T	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
12	1.210	0.400	0.097	3.630	40	13.963	7.846	2.544	212.1
13	1.606	0.512	0.125	5.038	45	16.149	9.618	3.231	287.4
14	2.011	0.646	0.157	6.846	50	18.216	11.42	3.960	373.3
15	2.424	0.799	0.195	9.063	55	20.32	13.26	4.722	469.7
16	2.846	0.969	0.238	11.698	60	22.41	15.12	5.511	576.5
17	3.274	1.154	0.286	14.758	65	24.39	16.99	6.322	693.7
18	3.709	1.353	0.340	18.24	70	26.25	18.87	7.152	820.3
19	4.151	1.566	0.399	22.17	75	28.25	20.75	7.996	956
20	4.598	1.790	0.463	26.55	80	30.15	22.63	8.852	1102
25	6.903	3.062	0.852	55.26	85	32.02	24.51	9.718	1258
30	9.275	4.530	1.340	95.70	90	33.80	26.40	10.592	1422
35	11.650	6.138	1.909	148.0	95	35.48	28.27	11.47	1596

Таблица 2. Окончание

T	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	T	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
100	37.17	30.13	12.36	1777	220	65.48	70.36	33.44	8122
110	40.33	33.83	14.14	2165	230	67.10	73.31	35.11	8785
120	43.35	37.47	15.93	2584	240	68.63	76.20	36.76	9463
130	46.13	41.05	17.73	3031	250	70.23	79.03	38.40	10158
140	48.77	44.56	19.52	3506	260	71.62	81.81	40.01	10867
150	51.28	48.02	21.30	4006	270	72.98	84.54	41.61	11590
160	53.78	51.41	23.08	4532	273.15	73.40	85.39	42.11	11821
170	55.94	54.73	24.84	5081	280	74.32	87.22	43.19	12327
180	57.86	57.99	26.60	5650	290	75.85	89.85	44.76	13078
190	59.88	61.17	28.33	6238	298.15	77.19	91.98	46.02	13701
200	61.83	64.29	30.05	6847	300	77.62	92.45	46.31	13844
210	63.76	67.35	31.76	7475					

что заметного разложения вещества не происходило.

Теплоемкость образца при разных температурах составляла 80 - 90% теплоемкости системы "контейнер + термометр + образец".

Результаты измерений теплоемкости, в том числе контрольные измерения, представлены в табл. 1. Кривая C_p-T во всей области достигнутых температур не имеет каких-либо особенностей. Сглаживание кривой методом сплайнов и экстраполяция ее к 0 К посредством функций Дебая-Эйнштейна были сделаны по пакетам программ ИВТАНТЕРМО в Институте высоких температур РАН. Средние отклонения экспериментальных точек составляют: в интервале 12 - 55 К - 2.2%; 55 - 307 К - 0.15 до 0.11%.

Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные по ним величины энтропии, энтальпии, приведенной энергии Гиббса представлены в табл. 2. Стандартные значения термодинамических функций составляют

$$C_p^\circ(298.15 \text{ К}) = 77.19 \pm 0.23 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$S^\circ(298.15 \text{ К}) = 91.98 \pm 0.38 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$\Phi^\circ(298.15 \text{ К}) = 46.02 \pm 0.12 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$H(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0 \text{ К}) = 13700 \pm 60 \text{ Дж/моль}.$$

В работе [11] сделана оценка энтропии твердого SeO_3 при температуре 298.15 К (84.1 Дж/(моль К)). Как видно, наше экспериментальное значение на 9.4% больше. Оно может быть использовано для расчета энтропии газообразного SeO_3 . Необходимые для расчета данные для энтальпии сублимации ΔH_s и о составе пара не вполне надежны. Наилучшим кажется значение $\Delta H_s = 46.02 \text{ кДж/моль}$ [6].

Приняв его, находим $S^\circ(\text{SeO}_3, \text{ г}; 298.15 \text{ К}) = 246.66 \text{ Дж/(моль К)}$. Эта величина должна быть отнесена к тетрамеру $(\text{SeO}_3)_4$, из которого, согласно [3, 12], состоит пар триоксида селена.

Выражаем глубокую благодарность Г.А. Бергману за интерес к работе и содействие в ее завершении, а также В.Н. Доронию за помощь в выполнении ряда измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toul F., Dostal K. // Coll. Czechosl. Chem. Comm. 1951. V. 16. P. 53.
2. Jerschewitz H.G., Menning K. // Z. anorg. allg. Chemie. 1962. B. 319. S. 82.
3. Bleijerveld R.H.T., Mijlhoff F.C. // Rec. Trav. Chim. 1975. V. 94. P. 190.
4. Кондратьев С.Н., Мочалов К.Н., Благоевещенская Г.И. // Тр. Казанского хим.-технологич. ин-та. Казань, 1965. Вып. 34. С. 76. Реф. журн. "Химия". 1967. Реф. 12 Б 626.
5. Мочалов К.Н., Кондратьев С.Н., Благоевещенская Г.И. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 361.
6. Ficalora P.J., Thompson J.C., Margrave J.L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 3771.
7. Стрижов Б.В., Кондратьев С.Н. Деп. в ВИНТИ № 2617-77.
8. Кондратьев С.Н., Стрижов Б.В. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 1181.
9. Рыбкин Н.П., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др. // Измерительная техника. 1974. № 7. С. 29.
10. Коврянов А.Н., Чашкин Ю.Р. // Там же. 1976. № 3. С. 31.
11. Hart D. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. № 2. P. 202.
12. Paetzold R., Amoulong H. // Z. anorg. allgem. Chem. 1965. B. 337. S. 225.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ОЛИГОКАРБОНАТ(МЕТ)АКРИЛАТОВ

© 1994 г. С. М. Усманов, В. В. Амиров, С. М. Киреева, В. Т. Шашкова, Ю. М. Сивергин

Бирский государственный педагогический институт

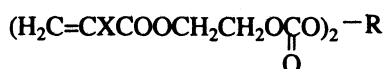
Поступила в редакцию 25.02.93 г.

Исследовано термическое объемное расширение олигокарбонат(мет)акрилатов различной химической природы. Оценены температуры β' - и α -процессов, доля свободного объема и энергия активации образования дырок (E_a) в области стеклования. Показано, что с ростом размеров молекул температура и энергия активации стеклования возрастают.

В работе рассмотрены результаты изучения термического объемного расширения олигокарбонат(мет)акрилатов (ОКМ). Молекулы ОКМ имеют сложное строение и содержат связи, обладающие различным потенциалом внутреннего вращения, полярные группировки типа $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$,

$\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ и $\text{C}-\text{Cl}$, причем концевые группировки являются планарными. Эти молекулярные особенности должны проявляться в структуре жидких ОКМ и особенностях молекулярного движения.

Объектами исследования служили ОКМ общей формулы



(табл. 1). Синтез изученных олигомеров описан в работе [1].

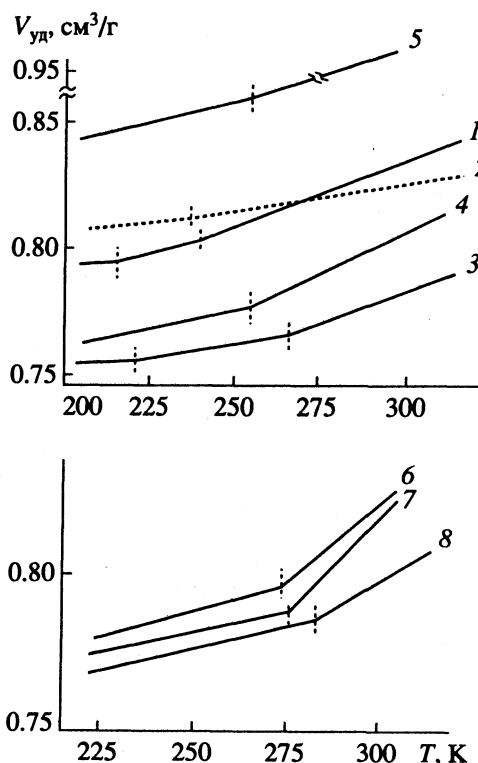
Температурную зависимость термического объемного расширения ОКМ исследовали методом динамической дилатометрии, используя объемный дилатометр конструкции ИХФ РАН [2], скорость нагрева составляла 3 К/мин, давление 0.33 МПа, температурный интервал 200 - 320 К, плотность определяли пикнометрическим методом.

Зависимость удельного объема ($V_{\text{уд}}$) от температуры для всех исследованных олигомеров имеет изломы (рис. 1), положение и количество которых связаны с химической природой ОКМ и отражают соответствующие формы молекулярного движения в молекулах ОКМ. Температуры переходов и отнесение этих форм, а также значения коэффициентов термического объемного расширения (β) и некоторых физико-химических характеристик исследованных образцов приведены в табл. 2.

Классификация различных форм молекулярного движения осуществлена в соответствии с теорией релаксационных явлений в олигомерах

и полимерах [3]. Низкотемпературный переход нами отнесен к β' -типу молекулярного движения (β' -процесс), а высокотемпературный – к α -типу (α -процесс).

В случае МЭКЭ и МЭКПХ имеет место проявление β'' -процесса, обусловленного различными формами движения звеньев олигомерного блока, содержащих $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-$ и другие группы. Проявлению таких видов движения способствует наличие в молекуле связей $-\text{O}-$ с низким потенциалом вращения. Анализ данных табл. 2 приводит к выводу, что увеличение длины олигомерного блока и коэффициента упаковки ($k_{\text{уп}}$) ОКМ приводит



Зависимости удельного объема от температуры для ОКМ: 1 – МЭКЭ, 2 – МЭКДЭ, 3 – МЭКПХ, 4 – АЭКЭ, 5 – АЭКДЭ, 6 – МЭКДЭ-2, 7 – МЭКДЭ-3, 8 – МЭКПЭ.

Таблица 1. Условные обозначения и состав ОКМ общей формулы $(\text{H}_2\text{C}=\text{CXCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO})_2-\text{R}$

Обозначение	X	R
МЭКЭ	CH ₃	CH ₂ CH ₂
МЭКДЭ	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂
МЭКДЭ-2	CH ₃	$((\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO})_4(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$
МЭКДЭ-3	CH ₃	$((\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO})_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$
МЭКПХ	CH ₃	CH ₂ C(CH ₂ Cl) ₂ CH ₂
МЭКПЭ	CH ₃	$\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_4$
АЭКЭ	H	CH ₂ CH ₂
АЭКДЭ	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂

Таблица 2. Температуры переходов и некоторые физико-химические характеристики ОКМ

Олигомер	T, К	$\beta \times 10^4, \text{K}^{-1}$	T, К	$\beta \times 10^4, \text{K}^{-1}$	d, кг/м ³	M	k _{уп}	f _g	$\beta_f \times 10^4, \text{K}^{-1}$	$\Delta\beta \times 10^4, \text{K}^{-1}$
	β-переход		α-переход							
МЭКЭ	204	4.622	238	4.47	1.207	374	0.477	0.017	4.64	3.19
МЭКДЭ	200	1.31	235	2.45	1.209	418	0.467	0.032	1.79	1.14
МЭКДЭ-2	225	4.06	270	4.94	1.250	626	0.472	0.019	2.85	0.86
МЭКДЭ-3	235	4.05	273	5.19	1.262	823	0.478	0.022	4.09	1.14
МЭКПХ	223	2.42	264	3.82	1.290	485	0.548	0.023	2.36	3.24
МЭКПЭ	220	4.18	282	4.85	1.248	760	0.528	0.027	4.26	0.67
АЭКЭ	208	2.79	255	3.56	1.254	346	0.497	0.018	2.17	0.77
АЭКДЭ	203	5.65	251	7.12	1.255	390	0.486	0.027	6.36	1.47

Примечание. В случае МЭКЭ и МЭКПХ определено наличие β'-перехода, коэффициенты термического объемного расширения соответственно равны 1.28×10^{-4} и $0.58 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$; M – молекулярная масса.

к смещению β''-процесса в сторону более высоких температур и к его слиянию с β'-процессом.

Температура (T_β) β'-процесса, обусловленного локальной подвижностью участков олигомерного блока, заметно сдвигается в сторону высоких температур с ростом длины олигомерного блока (ряд МЭКДЭ → МЭКДЭ-2 → МЭКДЭ-3), при замене группы CH₃ на H (МЭКЭ → АЭКЭ, МЭКДЭ → АЭКДЭ), при увеличении функциональности ОКМ (МЭКЭ → МЭКПЭ) и при введении групп CH₂Cl (МЭКЭ → МЭКПХ). Такая тенденция объясняется ростом доли полярных групп в молекулах и увеличением плотности упаковки молекул в объеме. В молекуле ОКМ происходят различные формы крутильно-вращательного движения.

После β'-процесса становится возможным проявление α-процесса, связанного с движением молекулы ОКМ как единого целого (процесс стеклования). Как и ожидалось, температура стеклования прямо пропорциональна коэффици-

енту упаковки ОКМ. В частности, замена у двойной связи метильных групп (МЭКЭ, МЭКДЭ) на атом водорода (АЭКЭ, АЭКДЭ) ведет к увеличению k_{уп} и возрастанию температуры стеклования.

Аналогичная зависимость обнаружена и в случае рядов МЭКЭ → МЭКПХ → МЭКПЭ, МЭКДЭ → МЭКДЭ-2 → МЭКДЭ-3. Этот факт можно объяснить следующим образом: при увеличении плотности олигомера (d) и k_{уп} усиливается межмолекулярное взаимодействие, что ведет к снижению подвижности индивидуальных молекул при постоянной температуре, а следовательно, к смещению процесса стеклования в область более высоких температур.

Доли свободного объема при температуре стеклования (f_g) определены с использованием теории Ферри [4], при этом предположено, что в области низких температур размораживание локальных движений атомов не влечет значительного изменения зависимости V_{уд}(T), другими словами, низкотемпературную часть зависимости

$V_{уд}(T)$ линейно экстраполировали к 0 К. Видно, что полученные значения f_g (табл. 2) незначительно отличаются от "универсального" значения $f_g^- = 0.025$ [4].

Для исследованных образцов ОКМ коэффициент термического объемного расширения свободного объема β_f изменяется в пределах $(1.79 - 6.36) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, а величина $\Delta\beta$, определяемая как разность соответствующих коэффициентов термического объемного расширения выше и ниже температуры стеклования (β_1 и β_g соответственно), заключена в пределах $(0.77 - 3.24) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Эти величины (β_f и $\Delta\beta$) по порядку согласуются с теоретическими значениями, полученными в рамках теории свободного объема для равновесных жидкостей и линейных полимеров $(2 - 7) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [4].

При дальнейшей обработке результатов учитывали, что выше температуры стеклования олигомеры находятся в жидком состоянии и энергия активации (E_a) сильно зависит от температуры.

Это позволяет для данной области температур использовать ранее полученное соотношение [5]:

$$E_a = RC_g' C_g'' T / (C_g'' + T - T_g),$$

где $R = 8.314 \text{ Дж/(К моль)}$; C_g' , C_g'' – коэффициенты уравнения Вильямса–Ланделла–Ферри [4]. Значения энергии активации в интервале от T_g до $T_g + 50$ лежат в пределах 51 - 18 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М. Поликарбонат(мет)акрилаты. Рига: Зинатне, 1988. 213 с.
2. Severgin Ju.M., Kireeva S.M., Gračov A.V., Radu-gina A.A. // Plaste und Kautschuk. 1989. № 4. S. 112.
3. Бартнев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1983. 391 с.
4. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.
5. Сандитов Д.С., Бартнев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.8

**ТЕРМОДИНАМИКА ИОННОЙ СОЛЬВАТАЦИИ В АЦЕТОНИТРИЛЕ
ПРИ 233 - 323 К**

© 1994 г. А. Н. Кинчин, Л. П. Сафонова, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 18.08.93 г.

Проведены расчеты стандартных энтальпий растворения ряда электролитов в ацетонитриле. Проведен анализ влияния размера и природы иона на зависимости термодинамических характеристик ионной сольватации от температуры.

Данная работа является продолжением систематических исследований растворов электролитов в неводных растворителях в широкой области температур. Ранее нами были определены энтальпии растворения большого числа 1-1-электролитов и обсуждалось влияние температуры на термодинамику ионной сольватации в протонных растворителях [1 - 4]. В данной работе изучено влияние температуры на термодинамические характеристики растворения электролитов и сольватацию ионов в ацетонитриле при 223 - 323 К. Первичные экспериментальные данные по энтальпиям растворения изученных электролитов в указанной температурной области в ацетонитриле, описание методики проведения эксперимента и способы очистки солей опубликованы ранее [4, 5]. Для нахождения стандартных изменений энтальпии при растворении электролитов возможно применение различных методов экстраполяции экспериментально полученных данных на бесконечное разведение [6]. Анализ литературных данных и собственный эксперимент по электропроводности растворов электролитов в ацетонитриле [7, 8] показывают, что ионная ассоциация в изученных системах мала, это позволяет применять экстраполяционные уравнения, не учитывая процессы ассоциации ионов. Для нахождения величин $\Delta_{pc}H^\circ$ мы использовали для расчетов уравнение второго приближения теории Дебая-Хюккеля

$$\Delta_{pc}H^m = \Delta_{pc}H^\circ + \frac{v}{2}|Z^+Z^-|A_H m^{1/2} \left[(1+X)^{-1} - \frac{1}{X^3} \times \{1+X - (1+X)^{-1} - 2\ln(1+X)\} \right] + bm, \quad (1)$$

$$X = aBm^{1/2},$$

где A_H – предельный теоретический наклон для парциальных мольных энтальпий; a – расстояние наибольшего сближения ионов (принималось равным сумме радиусов ионов); b – подгоночный параметр.

Стандартные изменения энтальпии при растворении изученных электролитов в ацетонитриле, полученные решением уравнения (1) методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1 - 3. Величины $\Delta_{pc}H^\circ$ при 298.15 К хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными: при 298.15 К для LiI значение $\Delta_{pc}H^\circ$ равно (-76.67) кДж/моль [9], для NaI – (-29.20) кДж/моль [9], для Et₄NI – 19.66 кДж/моль [10], для Pt₄NI – 14.14 кДж/моль [10].

Как видно из рис. 1, изученные галогениды тетраалкиламмония в ацетонитриле при всех исследованных температурах растворяются с эндотермическим эффектом, соли щелочных металлов (LiI, NaI, NaBPh₄) – с экзотермическим эффектом. Бромид тетрафенилфосфония при температурах выше 253 К растворяется с эндотермическим, а при более низких – с экзотермическим эффектом.

Для всех изученных электролитов в ацетонитриле температурный коэффициент $\Delta_{pc}H^\circ$ положительный. Поскольку функцией, характеризующей температурные изменения энтальпии, является теплоемкость, то на ней мы остановимся более подробно. Как видно из рис. 1, зависимости $\Delta_{pc}H^\circ$ от температуры практически прямолинейны. Увеличение степени полинома при аппроксимации зависимостей $\Delta_{pc}H^\circ(T)$ не приводит к значимому улучшению их описания. Так, аппроксимация линейным и квадратичным уравнениями дает дисперсии адекватности соответственно для NaBPh₄ – 0.459 и 0.488, для NaI – 0.0932 и 0.0993, для Et₄NBr – 0.09769 и 0.1492. Это позволяет считать величину $\Delta_{pc}C_p^\circ$ постоянной в области темпе-

ратур 233 - 323 К. Полученные таким образом величины $\Delta_{pc}C_p^\circ$ использованы для расчета $\Delta_{сольв}C_p^\circ$ электролитов на основании соотношения

$$\Delta_{сольв}C_p^\circ = \Delta_{pc}C_p^\circ + \Delta_{реш}C_p^\circ, \quad (2)$$

Таблица 1

T, K	Ph ₄ PBr, a = 0.620 нм	Et ₄ NBr, a = 0.532 нм	Et ₄ NCl, a = 0.518 нм	Et ₄ NI, a = 0.553 нм
323.15	9.108 ± 0.060	–	–	–
318.15	–	–	–	21.128 ± 0.041
313.15	7.626 ± 0.112	13.306 ± 0.052	6.733 ± 0.061	–
308.15	–	–	–	20.455 ± 0.121
298.15	6.255 ± 0.044	14.144 ± 0.068	5.655 ± 0.036	19.572 ± 0.059
288.15	–	–	–	18.831 ± 0.043
283.15	4.348 ± 0.025	11.495 ± 0.065	4.771 ± 0.024	–
273.15	2.778 ± 0.029	10.872 ± 0.040	–	–
263.15	–	10.222 ± 0.039	3.548 ± 0.031	–
258.15	–	–	–	16.634 ± 0.091
253.15	0.016 ± 0.079	–	–	–
248.15	–	–	–	15.793 ± 0.096
243.15	–	9.007 ± 0.149	2.345 ± 0.053	–
238.15	–	–	–	14.841 ± 0.221
233.15	–2.967 ± 0.039	–	–	–

Таблица 2

T, K	Hept ₄ NBr, a = 0.684 нм	Pr ₄ NI, a = 0.588 нм	Pr ₄ NBr, a = 0.567 нм	Oct ₄ NBr, a = 0.700 нм
313.15	–	14.39 ± 0.09	–	55.934 ± 0.126
298.15	55.363 ± 0.122	12.19 ± 0.09	12.983 ± 0.054	55.043 ± 0.109
283.15	51.823 ± 0.092	11.32 ± 0.09	–	53.795 ± 0.138
273.15	50.576 ± 0.100	10.38 ± 0.15	10.988 ± 0.057	52.977 ± 0.120
263.15	48.344 ± 0.094	8.89 ± 0.09	9.503 ± 0.038	51.146 ± 0.116
253.15	46.023 ± 0.099	8.24 ± 0.08	8.862 ± 0.063	48.255 ± 0.115
243.15	44.172 ± 0.133	–	7.959 ± 0.034	44.728 ± 0.108
233.15	42.582 ± 0.110	5.68 ± 0.08	6.793 ± 0.094	40.389 ± 0.198

Таблица 3

T, K	NaI, a = 0.311 нм	NaBPh ₄ , a = 0.516 нм	LiI, a = 0.276 нм
323.15	–27.318 ± 0.070	–	–
313.15	–28.226 ± 0.080	–40.403 ± 0.130	–68.060 ± 0.127
303.15	–28.808 ± 0.053	–	–
298.15	–28.961 ± 0.111	–42.550 ± 0.070	–68.556 ± 0.145
283.15	–30.235 ± 0.240	–45.234 ± 0.134	–69.226 ± 0.148
273.15	–31.027 ± 0.072	–47.749 ± 0.076	–69.371 ± 0.152
263.15	–31.791 ± 0.086	–50.510 ± 0.161	–69.692 ± 0.141
253.15	–32.506 ± 0.148	–51.537 ± 0.090	–70.149 ± 0.153
243.15	–	–52.579 ± 0.100	–70.269 ± 0.142
233.15	–	–54.840 ± 0.102	–

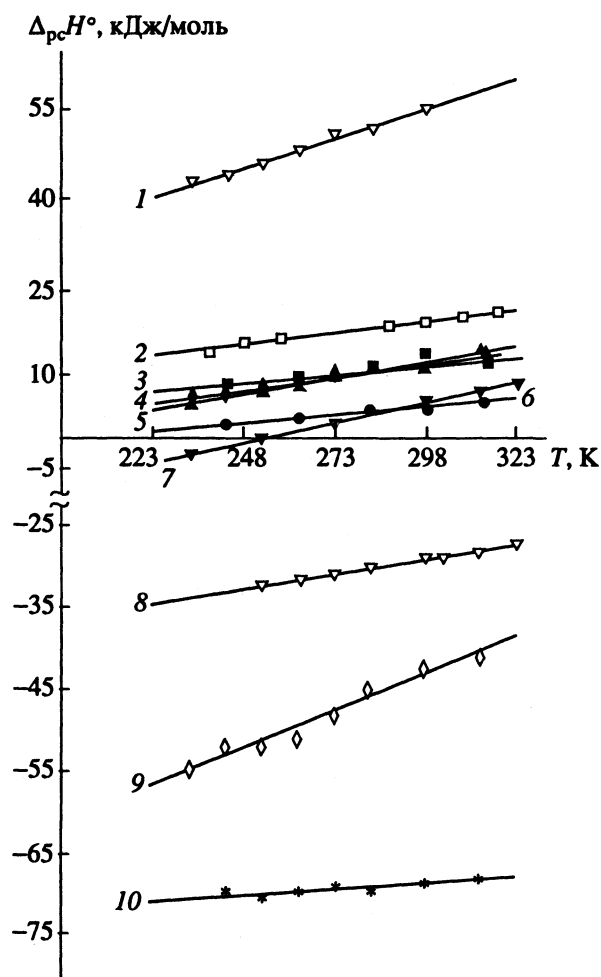


Рис. 1. Температурные зависимости величин $\Delta_{\text{р}}H^{\circ}$ электролитов в ацетонитриле. 1 – Hept_4NBr , 2 – Et_4NI , 3 – Et_4NBr , 4 – Pr_4NI , 5 – Pr_4NBr , 6 – Et_4NCl , 7 – Ph_4PBr , 8 – NaI , 9 – NaBPh_4 , 10 – LiI .

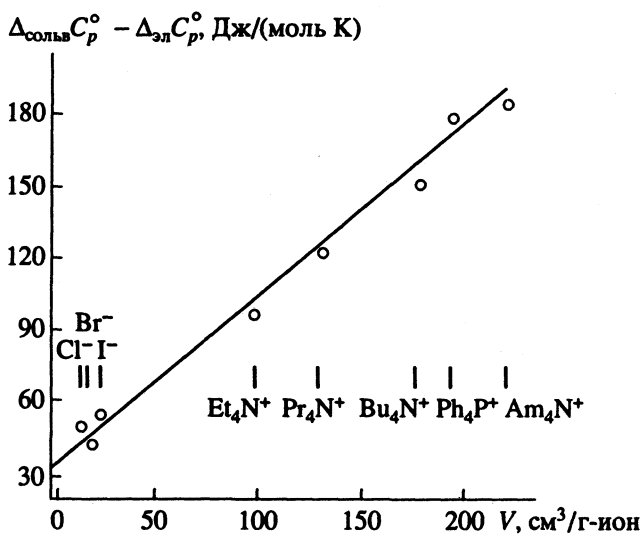


Рис. 2. Корреляция между величинами $\Delta_{\text{со}}^{\circ}C_p - \Delta_{\text{эл}}C_p^{\circ}$ и собственным объемом ионов.

где $\Delta_{\text{реш}}C_p^{\circ}$ – изменение теплоемкости при образовании кристаллической решетки соли [1].

Значения $\Delta_{\text{р}}C_p^{\circ}$ и $\Delta_{\text{со}}^{\circ}C_p^{\circ}$ приведены в табл. 4. Разделение величины $\Delta_{\text{со}}^{\circ}C_p^{\circ}$ на ионные составляющие осуществлено на основе допущения

$$\Delta_{\text{со}}^{\circ}C_p^{\circ}(\text{Ph}_4\text{P}^+) = \Delta_{\text{со}}^{\circ}C_p^{\circ}(\text{Ph}_4\text{B}^-). \quad (3)$$

Полученные величины $\Delta_{\text{со}}^{\circ}C_p^{\circ}$ ионов в ацетонитриле приведены в табл. 5. Для всех ионов величины $\Delta_{\text{со}}^{\circ}C_p^{\circ}$ положительны и для катионов монотонно возрастают с увеличением их радиуса. Подобная картина имеет место и в других апротонных растворителях, например, в пропиленкарбонате [12]. В протонных растворителях величины $\Delta_{\text{со}}^{\circ}C_p^{\circ}$ для анионов небольшого размера (таких как галогенид-ионы) отрицательны, хотя общая тенденция в зависимости от размера ионов в целом сохраняется [2, 13, 14].

Термодинамические характеристики сольватации ионов в растворе можно представить в виде вкладов, обусловленных электростатическим взаимодействием иона с растворителем ($\Delta_{\text{эл}}Y_i^{\circ}$), образованием полости подходящего размера в растворителе ($\bar{Y}_{\text{пол}}^{\circ}$), а также вкладом от других взаимодействий иона с растворителем ($\bar{Y}_{\text{вз}}^{\circ}$) и структурной перестройкой растворителя ($\bar{Y}_{\text{стр}}^{\circ}$)

$$\Delta_{\text{со}}^{\circ}Y_i^{\circ} = \Delta_{\text{эл}}Y_i^{\circ} + (\bar{Y}_{\text{пол}}^{\circ})_i + (\bar{Y}_{\text{стр}}^{\circ})_i + (\bar{Y}_{\text{вз}}^{\circ})_i, \quad (4)$$

где Y_i° – какая-либо термодинамическая характеристика сольватации (G_i° , H_i° и т.д.). Для оценки вклада от электростатического взаимодействия ион–растворитель, мы использовали расширенное уравнение Борна [15]

$$\Delta_{\text{эл}}G_i^{\circ} = \frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(\frac{1}{\ln \epsilon} - \frac{1}{\epsilon \ln \epsilon} - 1 \right),$$

$$\Delta_{\text{эл}}S_i^{\circ} = \frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\ln \epsilon + 1 - \epsilon}{(\epsilon \ln \epsilon)^2} \right), \quad (5)$$

$$\Delta_{\text{эл}}H_i^{\circ} = \Delta_{\text{эл}}G_i^{\circ} + T\Delta_{\text{эл}}S_i^{\circ}.$$

Здесь все обозначения имеют свои стандартные значения.

Таблица 4. Изменения теплоемкости при растворении и при сольватации электролитов в ацетонитриле (Дж/(моль К))

Электролит	$\Delta_{pc} C_p^\circ$	$\Delta_{сольв} C_p^\circ$	Электролит	$\Delta_{pc} C_p^\circ$	$\Delta_{сольв} C_p^\circ$
LiI	32.4 ± 1.5	44.4 ± 1.5	Pr ₄ NBr	92.8 ± 4.7	118.8 ± 10
NaI	73.6 ± 1.5	83.6 ± 1.5	Pr ₄ NI	104.4 ± 4.5	130.4 ± 10
NaBPh ₄	186.4 ± 6.5	223.4 ± 13	Hept ₄ NBr	196.1 ± 6.1	—
Et ₄ NCl	61.7 ± 1.4	92.7 ± 7	Ph ₄ PBr	137.7 ± 4.3	175.7 ± 12
Et ₄ NBr	60.3 ± 1.9	88.3 ± 7	Am ₄ NBr*	141.4 ± 17	183 ± 23
Et ₄ NI	76.2 ± 0.8	104.2 ± 7	Bu ₄ NBr*	108.6 ± 7.2	148 ± 14

* Рассчитано из данных работы [11].

Оценка вклада от образования полости произведена на основе теории масштабной частицы (ТМЧ) [16, 17]

$$\bar{G}_{пол}^\circ = RT \left\{ -\ln(1-y) + \frac{3y}{1-y} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} + \left[\frac{3y}{1-y} + \frac{9}{2} \left(\frac{y}{1-y} \right)^2 \right] \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^2 \right\} + \frac{\pi}{6} P N_A \sigma_2^3 \quad (6)$$

$$\bar{H}_{пол}^\circ = RT^2 \frac{\alpha_1 - 3l_1}{(1-y)^3} \times \left\{ (1-y)^2 + 3(1-y) \frac{\sigma_2}{\sigma_1} + 3(1+2y) \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^2 \right\} - RT^2 \frac{3y}{1-y} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} l_1 \left(1 + \frac{2+y\sigma_2}{1-y\sigma_1} \right) + \frac{\pi}{6} P N_A \sigma_2^3 \quad (7)$$

где $y = \frac{\pi}{6} \sigma_1^3 \frac{N_A}{V_1}$ – коэффициент упаковки молекул растворителя; σ_1 и σ_2 – диаметры твердой сферы растворителя и растворенного вещества соответственно; P – внешнее давление; α – коэффициент термического расширения растворителя; l_1 – коэффициент термического расширения твердой сферы молекулы растворителя (принимался равным нулю).

Необходимые для расчетов значения диэлектрической проницаемости и плотности растворителя взяты из [18]. На основании данных по растворимости благородных газов, диаметр твердой фазы сферы молекулы растворителя принят равным 0.427 нм [19]. Для всех расчетов радиусы одноатомных ионов взяты по Полингу, а для многоатомных – радиусы Ван-дер-Ваальса [20, 21].

Величины $\Delta_{эл} C_p^\circ$ и $(\bar{C}_p^\circ)_{пол}$ при 298.15 К, вычисленные путем дифференцирования уравнений (5) и (7), приведены в табл. 5. Из приведенных в табл. 3 данных видно, что вклад в $\Delta_{сольв} C_p^\circ$ от электростатического взаимодействия отрицателен и

довольно значителен по величине для ионов малого размера. Вклад от образования полости положителен и значительно возрастает с увеличением радиуса иона. Чрезмерно большие значения $(\bar{C}_p^\circ)_{пол}$, возможно, связаны как с недостатками самой модели, так и качества данных по плотности растворителя.

В работах, посвященных исследованию теплоемкостных свойств растворов, чаще всего рассматривают корреляции с числом атомно-молекулярных групп растворяемых частиц или с их объемными характеристиками. На рис. 2 представлены зависимости разности $\Delta_{сольв} C_p^\circ - \Delta_{эл} C_p^\circ$ для галогенов и многоатомных ионов в зависимости от мольного объема ионов. Приведенная выше зависимость хорошо аппроксимируется линейным уравнением с параметрами: $a_0 = 32.8 \pm 3.5$, $a_1 = 0.727 \pm 0.029$. Величина $\Delta_{сольв} C_p^\circ - \Delta_{эл} C_p^\circ$ характеризует процесс сольватации незаряженных частиц и конфигурационный вклад от воздействия иона на подвижность молекул растворителя в сольватных оболочках. С увеличением длины

Таблица 5. Изменения теплоемкости при сольватации индивидуальных ионов в ацетонитриле (Дж/(моль К))

Ион	R_i , нм	$(\Delta_{сольв} C_p^\circ)_i$	$(C_p^\circ)_{пол}$	$-\Delta_{эл} C_p^\circ$
Li ⁺	0.060	21 ± 10	16.7	108
Na ⁺	0.095	58 ± 10	26.8	68
Et ₄ N ⁺	0.337	79 ± 12	173.3	19.1
Pr ₄ N ⁺	0.372	107 ± 14	205.5	17.3
Bu ₄ N ⁺	0.413	137 ± 17	246.9	15.6
Am ₄ N ⁺	0.443	172 ± 25	279.6	14.5
Ph ₄ P ⁺	0.425	165 ± 10	259.7	15.1
Cl ⁻	0.181	14 ± 14	63.5	35.5
Br ⁻	0.195	10.7 ± 10	71.1	32.9
I ⁻	0.216	24.3 ± 12	83.3	30.0
Ph ₄ B ⁻	0.421	165 ± 10	257.1	15.0

цепи радикала у тетраалкиламмониевых ионов эта величина возрастает на 7 ± 2 Дж/моль на каждую $-\text{CH}_2$ -группу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolker A.M., Safonova L.P., Kinchin A.N., Krestov G.A. // J. Solut. Chem. 1990. V. 19. № 10. P. 975.
2. Kolker A.M., Safonova L.P., Kinchin A.N. // Ibid. 1992. V. 21. № 6. P. 531.
3. Kolker A.M., Kinchin A.N., Safonova L.P. // Thermochim. Acta. 1990. V. 169. № 1. P. 347.
4. Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 11. С. 2939; 1990. Т. 64. № 12. С. 3193.
5. Кинчин А.Н., Колкер А.М., Крестов Г.А. // Там же. 1986. Т. 60. № 3. С. 782.
6. Кинчин А.Н., Колкер А.М., Сафонова Л.П. // Растворы – электролитные системы. Иваново: Изд. ИХТИ, 1988. С. 86 - 90.
7. Barthel J., Wachter R., Schmeer G., Hilbinger H. // J. Solut. Chem. 1986. V. 15. № 7. P. 531.
8. Сафонова Л.П., Пацация Б.К., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2201.
9. Choi Young-Sang, Criss C.M. // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 3. P. 297.
10. Abraham M.H. // J. Chem. Soc. Farad. Trans., Pt. 1. 1973. V. 69. № 8. P. 1375.
11. De Visser C., Heuvelsland W.J.M., Somsen G. // Advances in Chemistry Series. 1979. V. 177. № 2. P. 99.
12. Perron G., Trudeau G., Desnoyers J.E. // Can. J. Chem. 1987. V. 65. № 6. P. 1402.
13. French R.N., Criss C.M. // J. Solut. Chem. 1982. V. 11. № 9. P. 625.
14. Колкер А.М., Кинчин А.Н., Соловьев С.Л., Сафонова Л.П. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 12. С. 2660.
15. Abe T. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 5. P. 713.
16. Pierotti R.A. // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 6. P. 717.
17. Cosgrove B.A., Walkley J. // Can. J. Chem. 1982. V. 60. № 14. P. 1896.
18. Barthel J., Wachter R., Gores H.J. Modern Aspects of Electrochemistry // Ed. by B.E. Conway, J.O'M. Bockris. N.Y.: Plenum Publ. Corp., 1973. № 13. P. 1 - 79.
19. Marcus Y. Ion solvation. Chichester etc.: Wiley, 1985. 306 p.
20. King E.J. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 26. P. 4590.
21. Marcus Y. // Rev. Anal. Chem. 1980. V. 5. № 1. P. 53.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8

РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА, ЭНТАЛЬПИЙ И ЭНТРОПИЙ СОЛЬВАТАЦИИ ГАЛОГЕН-АНИОНОВ

© 1994 г. А. И. Мишустин, В. Ф. Столыпин

Московская государственная академия химического машиностроения

Поступила в редакцию 08.10.93 г.

С помощью термодинамического цикла Ван Аркеля рассчитаны стандартные энергии Гиббса, энтальпии и энтропии сольватации галоген-анионов в ряде неводных растворителей.

Проблема определения термодинамических функций (ТДФ) сольватации индивидуальных ионов в различных растворителях относится к наиболее актуальным проблемам физической химии растворов, поскольку ее решение позволяет оптимизировать подбор растворителей для различных химико-технологических процессов. Кроме того, решение этой проблемы необходимо для дальнейшего развития теории растворов.

Строгий теоретический расчет ТДФ сольватации ионов наталкивается на большие трудности из-за относительной сложности неводных растворов по сравнению с водными. Нами разработан полупэмпирический метод расчета ТДФ сольватации индивидуальных ионов в растворах [1 - 3], использующий термодинамический цикл Ван Аркеля. Выбор этого цикла позволяет максимально использовать экспериментальные данные для расчета ТДФ отдельных ступеней цикла, в частности, данные масс-спектрометрии высокого давления в газовой фазе по ТДФ последовательного присоединения нескольких молекул к иону [4]. Достоинством предложенного метода является его универсальность, простота и отсутствие подгоночных параметров.

В работах [1 - 3] метод был применен для расчета стандартных энергий Гиббса, энтальпий и энтропий сольватации катионов щелочных металлов и ряда других катионов в различных растворителях; расчеты охватывали все системы, для которых имеются экспериментальные данные масс-спектрометрии в газовой фазе. Результаты расчетов привели к удовлетворительному согласию с "экспериментальными" данными, приведенными в монографии [5]; эти данные получены из экспериментальных данных по ТДФ переноса электролитов между растворителями с последующим разделением на ионные вклады, а также данных [6]. Обнаружено систематическое занижение рассчитанных значений ТДФ по сравнению с "экспериментальными" (это относится к стандартным энергиям Гиббса и энтальпиям).

В настоящей работе разработанный метод применен для расчета ТДФ сольватации галоген-

анионов в неводных растворителях. Рассмотрены все системы, для которых имеются газофазные масс-спектрометрические данные. Методика расчета усовершенствована благодаря введению поправки при расчете радиуса сольватного комплекса, что позволило улучшить согласие между рассчитанными и "экспериментальными" значениями ТДФ. Введение поправки не влияет на универсальный характер метода.

Расчеты проводились по следующей схеме. Сольватация, т.е. перенос ионов из газовой фазы в раствор, рассматривается как бы состоящим из следующих стадий (ступеней).

1) Испарение n молекул растворителя L (n – координационное число иона в растворе).

2) Последовательное присоединение их к иону X в газовой фазе с образованием сольватного комплекса XL_n .

3) Образование полости в объеме раствора, введение туда сольватного комплекса и гашение поверхностного натяжения на границе поверхности полости (так как последняя образована такими же молекулами, как и сольватный комплекс).

4) "Включение" электростатических и неэлектростатических взаимодействий сольватного комплекса с окружающим растворителем.

В соответствии с термодинамическим циклом, ТДФ сольватации рассчитывалась как сумма вкладов

$$\Delta Y_{\text{сольв}}^{\circ} = \Delta Y_{\text{исп}}^{\circ} + \Delta Y_{\text{газ}}^{\circ} + \Delta Y_{\text{эл}}^{\circ} + \Delta Y_{\text{нэл}}^{\circ} + \Delta Y_{\text{конц}}^{\circ}, \quad (1)$$

где $\Delta Y_{\text{исп}}^{\circ}$ – ТДФ испарения n молекул растворителя, $\Delta Y_{\text{газ}}^{\circ}$ – ТДФ последовательного присоединения n молекул растворителя к иону в газовой фазе, $\Delta Y_{\text{эл}}^{\circ}$ – электростатический вклад, который рассчитывался с помощью теории Борна

$$\Delta G_{\text{эл}}^{\circ} = -(N_A z^2 e^2 / \sigma_s) (1 - 1/\epsilon), \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро, z – формальный заряд иона, e – заряд электрона, ϵ – относительная

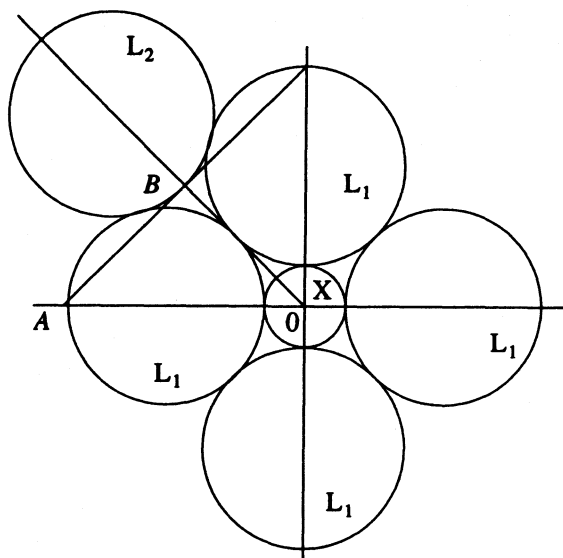


Иллюстрация к расчету эффективного радиуса сольватного комплекса иона: AO – формальный радиус сольватного комплекса, BO – эффективный радиус сольватного комплекса, L_1 – молекулы первой координационной сферы иона, L_2 – молекула второй координационной сферы иона.

диэлектрическая проницаемость растворителя и σ_s – диаметр сольватного комплекса. Аналогично

$$\Delta H_{эл}^{\circ} = -(N_A z^2 e^2 / \sigma_s) [1 - 1/\epsilon + \partial(1/\epsilon) / \partial T] \quad (3)$$

и

$$\Delta S_{эл}^{\circ} = -(N_A z^2 e^2 / \sigma_s) \partial(1/\epsilon) / \partial T. \quad (4)$$

Неэлектростатический вклад рассчитывался в виде суммы дисперсионного и индукционного вкладов. Дисперсионный вклад рассчитывался в приближении Кирквуда–Мюллера [5]

$$\Delta G_{дисп}^{\circ} = 16\pi N_A^2 E \alpha_L \alpha_s / 3V^{\circ} \sigma_{12}^3 (\alpha_L / \chi_L + \alpha_s / \chi_s), \quad (5)$$

где E – энергия электрона, V° – молярный объем растворителя, α_L и χ_L – электрическая поляризуемость и магнитная восприимчивость молекулы растворителя, α_s и χ_s – то же для сольватного комплекса; последние величины рассчитывались в приближении аддитивности из свойств молекул и иона. Величина σ_{12} рассчитывалась как полусумма диаметров молекулы растворителя и сольватного комплекса. Величина индукционного вклада рассчитывалась в приближении Дебая [5]

$$\Delta G_{инд}^{\circ} = 4\pi N_A^2 \mu_L^2 \alpha_s / 3V^{\circ} \sigma_{12}^3, \quad (6)$$

где μ_L – электрический дипольный момент молекулы растворителя. Стандартная энтальпия

неэлектростатических взаимодействий рассчитывалась по формуле

$$\Delta H_{нэл}^{\circ} = \Delta G_{нэл}^{\circ} (1 + \rho T), \quad (7)$$

где T – абсолютная температура, ρ – коэффициент объемного расширения растворителя. Стандартная энтропия неэлектростатических взаимодействий рассчитывалась по формуле

$$\Delta S_{нэл}^{\circ} = \Delta G_{нэл}^{\circ} \rho. \quad (8)$$

Член $\Delta Y_{конц}$, отличный от нуля для $\Delta G_{сол}^{\circ}$ и $\Delta S_{сол}^{\circ}$, учитывает различие стандартных состояний в газовой и жидкой фазах. Нами для раствора выбрано стандартное состояние в шкале мольных долей; для этой шкалы

$$\Delta G_{конц}^{\circ} = RT \ln(RT/V^{\circ}), \quad (9)$$

$$\Delta H_{конц}^{\circ} = 0, \quad (10)$$

$$\Delta S_{конц}^{\circ} = -R [\ln(RT/V^{\circ}) + 1 - \rho T]. \quad (11)$$

Обоснования выбора этих формул даны в предыдущих работах [1 - 3]. Ранее диаметр сольватного комплекса иона рассчитывался равным $(2\sigma_L + \sigma_{ион})$. Нами было предположено, что заниженные значения энергии Гиббса и энтропии сольватации ионов обусловлены неточным расчетом диаметра сольватного комплекса, поскольку молекулы растворителя второй координационной сферы могут заходить в пространство между молекулами первой координационной сферы сольватного комплекса благодаря рыхлой структуре сольватного комплекса. Тем самым уменьшается эффективный диаметр сольватного комплекса, что приводит к некоторому увеличению энергии взаимодействия сольватного комплекса с растворителем. Поправку, учитывающую уменьшение эффективного диаметра сольватного комплекса иона, мы вводим в простейшем приближении, для случая, когда молекула второй координационной сферы иона находится в плоскости поперечного сечения сольватного комплекса, проходящую через ион и четыре молекулы растворителя (для октаэдрического сольватного комплекса), как показано на рисунке. Как видно из рисунка, при учете эффекта вхождения молекул второй координационной сферы иона диаметр сольватного комплекса уменьшается в $\sqrt{2}$ раза. Таким образом, диаметр сольватного комплекса рассчитывался по формуле

$$\sigma_s = (\sigma_{ион} + 2\sigma_L) / \sqrt{2}. \quad (12)$$

Количественные характеристики молекул и растворителей взяты из [5]. Координационное число фторид-анионов взято равным 4, а остальных анионов – равным 6 [7]. Ионные радиусы взяты по Полингу.

Таблица 1. Стандартные энергии Гиббса сольватации анионов (кДж/моль)

Растворитель	Ион	$\Delta G_{\text{исп}}^{\circ}$	$-\Delta G_{\text{газ}}^{\circ a}$	$-\Delta G_{\text{эл}}^{\circ}$	$-\Delta G_{\text{нэл}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{конц}}^{\circ}$	$-\Delta G_{\text{сольв}}^{\circ}$	
							расчет	опыт
Вода	F ⁻	46	227	287	45	18	495	433
Вода	OH ⁻	46	228	235	46	18	445	400
Вода	Cl ⁻	46	125	268	43	18	372	316
Вода	Br ⁻	46	107	256	41	18	340	303
Вода	I ⁻	46	73	256	39	18	304	256
Ацетонитрил	F ⁻	23	193	204	36	15	395	388
Ацетонитрил	Cl ⁻	23	115	194	32	15	303	273
Ацетонитрил	Br ⁻	23	109	191	31	15	293	271
Ацетонитрил	I ⁻	23	82	187	30	15	269	237
ДМСО	Cl ⁻	115	140	169	35	14	215	278
ДМСО	Br ⁻	115	121	167	34	14	193	274
ДМСО	I ⁻	115	96	164	32	14	163	247
Метанол	Cl ⁻	19	129	217	39	16	350	303
Этанол	Cl ⁻	35	132	188	36	15	306	296
Пропанол-1	Cl ⁻	56	141	169	36	14	276	290
Пропанол-2	Cl ⁻	48	133	167	34	14	272	-
трет-Бутанол	Cl ⁻	57	129	151	34	14	243	-

^a – Экспериментальные данные работ [8 - 11].

Таблица 2. Стандартные энтальпии сольватации анионов (кДж/моль)

Растворитель	Ион	$\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}$	$-\Delta H_{\text{газ}}^{\circ a}$	$-\Delta H_{\text{эл}}^{\circ}$	$-\Delta H_{\text{нэл}}^{\circ}$	$-\Delta H_{\text{сольв}}^{\circ}$	
						расчет	опыт
Вода	OH ⁻	220	398	240	49	467	448
Вода	F ⁻	220	398	243	48	519	474
Вода	Cl ⁻	220	286	273	46	385	340
Вода	Br ⁻	220	280	268	44	372	326
Вода	I ⁻	220	235	260	42	317	268
Ацетонитрил	F ⁻	166	382	211	50	477	-
Ацетонитрил	Cl ⁻	166	282	201	46	363	321
Ацетонитрил	Br ⁻	166	247	198	44	323	318
Ацетонитрил	I ⁻	166	218	194	42	288	275
ДМСО	Cl ⁻	265	382	175	45	334	321
ДМСО	Br ⁻	265	346	170	43	294	322
ДМСО	I ⁻	265	300	167	41	243	280
Ацетон ^б	Cl ⁻	185	233	157	35	240	-
Ацетон ^б	Br ⁻	185	209	153	35	213	-
Ацетон ^б	I ⁻	185	172	148	34	168	-
Метанол	Cl ⁻	187	301	229	53	396	332
Этанол	Cl ⁻	212	339	202	48	377	332
Пропанол-1	Cl ⁻	237	368	188	47	366	332
Пропанол-2	Cl ⁻	228	340	183	45	340	-
трет-Бутанол	Cl ⁻	234	353	205	49	373	-

^a – Экспериментальные данные работ [8 - 11], ^б – расчетные данные (методом Монте-Карло) работы [12].

Таблица 3. Стандартные энтропии сольватации анионов (Дж/(моль К))

Растворитель	Ион	$\Delta S_{исп}^{\circ}$	$-\Delta S_{газ}^{\circ a}$	$-\Delta S_{эл}^{\circ}$	$-\Delta S_{нэл}^{\circ}$	$\Delta S_{конц}^{\circ}$	$-\Delta S_{сольв}^{\circ}$	
							расчет	опыт
Вода	ОН ⁻	545	568	14	12	68	117	161
Вода	F ⁻	545	585	17	12	68	137	137
Вода	Cl ⁻	545	540	16	11	68	90	80
Вода	Br ⁻	545	577	16	11	68	127	77
Вода	I ⁻	545	544	15	10	68	92	40
Ацетонитрил	F ⁻	420	636	24	49	55	345	—
Ацетонитрил	Cl ⁻	420	562	23	44	56	265	161
Ацетонитрил	Br ⁻	420	461	22	43	56	162	158
Ацетонитрил	I ⁻	420	456	22	41	56	155	127
ДМСО	Cl ⁻	466	810	8	32	57	441	144
ДМСО	Br ⁻	466	772	8	31	57	402	161
ДМСО	I ⁻	466	734	8	29	57	362	111
Метанол	Cl ⁻	524	577	41	46	59	199	97
Этанол	Cl ⁻	554	697	48	40	56	287	121
Пропанол-1	Cl ⁻	565	760	61	36	54	346	141
Пропанол-2	Cl ⁻	561	695	66	37	54	291	—
трет-Бутанол	Cl ⁻	553	761	71	48	51	378	—

^a – Экспериментальные данные работ [8 - 11].

В табл. 1 - 3 приведены рассчитанные значения вкладов, а также суммарные значения рассчитанных ТДФ сольватации галоген-анионов; в последних столбцах таблиц приведены “экспериментальные” значения ТДФ сольватации, взятые по данным [5, 6]. Сравнение рассчитанных и “экспериментальных” значений ТДФ сольватации показывает удовлетворительное согласие их между собой. Для стандартных энергий Гиббса сольватации среднее относительное отклонение составляет 6% для неводных растворов, кроме диметилсульфоксида; для водных растворов оно равно 16%. Для стандартных энтальпий сольватации среднее относительное расхождение между рассчитанными и “экспериментальными” данными составляет в случае неводных растворов 9%, водных – 13%. Для стандартных энтропий сольватации среднее относительное расхождение для всех растворов составляет порядка 30%, т.е. хуже, чем для других ТДФ, как и в случае катионов.

Отметим, что предложенный метод расчета позволил рассчитать все три ТДФ, включая энтропию сольватации, в водных растворах, в удовлетворительном приближении. Мы рассчитали также ТДФ сольватации гидроксоанионов в воде в удовлетворительном согласии с “экспериментальными” данными. Несколько хуже обстоит дело с расчетом ТДФ сольватации в диметилсульфоксиде, где в случае энтропии согласие неудовлето-

рительное. Отметим, что аналогичная ситуация встретилась также при расчете ТДФ сольватации катионов в диметилсульфоксиде [1 - 3].

Совокупность результатов расчетов ТДФ сольватации катионов [1 - 3] и анионов (в настоящей работе) позволяет сделать следующие общие выводы. Сравнение величин вкладов отдельных ступеней цикла показывает, что в случае стандартной энергии Гиббса основными являются вклады образования сольватного комплекса в газовой фазе и борновская энергия его взаимодействия с растворителем; в случае энтальпии к этим двум вкладам добавляется энтальпия испарения молекул. Энтропия сольватации определяется балансом двух близких по величине и противоположных по знаку величин – энтропии испарения n молекул и энтропии образования сольватного комплекса в газовой фазе. Вследствие этого возрастает неточность расчета стандартной энтропии сольватации.

Таким образом, предложенный нами метод позволяет оценить ТДФ сольватации катионов и анионов в различных растворителях, исходя из доступных экспериментальных величин и не прибегая к подгоночным параметрам. Рассмотрению ТДФ сольватации ионных соединений на основе данного метода будет посвящено отдельное сообщение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мишустин А.И., Столыпин В.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 9. С. 2329.
2. Мишустин А.И., Столыпин В.Ф. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1345.
3. Мишустин А.И., Столыпин В.Ф. // Там же. 1993. Т. 67. № 11. С. 2307.
4. Кебарле П. // Ионы и ионные пары в органических реакциях. М.: Наука, 1986. С. 41.
5. Marcus Y. Ion solvation. N.Y.: J. Wiley, 1985.
6. Randles J.E.B. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. № 12. P. 1573.
7. Дорош А.К. Структура конденсированных систем. Львов: Вища школа, 1981. 176 с.
8. Hiraoka K., Mizuse S. // Chem. Phys. 1987. V. 118. P. 457.
9. Hiraoka K., Mizuse S., Yamabe S. // J. Chem. Phys. 1988. V. 92. P. 3943.
10. Magnera T.F., Caldwell G., Sunner J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6140.
11. Meot-Ner (Mautner) M., Speller C.V. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 6616.
12. Guillot B., Guissani Y., Borgis D., Bratos S. // J. Chim. Phys. 1989. V. 86. P. 977.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.571

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ
РЕАКЦИЙ ОТРЫВА АТОМА ВОДОРОДА

© 1994 г. Е. Т. Денисов

Российская академия наук, Институт химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 06.10.93 г.

Энергии активации реакций типа $X' + YH \rightarrow XH + Y'$, где X' – атом или гидроксил, а YH – молекула, проанализированы в рамках параболической модели. Установлено, что энергия активации этих реакций зависит от силовых постоянных связей $X-H$ и $Y-H$, а также от энтальпии реакции, триплетного отталкивания, сродства к электрону атомов X и Y и радиуса атомов X и Y . Получены эмпирические уравнения, связывающие энергию активации с этими факторами.

Реакции атомов с молекулами уже анализировались в рамках параболической модели [1]. В настоящей работе для анализа использован дополнительный обширный экспериментальный материал (рассмотрена 31 реакция) и получены новые эмпирические корреляционные уравнения, описывающие взаимосвязь между энергией активации реакции отрыва и физическими параметрами реагентов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Параболическая модель описана в [1 - 3]. Переходное состояние в этой модели характеризуется следующими параметрами: энтальпией реакции ΔH_e , энергией активации E_e , расстоянием r_e , на которое в результате элементарного акта переносится атом водорода, коэффициентами b_i и b_f , каждый из которых характеризует зависимость потенциальной энергии рвущейся (i) и образующейся (f) связей от амплитуды колебания ($2b_i^2$ – силовая постоянная i -й связи), координатой переходного состояния r^* и коэффициентом $\alpha = b_i/b_f$. Соответствующие формулы для вычисления величин приведены в [2, 3].

Параметр br_e , характеризующий реакцию данного класса, вычисляли по формуле

$$br_e = \alpha (E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2} \quad (1)$$

Энергию активации термонеutralной реакции E_{e0} ($E_{e0} = E_e$ при $\Delta H_e = 0$) вычисляли по уравнению

$$E_{e0}^{1/2} = (br_e) (1 - \alpha)^{-1} = b_i b_f r_e / (b_i + b_f), \quad (2)$$

а отношение r^*/r_e , характеризующее положение переходного состояния на отрезке r_e , – по формуле

$$\frac{r^*}{r_e} = \frac{E_e^{1/2}}{br_e} = \frac{E_e^{1/2}}{\alpha (E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2}} \quad (3)$$

Значения энергий активации взяты из [4 - 6] (все они относятся к газофазным реакциям), энергии связей – из [7, 8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакции атома водорода
с многоатомными молекулами

Исходные величины ΔH_e , E_e и α , а также вычисленные по формулам (1) - (3) значения параметров br_e , E_{e0} и r^*/r_e для реакций типа $X' + HY \rightarrow XH + Y'$, где X – водород, кислород и гидроксил, приведены в табл. 1. Из значений E_{e0} видно, что энергия активации этих реакций в термонеutralных условиях варьирует в широком диапазоне от 32 до 87 кДж/моль. В значительной степени изменение E_{e0} зависит от множителя $\beta = b_i b_f (b_i + b_f)^{-1}$, т.е. от силовых постоянных образующейся и рвущейся связей. Ниже приведены значения этого множителя для пяти реакций $H' + M$:

M	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HSiR ₃	H ₂ S
$\beta \times 10^{-11}$	1.97	2.14	2.25	1.69	1.89

Величина β^2 , которая входит в выражение для E_{e0} (формула (2)), меняется в диапазоне от 3.6 до 5.1. Положение переходного состояния на координате реакции r^*/r_e меняется от 0.26 для экзотермичной реакции $H' + HONO$ до 0.56 для эндотермичной реакции $H' + H_2O$. Уместно отметить, что для термонеutralной реакции $r^* = r_0^* = 0.5r_e$ только при условии $b_i = b_f$. При неравенстве силовых постоянных реагирующих связей значение $r_0^* \neq 0.5r_e$, а зависит от α и равно $(1 + \alpha)^{-1}$; для реакций, приведенных в табл. 1, величина r_0^*/r_e меняется в диапазоне от 0.38 до 0.54.

Из параметра br_e , характеризующего данный класс реакций, можно вычислить расстояние r_e , которое характеризует переходное состояние как

Таблица 1. Кинетические параметры реакций H[•], O и HO[•] с многоатомными молекулами (величины ΔH_e, E_e и E_{e0} приведены в кДж/моль, br_e – в кДж^{1/2}/моль^{1/2})

Реакция	ΔH _e	E _e	α	br _e	E _{e0}	r [*] /r _e
H [•] + CH ₄	-6.5	51.5	0.91	14.08	54.6	0.51
H [•] + NH ₃	7.1	56.4	1.04	14.84	52.7	0.51
H [•] + H ₂ O	57.5	107.8	1.15	18.52	74.4	0.56
H [•] + CH ₃ OH	-3.8	35.2	1.17	13.22	37.3	0.45
H [•] + HSi(CH ₃) ₃	-67.5	21.0	0.69	11.35	45.0	0.40
H [•] + H ₂ S	-63.3	21.4	0.83	12.36	45.6	0.37
O + CH ₄	6.0	52.8	0.85	13.11	50.0	0.55
O + NH ₃	23.3	49.7	0.89	11.61	37.8	0.61
O + H ₂ O	73.8	97.2	0.98	14.59	54.4	0.68
O + CH ₃ OH	12.6	38.7	0.97	11.22	32.2	0.55
O + H ₂ S	-50.9	23.3	0.71	10.94	41.0	0.44
HO [•] + CH ₄	-64.4	34.8	0.79	13.75	59.0	0.43
HO [•] + NH ₃	-51.0	26.0	0.91	13.08	46.9	0.39
HO [•] + CH ₃ OH	-61.9	24.6	0.97	13.99	50.4	0.35
HO [•] + SiH ₄	-111.9	12.2	0.62	10.29	40.8	0.34
HO [•] + H ₂ S	-125.2	14.9	0.73	12.25	50.4	0.32
HO [•] + HONO	-171.0	23.2	0.97	18.36	86.7	0.26
HO [•] + HOCl	-92.0	24.3	0.97	15.42	61.1	0.32

Таблица 2. Параметры переходного состояния реакций атомов с многоатомными молекулами (r_e и Δr – в м, энергии – в кДж/моль, br_e – в кДж^{1/2}/моль^{1/2})

X...H...Y	r _e × 10 ¹¹	D _{X-Y}	Δr × 10 ¹¹	b _{XY} × 10 ⁻¹¹	D _T	ΔD _{EA}
H...H...CH ₃	3.762	455.8	11.50	3.743	60.7	32.4
H...H...NH ₂	3.334	469.4	10.79	4.321	54.6	83.6
H...H...OCH ₃	2.743	458.5	10.16	4.820	46.6	140.2
H...H...Si(CH ₃) ₃	3.967	390.9	11.38	2.861	75.3	0
H...H...SH	3.599	396.8	11.02	3.434	59.4	40.8
O...H...CH ₃	3.491	383.4	9.53	3.642	65.1	82.8
O...H...OH	3.078	285.6	7.47	6.739	14.5	0
O...H...SH	3.186	400.0	12.03	4.564	25.7	155.0
HO...H...CH ₃	3.600	392.7	9.82	3.642	64.6	98.0
HO...H...OCH ₃	2.976	185.0	7.54	6.739	4.4	8.0
F...H...R	3.674	465.2	9.90	3.790	81.7	197.8
Cl...H...R	2.698	354.0	8.54	3.388	76.1	44.6
Br...H...R	3.537	299.3	9.20	2.923	63.2	14.8
I...H...R	3.580	241.4	9.18	2.203	65.8	-22.2

прямой, так и обратной реакций. Значения r_e приведены в табл. 2; для реакций типа X[•] + RH величины r_e вычислены из параметров br_e, приведенных в работе [1]. Эти параметры изменяются от 2.7 × 10⁻¹¹ до 4.0 × 10⁻¹¹ м, т.е. в достаточно узком диапазоне. Изменение r_e при переходе от одной реакции к другой связано с двумя факторами [1 - 3]: энергией триплетного отталкивания D_T и различием в электроотрицательности ΔD_{EA} атомов, образующих активный центр.

Энергия триплетного отталкивания вычислялась по формуле Сато [9]:

$$D_T \cong D_e \exp(-bD_e^{-1/2} \Delta r), \quad (4)$$

где b характеризует связь X-Y, D_e – энергия диссоциации связи X-Y, включающая энергию нулевого колебания, а Δr – амплитуда колебания этой связи в переходном состоянии (Δr = r_{X-H} + r_{Y-H} + r_e - r_{X-Y}).

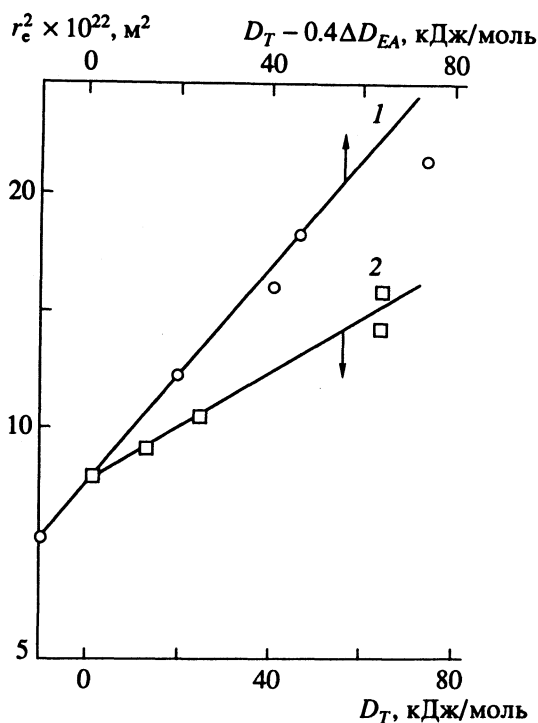


Рис. 1. Зависимость r_e^2 для реакций $H' + NY$ от $D_T - 0.4\Delta D_{EA}$ (1) и от D_T для реакций $O' + NY$ и $HO' + NY$ (2) от D_T (по данным табл. 2).

Различие в электроотрицательности X и Y определялось по Полингу как разность энергий диссоциации связей:

$$\Delta D_{EA} = D_{Y-X} - (D_{X-X} + D_{Y-Y})/2. \quad (5)$$

Величины D_{Y-H} , D_T и ΔD_{EA} для каждой из реакций приведены в табл. 2. Между r_e и величинами D_T и

Таблица 3. Кинетические параметры реакций H' , O и HO' с двухатомными молекулами (величины ΔH_e , E_e и E_{e0} приведены в кДж/моль, br_e - в кДж^{1/2}/моль^{1/2})

Реакция	ΔH_e	E_e	α	br_e	E_{e0}	r^*/r_e
$H' + H_2$	0.0	58.2	1.00	15.26	58.2	0.500
$H' + NF$	110.4	130.0	1.30	17.00	54.6	0.671
$H' + HCl$	-12.9	33.7	0.95	12.29	39.7	0.471
$H' + HBr$	-80.0	20.1	0.85	13.00	49.3	0.345
$H' + HI$	-150.0	13.8	0.74	13.22	57.5	0.28
$O + H_2$	12.4	63.3	0.85	14.04	57.4	0.57
$O + HCl$	3.4	41.5	0.81	11.38	40.0	0.57
$O + HBr$	-63.8	24.5	0.73	11.80	46.6	0.73
$O + HI$	-133.8	15.6	0.63	11.71	51.3	0.64
$HO' + HCl$	-70.3	19.6	0.83	12.30	45.3	0.36
$HO' + HBr$	-137.6	14.8	0.74	13.01	55.8	0.30
$HO' + HI$	-207.6	11.3	0.65	12.95	61.7	0.26
$HO' + H_2$	-57.5	50.32	0.87	16.15	74.4	0.44

ΔD_{EA} установлена следующая эмпирическая зависимость для реакций с участием атомов водорода:

$$10^{22} \times r_e^2, \text{ м}^2 = 8.36 + 0.12D_T - 4.8 \times 10^{-2}\Delta D_{EA}. \quad (6)$$

С увеличением триплетного отталкивания значения r_e и E_{e0} увеличиваются, а с увеличением ΔD_{EA} , наоборот, уменьшаются. На рис. 1 показана линейная зависимость между r_e^2 и разностью $D_T - 0.4\Delta D_{EA}$, которая согласуется с зависимостью r_e от D_T и ΔD_{EA} .

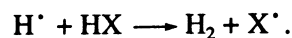
Иная зависимость получается для несущих свободную валентность на кислороде O и $\cdot OH$. Параметр r_e для пяти реакций отрыва H' с участием O и $\cdot OH$ зависит только от энергии триплетного отталкивания D_T (см. рис. 1, прямая 2):

$$10^{22} \times r_e^2, \text{ м}^2 = 8.53 + 6.3 \times 10^{-2}D_T. \quad (7)$$

Для реакций атомов кислорода, фтора, брома и иода с C-H-связью метана наблюдаются очень близкие значения r_e : $(3.57 \pm 0.07) \times 10^{-11}$ м. При этом для реакций O, Br и I очень близки и значения D_T (табл. 2).

Реакции атомов с двухатомными молекулами

Исходные данные и результаты расчетов br_e , E_{e0} и r^*/r_e для реакций H' , O и $\cdot OH$ с двухатомными молекулами HX представлены в табл. 3. Параметр br_e для этих реакций меняется от 11.7 до 17.0 кДж^{1/2}/моль^{1/2}, а E_{e0} от 40 до 74 кДж/моль. В табл. 4 приведены значения r_e , вычисленные из данных табл. 3, которые для реакций такого типа составляют $(3.1 - 4.3) \times 10^{-11}$ м. В табл. 4 также приведены энергии связи D_{X-Y} , параметры Δr (см. выше), коэффициенты b_{XY} и вычисленные на их основе энергии триплетного отталкивания D_T , ΔD_{EA} . В этих реакциях на энергию активации и r_e , кроме D_T и ΔD_{EA} , влияет еще один фактор, а именно, радиус атома X в реакции типа



Для реакций H' с H_2 , HF и HI выполняется следующее корреляционное уравнение:

$$10^{22} \times r_e^2, \text{ м}^2 = 4.035 + 6.44 (r_X/r_Y)^{1/2} + 5.78 \times 10^{-2}D_T - 2.25 \times 10^{-2}\Delta D_{EA}. \quad (8)$$

Для реакций H' с HCl, HBr и HI выполняется несколько иное корреляционное уравнение:

$$10^{22} r_e, \text{ м}^2 = 9.72 (r_X/r_H)^{1/2} + 9.67 \times 10^{-3}D_T - 7.14 \times 10^{-2}\Delta D_{EA}. \quad (9)$$

В обеих сериях реакций четко видна достаточно сильная зависимость r_e и E_{e0} от радиуса атома X. Уравнение (9) отражает также более слабую за-

Таблица 4. Параметры переходного состояния реакций атомов с двухатомными молекулами (r_e и r – в м, энергии – в кДж/моль, br_e – в кДж^{1/2}/моль^{1/2}, в скобки заключены величины, оцененные приближенно)

X...H...Y	$r_e \times 10^{11}$	D_{X-Y}	$\Delta r \times 10^{11}$	$b_{XY} \times 10^{-11}$	D_T	ΔD_{EA}
H...H...H	3.692	462.3	11.11	4.133	54.6	0
H...H...F	3.154	591.4	10.57	5.390	56.8	278.2
H...H...Cl	3.122	449.5	10.38	3.937	64.4	95.4
H...H...Br	3.697	382.2	11.11	3.516	51.8	53.7
H...H...I	4.303	312.2	11.72	3.072	40.7	4.8
H...H...O	2.903	449.8	10.47	4.837	41.3	167.5
H...H...OH	3.908	519.8	11.10	4.740	51.8	167.5
O...H...Cl	2.891	265.4	8.54	3.796	36.3	36.6
O...H...Br	3.356	231.3	9.10	3.786	24.0	27.4
O...H...I	3.812	222.0	9.50	3.417	25.1	39.0
HO...H...Cl	3.124	251.0	8.45	(3.80)	33.1	23.0
HO...H...Br	3.700	234.0	9.22	(3.80)	23.7	30.9
HO...H...I	4.215	234.0	9.68	(3.40)	27.2	51.0

висимость E_{e0} от D_T для указанных реакций и в то же время ее более сильную зависимость от ΔD_{EA} .

Для реакций атомов O и радикалов HO* с молекулами NH, где X = Cl, Br и I, явной зависимости r_e от D_T и ΔD_{EA} не наблюдается, но имеет место линейная зависимость r_e от радиуса атома X (рис. 2). Для реакций с участием атома кислорода справедлива зависимость $r_e = 0.29 r_X$, а для реакций HO* с NH зависимость $r_e = 0.32 r_X$.

Вклад различных факторов в энергию активации реакций атомов с молекулами

Эмпирические уравнения (6) - (9) позволяют оценить вклад каждого из факторов, влияющих на активационный барьер реакции, в ее энергию активации. Энергия активации каждого класса реакций радикального отрыва в термонеutralных условиях состоит из двух сомножителей, а именно $b_i^2 b_j^2 (b_i + b_j)^{-2} = \gamma$ и r_e^2 (формула (2)). Зависимость r_e^2 от D_T и ΔD_{EA} имеет вид

$$10^{22} \times r_e^2, \text{ м}^2 = B + CD_T + F\Delta D_{EA}. \quad (10)$$

Поэтому энергию активации E_{e0} можно выразить в виде суммы:

$$E_{e0} = \Delta E_R + \Delta E_T + \Delta E_{EA}, \quad (11)$$

где ΔE_R – активационный барьер, вызванный отталкиванием электронных оболочек атомов X, H и Y в переходном состоянии, $\Delta E_R = \gamma B$; ΔE_T – активационный барьер, обусловленный триплетным отталкиванием, $\Delta E_T = \gamma CD_T$; ΔE_{EA} – величина, на которую снижается активационный барьер вследствие различной электроотрицательности фрагментов X и Y, $\Delta E_{EA} = \gamma F \Delta D_{EA}$, коэффициент $F < 0$.

В табл. 5 приведены результаты расчета r_e и ΔE_T , и ΔE_R , ΔE_{EA} по формулам (6) - (9). Из сравнения величин r_e , вычисленных из экспериментальных данных и из корреляционных уравнений, видно, что во многих случаях они совпадают, а расхождение между ними не превышает 2%. Триплетное отталкивание (см. значения ΔE_T) вносит существенный вклад в энергию активации в реакциях типа H* + YH (от 13 до 30 кДж/моль), а также O + RH и HO* + RH (18 - 20 кДж/моль). В реакциях

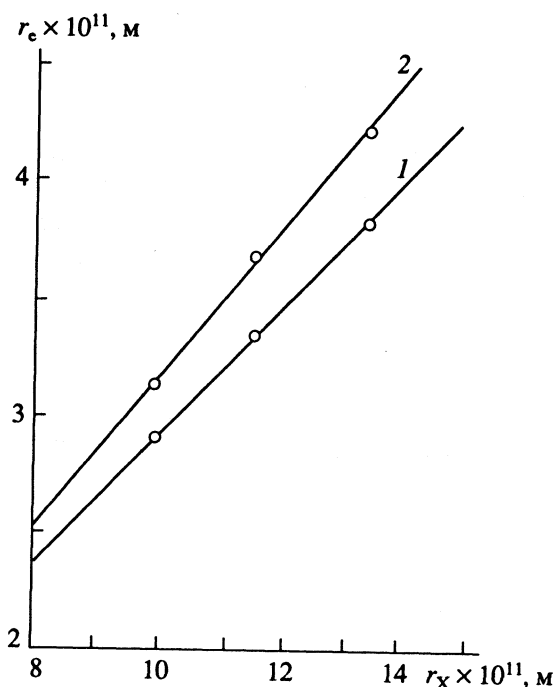


Рис. 2. Корреляция между r_e и r_X для реакций O + NH (1) и HO + NH (2), где X = Cl, Br, I.

Таблица 5. Вклад триплетного отталкивания ΔE_T , электроотрицательности ΔE_{EA} и отталкивания электронных оболочек ΔE_R в энергию активации (r_e приведены в м, энергии – в кДж/моль)

X...H...Y	$r_e \times 10^{11}$		$b_i b_f (b_i + b_f)^{-1} \times 10^{11}$	E_{e0}	ΔE_T	ΔE_{EA}	ΔE_R
	опыт	расчет					
H...H...H	3.69	3.69	2.066	58.2	13.5	0	44.7
H...H...F	3.15	3.15	2.339	54.3	18.0	-34.3	70.6
H...H...Cl	3.12	3.12	2.016	39.6	2.5	-27.7	64.8
H...H...Br	3.70	3.70	1.900	49.4	1.8	-13.8	61.4
H...H...I	4.30	4.30	1.762	57.5	1.2	-1.1	57.4
H...H...CH ₃	3.76	3.75	1.968	54.5	28.2	-6.0	32.3
H...H...NH ₂	3.33	3.28	2.140	49.3	30.0	-18.4	37.7
H...H...OCH ₃	2.74	2.69	2.225	35.8	27.7	-33.3	41.4
H...H...SH	3.60	3.68	1.872	47.5	25.0	-6.9	29.4
O...H...CH ₃	3.49	3.55	2.114	56.3	18.3	0	38.0
O...H...OH	3.08	3.07	2.394	54.0	5.2	0	48.8
O...H...SH	3.19	3.19	2.008	41.0	6.5	0	34.5
HO...H...CH ₃	3.60	3.55	2.208	61.4	19.8	0	41.6
HO...H...CH ₃	3.60	3.55	2.208	61.4	19.8	0	41.6
HO...H...OCH ₃	2.98	2.97	2.390	50.4	1.6	0	48.8

Cl, Br и I с H₂ вклад триплетного отталкивания в E_{e0} невелик (1.2 - 2.5 кДж/моль). Небольшой вклад вносит триплетное отталкивание и в активацию реакций HO· + HOCH₃ (реагирует O–H-связь) и O + H₂S (1.6 и 6.5 кДж/моль). Таким образом, вклад триплетного отталкивания в E_{e0} зависит как от энергии несвязывающей орбитали в переходном состоянии D_T , так и от природы атомов, из которых формируется реакционный центр переходного состояния (ср. коэффициент C в уравнениях (6) - (9), где он меняется от 0.12 до 0.01 м² моль/кДж).

Различное сродство к электрону существенно снижает активационный барьер в реакциях типа H· + HF, H· + HCl и H· + HBr (на 14 - 34 кДж/моль) и в реакциях H· + NH₃ и H· + HOCH₃ (реагирует O–H-связь). Примечательно, что в реакциях атомов кислорода и радикалов гидроксила с Y–H-связями, где полярная природа переходного состояния очевидна, различие электроотрицательностей не отражается на энергии активации. Из значений ΔE_R видно, что отталкивание внешних

электронных оболочек атомов, из которых сформирован реакционный барьер, всегда вносит большой вклад в энергию активации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т. // Хим. физика. 1992. Т. 11. С. 1328.
2. Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 461.
3. Denisov E.T. // Mendeleev Commun. 1992. V. 2. № 1. P. 1.
4. NIST Chemical Kinetics Data base. Version 20. 1990. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, Maryland, US.
5. Comprehensive Chemical Kinetics. V. 18. Amsterdam: Elsevier Publ. Co., 1976. P. 111.
6. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // Phys. and Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. № 2. P. 881.
7. McMillen D.F., Golden D.M. // Amer. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 493.
8. Handbook of Chemistry and Physics. 68 Ed. Boca Raton. Florida: CRC Press, 1987 - 88. P. F-178.
9. Sato S. // J. Chem. Phys. 1975. V. 23. P. 592, 2456.

**ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ
НА ПЕРЕНОС ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ
ИЗ ПАЛЛАДИЙРУТЕНИЕВОГО СПЛАВА**

© 1994 г. М. М. Ермилова, Л. С. Морозова, Н. В. Орехова, В. М. Грязнов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

Поступила в редакцию 16.11.93 г.

Изучено гидрирование циклических углеводородов, содержащих от семи до двенадцати атомов углерода и от одной до трех двойных связей, на палладий-рутениевом мембранном катализаторе. Установлено, что при подаче водорода диффузией через мембрану скорость гидрирования превышает скорость гидрирования, достигаемую при подаче водорода в смеси с парами углеводорода тем больше, чем выше адсорбционная способность углеводородов.

Скорость переноса водорода при гидрировании выше, чем при диффузии в поток аргона при прочих равных условиях. Количество водорода, переносимого через мембранный катализатор, возрастает с ростом числа двойных связей в гидрируемой молекуле углеводорода. Более половины продиффундировавшего в зону гидрирования водорода присоединяется к гидрируемому веществу. Отношение этого количества водорода к десорбируемому в газовую фазу зоны гидрирования возрастает с ростом размера гидрируемой молекулы при равном числе двойных связей.

Исследовано распределение водорода между продуктами гидрирования, объемом мембранного катализатора и газовой фазой при гидрировании водородом, подаваемым в смеси с парами углеводорода. Показано, что в стационарном состоянии устанавливается определенное постоянное соотношение между скоростью сорбции водорода мембранным катализатором и скоростью реакции. Установлена зависимость этого соотношения от типа углеводорода, а также от парциальных давлений водорода и углеводорода. Сделан вывод, что даже при подаче водорода в смеси с парами углеводорода растворенный в мембранном катализаторе водород принимает участие в гидрировании.

Возрастание скорости и селективности гидрирования органических веществ при подаче водорода через палладиевые мембраны известно давно [1, 2]. Позднее было показано, что скорость гидрирования часто превышает скорость переноса водорода через мембрану в поток инертного газа [3]. Предполагалось, что возрастание скорости переноса водорода при гидрировании связано с самим протеканием реакции. Этот эффект был подробно изучен при гидрировании пентадиена-1,3, изопрена и циклопентадиена на мембранном катализаторе из сплава палладия с рутением [4]. В ходе этого исследования было впервые показано, что используемая на гидрирование доля водорода, дополнительно продиффундировавшего через мембрану во время реакции, возрастает с ростом адсорбируемости гидрируемого углеводорода.

Цель данной работы – изучение влияния гидрирования циклических углеводородов C_7-C_{12} с различным числом двойных связей на скорость переноса водорода через мембранный катализатор из сплава палладия с рутением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Парофазное гидрирование проводили в двухконтурной цельнопаяной проточно-циркуляционной установке, все детали которой были поме-

щены в термостат для исключения конденсации паров реагентов и продуктов. Реактор из нержавеющей стали был разделен на две камеры мембраной в виде фольги из сплава палладия с 9.8 мас. % рутения. Геометрическая поверхность фольги составляла 21.7 см², толщина фольги – 100 мкм. Фольгу зажимали между двумя фланцами-крышками реактора с помощью прокладок из отожженной меди. Пары исходных углеводородов подавали в реактор в потоке аргона из термостатированных барботеров. Гидрированию подвергали следующие углеводороды: циклогептатриен (ЦГТ), циклооктен (ЦОЕ), циклооктадиен-1,3 (ЦОД-1,3), циклооктадиен-1,5 (ЦОД-1,5), циклооктатетраен (ЦОТ) и циклододекатриен-1,5,9 (ЦДДТ).

Водород подавали в зону реакции в смеси с парами углеводорода или диффузией через мембрану. Опыты проводили при температуре 403 К. Состав исходных смесей и продуктов реакции определяли хроматографически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакции гидрирования изученных углеводородов имели первый порядок по исходному углеводороду в области невысоких парциальных давлений углеводородов и нулевой порядок – при высоких парциальных давлениях. В пределах первого

Влияние природы гидрируемых углеводородов на значения параметров W_1/W_2 , b и r/g

Углеводород	W_1/W_2	b	r/g
ЦГТ	3.0	2.3	2.3
ЦОЕ	1.7	2.4	6.1
ЦОД-1,3	1.8	1.0	6.1
ЦОД-1,5	2.0	1.3	2.1
ЦОТ	1.3	2.0	11.7
ЦДДТ	7.5	2.4	1.3

порядка по углеводородам скорость гидрирования при подаче водорода диффузией через мембрану (W_1) была всегда выше (см. таблицу), чем при подаче водорода в смеси с парами углеводорода (W_2). Отношение W_1/W_2 , как видно из рис. 1, возрастает с ростом парциального давления и адсорбируемости углеводорода. О последней судили по величинам относительных адсорбционных коэффициентов (b), экспериментально най-

денных методом конкурентного гидрирования бинарных смесей углеводородов [5].

Возрастание отношения W_1/W_2 с ростом парциального давления углеводорода прекращалось по достижении нулевого порядка реакции по углеводороду. Значения W_1 и W_2 выравнивались при высоких парциальных давлениях водорода. Это означает, что константы скорости гидрирования углеводородов при разных способах подачи водорода одинаковы, а "мембранный эффект" в области низких парциальных давлений водорода и углеводородов связан с адсорбционной конкуренцией между водородом и углеводородом при подаче их в смеси.

В опытах по гидрированию с подачей водорода через мембрану обнаружилось, что количество водорода, переносимого в зону гидрирования в ходе реакции, превышает скорость переноса водорода в поток аргона в этих же условиях. Так, при температуре 403 К и атмосферном давлении водорода в зоне его подачи в поток аргона переносится от 9.8 до 11.0% от общего

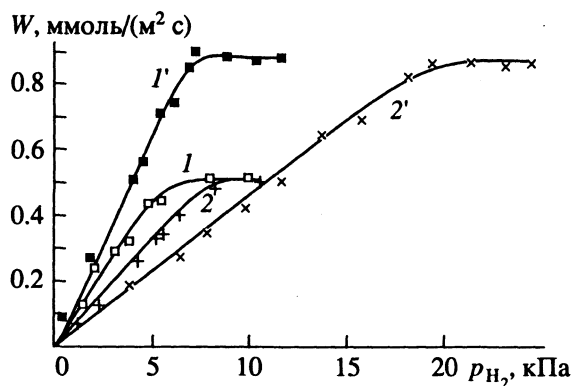


Рис. 1. Влияние парциального давления водорода на скорость гидрирования ЦОТ при подаче водорода в зону гидрирования диффузией через мембранный катализатор (кривые 1 и 1') и в смеси с ЦОТ (кривые 2 и 2'): 1, 2 - $p_{\text{ЦОТ}} = 3.3$ кПа; 1' и 2' - $p_{\text{ЦОТ}} = 6.65$ и 10.64 кПа.

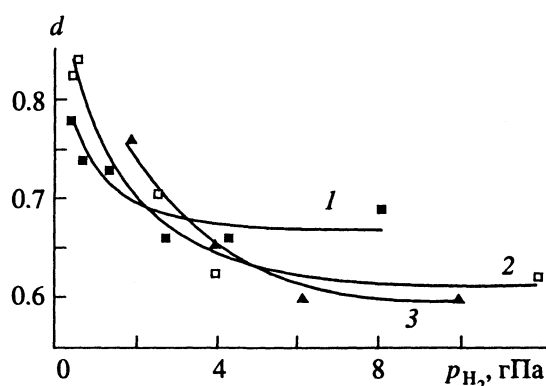


Рис. 2. Зависимости величины d от парциального давления водорода при его подаче в зону гидрирования диффузией через мембрану: 1 - ЦОД-1,5, 2 - ЦДДТ, 3 - ЦГТ.

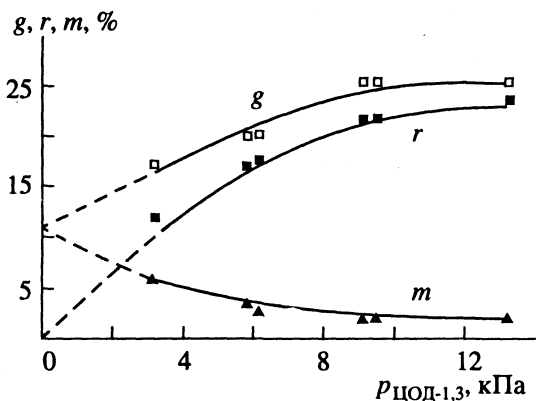


Рис. 3. Влияние парциального давления ЦОД-1,3 на доли водорода, десорбированного в газовую фазу в ходе реакции (g), потребленного в гидрировании (r) и их сумму (m) при подаче водорода в зону гидрирования диффузией через мембрану.

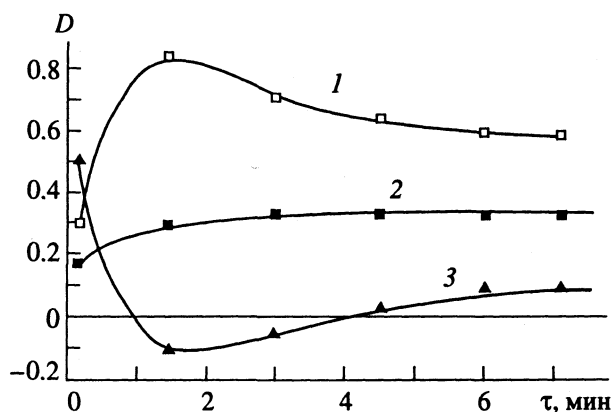


Рис. 4. Изменения в ходе реакции величины D для ЦДДТ (1), ЦГТ (2) и ЦОТ (3) при подаче водорода в зону гидрирования в смеси с парами углеводорода.

количества водорода, введенного в реактор. При гидрировании суммарное количество водорода, израсходованного на гидрирование и десорбированного в газовую фазу зоны гидрирования, составляет от 13.2 до 25.3% от общего количества водорода, введенного в реактор, в зависимости от числа двойных связей в гидрируемой молекуле. По-видимому, дополнительное количество водорода извлекается гидрируемой молекулой непосредственно из объема мембраны, а скорость гидрирования выше, чем скорость рекомбинации атомов водорода, продиффундировавших из объема мембраны к ее поверхности.

Доля водорода, дополнительно извлекаемого в зону гидрирования из объема мембраны ($d = (V_h + V_{д.р} - V_i)/V_h$, где V_i , V_h и $V_{д.р}$ – объемы водорода, находящегося в зоне гидрирования перед реакцией, израсходованного на гидрирование и десорбированного в газовую фазу зоны гидрирования в ходе реакции соответственно), не зависит от парциального давления углеводородов и практически одинакова для разных циклополиенов при высоких парциальных давлениях водорода, составляя около 0.6. В области низких парциальных давлений водорода (от 0.1 до 0.4 кПа) величина d снижается с ростом парциального давления водорода от 0.9 - 0.7 до 0.6. Последующее возрастание парциального давления водорода не изменяет величину d (рис. 2). Это означает, что при высоких парциальных давлениях водорода устанавливается определенное соотношение между количествами водорода, вступающими в реакцию из объема и с поверхности мембранного катализатора. Это соотношение не зависит от типа гидрируемой молекулы.

Наоборот, доли водорода, десорбированного в газовую фазу при гидрировании (g), и израсходованного на гидрирование (r), от его общего количества, зависят от типа углеводорода и его парциального давления (рис. 3) так же, как и их сумма (m). Соотношение r/g зависит и от размера гидрируемой молекулы, снижаясь с ростом числа атомов углерода в молекуле циклополиена при равном числе двойных связей (таблица).

Гидрирование циклополиенов при подаче водорода в смеси с парами углеводородов показало, что величина D , подобная величине d при подаче водорода диффузией ($D = (V_i + V_{д.р} - V_h)/V_i$), изменяется при гидрировании, как это показано на рис. 4. В первые минуты реакции значение D положительно, что указывает на сорбцию водорода катализатором. Скорость гидрирования и количество водорода в газовой фазе при этом малы. Интенсивное поглощение водорода приводит к возрастанию скорости гидрирования. Величина D становится отрицательной, что указывает на дополнительное поглощение водорода из объема катализатора. Последующее стационарное состояние характеризуется определенным соотношением между скоростями сорбции и гидрирования. Это соотношение зависит от типа углеводорода и

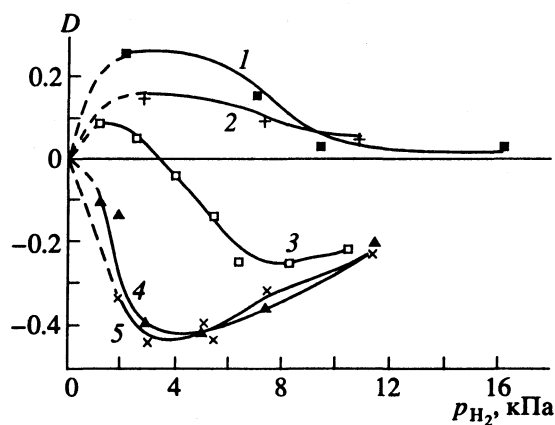


Рис. 5. Зависимость величины D от парциального давления водорода для ЦГТ (1), ЦДТ (2), ЦОТ (3), ЦОД-1,5 (4) и ЦОД-1,3 (5) при подаче паров углеводородов в смеси с водородом.

начального соотношения парциальных давлений водорода и углеводорода. Чем выше скорость гидрирования углеводорода и чем ниже его адсорбируемость, тем выше насыщение мембраны водородом при одном и том же его парциальном давлении в зоне гидрирования (рис. 5). Этот эффект, вероятно, связан с адсорбционной конкуренцией между водородом и углеводородом на поверхности мембраны при подаче водорода и углеводорода в смеси.

Полученные в данной работе результаты показывают, что присутствие циклополиенов C_7-C_{12} в выходной для водорода зоне реактора с мембранным катализатором повышает скорость переноса водорода через мембрану. Растворенный в мембране водород участвует в гидрировании как при подаче диффузией через мембранный катализатор, так и при подаче в смеси с гидрируемым веществом. Однако доли водорода, дополнительно извлекаемого из объема мембраны, по-разному зависят от условий гидрирования в этих двух случаях. Преимущества диффузионной подачи водорода при гидрировании на мембранном катализаторе наиболее очевидны при высоких значениях адсорбируемости и скоростей подачи циклополиолефина.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку данного исследования (проект 93-03-5965).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner C., Hauffe K. // Z. Elektrochem. 1939. В. 45. S. 409.
2. Kowaka M., Joncich M. // J. Mem. Inst. Sci. and Ind. Res. Osaka Univ. 1959. V. 16. P. 107.
3. Simmonds P.G., Shoemaker G.R. // Anal. Chem. 1970. V. 70. P. 881.
4. Gryaznov V.M., Ermilova M.M., Morozova L.S. et al. // J. Less-Common Metals. 1983. V. 89. P. 529.
5. Moro-Oka Y., Ozaki A. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 5124.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИНТЕЗА ОЗОНА
В УСЛОВИЯХ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В КИСЛОРОДЕ

© 1994 г. А. И. Демьяников, А. А. Дементьев

Международная топливно-энергетическая ассоциация, фирма "ИНТЭКОС", Санкт-Петербург
Поступила в редакцию 04.08.93 г.

На основе материала, полученного с помощью численного моделирования, проведен анализ чувствительности синтезируемого барьерным разрядом в кислороде озона к различным элементарным процессам взаимодействия, параметрам электрического поля и виду функции распределения электронов по энергиям. Построена иерархическая последовательность основных кинетических реакций, которая дает возможность делать выборку различных наборов исходных данных, обеспечивающих заранее заданную точность моделирования равновесного озона; общность описанного подхода позволяет применить его к разряду в других средах. Полученные результаты заставляют пересмотреть существующие представления о физическом механизме насыщения получаемого озона и стимулировать дальнейшие его исследования.

Проблема промышленного использования озона, получаемого в барьерном разряде, тесно связана с лабораторным и модельным исследованием физического механизма и условий его формирования. За последние годы был достигнут существенный прогресс в понимании роли многообразных элементарных процессов, в той или иной степени влияющих на озонообразование, включая развал молекулы, ионизацию и возбуждение под действием электронного удара, "прилипание" и "отлипание" электронов, а также взаимодействие с атомами и молекулами, находящимися в возбужденных состояниях [1]. Новые и дополнительные данные о константах таких взаимодействий и их продуктах способствуют уточнению наших представлений о микроразряде и требуют определить место в иерархии процессов, которое они должны занимать.

Постановка задачи. Образование озона в барьерном разряде моделируется с помощью системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих изменение во времени всех взаимодействующих компонентов газовой среды межэлектродного промежутка, электронов и внешнего электрического поля [2]. Помимо образовавшихся атомов кислорода, существенную роль играют возбужденные атомы и молекулы, как способствующие, так и препятствующие эффективному росту числа молекул озона, рассматриваемого нами как конечный продукт микроразряда. При уже образовавшемся озоне условия протекания процессов несколько изменяются, что является причиной насыщения озона в кислороде, наступающего после длительной серии последовательных импульсов микротока.

Данная работа посвящается вопросам модельного исследования степени влияния на озонообразование: 1) различных элементарных процессов

под воздействием ускоренных полей электронов; 2) функции распределения электронов по энергиям в момент протекания тока; 3) уже образованного озона и 4) формы импульса напряженности электрического поля. Результатом этого исследования является оптимальный по количеству набор кинетических реакций, обеспечивающий воспроизведение с заданной точностью всех значимых продуктов микроразряда в численной модели с полной кинетической схемой, применяемой в современных моделях.

Численная модель. Полная математическая модель микроразряда должна включать в себя уравнение электромагнитного поля; уравнение для функции распределения электронов по энергиям; уравнения, описывающие изменение во времени нейтральных, ионизованных, возбужденных компонентов среды и электронов [2]. Полученные нами результаты исследований свидетельствуют о наибольшей чувствительности синтезируемого озона к форме импульса напряженности электрического поля в зазоре между электродами. В этой связи представляется целесообразным использовать имеющиеся экспериментальные данные измерений поля аппаратурой высокого временного разрешения (1 нс) [3], что исключает возможные расхождения результатов моделирования, обусловленные недостатками воспроизведения результирующего поля (с учетом влияния пространственно распределенных зарядов), традиционно получаемого с помощью уравнения Пуассона [1].

Функция распределения электронов по энергиям оказывает влияние на озон через константы

скоростей реакций, которые определяются следующим образом [4]:

$$\alpha_i = (2/m_e)^{1/2} \int_{\epsilon_n}^{\infty} f(\epsilon) \sigma_i(\epsilon) \epsilon d\epsilon, \quad (1)$$

где $f(\epsilon)$ – нормированная функция распределения электронов, такая, что

$$\int_0^{\infty} f(\epsilon) \epsilon^{1/2} d\epsilon = 1; \quad (2)$$

α_i – константа i -ой реакции взаимодействия электронов со средой; ϵ_n – пороговая энергия реакции; σ_i – сечение этого процесса; m_e – масса электрона.

Для оценки функции $f(\epsilon)$ используют уравнение Больцмана [5], решение которого для относительного содержания электронов в лавине выше 10^{-6} - 10^{-5} совпадает с функцией Максвелла [6], тогда как для существенно более низких содержаний должно быть близким к древестеновской [6]. С целью выяснения роли функции распределения электронов в синтезе озона использовались оба указанных выше предельных распределения, а результаты работы модели сравнивались с приведенными в [3], полученными с $f(\epsilon)$ из уравнения Больцмана [7].

Если функция $f(\epsilon)$ известна в любой момент времени t , то временные изменения всех имеющих отношение к озону компонентов y_i могут быть описаны следующими уравнениями:

$$\frac{\partial y_i(t)}{\partial t} = \sum_l \alpha_l \prod_k y_{j(l,k)}(t) a_{il}, \quad (3)$$

$$y_i(0) = y_{i0},$$

где y_{i0} – начальное содержание компонентов среды и электронов; $j(l, k)$ – номера партнеров l -ой реакции с продуктивностью i -ой компоненты a_{il} .

Ввиду сильного различия значений α_l , (3) представляет собой пример “жесткой” системы дифференциальных уравнений, для решения которой использовался специальный алгоритм, описанный в [8]. Выбор шага интегрирования по времени производился автоматически в зависимости от скорости изменения содержания компонентов в заданный момент времени и колебался от 10^{-12} до 10^{-1} с. Промежуточные результаты решения системы записывались в раздел памяти ЭВМ и использовались впоследствии для процесса оптимизации модели.

Если решение системы (3) известно с заданной точностью в любой промежуточный момент времени, то содержание озона или других компонен-

тов в момент установления равновесия может быть записано в следующем виде:

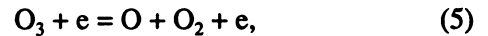
$$y_i(t) = y_{i0} + \sum_l \int_0^{T_p} \alpha_l \prod_k y_{j(l,k)}(t) a_{ik} dt, \quad (4)$$

где T_p – время установления равновесия, составляющее в нашем случае 10^{-2} с.

Из (4) следует, что важность того или иного процесса определяется тремя основными факторами: 1) величиной α_i ; 2) длительностью участия партнеров в процессе и 3) их концентрацией.

Исходные данные. В качестве исходных данных рассматривались 16 компонентов: O_2 , O_2^+ , O_2^- , $O_2(v=1)$, $O_2(^1\Sigma_g^+)$, $O_2(^1\Delta_g)$, $O_2(^3\Sigma_u^+)$, O , O^+ , O^- , $O(^1D)$, O_3 , O_3^+ , O_3^- , O_3^* , e и 102 кинетических реакции со значениями сечений или констант из [9, 10] для фиксированной температуры газа, равной 300 К. В качестве y_{i0} использовались данные, отвечающие чистому кислороду при атмосферном давлении или его смеси с озоном спустя T_p после очередного микрозаряда.

Для выяснения роли процесса разрушения молекул озона электронным ударом



сечение которого экспериментально до сих пор не определено, использовалось значение константы, полученное в [3] по некоторым косвенным соображениям.

В качестве продукта реакции



мы брали, в отличие от авторов [3], 100%-ый выход озона в возбужденном состоянии, O_3^* (через M обозначена любая возможная частица).

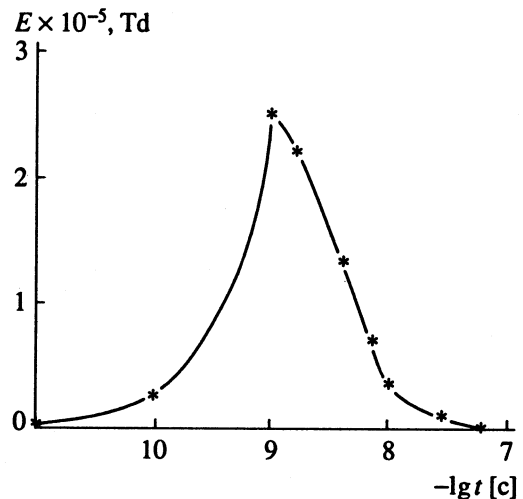


Рис. 1. Форма импульса напряженности электрического поля, аппроксимирующая экспериментальные данные работы [3].

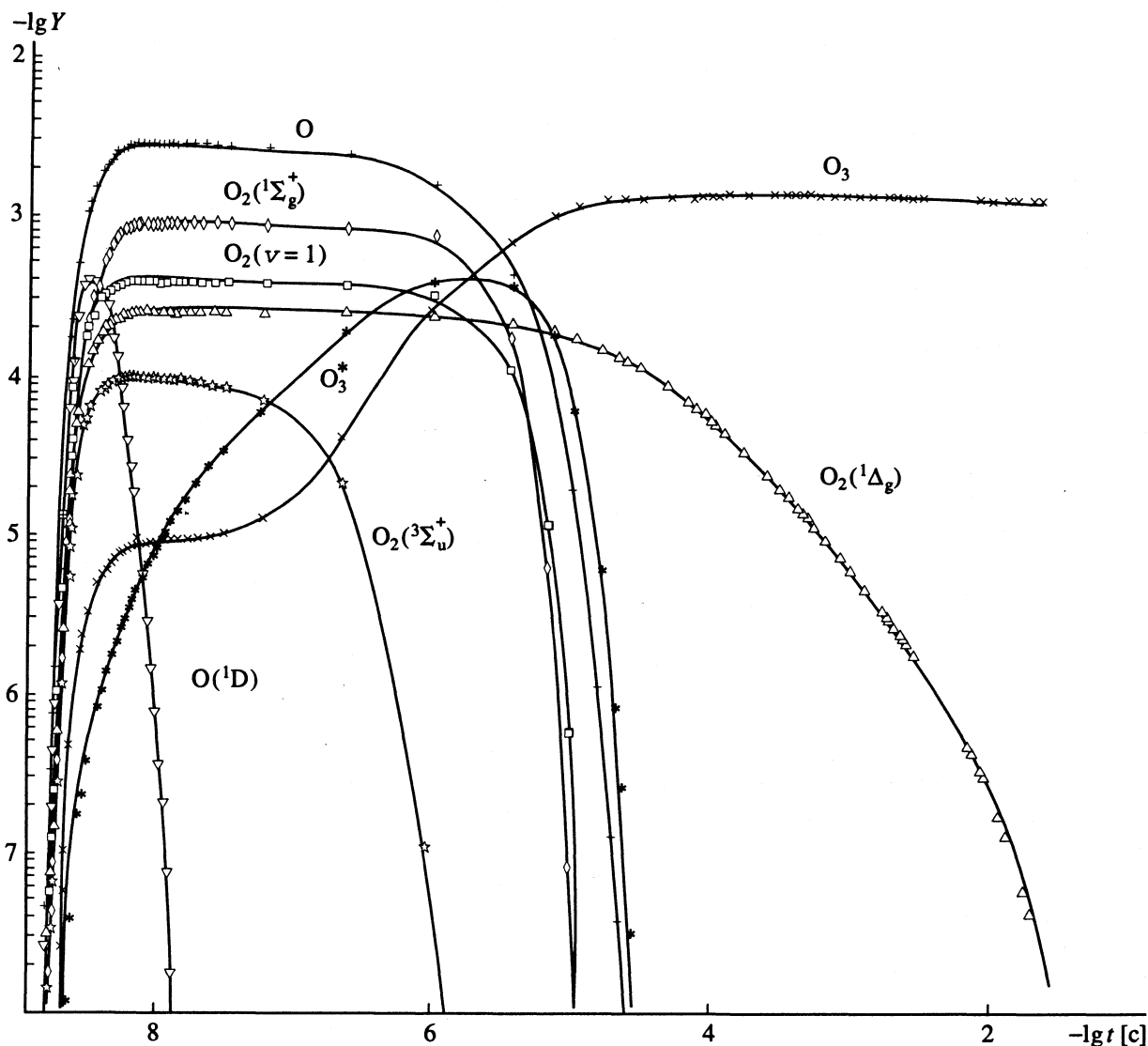


Рис. 2. Результаты численного моделирования синтеза озона. Начальные условия соответствуют чистому кислороду при атмосферном давлении и 300 К. На графике представлены относительные содержания нейтральных компонентов.

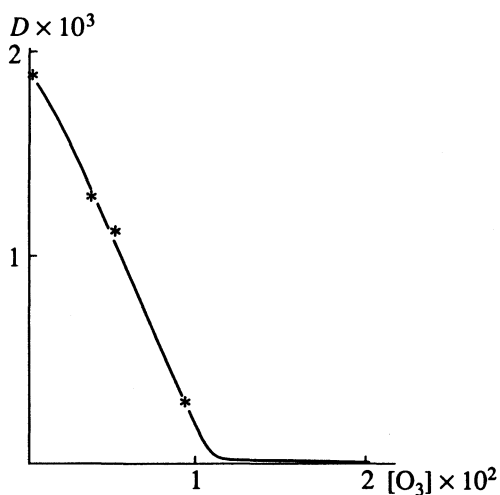


Рис. 3. Зависимость относительного приращения озона D от уже созданного предшествующими микро-разрядами.

На рис. 1 приведена форма импульса, аппроксимирующая экспериментальные данные [3].

Результаты. На рис. 2 приведены результаты моделирования синтеза озона (первый микроимпульс тока). В качестве функции $f(\epsilon)$ была взята дровестеновская со средней энергией, зависящей от напряженности поля. Эти результаты хорошо воспроизводят практически все промежуточные продукты реакций и равновесный озон работы [3].

Результаты работы модели с максвелловской функцией $f(\epsilon)$ дают тот же равновесный озон, но перераспределяют максимальные значения концентраций ионов. Ввиду более полного совпадения наших результатов с дровестенским распределением $f(\epsilon)$ с данными [3], первые были выбраны в качестве исходных для построения иерархической последовательности кинетических процессов, используя (4).

Ниже приводится последовательность процессов, непосредственно определяющих озонобразование, в порядке их значимости для $O_3(T_p)$. Справа указаны относительные вклады этих процессов в процентах со своим знаком, где за 100% выбрана величина максимального вклада (первая реакция):

1.	O_3^*	$+O_2$	$=O_3 + O_2$	100
2.	O	$+O_3^*$	$=O + O_3$	49.8
3.	$O_2(^1\Sigma_g^+)$	$+O_3$	$=O_2 + O_2 + O$	-37.7
4.	$O_2(v=1)$	$+O_3$	$=O_2 + O_3^*$	-30.5
5.	$O_2(^1\Delta_g)$	$+O_2(^1\Delta_g)$	$+O_2 = O_3 + O_3$	17.0
6.	O^-	$+O_2^+$	$+O_2 = O_3 + O_2$	0.7
7.	O_3^-	$+O_2$	$=O_3 + O_2 + e$	0.2
8.	$O_2(^1\Delta_g)$	$+O_3$	$=O_2 + O_2 + O$	-0.1
9.	O_2^-	$+O$	$=O_3 + e$	7.7×10^{-2}
10.	O_2^-	$+O_3$	$=O_3^- + O_2$	-7.2×10^{-2}

11.	O	$+O_3$	$=O_2 + O_2$	-5.7×10^{-2}
12.	O	$+O_3$	$=O_2 + O_2(^1\Delta_g)$	-3.2×10^{-2}
13.	O_3	$+e$	$+O_2 = O_3^- + O_2$	-3.0×10^{-2}
14.	$O(^1D)$	$+O_3$	$=O_2 + O_2(^1\Delta_g)$	-2.3×10^{-3}
15.	$O(^1D)$	$+O_3$	$=O_2 + O_2$	-2.2×10^{-3}
16.	$O_2(^1\Delta_g)$	$+O^-$	$=O_3 + e$	1.5×10^{-3}
17.	$O(^1D)$	$+O_3$	$=O + O + O_2$	-1.0×10^{-3}
18.	O_2^+	$+O_3^-$	$=O_2 + O_3$	5.4×10^{-4}
19.	O_3	$+e$	$=O + O_2 + e$	-2.9×10^{-4}
20.	O_2^+	$+O_3^-$	$=O + O + O_3$	2.7×10^{-4}
21.	O^-	$+O_3$	$=O_3^- + O$	-2.2×10^{-4}
22.	O^-	$+O_2$	$=O_3 + e$	1.1×10^{-4}
23.	O_2^-	$+O^+$	$+M = O_3 + M$	8.7×10^{-6}
24.	O	$+O_3$	$=O_2 + O_2(^1\Sigma_g^+)$	-3.2×10^{-6}
25.	O_2^+	$+O_3^-$	$=O_2 + O_3$	9.2×10^{-9}
26.	O_3	$+e$	$=O_3^+ + e + e$	-3.5×10^{-10}
27.	O_3^-	$+O^+$	$=O_3 + O$	1.8×10^{-10}
28.	O_3	$+e$	$=O_2^+ + O + e + e$	-1.7×10^{-10}
29.	O_3	$+e$	$=O^+ + O^- + O + e$	-4.1×10^{-17}

Если считать достаточной точность решения задачи моделирования синтеза озона в 1%, то из этой последовательности можно убрать про-

цессы, спецификация которых находится ниже штрих-пунктирной линии.

Интересно заметить, что из практически значимых для озона выпадает очень быстрая реакция разрушения озона



с участием короткоживущего возбужденного атома кислорода, которой в работах [1, 3] отводилась роль основного сдерживающего фактора роста O_3 в последующих микроимпульсах тока барьерного разряда. Это нетрудно понять, так как, как отмечалось выше, процесс, представляющий практическое значение, должен, помимо своей достаточно высокой скорости, реализовываться с участием относительно долгоживущих партнеров.

Столь же незначительную роль, как оказалось, играет для озона и процесс, определенный в статье формулой (5), занявший в последовательности 19-е место.

Если в качестве $y_i(T_p)$ в (4) рассматривать все промежуточные компоненты газовой среды и электроны, отбрасывая отрезок ряда в виде (4), сумма членов которого не превосходит 1% от суммы вкладов всех процессов, мы получим окончательный набор важных для формирования O_3 реакций. Отметим, что вся процедура требует лишь одно численное решение (3). В результате оказалось возможным оставить 51 реакцию и сократить размерность системы на два за счет O^+ и O_3^+ .

На рис. 3 приведена зависимость роста содержания озона от уже образованного. Форма и амплитуда импульса напряженности поля фиксировались, так как мы не располагаем экспериментальными данными зависимости этих параметров от фонового озона. Видно, что начиная с удельного содержания O_3 в 1%, скорость его роста претерпевает резкий излом, асимптотически стремясь к нулю. Уровень насыщения для нашей модели составил приблизительно 4%. Его некоторое несоответствие экспериментальным данным работы [3] можно объяснить независимостью импульса напряженности от фонового озона, принятой в нашей модели.

Амплитуда и форма импульса поля оказывают решающее влияние на выход озона. Так, при незначительном изменении наклона его заднего фронта с сохранением амплитуды можно существенно влиять на O_3 , добиваясь его роста при "растягивании" длительности импульса и уменьшения при его "сжатии". С физической точки зрения это хорошо согласуется со сложившимися представлениями о формировании "лавины". При прочих равных условиях (ширина зазора между электродами, величина подаваемого напряжения), длительность импульса поля может зависеть от материала диэлектрика, закрывающего один или оба электрода, и фонового O_3 .

Комплексное моделирование синтеза озона представляет собой достаточно сложную задачу. Результаты этой работы могут способствовать объективной оценке важности тех или иных реакций для O_3 и подсказать путь дальнейшего развития кинетических моделей, способных дать ответы на нераскрытые здесь вопросы, основным из которых мы считаем физический механизм насыщения озона.

В заключение авторы выражают благодарность В.А. Рогалеву за интерес, проявленный к работе, ее поддержку и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В.* Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. 176 с.
2. *Велихов Е.П., Ковалев А.С., Рахимов А.Т.* Физические явления в газоразрядной плазме. М.: Наука, 1987.
3. *Eliasson B., Hirth M., Kogelschatz U.* // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1987. V. 20. P. 1421.
4. Неравновесная колебательная кинетика // Под ред. М. Капители. М.: Мир, 1989. 392 с.
5. Неравновесные явления: Уравнение Больцмана. М.: Мир, 1987. 272 с.
6. *Биберман Л.М., Соловьев В.С., Якубов И.Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982.
7. *Eliasson B., Egli W.* // Helv. Phys. Acta. 1987. V. 60. P. 241.
8. *Gear C.W.* // Com. ACM. 1971. V. 14. P. 176.
9. *Eliasson B., Kogelschatz U.* Basic data from modelling of electrical discharges in gases: oxygen. BBC-report, 148 p. Baden, June 1986.
10. *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al.* // J. Phys. Chem. Data. 1989. V. 18. P. 881.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 536.77

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНТАКТЫ
В РЕГУЛЯРНОМ ПОЛИМЕРНОМ РАСТВОРЕ**

© 1994 г. В. К. Герасимов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 23.09.93 г.

Рассмотрено изменение доли контактов типа 1–2 (молекула растворителя–сегмент полимера) в полимерном растворе в зависимости от длины макромолекулы и концентрации компонентов и получена зависимость, связывающая эти величины. Проведено сравнение с численными экспериментами, показано удовлетворительное согласие.

В настоящее время при интерпретации экспериментальных данных для систем полимер–растворитель и полимер–полимер чаще всего используется теория растворов Флори–Хаггинса. Согласно этой теории [1, 2], энтропия смешения полимерного раствора (ΔS_m) уменьшается с увеличением отношения мольных объемов полимера и растворителя ($m = V_2/V_1$), т.е. степени полимеризации

$$\Delta S_m/k = -\left[\Phi_1 \ln(\Phi_1) + \frac{\Phi_2}{m} \ln(\Phi_1)\right].$$

Это определяет значительное влияние на совместимость компонентов полимерного раствора даже небольших величин энтальпии смешения (ΔH_m):

$$\Delta H_m/kT = \Phi_1 \Phi_2 \chi = \Phi_1 \Phi_2 z \Delta \omega_{12}/kT, \quad (1)$$

где Φ_i – концентрация соответствующего компонента, χ – парный параметр взаимодействия (параметр Хаггинса), z – координационное число системы, $\Delta \omega_{12}$ – обменная энергия (энергия образования единичного контакта типа 1–2 взамен разрушенных контактов типов 1–1 и 2–2).

Парный параметр взаимодействия, определяющий величину энтальпии смешения при данной концентрации, в данном приближении концентрационно независим и определяется только температурой смеси и природой смешиваемых компонентов. Произведение концентраций компонентов пропорционально доле контактов типа 1–2 (P_{12}) для смешения двух низкомолекулярных компонентов: $P_{12} = zN\Phi_1\Phi_2$ (N – число элементов системы). Это означает, что при равных χ энтальпийная составляющая свободной энергии смешения не зависит от того, какой степени полимеризации компонент смешивается с растворителем.

Дальнейшее совершенствование теории пошло по пути теоретического предсказания и экспериментального определения концентрационной зависимости параметра Хаггинса, определяемой теми или иными характеристиками смешиваемых компонентов.

Цель данной работы – попытка учесть влияние отношения мольных объемов полимера и растворителя (степени полимеризации полимера) на долю контактов типа 1–2 и тем самым на энтальпийную составляющую свободной энергии смешения, оставляя параметр χ не зависимым от концентрации.

В работе приняты те же предположения, что и при выводе уравнений теории Флори–Хаггинса, а именно: мольные объемы молекулы растворителя и сегмента полимера равны; смешение происходит без изменения объема; энтропия смешения соответствует энтропии смешения идеального раствора; число контактов между молекулами каждого типа (1–1, 1–2, 2–2) в системе не зависит от энергии взаимодействия этих пар. Полимерный раствор с такими свойствами называют регулярным [3].

В низкомолекулярном растворе все контакты являются межмолекулярными. В полимерных растворах появляется еще один тип контактов, отсутствующий в низкомолекулярном растворе, – это межсегментные внутримолекулярные контакты. К ним относятся, во-первых, химические связи, образующие полимерную цепь; во-вторых, физические контакты между несоседними сегментами одной и той же цепи, которые в рамках принятых предположений (число контактов между молекулами каждого типа в системе не зависит от энергии взаимодействия) определяются только строением полимерной молекулы и, следовательно, не принимают участия в образовании раствора.

В связи с тем, что доля внутримолекулярных межсегментных контактов зависит от степени полимеризации полимерного компонента, следует ожидать зависимость доли контактов типа 1–2 от m . Кроме того, следует ожидать и более сложную, по сравнению с наблюдаемой при смешении низкомолекулярных компонентов концентрационную зависимость доли контактов, так как с изменением концентрации компонентов раствора также изменяется и доля внутримолекулярных

межсегментных контактов. Очевидно, что эти отклонения от значений P_{12} , характерных для смешения низкомолекулярных компонентов, должны быть тем сильнее, чем выше степень полимеризации полимерного компонента.

В низкомолекулярном растворе к образованию контактов между молекулами разного сорта способны все z связей компонента. В системе полимер-растворитель у сегментов полимера по отмеченным выше причинам свободны C_2z межмолекулярных контактов ($C_2 \leq 1$). Параметр C_2 имеет физический смысл доли межмолекулярных контактов в координационной сфере сегмента или доли контактов, принимающих участие в образовании раствора. В рамках принятых предположений C_2 не зависит от свойств растворителя и является характеристикой собственно макромолекулы.

Предположим, что число (доля) межмолекулярных контактов и их распределение по типам (1-1, 2-2, 1-2) в растворе полимера соответствует числу и распределению по типам контактов в растворе низкомолекулярного аналога. В этом случае число контактов молекул растворителя, участвующих в образовании раствора,

$$P_1 = Nz\Phi_1/2,$$

молекул полимера

$$P_2 = NzC_2\Phi_2/2.$$

Суммарное число контактов в системе полимер-растворитель, участвующих в образовании раствора, составляет

$$P = \frac{Nz}{2} (\Phi_1 + C_2\Phi_2).$$

Выражения для концентраций растворителя (Φ'_1 , компонент 1) и низкомолекулярного аналога полимера (Φ'_2 , компонент 2) с теми же долями связей, что и у раствора полимера имеют вид

$$\Phi'_1 = \frac{\Phi_1}{\Phi_1 + C_2\Phi_2}, \quad \Phi'_2 = \frac{C_2\Phi_2}{\Phi_1 + C_2\Phi_2}.$$

Откуда получим выражение для доли контактов типа 1-2 в системе растворитель-низкомолекулярный аналог полимера:

$$P'_{12} = \Phi'_1\Phi'_2 = C_2\Phi_1\Phi_2 / (\Phi_1 + C_2\Phi_2)^2.$$

Возвращаясь к системе полимер-растворитель, необходимо учесть внутримолекулярные контакты. Это приводит к выражению

$$P_{12} = C_2\Phi_1\Phi_2 / (\Phi_1 + C_2\Phi_2), \quad (2)$$

и соответственно выражение для энтальпии смешения полимерного раствора в согласии с уравнением (1) должно иметь вид

$$\Delta H_m = \Delta\omega_{12}zC_2\Phi_1\Phi_2 / (\Phi_1 + C_2\Phi_2) \quad (3)$$

или $\Delta H_m/kT = \chi C_2\Phi_1\Phi_2 / (\Phi_1 + C_2\Phi_2).$

Проверку полученных зависимостей проводили путем численного моделирования методом Монте-Карло на кубических решетках: простая кубическая (ПК), $z = 6$; объемноцентрированная кубическая (ОЦК), $z = 8$; гранецентрированная кубическая (ГЦК), $z = 12$ размером $20 \times 20 \times 20$ в периодических границах.

Раствор линейных макромолекул заданной длины (до $V_2/V_1 = 200$) моделировали следующим способом. Первоначально полагали всю решетку заполненной компонентом 1 (растворителем). Случайным образом выбирали не занятый полимером узел решетки. Дальнейшее построение проводили в соответствии с алгоритмом случайных блужданий. Каждый последующий сегмент пристраивался в случайно выбранный узел решетки, соседний с предыдущим. Координаты сегментов полимерных молекул последовательно фиксировали. На этом этапе допускалось существование в одном узле решетки нескольких сегментов полимера. Указанную процедуру повторяли до достижения заданной длины полимерной молекулы и концентрации полимерного компонента.

После того как была сформирована система с необходимой концентрацией компонентов, макромолекулы начинали "рептировать" по механизму, предложенному в работе [4]. В первой координационной сфере первого сегмента макромолекулы случайным образом выбирали координаты узла решетки, занятого молекулой растворителя, и на это место пристраивали новый сегмент полимера. Последний сегмент полимера заменяли на молекулу растворителя. Если в первой координационной сфере первого сегмента полимера не оказывалось ни одной молекулы растворителя, то построение осуществляли, начиная с последнего сегмента. В случае, когда оба конца макромолекулы были заблокированы сегментами молекул полимера, данная макромолекула оставалась без изменений. Эту процедуру осуществляли для всех макромолекул данной системы последовательно. Одним "рептационным" шагом системы считали одну удачную или неудачную попытку движения каждой макромолекулы.

"Рептационные" шаги продолжали до тех пор, пока все сегменты макромолекул в сформированной системе не изменяли свои исходные координаты. К этому моменту на решетке не оставалось ячеек, занятых двумя или более сегментами полимера, после чего система совершала еще $2m$ "рептационных" шагов для лучшего усреднения. В сформированной таким образом системе определяли число межмолекулярных контактов типа 1-2, средний радиус гирации макромолекул и среднее число контактов типа 2-2 между несоседними сегментами каждой макромолекулы. Численное моделирование полимерного раствора проводили до концентрации 70% полимерного компонента с шагом 2.5%. Усреднение проводили по 1000 реализаций.

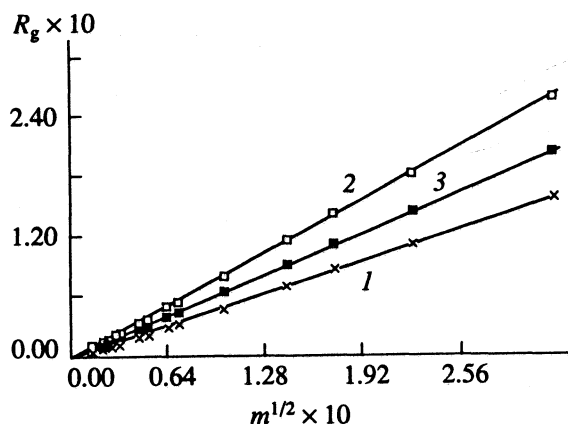


Рис. 1. Зависимости среднего радиуса гирации (R_g) макромолекулы от $m^{1/2}$ на ПК (1), ОЦК (2) и ГЦК (3).

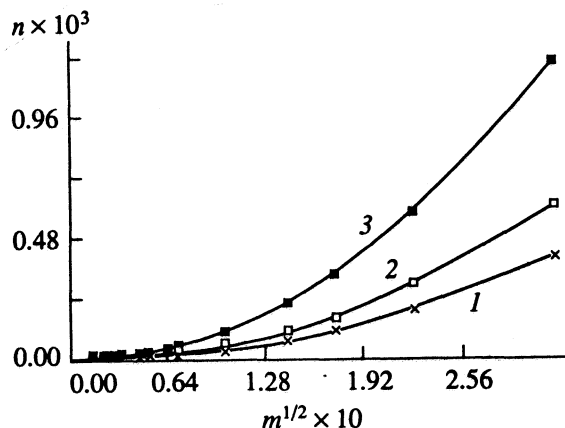


Рис. 2. Зависимости числа невалентных контактов полимерной цепи (n) от $m^{1/2}$; 1-3 - см. рис. 1.

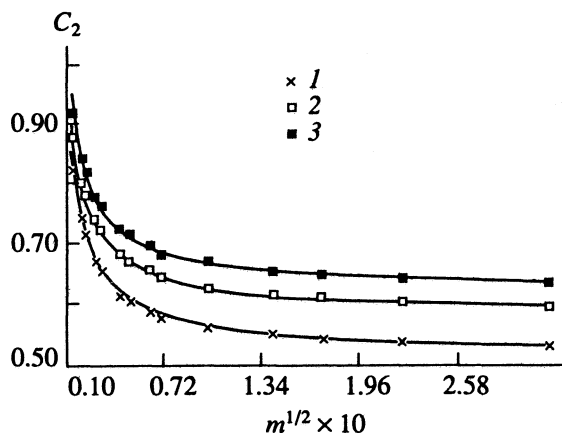


Рис. 3. Зависимости C_2 от $m^{1/2}$ на ПК (1), ОЦК (2) и ГЦК (3); линии - описание уравнением (4).

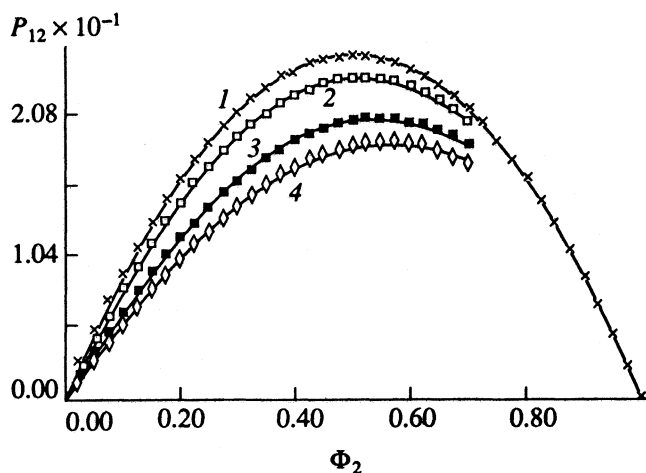


Рис. 4. Зависимости P_{12} от Φ_2 на ОЦК; 1 - регулярный раствор, $m = 2$ (2), 20 (3) и 200 (4).

Для определения параметра C_2 проводили моделирование структуры одиночной макромолекулы на соответствующих решетках бесконечного размера по тем же алгоритмам. Для каждой макромолекулы определяли радиус гирации и число невалентных контактов сегмент-сегмент. Степень полимеризации изменяли от 2 до 1000. Усреднение проводили по 1000 реализаций.

Величины среднего радиуса гирации макромолекулы (R_g) для исследованных решеток линейно зависят от $m^{1/2}$ (рис. 1), что соответствует литературным данным [5]. Пропорциональность соблюдается во всем исследованном интервале m ; коэффициенты пропорциональности составляют для ПК, ОЦК и ГЦК 0.516, 0.485 и 0.467 соответственно.

Число невалентных контактов между сегментами полимерной цепи (n), согласно [6], должно изменяться пропорционально $m^{1/2}$. Полученные нами зависимости (рис. 2) не подтверждают данный вывод. Возможно, это связано в использова-

нием при выводе понятия газа независимых частиц, что не совсем корректно.

Знание n позволяет определить параметр C_2 для моделируемых макромолекулярных цепей на решетке каждого типа:

$$C_2 = 1 - 2(m - 1 + n)/mz.$$

На рис. 3 представлены результаты определения C_2 и их описание аппроксимационным выражением

$$C_2 = 1 - 1/z - (m^{1/2} - 2^{1/2}) [(3/2)(z/10)^2 + 4/3] / zm^{1/2}. \quad (4)$$

В работе [7] рекомендуется для неизвестных систем принимать координационное число z равным 10. В этом случае аппроксимационное выражение (4) принимает вид

$$C_2 = 0.9 - \frac{17(m^{1/2} - 2^{1/2})}{60 m^{1/2}}.$$

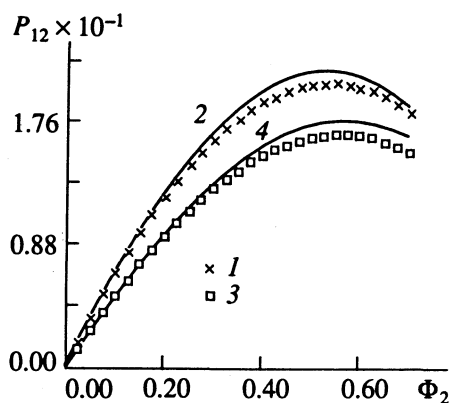


Рис. 5. Зависимости P_{12} от Φ_2 на ПК для $m = 2$ (1, 2) и 200 (3, 4); 1, 3 – результат численного моделирования, 2, 4 – описание уравнением (2).

Для полимерных молекул бесконечно большой степени полимеризации параметр C_2 становится константой и для $z = 10$ равен 0.617.

Все зависимости P_{12} от Φ_2 , полученные численным моделированием, аналогичны представленным на рис. 4. Сравнение этих зависимостей с описанием по уравнению (2) и моделью регулярного раствора показывает следующее. Все полученные значения P_{12} располагаются ниже кривой регулярного раствора (рис. 4). Отклонение возрастает по мере увеличения m . Уравнение (2) в целом правильно описывает зависимость P_{12} от Φ_2 , хотя и дает несколько завышенные значения при высо-

ких концентрациях полимерного компонента (рис. 5). Это, вероятно, связано с тем, что образование межмолекулярных контактов типа 1–2 не вполне соответствует случайному смешению низкомолекулярных аналогов.

Подобный подход можно распространить и на смеси двух полимеров. В этом случае в уравнениях, подобных уравнению (3), должны присутствовать параметры C_1 и C_2 , характеризующие макромолекулы каждого компонента.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-03-18431).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. Principles of polymer chemistry. N.Y.: Cornell. Univ. Press, 1953. P. 594.
2. Huggins M.L. Physical chemistry of polymers. N.Y.: Intersci., 1958. P. 175.
3. Нестеров А.Е., Лунатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. С. 300.
4. Wall F.T., Mandel F. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 4592.
5. Дашевский В.Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987. С. 288.
6. Гросберг А.Ю., Хохлова А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. С. 344.
7. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. С. 336.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196.3;537.226

СВЯЗЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ
С ПАРАМЕТРАМИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 1994 г. А. А. Потапов

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Иркутский научный центр,
Отдел автоматизации и технической физики*

Поступила в редакцию 08.09.93 г.

Дано обоснование общности энергии активации диэлектрической релаксации и трансляционной диффузии. Показана связь их с энергией испарения, которая принимается в качестве признанной меры энергии межмолекулярных взаимодействий. Показана взаимосвязь между угловой и трансляционной составляющими энергии активации диэлектрической релаксации, являющаяся следствием единства вращательного и вращательно-поступательного (дебаевского) времени релаксации. На примере бесконечно разбавленных растворов галогенопроизводных бензола в разных недипольных растворителях установлена закономерность, заключающаяся в линейной связи между временем релаксации и энергией активации диэлектрической релаксации. Рассмотрена применимость метода диэлектрической релаксации для исследования термодинамических функций.

Один из наиболее распространенных подходов к установлению взаимосвязи между диэлектрическими и энергетическими величинами основан на применении эмпирического уравнения Аррениуса [1, 2]. Вводимый в это уравнение параметр – энергия активации U_a , имеет смысл энергетического барьера, который необходимо преодолеть молекуле для включения ее в процесс диэлектрической поляризации. При этом под барьером понимается некоторое эффективное силовое поле, ограничивающее движение молекулы, которое является результатом взаимодействия ее с окружающими молекулами. Поэтому параметры, характеризующие подвижность молекул, всегда несут соответствующую информацию о межмолекулярных взаимодействиях (ММВ). К их числу относятся и диэлектрические величины, которые через обобщенное понятие “диэлектрическое трение” выступают в качестве исходных величин для установления количественных связей с параметрами ММВ.

Интерес к проблеме взаимосвязи диэлектрических и термодинамических величин в последнее время возобновился в связи с открывшейся недавно возможностью получения данных о временах релаксации, дипольных моментах и эффективных зарядах в бесконечно разбавленных растворах [2, 3]. Уже первые исследования бесконечно разбавленных растворов позволили выявить ряд закономерностей, непосредственно связанных с особенностями ММВ [4].

Новые данные по диэлектрическим величинам требуют своего осмысления, в том числе в их отношении к ММВ. Анализ данного вопроса начнем с установленного ранее [5] своеобразного дуализма времени диэлектрической релаксации τ_D , заключающегося в том, что оно имеет две состав-

ляющие – молекулярное время релаксации τ_μ и “субстанциальное” время релаксации τ_c , так что

$$\tau_D = \tau_\mu + \tau_c. \quad (1)$$

В свете активационной теории диэлектрической поляризации [6] величина τ_μ представляет термически активированное (газоподобное) состояние дипольной молекулы, а величина τ_c – ее связанное состояние.

Анализ показывает, что для всех известных недипольных растворителей выполняется неравенство $\tau_c \gg \tau_\mu$, поэтому $\tau_c \approx \tau_D$. Связанное состояние молекулы (в “клетке”) определяется эффективным потенциалом, удерживающим ее в данном сольватированном состоянии. Фактически сольватированная молекула ведет себя как самостоятельная структурная единица с характерным временем жизни [2, 5]

$$\tau_c = \tau_0 \exp(U_a/kT), \quad (2)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, U_a – энергия активации диэлектрической поляризации.

В работах [5, 6] показано, что дебаевское время релаксации формируется за счет и благодаря тепловым флуктуациям в системе. Это означает, что именно периодичность тепловых (трансляционных) флуктуаций предопределяет и задает время жизни сольватона (“клетки”) как самостоятельной структурной единицы в процессах его поляризации во внешнем электромагнитном поле. Поэтому, согласно (2), и с учетом условия $U_a = U_D$, имеем

$$U_D = kT \ln(\tau_c/\tau_0). \quad (3)$$

Данное уравнение предполагает возможность “прямых” измерений энергии активации поступательной диффузии молекул с помощью метода

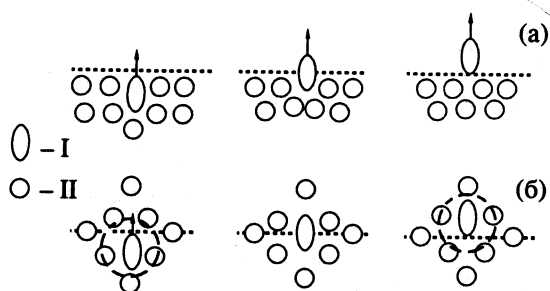


Рис. 1. Характерные положения молекул раствора в процессе испарения (а) и диффузии (б) дипольной молекулы (I) в недипольном растворителе (II).

диэлектрической релаксации. С другой стороны, согласно Френкелю, роль энергии $U_a = U_D$ в процессах диффузии молекул в конденсированном состоянии вещества аналогична роли, которую играет энергия испарения U_i в процессах переноса молекул с поверхности жидкости (или раствора). Примером тому может служить распространенная модель диффузии с образованием дырки, в которую и происходит “испарение” молекулы. В этом отношении небезынтересно еще раз вернуться к проблеме взаимосвязи энергии испарения с “транспортной” энергией активации U_D .

Основной результат предшествующих экспериментальных исследований заключается в выполнимости для большого класса веществ соотношения $U_i \approx 4U_D$ [7, 8]. Для объяснения данной закономерности были предложены различные модели диффузионного движения молекул. Этот результат можно получить, непосредственно руководствуясь идеей “внутреннего испарения” (в дырку). Действительно, при сравнении энергетических состояний молекулы, соответствующих диффузии и испарению (рис. 1), можно заметить, что силы, действующие на молекулу “вниз”, для рассматриваемых явлений почти одинаковы. Различие их энергетических состояний видится в различии действующих на молекулу сил “вверх”. В случае рис. 1а эта энергия (со стороны газовой фазы) близка к нулю и энергия активации процесса испарения есть $U_{\downarrow} = U_i$. В случае рис. 1б силы, действующие “вверх”, определяются энергией взаимодействия близлежащих молекул растворителя с полюсом дипольной молекулы 2.

Для упрощения задачи ограничимся рассмотрением разбавленных растворов дипольных молекул 2 в недипольном растворителе. В этом случае окружение вблизи одного и другого полюса молекулы 2 составляют только молекулы 1 растворителя. Но взаимодействия на этих полюсах существенно различны в связи с тем, что, во-первых, различны вклады электростатических и дисперсионных сил и, во-вторых, молекулы растворителя на верхнем и нижнем полюсе молекулы 2

имеют различную координацию. Учитывая присущую жидкому состоянию симметрию пятого порядка [9], можно предположить, что к нижнему полюсу молекулы 2 примыкают приблизительно четыре молекулы 1, а к ее верхнему полюсу – приблизительно три таких же молекулы. Остальные (приблизительно пять молекул, исходя из координационного числа, равного 12), окружают молекулу 2 вдоль боковой поверхности. Из-за ее осевой симметрии можно ожидать, что силы радиального взаимодействия между ними будут взаимно компенсированы.

В этой предельно упрощенной картине можно видеть, что на молекулу действует сила, равная разности сил, направленных вверх и вниз. Она-то и обуславливает энергетический барьер, который молекуле 2 предстоит преодолеть в своем диффузионном прыжке. Если принять во внимание, что основную роль на малых межмолекулярных расстояниях играют дисперсионные силы, то в приближении малости электростатических сил разностная энергия $U_{\downarrow} - U_{\uparrow}$ будет всецело определяться координацией молекул над и под молекулой 2: соответственно три и четыре молекулы растворителя. Тогда $U_{\uparrow} \approx 3U_{12}$ и $U_{\downarrow} \approx 4U_{12}$, а их разность дает $U_{12} \approx U_D$, где U_{12} – энергия взаимодействия между молекулами 1 и 2 раствора. Учитывая подобие состояний молекулы на рис. 1а и 1б, имеем $U_i \approx 4U_{12}$, а затем и отношение $U_i/U_D \approx 4$. Аналогичный результат получается и для многих индивидуальных (низкомолекулярных) жидкостей. Настоящий анализ показывает, что имеющиеся экспериментальные данные по U_D могут быть объяснены непосредственно, исходя из рассмотрения сил, действующих на выделенную молекулу, не прибегая при этом к каким-либо искусственным моделям, типа катящихся молекул [7].

Таким образом, “диэлектрическая” энергия активации представляет собой не что иное, как собственно энергию активации молекулы, предопределяющую ее поступательно-диффузионное движение. Это также подтверждается ее (U_a) близостью к энергии активаций различных кинетических процессов вязкого течения, диффузии, самодиффузии, диэлектрической релаксации, которые одинаковы по порядку величин [7, 8, 10]. Данная закономерность может быть объяснена инвариантностью межмолекулярного потенциала по отношению ко всем кинетическим процессам. Вместе с этим способы детектирования энергии активации для каждого из кинетических свойств существенно различны. Особенность диэлектрического способа детектирования энергии активации связана в первую очередь с характером формирования отклика (поляризации) вещества на внешнее электрическое поле; диэлектрический отклик представляет собой электрический момент, образуемый в результате поворота (вращения) дипольных молекул под действием этого электрического поля. Таким образом, необходимым и

достаточным для наблюдения диэлектрических свойств вещества условием является вращательная подвижность составляющих данное вещество молекул, т.е. диэлектрические величины оказываются обусловленными одновременно как трансляционной, так и вращательной подвижностью молекул.

Такая двойственная природа диэлектрических свойств вещества может служить основанием для установления взаимосвязи вращательного и поступательного движения молекул. Согласно [6], молекула внутри "клетки" в течение времени ее жизни совершает диффузионно-поворотные прыжки через угловые барьеры, образованные атомной неоднородностью стенок этой "клетки". Действие угловых барьеров в совокупности формирует энергию активации вращательной подвижности дипольной молекулы. Поэтому для нее, так же как и для энергии U_D , справедливо уравнение Аррениуса

$$\tau_r = \tau_0 \exp(U_r/kT), \quad (4)$$

где U_r – энергия активации вращательного движения молекулы. Здесь важно отметить следующее: величины τ_D и τ_r являются параметрами одного и того же процесса поляризации, различаясь лишь тем, что относятся они к разным временным интервалам наблюдения. Единство рассматриваемых процессов допускает совместное решение уравнений (2) и (4), которое дает

$$U_D \approx U_a = U_r + kT \ln(\tau_D/\tau_r). \quad (5)$$

Это весьма важное соотношение, поскольку оно связывает между собой параметры ММВ и кинетические параметры движения молекул и тем самым открывает новый путь к решению важной проблемы жидкого состояния [11, 12], заключающейся в установлении причинных взаимосвязей между вращательным и поступательным движениями молекул. Одним из важных следствий уравнения (5) также является вывод об одинаковой природе величин U_c и U_r . Их взаимосвязь конечно же не является неожиданной, поскольку она однозначно предопределена единством действующих внутри "клетки" тангенциальных и нормальных составляющих электростатических и дисперсионных сил ММВ.

Из предыдущего рассмотрения следует, что "диэлектрический" потенциал представляет собой некоторую долю от энергии испарения. Вместе с этим известно, что приведенная к поверхности молекулы дисперсионная энергия представляет постоянную величину для большого класса молекул [8]. Имеются также сведения о том, что удельный поверхностный заряд ряда атомов (на примере молекул галогенопроизводных бензола) также является константой [13]. Если это так, то можно ожидать, что энергия ММВ, приведенная к единице поверхности молекулы, должна быть связана с временем диэлектрической релаксации достаточно общим соотношением.

К настоящему времени имеются многочисленные свидетельства, подтверждающие наличие зависимости времени релаксации молекул от "силы" растворителя в ряду: пептан \rightarrow гексан ... додекан \rightarrow тетрахлорметан \rightarrow бензол \rightarrow диоксан. Можно сделать количественные оценки выявленной закономерности, которая, по-видимому, содержится в зависимости $\tau_\infty(U_a)$. С этой целью обратимся к экспериментальным данным о временах диэлектрической релаксации τ_∞ бесконечно разбавленных растворов галогенопроизводных бензола в различных недипольных растворителях [13]. Эти данные, представленные в виде зависимости от длины связи $r_{cв}$ "углерод бензольного кольца–соответствующий галоген" описываются уравнением $\tau_\infty(r_{cв}) = \tau_{\infty 0} + \gamma \Delta t$. На графике они представлены соответствующими прямыми, отличающимися крутизной γ , и отрезками $\tau_{\infty 0}$, отсекаемыми этими прямыми на оси τ_∞ . В таком представлении $\tau_\infty(r_{cв})$ уже обнаруживается зависимость времени релаксации от характера ММВ. Аналогичное действие растворителей на величину τ_∞ установлено и для других растворов, в том числе для кетонов [14], одноатомных спиртов [15], галогеноэтанола [16].

Воспользуемся тем обстоятельством, что для растворителей, применяемых при измерении величин τ_∞ галогенопроизводных бензола, имеются данные об энергиях активации, полученные в результате совокупных измерений времени релаксации одноатомных спиртов в газовой фазе и в предельно разбавленных растворах [15]. Затем примем условие инвариантности приведенных дисперсионных и электростатических сил взаимодействия в виде $u_c = U_a/S = \text{const}$, где u_c – приведенная к поверхности S молекулы энергия активации трансляционной диффузии. Применяя это условие одновременно для молекул растворов спирта (для которых известны энергии активации растворителей) и галогенопроизводных бензола, получаем

$$U_a^x = \frac{U_a^0 S_x}{S_0}, \quad (6)$$

где S_0 и S_x – поверхности молекул спиртов и галогенопроизводных бензола. Тем самым достигается определение энергии активации U_a соответствующего растворителя в отношении к молекулам X галогенопроизводных бензола на основании известных данных об энергиях активации U_a^0 растворителей, полученных в эксперименте с одноатомными спиртами.

Практическое применение уравнения (6) в общем случае затруднено в связи с высокой неоднородностью поверхностной энергии активации. Но для выбранных классов молекул имеются упрощающие обстоятельства, которые являются

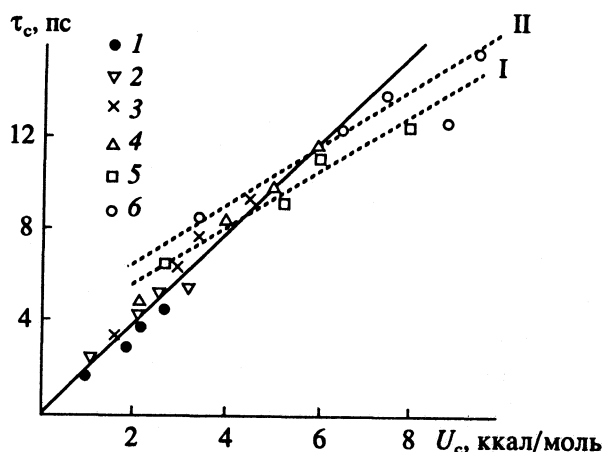


Рис. 2. Зависимости времени диэлектрической релаксации бесконечно разбавленного раствора галогенпроизводных бензола от поверхностной энергии активации в разных растворителях: 1 – пентан, 2 – гексан, 3 – додекан, 4 – тетрачлорметан, 5 – бензол, 6 – диоксан. Пунктиром показаны зависимости от бензола (I) и диоксана (II).

следствием “однополюсности” молекул спиртов и галогенопроизводных бензола. Термин “однополюсность” здесь означает то, что у молекулы на фоне “неполярной” поверхности может быть выделена активная область: у молекул спирта это открытая поверхность кислорода, а у молекул галогенопроизводных бензола – поверхность галогена. Если учесть, что в качестве растворителей используются недипольные жидкости, молекулы которых имеют относительно однородную поверхность вокруг выделенной дипольной молекулы, то взаимодействие между молекулами раствора будет определяться в основном характером и интенсивностью взаимодействия на полюсах дипольной молекулы. Это связано с тем, что дипольная молекула является осесимметричной и благодаря этому свойству радиальные взаимодействия ее с молекулами растворителя оказываются в значительной мере взаимно скомпенсированными.

Взаимодействия на противоположном от заряда полюсе носят преимущественно дисперсионный характер, которые также в большей своей части компенсируются дисперсионной составляющей взаимодействия активного полюса с растворителем. Поэтому в первом приближении различие в интенсивности взаимодействия дипольной молекулы будут преимущественно определяться электростатическими взаимодействиями активных полюсов с молекулами растворителя. На основании данного приближения в (6) можно ограничиться только поверхностями активных (зарядовых) участков S_0 и S_x молекул кислорода и производных бензола, так что

$$U_a^x = \frac{U_a^0 S_x}{S_0}. \quad (7)$$

Рассчитанные по (7) величины $U_a^x \equiv U_x$ приведены в таблице и приняты для построения зависимости $\tau(U_x)$ (рис. 2). Из графика видно, что в пределах относительной погрешности определения величин τ_c и U_x (порядка 10 - 15%) все точки ложатся на прямую, исходящую из начала координат. Это весьма примечательный результат, который можно интерпретировать как следствие того, что время релаксации τ_c всецело определяется интенсивностью ММВ.

Принятая здесь калибровка неодинаково эффективна для разных растворителей. По мере перехода от углеводородов к бензолу и диоксану неоднородность поверхности молекул растворителя увеличивается и точность “калибровки” ухудшается, что проявляется в заметно большем разбросе данных относительно прямой. С другой стороны, видно, что отклонения точек τ_c для растворов в бензоле и диоксане имеют вполне регулярный характер, что может свидетельствовать о наличии эффектов, связанных с систематической погрешностью “калибровки” для данных растворителей. То, что это бензол и диоксан, уже требует должного к ним внимания, поскольку

Таблица

Растворитель	Фторбензол ($S = 1.0$)			Хлорбензол ($S = 1.9$)			Бромбензол ($S = 2.2$)			Йодбензол ($S = 2.9$)		
	τ_D	τ_c	U_x	τ_D	τ_c	U_x	τ_D	τ_c	U_x	τ_D	τ_c	U_x
Пентан ($U_0 = 0.8$)	1.9	1.8	0.95	2.9	2.8	1.8	3.8	3.6	2.1	4.5	4.3	2.65
Гексан ($U_0 = 1.0$)	2.3	2.2	1.2	4.1	4.0	2.25	5.2	5.0	2.6	5.7	5.5	3.3
Додекан ($U_0 = 1.3$)	3.4	3.3	1.55	6.4	6.3	2.9	8.0	7.8	3.4	9.4	9.2	4.3
Тетрахлорметан ($U_0 = 1.8$)	5	4.9	2.15	8.6	8.5	4.0	10	9.8	5.0	12	11.8	6.0
Бензол ($U_0 = 2.3$)	6.7	6.6	2.7	9.3	9.2	5.2	11.1	10.9	6.0	12.7	12.5	7.8
Диоксан ($U_0 = 2.9$)	8.6	8.5	3.4	12.4	12.3	6.5	14.1	13.9	7.5	16	15.8	9.5

Примечание. S дается в единицах $(\text{см}^2/\text{моль}) \times 10^{-9}$; τ – пс; U_x , U_0 – в ккал/моль. Величина τ_c получена путем введения поправки в величину τ_D на молекулярное время релаксации, согласно (1).

именно с ними связаны различного рода аномалии в поведении растворов, типа эффекта растворителя (который наблюдается при измерениях дипольных моментов и проявляется в значительном отклонении значений дипольных моментов по сравнению с их "газовыми" значениями).

Можно предположить, что особенности поведения зависимости $\tau_{\infty}(U_a)$ растворов бензола и диоксана могут быть связаны с проявлением энтропийного вклада в энергии U_a . Дело в том, что молекулы бензола и диоксана в растворах имеют заметную упорядоченность (за счет структурирующего действия достаточно больших эффективных зарядов на атомах углерода у бензола и на атомах кислорода у диоксана), достаточную для ее экспериментального обнаружения (рис. 2, пунктирные прямые). Для того чтобы учесть энтропийный фактор, запишем уравнение (2) в приближении равенства энергии активации U_a и свободной энергии отключения $\hat{F} = \hat{\mathcal{E}} - T\hat{S}$ [17], где $\hat{\mathcal{E}}$ – внутренняя энергия отключения¹, \hat{S} – энтропия взаимодействия, T – температура, тогда

$$\tau_D = \tau_0 \exp\left(\frac{-S}{k}\right) \exp\left(\frac{\hat{\mathcal{E}}}{kT}\right), \quad (8)$$

где

$$\hat{S} = S_0 + b\hat{\mathcal{E}}/T. \quad (9)$$

Здесь энтропия содержит свободный член \hat{S}_0 (не зависящий от температуры) и "компенсационный" член. Обоснование выбора соответствующих функций взаимодействия \hat{F} , $\hat{\mathcal{E}}$ и \hat{S} , как и сама методология термодинамики межмолекулярных взаимодействий, даны Рудаковым в оригинальной работе [17]. К сожалению, данных по S_0 и b для рассматриваемых растворителей нет, но в качественном отношении уравнение (8) объясняет наблюдаемое отклонение зависимостей $\tau_c(U_c)$ для растворов бензола и диоксана. Действительно, с увеличением U_c структура растворителя становится более жесткой (упорядоченной) и, согласно (9), \hat{S} также растет. Наклон b характеризует податливость структуры к взаимодействию. Поскольку жесткость структуры бензола и диоксана больше, чем у углеводородов, то их податливость оказывается меньшей; это выражается в меньшей крутизне их зависимостей $\tau_c(U_c)$. А то, что эти зависимости пересекают "общую" прямую (на рис. 2 она показана сплошной линией), связано с тем, что начальная энтропия S_0 у бензола и диоксана больше, чем у других растворителей, и тем самым

дает, согласно (9), больший вклад в величину τ_c . Поэтому при малых U_c точки τ_c за счет вклада лежат выше "общей" прямой $\tau_c(U_c)$, а по мере увеличения U_c все большее влияние оказывает член с b (который меньше, чем у углеводородов), и точки τ_c (растворов бензола и диоксана) снижаются (рис. 2). В этом отношении можно говорить о новой области приложения метода диэлектрической релаксации, связанной с исследованием термодинамических функций.

Полученный результат $\tau(U_c)$ (рис. 2) в принятом приближении свидетельствует о том, что время релаксации молекул в бесконечно разбавленных растворах в первую очередь определяется эффективными зарядами на атомах молекул этого раствора. В пределах погрешности измерения величин τ_{∞} и U_a в приближении малости направленных взаимодействий можно говорить об инвариантности удельных межмолекулярных взаимодействий, являющихся характеристикой поверхностных сил молекул в предельно разбавленных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 251 с.
2. Потапов А.А. Диэлектрический метод исследования вещества. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1990. 256 с.
3. Потапов А.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 671.
4. Потапов А.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 11. С. 2193.
5. Потапов А.А. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 9. С. 1299.
6. Потапов А.А. // Там же. 1991. Т. 10. № 10. С. 1410.
7. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 925 с.
8. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981. 304 с.
9. Бернал Дж.Д. // Квантовая микрофизика. М.: Наука, 1967. С. 117 - 127.
10. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеониздат, 1975. 280 с.
11. Коффи У., Ивенс М., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. М.: Мир, 1987. 384 с.
12. Потапов А.А. // Оптика и спектроскопия. 1993. Т. 74. № 2. С. 298.
13. Потапов А.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 93.
14. Потапов А.А. // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2370.
15. Потапов А.А. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 11. С. 1574.
16. Смит К. // Молекулярные взаимодействия: Пер. с англ. / Под ред. Р. Ротайчика, У. Орвилла-Томаса. М.: Мир, 1984. С. 306.
17. Рудаков Е.С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: Наука, 1968. 255 с.

¹ Здесь все термодинамические функции X^* (характеризующие вклад взаимодействия) определяются следующим образом: $X = X^* - X$, где X^* – соответствующая функция идеального газа, X – термодинамическая функция из числа F , \mathcal{E} , S .

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.37:539.19

СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫЕ И КООПЕРАТИВНЫЕ ПЕРЕХОДЫ,
ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯМИ
МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА И ЭТИЛЕНА

© 1994 г. Б. Ф. Минаев

Черкасский инженерно-технологический институт

Поступила в редакцию 22.10.93 г.

На основе ограниченного метода Хартри–Фока для триплетного основного состояния в базисе 6-31 Г* проведен расчет конфигурационного взаимодействия для ряда синглетных (S) и триплетных (T) состояний комплекса столкновения $O_2 + C_2H_4$ симметрии C_{2v} при изменении межмолекулярного расстояния (R) от 5 до 2.4 Å. Установлено, что основное состояние комплекса имеет неглубокий минимум ($D_0 = 0.4$ кДж/моль) при $R_e = 3.8$ Å; сильносвязывающим является состояние $X^3\Sigma_g^- + S_{\pi\pi^*}$ ($D_0 = 6$ кДж/моль) при $R_e = 2.7$ Å за счет смешивания с состоянием с переносом заряда; термы других более низко лежащих состояний не имеют глубоких минимумов за исключением термина $A^1\Delta_u + S_0$ ($D_0 = 3.6$ кДж/моль) при $R_e = 3$ Å. Рассчитаны электрические дипольные моменты переходов $a^1\Delta_g - b^1\Sigma_g^+$, индуцированных столкновениями O_2 с молекулами этилена в S_0 - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниях, $S_0 - T_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*} - S_{\pi\pi^*}$ -переходов этилена при столкновении с $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, а также ряда кооперативных переходов. В частности, показано, что интенсивность кооперативной фосфоресценции $X^3\Sigma_g^- + T_{\pi\pi^*} \rightarrow a^1\Delta_g + S_0$, будучи очень малой при $R > 3.8$ Å, быстро нарастает при более тесном контакте; момент данного перехода при $R = 2.8$ Å превышает момент самого интенсивного $S-S$ -перехода $a^1\Delta_g \rightarrow c^1\Sigma_u^-$, индуцированного столкновением с этиленом в основном состоянии S_0 . Подтверждена предсказанная ранее высокая интенсивность перехода $T_{\pi\pi^*} - S_{\pi\pi^*}$ этилена при столкновении с молекулой кислорода в основном триплетном состоянии $X^3\Sigma_g^-$.

Присутствие молекулярного кислорода в растворах органических ненасыщенных соединений или в газовых смесях порождает ряд интересных спектральных эффектов. Хорошо известна способность кислорода тушить флуоресценцию органических молекул и усиливать их синглет-триплетное ($S_0 - T_{\pi\pi^*}$) поглощение [1]. В последние годы детально изучена связь между тушением возбужденных состояний красителей и образованием синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ [2], а также влияние растворителей на его свечение [3]. Наблюдались кооперативные переходы при одновременном возбуждении двух молекул ($S_0 - T_{\pi\pi^*}$ и $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$) одним квантом [4], резкое усиление УФ-поглощения кислорода в полосах Герцберга [5], а также полосы переноса заряда (ППЗ) [6]. При столкновении молекулы кислорода воздуха $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ (в дальнейшем обозначается X) с молекулой красителя в основном (S_0) или первом возбужденном триплетном состоянии (T_1) объединенные термы комплекса становятся триплетными, так что $S_0 - T_1$ -переход в красителе уже не запрещен по спину. Его интенсивность зависит от

обменных взаимодействий в комплексе, перемешивающих локальную спиновую фазировку внутри отдельных молекул.

Сразу после обнаружения эффекта усиления $S_0 - T_1$ -поглощения органических молекул при насыщении их растворов кислородом [5] были предложены качественные теории двух типов: обменный механизм [7] и теория переноса заряда [6, 8]. Первая учитывала обменное смешивание состояний ${}^3(X + T_1)$ и ${}^3(X + S_1)$ и заимствование интенсивности $S_0 - T_1$ -перехода из $S_0 - S_1$ -поглощения [7]. Вторая теория основывалась на наблюдении ППЗ в комплексах столкновений ароматических молекул с O_2 [6]: $S_0 - T_1$ -переход мог черпать интенсивность из ППЗ. Обе теории предсказывали, что вероятность $S_0 - T_1$ -перехода должна быть пропорциональна четвертой степени интеграла межмолекулярного перекрытия [1]. Прямые квантово-химические расчеты вероятности $S_0 - T_1$ - и кооперативных $T - T$ -переходов [9 - 13] позволили выявить многие детали механизмов формирования их интенсивности. Помимо $T - T$ -переходов в комплексе столкновения, важная информация была получена также о свечении синглетного кислорода [13 - 15]. В этих расчетах использовались

полэмпирические методы ССП конфигурационно-го взаимодействия (КВ) типа МЧПДП [10, 12, 16], которые однако не давали надежной полной энергии. Например, в методе МЧПДП/3 КВ потенциал межмолекулярного взаимодействия (ПМВ) для многих комплексов кислорода получался отталкивательным, что не позволяло обоснованно выбрать величину R , при которой рассчитывается интенсивность. Несмотря на то, что теоретические подходы [9 - 15] удивительно верно описывали интенсивности индуцируемых переходов при разумно подобранных значениях R и давали взаимосогласованную картину всего круга кооперативных спектральных эффектов, порождаемых кислородом, они все же носили полуколичественный и подгоночный характер.

В данной работе предпринята попытка неэмпирического расчета комплекса столкновения $O_2 + C_2H_4$. Хотя этилен в возбужденных $S_{\pi\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -состояниях не является плоской молекулой, основная интенсивность наблюдаемых полос поглощения связана с вертикальными переходами из плоского (или почти плоского) основного состояния [5]. Геометрия обеих молекул была зафиксирована в виде равновесных параметров основного состояния, что моделировало условия внезапного столкновения. В такой сложной системе как комплекс столкновения $O_2 + C_2H_4$ трудно провести расчет большого КВ в полном активном пространстве всех спектрально значимых орбиталей. Поэтому точность расчета ПМВ далека от требований, предъявляемых к межмолекулярным потенциалам малых комплексов Ван-дер-Ваальса. Ошибка в энергии диссоциации комплекса представляется нам в пределах 30%, однако положение минимумов (R_e) и характер отталкивательной части ПМВ должны быть более надежными, что наиболее важно для рассматриваемой задачи.

Для моделирования комплекса столкновения молекула O_2 располагалась симметрично над плоскостью этилена (xy) при параллельных связях $C=C$ и $O=O$ (вдоль оси x); атомы $SSOO$ образовывали правильную трапецию (плоскость xz) и весь комплекс имел симметрию C_{2v} . Расчеты проводились с использованием комплекса программ GAMESS [17]. Триpletное основное состояние комплекса $O_2(X^3\Sigma_g^-) + C_2H_4(^1A_g)$ рассчитывалось на основе метода Рутана для открытых оболочек [18] в базисе 6-31 G^* с включением d -орбиталей [19]. Для молекулы этилена экспериментальная геометрия основного состояния ($R_{C-C} = 1.336 \text{ \AA}$, $R_{C-H} = 1.085 \text{ \AA}$) была использована как фиксированная во всех расчетах. Для молекулы O_2 использована длина связи, оптимизированная в методе Рутана (1.168 \AA). Расчет КВ проводился без учета симметрии с включением одно-, двух-, трех- и четырехкратных возбуждений на основе

конфигурации основного состояния. Для молекулы этилена в основном синглетном состоянии 1A_g :

$$(1a_g)^2(1b_{3u})^2(2a_g)^2(2b_{3u})^2(1b_{2u})^2(3a_g)^2(1b_{1g})^2(1b_{1u})^2$$

при расчете КВ первые шесть МО были заморожены. В расчет КВ были включены две верхние занятые МО $1b_{1g}(\sigma_{CH})$ и $1b_{1u}(\pi)$, а также пять не занятых в основном состоянии МО: $1b_{2g}$, $4a_g$, $2b_{2u}$, $3b_{3u}$ и $2b_{1g}$. Для молекулы O_2 пять нижних σ -орбиталей ($1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $3\sigma_g$) были заморожены и в расчет КВ включались $1\pi_u$ - и $1\pi_g$ -МО, а также вакантная в основной конфигурации орбиталь $3\sigma_u$. Расчет отдельных молекул кислорода и этилена в своих основных состояниях дал в указанном базисе КВ полные энергии: -149.632388 и -78.053078 а. е. соответственно. Энергия вертикального $\pi-\pi^*$ -перехода в этилене ($1b_{1u}-1b_{2g}$) для триpletного $^3B_{3u}$ -состояния (4.61 эВ) хорошо совпадает с опытом [1], однако для синглета $^1B_{3u}$ рассчитанная энергия (10.4 эВ) значительно превышает экспериментальное значение (7.2 эВ) [1]. Известно, что для надежного описания $S_{\pi\pi^*}$ -состояний ненасыщенных углеводородов необходим учет ридберговских и поляризационных орбиталей, а также большое КВ [20]. В данной работе такая задача не ставилась; отдельные молекулы рассчитаны в ограниченном базисе КВ с учетом только одно- и двукратно возбужденных конфигураций. При объединении молекул в комплекс это соответствует расширению КВ до четырехкратных возбуждений и резкому увеличению базиса КВ (с 66 конфигураций для этилена он возрастает до 24921 конфигураций для синглетного комплекса). Несмотря на появление новых дополнительных конфигураций, соответствующих локальным (трех- и четырехкратным) возбуждениям, результаты расчета отдельных молекул (колонка при $R = \infty$ в табл. 1) хорошо согласуются с результатами для комплекса при большом межмолекулярном расстоянии ($R = 4.8 \text{ \AA}$). Полная энергия комплекса ($E = -227.685496$ а. е.) при этом R всего лишь на 0.00079 эВ ниже суммы энергий отдельных молекул. Часть этой разности приходится на реальное ММВ, так что ошибки, связанные с расширением базисов КВ и АО при переходе к комплексу, незначительны. (Расчеты при $R > 4.8 \text{ \AA}$ не дали сходимости ССП; интерполяция дает приблизительную оценку ошибки 0.0003 эВ.)

Как видно из табл. 1, энергии вертикальных переходов в молекуле кислорода неплохо воспроизводятся в малом базисе КВ (50 синглетных конфигураций и 78 триpletных для изолированной молекулы O_2). Экспериментальные энергии переходов $a-X$ и $b-X$ равны соответственно 0.98 и 1.63 эВ [21], что в разумных пределах согласуется с расчетом (0.84 и 1.56 эВ). Важно отметить, что

Таблица 1. Энергии переходов (эВ) из основного состояния комплекса столкновения $O_2 + C_2H_4$ при различных межмолекулярных расстояниях R (Å)

n	$O_2 + C_2H_4$	C_{2v}	∞	4.8	4.05	3.8	3.6	3.4	3.2	3.0	2.8
1	$X^3\Sigma_g^- + ^1A_g$	3B_2	0.68547	0.68550	0.68564	0.68565	0.68551	0.68504	0.68393	0.68167	0.67728
2	$a^1\Delta_g + ^1A_g$	1A_1	0.836	0.834	0.834	0.833	0.833	0.832	0.831	0.830	0.827
3		1B_2	0.836	0.835	0.835	0.834	0.834	0.833	0.832	0.830	0.828
4	$b^1\Sigma_g^+ + ^1A_g$	1A_1	1.563	1.561	1.560	1.560	1.559	1.558	1.557	1.556	1.553
5	$(X^3\Sigma_g^- + ^3B_{3u})$	1A_2	4.608	4.611	4.610	4.606	4.597	4.576	4.514	4.456	4.312
6		3A_2	4.608	4.675	4.675	4.673	4.668	4.653	4.621	4.555	4.425
7	$a^1\Delta_g + ^3B_{3u}$	3B_1	5.444	5.511	5.513	5.513	5.511	5.502	5.479	5.424	5.297
8		3A_2	5.444	5.511	5.514	5.514	5.512	5.504	5.490	5.461	5.412
9	$c^1\Sigma_u^- + ^1A_g$	1A_2	5.912	5.910	5.906	5.902	5.896	5.884	5.861	5.834	5.790
10	$A^3\Delta_u + ^1A_g$	3B_1	6.077	6.076	6.072	6.066	6.057	6.038	6.001	5.937	5.849
11		3A_2	6.077	6.077	6.073	6.068	6.062	6.050	6.031	6.002	5.964
12	$A^3\Sigma_u^+ + ^1A_g$	3B_1	6.243	6.242	6.239	6.235	6.229	6.220	6.206	6.191	6.176
13	$b^1\Sigma_g^+ + ^3B_{3u}$	3B_1	6.171	6.271	6.274	6.274	6.274	6.272	6.269	6.264	6.257
14	$X^3\Sigma_g^- + ^1A_g$	3A_2	10.444	10.466	10.442	10.399	10.328	10.209	10.041	9.841	9.620

Примечание. В первой строке дана поправка к энергии основного состояния (ϵ) в атомных единицах; полная энергия равна $E = -(227 + \epsilon)$ а. е.; 1 а. е. = 27.2116 эВ.

при объединении в комплекс с этиленом при большом значении R сдвиги этих полос незначительны (~ 0.002 эВ). Небольшой красный сдвиг того же порядка при расстояниях, несколько меньших R_c , четко прослеживается в табл. 1, что находится в качественном согласии с опытом [22]. Энергия вертикальных переходов полос Герцберга $c-X$, A^1-X и $A-X$, оцененная из потенциалов Ридберга–Клейна–Риса [21], составляет ~ 6 эВ, что также хорошо воспроизводится в расчете с учетом расщепления полос (5.91, 6.08 и 6.24 эВ соответственно). Таким образом, несмотря на малое КВ спектры отдельных молекул (за исключением $^1B_{3u}$ -терма) рассчитаны с хорошей точностью (~ 0.1 эВ), которая также воспроизведена и в комплексе при больших R .

Двухтриплетные состояния комплекса $^{1,3,5}(X + T_1)$ воспроизводятся несколько хуже. Если синглетная спиновая компонента почти полностью отвечает аддитивной схеме сложения энергий при больших R ($n = 5$ в табл. 1 при $R = \infty$ и 4.8 Å), то триплетная воспроизводится со сдвигом в 0.06 эВ. Этот артефакт легко объясним, так как КВ для триплетов не включает всех трех- и четырехкратных возбужденных конфигураций (базис триплетного КВ состоит из 6135 функций). Заметим, что различие КВ-базисов для S - и T -состояний привело только к этой качественной ошибке (аналогичный сдвиг в 0.04 эВ получен и для триплета $a + T_1$, $n = 7$ и 8). Анализ показывает,

что сдвиг в энергиях для T -состояний комплекса с подключением триплетного этилена не приводит к существенной ошибке в других свойствах (дипольный момент и моменты переходов). Кроме того, при уменьшении R данная погрешность сглаживается: сдвиги в энергиях, индуцируемые ММВ, намного превосходят ошибку, связанную с несогласованностью базисов. Можно полагать, что основные закономерности, связанные с индуцированием интенсивности запрещенных переходов в кислороде и этилене при смешивании этих газов, могут быть предсказаны или объяснены достаточно надежно.

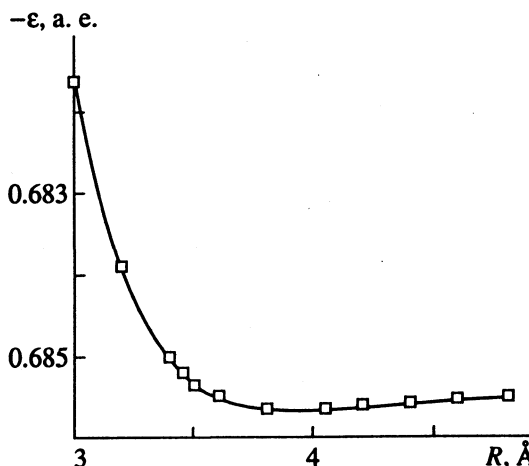
Потенциалы ММВ не являются главной целью данной работы, однако их анализ представляет интерес для определения радиусов столкновений. Потенциальная кривая основного состояния комплекса $X + S_0$ представлена на рисунке. Кривая имеет пологий неглубокий минимум при $R = 3.81$ Å глубиной 0.42 кДж/моль. Почти аналогичные формы потенциальных кривых имеют синглетные состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ в контакте с основным состоянием (S_0) этилена. Глубина минимумов составляет 0.48 и 0.49 кДж/моль соответственно. Заметим, что расчет комплекса $H_2 + O_2$ в подобном базисе дал энергии связи (1.35, 2.1 и 2.96 кДж/моль) значительно большие [23]. Предварительные данные для комплекса $H_2O + O_2$ дают энергию связи почти вдвое большую. Таким образом, комплекс $C_2H_4 + O_2$ значительно менее устойчив, чем другие

комплексы кислорода; его энергия связи сопоставима лишь с энергиями таких слабосвязанных систем как $O_2 + O_2$ и $O_2 + He$ [23].

В дуплетном состоянии комплекса $C_2H_4 + O_2$ ($X + T_1$) энергия монотонно понижается, не достигая минимума даже при 2 \AA . По-видимому, данное состояние ведет к продуктам фотохимической реакции, и его исследование требует полной оптимизации геометрии при малых R , что выходит за рамки данной работы [10]. Более надежные выводы о потенциалах ММВ получены для других высоковозбужденных состояний. Так, потенциальные кривые в состояниях Герцберга (s, A', A) + S_0 имеют более глубокие минимумы (по сравнению с основным состоянием комплекса $X + S_0$) при $R \approx 3.5 \text{ \AA}$; их глубина составляет $\sim 1.5 \text{ кДж/моль}$. Вторая компонента дважды вырожденного состояния $A'^3\Delta_u + S_0$ имеет сильно смещенный минимум при $R = 3 \text{ \AA}$ глубиной 3.4 кДж/моль . Вертикальная энергия расщепления состояния $A'^3\Delta_u$ в точке $R = 3 \text{ \AA}$ составляет 526 см^{-1} ; расщепление между двумя минимумами -159 см^{-1} . Для самого верхнего состояния, приведенного в табл. 1 ($S_{\pi\pi}$ -состояние этилена в контакте с $X^3\Sigma_g^-, O_2$), имеется минимум при $R = 2.67 \text{ \AA}$ глубиной 63 кДж/моль . Он соответствует эксимерному состоянию системы и обусловлен сильным смешиванием с состоянием с переносом заряда (СПЗ).

Все состояния с $n = 6, 8, 11$ и 14 имеют симметрию 3A_2 и у всех видна тенденция к смешиванию с конфигурацией СПЗ $\pi_{C-C}(a_1)\pi_{g,y}(a_2)\pi_{g,z}^2$. В состоянии $X + T_1$ коэффициент примеси растет от 0.05 (при $R = 3.8 \text{ \AA}$) до 0.3 (при $R = 2.8 \text{ \AA}$). Этот рост особенно велик при малых R и опережает рост вкладов СПЗ для состояний с $n = 8$ и 11 . Высокая чувствительность состояний $X + T_1$ ($n = 6$) к вкладу СПЗ ($C_2H_4^+, O_2^-$) проявляется в том, что данный вклад всегда выше, чем для состояния с $n = 8$, несмотря на меньшую величину $(\Delta E)^{-1}$. Состояние $V^3\Sigma_u^-$, определяющее полосу Шумана-Рунге молекулы кислорода, также имеет симметрию 3A_2 в комплексе с этиленом S_0 . Однако его смешивание со всеми указанными выше состояниями незначительно. Вертикальная энергия перехода Шумана-Рунге велика (8.9 эВ [21]); в ограниченном базисе КВ, применяемом для молекулы O_2 , она значительно переоценена (11.8 эВ), так же как и энергия состояния с $n = 14$ (табл. 1). Несмотря на близость энергий оба последних состояния смешиваются мало.

Интенсивности запрещенных переходов, индуцированные столкновением $O_2 + C_2H_4$, рассчитаны в дипольном приближении. В комплексе они становятся разрешенными как по спину, так и



Полная энергия основного состояния комплекса $O_2 + C_2H_4$ ($X^3\Sigma_g^- + ^1A_g$).

по орбитальной симметрии (табл. 2). Проанализируем сначала синглет-синглетные ($S-S$) переходы $a^1\Delta_g-b^1\Sigma_g^+$ и $a^1\Delta_g-c^1\Sigma_u^-$ в кислороде (в дальнейшем обозначаются $a-b$ и $a-c$), а также кооперативный переход 3-5 (который может быть наблюдаем в излучении как фосфоресценция углеводорода, сдвинутая в красную область на частоту перехода $a-X$ в молекуле O_2). Данный $S-S$ -переход будем называть кооперативной фосфоресценцией.

Переход $b-a$ наблюдался в излучении верхних слоев атмосферы (полоса Ноксона); в свободной молекуле O_2 переход является чисто квадрупольным и имеет вероятность $1.4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [10]. В сжатых газах и в конденсированной фазе вероятность перехода возрастает в $10^3 - 10^5$ раз [14]. Вследствие понижения симметрии в комплексе столкновения переход становится дипольным; переходы в обе компоненты состояния $a^1\Delta_g$ разрешаются и имеют разную поляризацию. При этом переход 2-4, поляризованный вдоль межмолекулярной оси z , имеет значительно большую вероятность и фактически определяет полную интенсивность усиленной полосы Ноксона (табл. 2). При расстоянии $R = 3.2 \text{ \AA}$, которое легко достижимо при столкновениях в нормальных условиях (энергия активации $\sim 4 \text{ кДж/моль}$), коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения равен 67.6 с^{-1} ; при $R = 3.6 \text{ \AA}$, что соответствует $E_a \sim 0$, он равен 11.6 с^{-1} . Данный переход имеет сравнительно большую интенсивность даже при больших R . Так, при $R = 4.8 \text{ \AA}$ его электрический дипольный момент превосходит многие другие (табл. 2) и соответствует вероятности перехода 0.13 с^{-1} , что в 100 раз выше собственной вероятности квадрупольного излучения для свободной молекулы O_2 . Кооперативная фосфоресценция

Таблица 2. Электрические дипольные моменты переходов (а. е.), индуцированные столкновением $O_2 + C_2H_4$

$R, \text{ \AA}$	Синглет-синглетные переходы				Триплет-триплетные переходы				
	полоса Ноксона		КФ	$a-c$	$S_0 \rightarrow T_1$	Дийкграф	$(X-a)T_1$	Герцберг	(T_1-S_1)
	2-4	3-4	3-5	3-9	1-6	1-8	6-8	1-11	6-14
	z	y	x	x	x	x	z	x	z
4.8	0.0006			0.0020	0.00003	0.00003	0.00013		
4.4	0.0010		0.0002	0.0032	0.00020	0.00018	0.00090	0.00370	0.00539
4.0	0.0019	0.0010	0.0010	0.0053	0.00090	0.00078	0.00601		
3.8	0.0035	0.0012	0.0023	0.0079	0.00229	0.00197	0.01246	0.00886	0.07245
3.6	0.0053	0.0014	0.0050	0.0113	0.00455	0.00381	0.01723	0.01271	0.14870
3.4		0.0017	0.0092	0.0163	0.00855	0.00714	0.03152	0.01830	0.23274
3.2	0.0121	0.0021	0.0165	0.0236	0.01553	0.01248	0.05622	0.02988	0.41380
3.0	0.0172	0.0032	0.0279	0.0331	0.02722	0.02032	0.09515	0.03561	0.56891
2.8	0.0250	0.0049	0.0458	0.0439	0.04616	0.02998	0.14990	0.04519	0.72529
2.6					0.07404	0.03788	0.23530	0.05165	0.94522

Примечание. Обозначение переходов $n-n'$ соответствует нумерации состояний в табл. 1; x, y, z – поляризация переходов; КФ – кооперативная фосфоресценция.

при больших межмолекулярных расстояниях имеет меньшую вероятность. При $R = 4.8 \text{ \AA}$ она достигает лишь 0.09 с^{-1} . При $R \leq 3.6 \text{ \AA}$ рост момента перехода 3-5 значительно опережает таковой для полосы Ноксона. С учетом различия частот переходов рост вероятности кооперативной фосфоресценции становится огромным не только по сравнению с полосой Ноксона, но и с обычной фосфоресценцией. При $R = 3.2 \text{ \AA}$ коэффициент Эйнштейна для перехода ${}^1(X + T_1) \rightarrow (a + S_0)$ равен 14778 с^{-1} . Возможность наблюдения данного перехода осложняется тем, что при высоком давлении кислорода возрастает тушение триплетных состояний красителей. Учитывая зависимость скорости конкурирующих процессов от R , по-видимому, можно подобрать такую область концентраций для соответствующих красителей, при которой наблюдение кооперативной фосфоресценции станет возможным.

Переход $a^1\Delta_g - c^1\Sigma_u^-$ (3-9 в табл. 2) наблюдался в матрицах Хе [24]. Его вероятность выше, чем всех остальных $S-S$ -переходов. Только при $R = 2.8 \text{ \AA}$ момент перехода 3-5 становится выше чем M_{3-9} (табл. 2). Вероятность излучения $c \rightarrow a$ при равновесном межмолекулярном расстоянии $R_c = 3.8 \text{ \AA}$ равна 8657 с^{-1} , а при $R = 3 \text{ \AA}$ достигает $1.4 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$, что соответствует силе осциллятора в поглощении $f = 0.00013$. Результаты расчетов по методу МЧПДП/З КВ [10, 13] качественно согласуются с данными табл. 2, будучи однако сильно заниженными (при малых R – почти на порядок).

Интенсивности $T-T$ -переходов в таком же комплексе при двух значениях R (3 и 3.5 \AA) были

рассчитаны по методу ЧПДП/С на основе ограниченного метода Хартри-Фока с учетом КВ для однократных и некоторых типов двукратных возбуждений в работе [11]. Для интенсивности перехода 1-6 ($S-T_1$)X результаты [11] почти полностью совпадали с данными [10]. Они однако оказались сильно заниженными по сравнению с результатами *ab initio*, представленными в табл. 2. Из табл. 2 следует, что сила осциллятора (f) перехода 1-6 при $R = 3.5 \text{ \AA}$ равна 5×10^{-6} , тогда как в работе [11] получено 2×10^{-8} . При меньшем расстоянии ($R = 3 \text{ \AA}$) различие несколько сглаживается: $f = 8.3 \times 10^{-5}$ ($6-31 \text{ Г}^*$) и 2×10^{-6} [11]. Переход Дийкграфа (1-8) в данной работе имеет силу осциллятора, при 3.5 и 3 \AA равную 4×10^{-6} и 5.5×10^{-5} соответственно; в работе [11] эти значения составляют 4×10^{-8} и 4×10^{-6} .

При исследовании смеси кислорода с этиленом под давлением Эванс наблюдал помимо полосы S_0-T_1 -перехода ($\lambda_{\max} = 270 \text{ нм}$) дополнительное поглощение, четко отличающееся от $S-T$ -полосы ниже 260 нм и имеющее большую, быстро растущую интенсивность при уменьшении длины волны [5]. Эти резкие полосы Эванс отнес к первому переходу Герцберга $A^3\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^-$. Данный переход наблюдается и в чистом кислороде при том же высоком давлении, но с меньшей интенсивностью [5]; начало полосы относится к 285 нм , т.е. совпадает с 00-переходом $A-X$ [24]. В свободной молекуле O_2 переход имеет силу осциллятора $\sim 10^{-7}$ [24]. Ближняя УФ-область спектра поглощения кислорода содержит еще два запрещенных перехода Герцберга: $c^1\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ (вторая полоса Герцберга с

началом $\lambda_{00} = 306$ нм) и $A^3\Delta_u - X^3\Sigma_g^-$ (третья полоса Герцберга, самая слабая, $\lambda_{00} = 291$ нм) [24]. При низком давлении эти полосы крайне слабы ($f \sim 10^{-9}$) [10]. При высоком давлении и в жидком O_2 довольно сильная прогрессия диффузных триплетов в ближней УФ-области 285 - 244 нм наблюдалась не только Эвансом [24]. Интенсивность этой прогрессии возрастает как квадрат давления, и ее предположительно относили к аналогу полос A^1-X в димере $(O_2)_2$ [24]. Эванс отметил, что этилен и ацетилен усиливают полосу Герцберга значительно сильнее, чем сам кислород или такие газы как He, Ne, Ar, N_2 , CO_2 , этан, при том же давлении (2 атм) и предположил, что полоса $A-X$ усиливается за счет взаимодействий СПЗ.

Как видно из табл. 1, переход $A-X$ в комплексе $O_2 + C_2H_4(S_0)$ является запрещенным переходом $^3B_1 - ^3B_2$ (12-1) при данной геометрии столкновения. Он остается запрещенным и для ряда других геометрических моделей симметрии C_{2v} . При несимметричном столкновении (группа C_s) его интенсивность меньше, чем всех других переходов $T-T$ -типа [12]. С другой стороны, переход в одну из компонент $A^3\Delta_u$ -состояния (11-1) является разрешенным и самым интенсивным среди переходов из основного состояния (табл. 2) вплоть до $R = 2.8$ Å. При очень тесном контакте ($R = 2.6$ Å) интенсивность S_0-T_1 -перехода становится выше за счет превышения примеси СПЗ. При $R \geq 3$ Å примесь СПЗ для состояния $A^3\Delta_u$ ($n = 11$) была больше, чем для состояния $^3(X + T_1)$ с $n = 6$. Очевидно, что именно вклад примесей СПЗ $O_2 \cdot C_2H_4^+$ определяет главным образом интенсивность этих переходов. Симбатность вкладов СПЗ и моментов переходов с изменением R прослеживается и для перехода Дийкграфа (1-8) той же симметрии, интенсивность которого всегда меньше. Ее рост с уменьшением R постепенно отстает от роста интенсивности перехода 1-6 (табл. 2). Роль обменного механизма [7] в формировании момента перехода S_0-T_1 проследить трудно, так как смешивание состояний с $n = 6$ и 14 заметно лишь при очень тесном контакте: коэффициент примеси равен 0.05 при $R = 2.6$ Å. Для других состояний 3A_2 -типа смешивание с основной конфигурацией терма $X + S_1$ ($n = 14$) пренебрежимо мало при любых расстояниях.

В табл. 2 приведены также переходы из дутриплетного состояния с $n = 6$ в состояния с $n = 8$ и 14. Эти переходы $^3A_2 - ^3A_2$ -типа поляризованы вдоль межмолекулярной оси z и гораздо более интенсивны, чем все остальные. Переход 6-8 соответствует переходу $X^3\Sigma_g^- - a^1\Delta_g$ в кислороде, находящемся в контакте с триплетно-возбужденным этиленом. Известно, что $a^1\Delta_g$ -состояние O_2 в

парах очень эффективно тушится триплетными молекулами органических соединений [2, 24]. В рамках модели индуктивно-резонансного переноса энергии [2] это можно объяснить взаимодействием дипольных моментов переходов 6-8 и T_1-T_2 с переносом возбуждения $a^1\Delta_g$ на состояние $X + T_2$, которое легко релаксирует. Большой момент перехода 6-8 позволяет понять скорость процесса [13]. В данной работе он выше предсказанного ранее [10, 13] почти на порядок, так что наблюдаемая скорость воспроизводится уже при $R = 3.6$ Å.

В соответствии с предсказаниями полуэмпирического расчета интенсивность перехода 6-14, индуцированного столкновением двух триплетных молекул, оказалась аномально высокой. Переход соответствует T_1-S_1 -возбуждению в этилене при возмущающем действии кислорода. Начиная с расстояний $\sim R_c$ ($f = 7 \times 10^{-4}$) интенсивность перехода резко возрастает, достигая значения $f = 0.022$ уже при $R = 3.2$ Å, а при тесном контакте ($R = 2.6$ Å) соответствует интенсивности нормального разрешенного перехода ($f = 0.113$). Эксимерный характер терма $n = 14$ и смешивание с СПЗ обеспечивают высокую эффективность спиновой расфазировки в этиленовой части комплекса. Данный результат мало зависит от переоценки энергии состояния $S_{\pi\pi^*}$ ($^1B_{3u}$) этилена, так как энергия СПЗ также переоценена. Потенциал ионизации этилена, полученный по теореме Купманса [18], равен 10.1 эВ (опытное значение 10.5 эВ [1]). С учетом экспериментального сродства к электрону молекулы O_2 (0.67 эВ) энергия СПЗ при $R = \infty$ должна быть равна 9.83 эВ [11] (или 9.43 эВ по Купмансу). В комплексе при $R = 3$ Å расчет дает для низшего триплетного СПЗ (3B_1), которое не участвует в смешивании с 3A_2 -состояниями (табл. 1), энергию 10.67 эВ. При больших R эта энергия должна быть выше не менее, чем на 3 эВ. Синглетное СПЗ 1B_1 лежит ниже (9.8 эВ), так как не имеет партнеров по отталкиванию среди нижних состояний (табл. 1) и отталкивается от верхнего состояния $a^1\Delta_g + ^1B_{3u}$. В полуэмпирическом расчете [13] с разумным порядком энергий всех состояний были получены те же качественные особенности смешивания СПЗ и их влияния на интенсивность переходов, индуцируемых столкновением. Интенсивность самих СПЗ также высока. Так, сила осциллятора для перехода из низшего синглетного состояния ($n = 2$) в СПЗ 1B_1 при $R = 3$ Å равна 0.067 (момент перехода составляет 0.55 а. е.). При меньших R интенсивность переходов СПЗ убывает. Главным источником заимствования интенсивности является, по-видимому, $S_0-S_{\pi\pi^*}$ -переход (1-14) в этилене. При сближении молекул его сила осциллятора убывает от 0.64 до 0.23 при $R = 3$ Å. Значения момента перехода при $R = \infty$, 3.4 и 3 Å равны соответственно 1.59, 1.25 и 0.98 а. е. Такое

уменьшение интенсивности действительно наблюдалось в спектре некоторых молекул [12].

Автор выражает благодарность Шведской Королевской Академии Наук и Шведскому Национальному Институту за финансирование работы, а также профессору Хансу Огрену (Университет Линчёпинга) и доценту Стену Лунеллу (Университет Упсалы) за обсуждение результатов и предоставление компьютеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
2. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 310 с.
3. Kristiansen M., Schurlock R., Iu K.-K., Ogilby P.R. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5190.
4. Dijkgraaf C., Hoijtink G. // Tetrahedron. 1963. V. 19. Suppl. 2. P. 179.
5. Evans D.F. // J. Chem. Soc. 1960. P. 1735.
6. Tsubomura H., Mulliken R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 5966.
7. Hoijtink G. // Mol. Phys. 1960. V. 3. P. 67.
8. Murrell J.N. // Ibid. 1960. V. 3. P. 319.
9. Минаев Б.Ф., Черкасов В.С. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. С. 264.
10. Минаев Б.Ф. Теоретический анализ и прогнозирование эффектов спин-орбитального взаимодействия в молекулярной спектроскопии и химической кинетике: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ, 1983.
11. Михалко В.К., Жидомиров Г.М., Лебедев О.Л. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 1. С. 3.
12. Михалко В.К., Жидомиров Г.М., Лебедев О.Л. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 48. № 8. С. 1857.
13. Минаев Б.Ф. // Журн. прикл. спектроскопии. 1985. Т. 42. № 5. С. 766.
14. Minaev B.F., Lunell S., Kobzev G.I. // J. Mol. Structure. In press.
15. Minaev B.F. // J. Mol. Structure (Theochem). 1989. V. 83. P. 207.
16. Dewar M.J.S., Klopman G.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 3089.
17. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // QCPE Bulletin. 1990. V. 10. P. 52.
18. Roothaan C.C. // J. Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. P. 179.
19. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
20. Roos B.O., Anderson K., Fulscher M.P. // Chem. Phys. Letters. 1992. V. 192. P. 5.
21. Лосев А.П., Бытеева И.М., Гуринович А.П., Мудрый А.В. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 68. № 3. С. 545.
22. Moss A., Goddard J.D. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 8. P. 3523.
23. Minaev B.F., Lunell S., Kobzev G.I. // Int. J. Quant. Chem. In press.
24. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984. С. 366.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.27:533.66.063

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ
В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ЖИДКОСТИ
МЕТОДОМ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ

© 1994 г. О. С. Могутнов, С. А. Дзюба, Ю. Д. Цветков

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химической кинетики и горения, Новосибирск
Поступила в редакцию 22.10.93 г.

Измерены температурные зависимости формы спектров ЭПР и коэффициента диффузии стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила-4-оксид в переохлажденном ди-*n*-бутилфталате. Использована измерительная ячейка в виде разборного дьюаровского сосуда, в которой создавался прямоугольный профиль концентрации путем конденсации на слой раствора слоя растворителя. Измерения проведены в диапазоне 181 - 206 К, что соответствует изменению вязкости растворителя η от 10^5 до 10^9 П, при этом получены значения коэффициента диффузии D в интервале от 10^{-11} до 10^{-14} см²/с. Обнаружено, что в указанных пределах имеет место эмпирическое соотношение $D \sim \eta^{-b}$, где $b = 0.54 \pm 0.07$. Этот факт объяснен в предположении наличия микрорегетерогенной структуры жидкости вблизи точки стеклования и, как следствие этого, нелинейной зависимости от времени среднего квадрата смещения молекулы (на временах, меньших времен релаксации структуры жидкости).

В настоящее время динамические свойства молекул в неупорядоченных средах изучаются с применением самых разнообразных экспериментальных методов. Измерение теплопроводности и теплоемкости [1], низкоэнергетическое рассеяние нейтронов [2] и света [3] показывают наличие в неупорядоченных средах избыточных по сравнению с кристаллами колебательных состояний. Ориентационная подвижность изучалась методами диэлектрической релаксации [4], ЭПР [5] и ЯМР [6]. Полученные данные указывают на то, что в стеклах имеет место аномально быстрая переориентация молекул (β -релаксация). В твердых неорганических стеклах проводилось изучение поступательной (диффузионной) подвижности молекул (см., например, обзор [7]).

Важное значение, на наш взгляд, должны иметь данные о диффузии в широком диапазоне вязкостей переохлажденной жидкости – от ее высокотекучего состояния до твердого стекла. Именно в переохлажденной жидкости наблюдается такое интересное явление как разветвление процесса динамической релаксации на α - и β -релаксации [4]. При этом точка разветвления T_b лежит в диапазоне между температурой стеклования и точкой плавления. В этом диапазоне вязкостей существует, согласно теории связанных мод [8], так называемая критическая температура T_c , приводящая к неэргодичности системы. Отметим, что температуры разветвления T_b и критическая температура T_c оказываются для всех исследованных систем близкими [9].

Ранее [10, 11] был предложен метод исследования диффузии спиновых зондов, основанный на концентрационной зависимости формы спектра ЭПР. Такая зависимость возникает вследствие диполь-дипольного и обменного взаимодействий между частицами. Вследствие этого в случае неоднородного начального профиля концентрации спектр ЭПР в ходе диффузии подвергается изменениям. Метод обладает высокой чувствительностью, достигаемой благодаря тому, что часть образца, в которой первоначально сосредоточены частицы, приготавливается в виде тонкого слоя. Тогда диффузия уже на небольшую глубину проявляет себя в спектрах ЭПР.

В [11] таким способом исследовалась диффузия стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО) в переохлажденном дибутилфталате. Оказалось, что при малых вязкостях коэффициент диффузии D обратно пропорционален вязкости η . Это соответствует известной формуле Стокса-Эйнштейна:

$$D = kT/6\pi a\eta, \quad (1)$$

где a – радиус частицы, T – температура. Но при $\eta \geq 1$ П вместо (1) имеет место эмпирическое соотношение

$$D \sim \eta^{-b}, \quad (2)$$

где b – константа, для изученной системы $b = 0.5$ [11].

Отметим также, что существует значительное количество данных по вязкостной зависимости

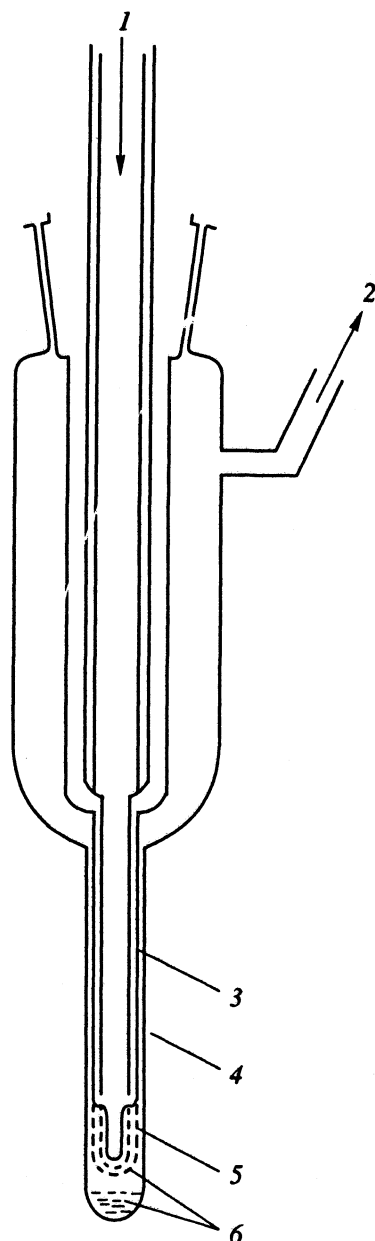


Рис. 1. Используемый для измерений двухсекционный кварцевый сосуд Дьюара. Диаметр внешнего пальца 11 мм, все остальные размеры (исключая толщину слоев) пропорциональны приведенным на рисунке; 1 – охлаждающий газ, 2 – к насосу, 3 – внутренний палец сосуда Дьюара, 4 – внешний палец сосуда Дьюара, 5 – раствор радикала, 6 – растворитель.

констант скорости k_D диффузионно-контролируемых реакций в высоковязкой жидкости, приводящих к зависимости k_D от η типа (2) [12 - 16]. Аналогичный результат имеет место для некоторых биохимических реакций [17]. Следовательно, можно предположить, что зависимость типа (2) выполняется для диффузии примесных молекул в вязких средах.

В настоящей работе предложена новая измерительная ячейка, которая позволяет расширить

диапазон измерения D и более надежно подтвердить эмпирическое соотношение (2). Мы исследовали радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил-4-оксид (ТЕМПОН) вместо используемого в [11] радикала ТЕМПО, который оказался неудобен вследствие высокой летучести.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали ди-*n*-бутилфталат, очищенный вакуумной перегонкой. Радикал ТЕМПОН перед использованием перекристаллизовывали из гексана. Спектры ЭПР снимали на спектрометре ESP 300 Bruker. Мощность СВЧ-поля устанавливали на уровне, исключающем насыщение спектров ЭПР. Использовали двойной резонатор 3см-диапазона с образцом γ -облученного кварца в качестве эталона интенсивности для сопоставления величины усиления прибора в разных экспериментах. Магнитное поле для сравнения спектров ЭПР разных образцов также отсчитывали от линии ЭПР кварца.

В данной работе использовали измерительную ячейку, выполненную в виде разборного кварцевого дьюаровского сосуда (рис. 1). Внутренний палец ячейки может охлаждаться либо жидким азотом, либо струей холодного азота с регулируемой температурой. В последнем случае температуру струи стабилизировали с точностью ± 0.5 К с помощью самодельной термоприставки и измеряли медь-константановой термопарой, помещенной в конце внутреннего пальца дьюаровского сосуда.

На отшлифованный внешний кончик внутреннего пальца дьюаровского сосуда наносили слой раствора радикала ТЕМПОН в дибутилфталате, концентрация 0.8 М, который затем "промокали" обычной бумагой для получения тонкого слоя. Во внешний палец наливали чистый дибутилфталат (~0.2 мл), после чего сосуд собирали. Далее внутренний палец охлаждали жидким азотом, а сосуд Дьюара откачивали до давления 1 Па. Заметим, что летучесть дибутилфталата при комнатной температуре пренебрежимо мала. Дибутилфталат напыляли при температуре внешнего пальца 95 - 100 К и температуре внутреннего пальца 150 - 155 К, при этом во время конденсации растворителя не происходило значительного разогрева внутреннего пальца¹. Далее дьюаровский сосуд помещали в ЭПР-резонатор, устанавливали температуру внутреннего пальца

¹ Указанную температуру внутреннего пальца выбирали, исходя из конкуренции двух факторов. С одной стороны, напыляемый при слишком низкой температуре образец самопроизвольно разрушался при дальнейшем повышении температуры вследствие внутренних напряжений, возникающих во время напыления. С другой стороны, при более высокой температуре происходила заметная диффузия спиновых зондов в слой чистого растворителя.

и снимали спектры ЭПР в зависимости от времени.

Описанная измерительная ячейка позволяет значительно уменьшить (по сравнению с данными [11]) неконтролируемую диффузию во время приготовления образца и установления температуры, что способствует увеличению чувствительности измерений.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ

В описанной ячейке радиус кривизны внутреннего пальца много больше толщины слоя. Поэтому кривизной можно пренебречь и рассматривать задачу как одномерную. Прямоугольный профиль концентрации создается в направлении, перпендикулярном поверхности внутреннего пальца. Далее для малых коэффициентов диффузии средняя диффузионная длина $(2Dt)^{1/2}$ (где t – время диффузионного отжига) будет меньше толщин обоих слоев. Следовательно, задача сводится к простому случаю одномерной диффузии с прямоугольным начальным профилем концентрации и с неограниченной длиной в обоих направлениях от поверхности.

Для этого случая временная зависимость трансформации ЭПР-спектра была детально проанализирована ранее [10, 11]. При некотором значении магнитного поля сигнал ЭПР $G_B(t)$ удовлетворяет соотношению [10]:

$$G_B(t) = G_B(0) + (4\pi Dt)^{1/2} s c_0 I_B(c_0), \quad (3)$$

где s – поперечная площадь образца, c_0 – начальная концентрация частиц, $I_B(c_0)$ определяется формулой

$$I_B(c_0) = \int_0^1 \{g_B(v c_0) - g_B(c_0)\} \exp [(U(v))^2] v dv. \quad (4)$$

Здесь $U(v)$ – функция, определяемая уравнением $\operatorname{erf}[U(v)] = 1 - 2v$; $g_B(c)$ – функция, описывающая форму спектра ЭПР в зависимости от величины магнитного поля в образцах с равномерным распределением частиц, концентрация которых c . Эта функция измеряется экспериментально при тех же условиях, что и $G_B(t)$, и нормирована на 1 моль. Интеграл $I_B(c_0)$ определяет скорость и знак изменения сигнала ЭПР для разных значений B . При $I_B(c_0) = 0$ интенсивность сигнала в процессе диффузии меняться не будет – в спектрах ЭПР появляются изобестические точки.

Отметим, что за время установления температуры происходит некоторая неконтролируемая диффузия. При этом коэффициент диффузии зависит от времени. Поэтому приведем также формулу для случая, когда $D = D(t)$ [12]:

$$\{G_B(t) - G_B^0\}^2 = 4\pi s^2 c_0^2 \{I_B(c_0)\}^2 \int D(t) dt, \quad (5)$$

где G_B^0 – спектр ЭПР перед началом диффузии. После установления постоянной температуры величина $\int D(t) dt$ становится линейной функцией времени. Поэтому зависимость $\{G_B(t) - G_B^0\}^2$ от времени должна изображаться прямой с тангенсом угла наклона, равным $4\pi D s^2 c_0^2 \{I_B(c_0)\}^2$, откуда и находится коэффициент диффузии при данной температуре. Форма спектра образца с начальным распределением частиц G_B^0 соответствует равномерному распределению и определяется путем сопоставления изобестических точек с функцией $g_B(c_0)$ (см. ниже).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 показано изменение спектра ЭПР в процессе диффузии радикалов при фиксированной температуре. Хорошо видны изобестические точки, в которых интенсивность не меняется. По этим точкам восстановлен спектр ЭПР, соответствующий образцу с начальным однородным распределением радикала (спектр 1, рис. 2). На рис. 3 приведена временная зависимость интенсивности сигнала ЭПР в точке магнитного поля, указанной стрелкой на рис. 2. Эта зависимость соответствует уравнению (5), в котором коэффициент диффузии достигает постоянного значения.

Для получения зависимостей интенсивности сигнала от концентрации $g_B(c)$ были записаны спектры ЭПР для образцов с однородным распределением радикалов. Интенсивность делилась на количество спинов в данном образце. Типичные результаты приведены на рис. 4 для нескольких температурных точек. Используя эти зависимости, вычисляли численно интеграл (4). Например, для 181, 195 и 206 К при $c_0 = 0.8$ М он соответственно равен 0.056, 0.062 и 0.070 (в относительных единицах рис. 4).

Полученная зависимость коэффициента диффузии от вязкости приведена на рис. 5. Экспериментальная погрешность, определяемая точностью измерения величин s , $G_B(t)$ и $g_B(c)$, по нашим оценкам, составляет ~30%. Аналогичные данные [11] для нитроксильного радикала ТЕМПО также представлены на рис. 5.

Значения вязкости дибутилфталата взяты из [18, 19]. Для $T < 200$ К они аппроксимируются формулой [18]:

$$\lg \eta = 7510/T - 32.08 \quad (6)$$

и для $T > 213$ К формулой [19]:

$$\ln \eta = -8.396 + 966.7/(T - 151.3). \quad (7)$$

Приведенные зависимости вязкости от температуры можно считать, по-видимому, достаточно надежными. Основанием для этого служат результаты проведенных ранее диэлектрических

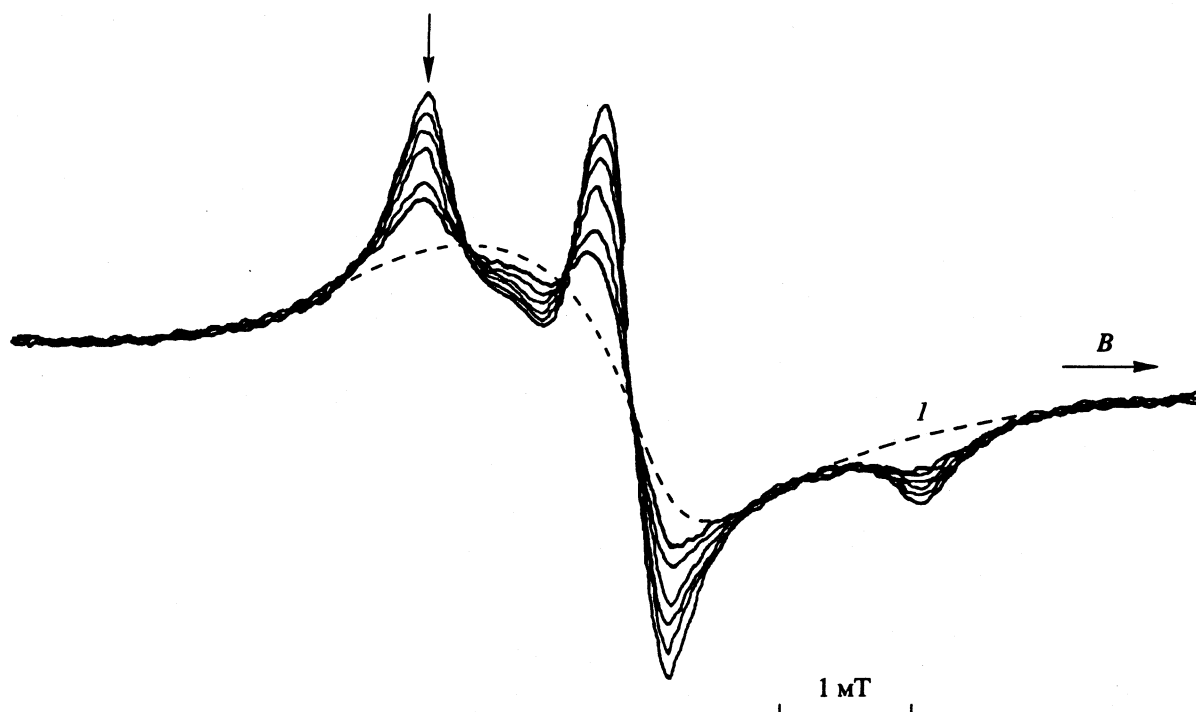


Рис. 2. Типичные изменения спектра ЭПР нитроксильного радикала во время изотермического отжига (196 К); 1 – спектр начального однородного раствора нитроксильного радикала, восстановленный по изобестическим точкам. Стрелка указывает линию спектра, выбранную для количественного анализа.

измерений [20]. Известно [21], что время диэлектрической α -релаксации изменяется симбатно вязкости, что и наблюдалось в [20].

Сплошная линия на рис. 5 проведена по методу наименьших квадратов. Тангенс угла наклона для ТЕМПОна равен $-(0.54 \pm 0.07)$, для ТЕМПО [11]

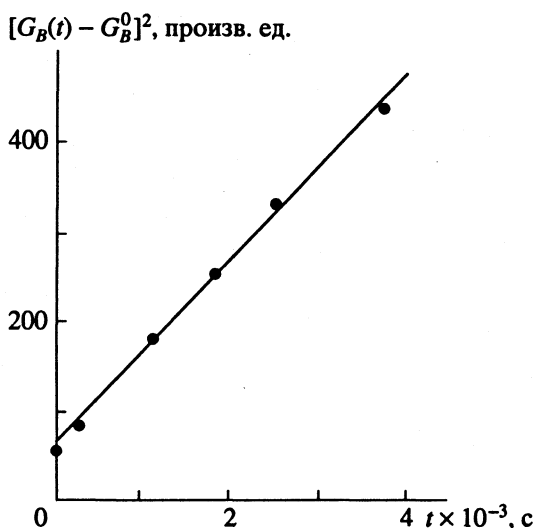


Рис. 3. Временная зависимость интенсивности спектральной линии в точке, показанной стрелкой на рис. 2; G_B^0 – интенсивность спектра 1 (рис. 2). Начальное время относится к первому измерению после установления температуры.

он меняется от -1 при $\eta < 10$ П (что соответствует закону Стокса–Эйнштейна (1), когда вариация температуры пренебрежимо мала по сравнению с изменением вязкости) до -0.5 при $\eta > 10$ П.

Ранее было доказано [11], что результат измерения D не зависит от начальной концентрации c_0 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведем простые качественные рассуждения, которые могут объяснить обнаруженную зависимость коэффициента диффузии от вязкости. Предположим, что при высоких вязкостях структура стеклющихся жидкостей становится микрогетерогенной (по плотности, молекулярному порядку и т.д.). Такое предположение согласуется с явлением разветвления единого процесса диэлектрической релаксации на α - и β -релаксации в переохлажденной жидкости [4, 20], что может быть объяснено существованием двух различных типов областей в структуре жидкости [4]. На микрогетерогенность указывает также наблюдение так называемого бозонного пика в спектрах низкочастотного комбинационного рассеяния [3].

Из обширных данных о диффузии в гетерогенных системах (фрактальные [22 - 23] и перколяционные [24 - 26] кластеры, пористые [27] и неупорядоченные [7] среды и т.п.) следует, что

диффузия здесь должна иметь аномальный (не-фиковский) характер. Среднее квадратичное смещение для такой диффузии описывается выражением

$$\langle R^2(t) \rangle = Qt^\alpha, \quad (8)$$

где α и Q – некоторые положительные константы; $\alpha < 1$ и во многих случаях близко к 0.5. Для нормальной фиковской диффузии в трехмерном пространстве вместо (8) выполняется соотношение

$$\langle R^2(t) \rangle = 6Dt. \quad (9)$$

Уравнение (8), однако, действительно для достаточно малых времен $t < \tau$, где τ – время релаксации структуры жидкости, которое близко к временам диэлектрической α -релаксации и механической релаксации. Последнее определяется формулой [28]

$$\tau = \eta/\mu, \quad (10)$$

где μ – модуль сдвига. В наших экспериментах временной интервал между измерениями значительно превышает τ . Поэтому наблюдается некий усредненный процесс. Пренебрегая переходным периодом (когда t приближается к τ , так что выражение (8) не выполняется), можно считать, что при $t = \tau$ уравнение (8) еще справедливо. В этом случае получаем

$$\langle R^2(\tau) \rangle \approx Q\tau^\alpha. \quad (11)$$

Среднее число таких смещений, происшедших за время $t \gg \tau$, равно t/τ . Предполагая, что эти смещения некоррелированы, можно записать среднеквадратичное смещение за время t в виде суммы $N\langle R^2(\tau) \rangle$:

$$\langle R^2(t) \rangle \approx Q \left(\frac{\mu}{\eta} \right)^{1-\alpha} t, \quad t \gg \tau, \quad (12)$$

которое соответствует нормальному закону фиковской диффузии (9). Заметим, что его применимость в нашем случае следует из временной зависимости, показанной на рис. 3. Сравнивая (9) и (12), получаем

$$D \approx \frac{1}{6} Q \left(\frac{\mu}{\eta} \right)^{1-\alpha}. \quad (13)$$

Можно предположить, что значение Q слабо зависит от вязкости. Это косвенно подтверждается слабой вязкостной зависимостью времени β -релаксации [4, 20]. Таким образом, мы получаем эмпирический закон (2), где $b = 1 - \alpha$. Хотя такое описание не является строгим, оно позво-

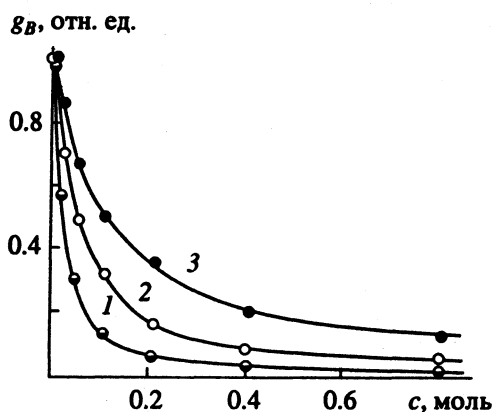


Рис. 4. Типичные концентрационные зависимости интенсивности для образцов с однородным распределением нитроксильных радикалов для линии спектра, указанной стрелкой на рис. 2, при различных температурах: 1 – 206, 2 – 195, 3 – 181 К.

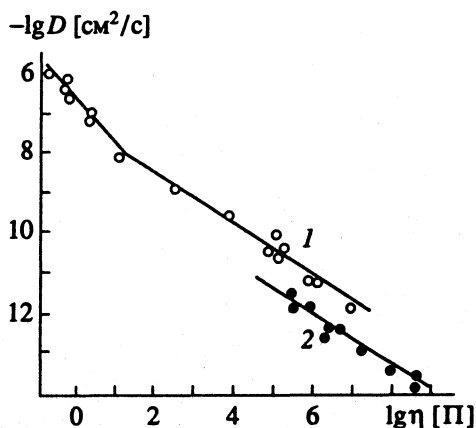


Рис. 5. Зависимости коэффициента диффузии от вязкости для нитроксильных радикалов ТЕМПО [11] (1) и ТЕМПОНа (2).

ляет на качественном уровне рассмотреть данное явление. Конечно необходим дальнейший количественный анализ сделанных предположений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amorphous Solids: Low-temperature Properties / Ed by W.A. Philips. Berlin: Springer, 1981.
2. Buchenau U. // Dynamics of Disordered Materials / Ed by D. Richter, A.J. Dianoux, W. Petry, J. Teixeira. Berlin: Springer, 1989.
3. Malinovsky V.K., Sokolov A.P. // Solid State Commun. 1986. V. 57. P. 757.
4. Johary J.P. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1976. V. 279. P. 117.
5. Dzuba S.A., Tsvetkov Yu.D. // Chem. Phys. 1988. V. 120. P. 291.
6. Rössler E., Börner K., Tauchert J. et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991. B. 95. S. 1077.
7. Schirmacher W. // Ibid. 1991. B. 95. S. 368.
8. Götze W., Sjögren L. // J. Phys.: Condensed Matter. 1989. V. 1. P. 4203.

9. *Dzuba S.A.* // *Z. Phys. B – Condensed Matter*. 1991. В. 83. S. 303.
10. *Дзюба С.А., Попов В.И., Моралев В.М., Цветков Ю.Д.* // *Журн. физ. химии*. 1987. Т. 61. С. 2188.
11. *Попов В.И., Дзюба С.А., Моралев В.М.* // Там же. 1988. Т. 62. С. 472.
12. *Leone J.A., Hamill W.H.* // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. P. 5294.
13. *Fuller J., Peteski N., Ruppel D., Tomlinson M.* // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. P. 3066.
14. *Sawai T., Hamill W.H.* // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. P. 5524.
15. *Cygler J., Czerwik Z., Gebicki J.L., Mayer J.* // *Radiochem. Radioanal. Lett.* 1979. V. 41. P. 287.
16. *Mayer J., Szadkowska-Nicze M., Kroh J.* // *Radiat. Phys. Chem.* 1988. V. 32. P. 519.
17. *Schlitter J.* // *Chem. Phys.* 1988. V. 120. P. 187.
18. *Ling A.C., Williard J.E.* // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. P. 1918; 1968. V. 72. P. 3349.
19. *Barlow A.J., Lamb J., Matheson A.J.* // *Proc. Roy. Soc.* 1966. V. 292A. P. 322.
20. *Шушаков О.А., Дзюба С.А., Цветков Ю.Д.* // *Хим. физика*. 1986. Т. 5. С. 1340.
21. *Meier G., Gerharz B., Boese D., Fischer E.W.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. P. 3050.
22. *Alexander S., Orbach R.* // *J. Phys. (Paris) Lett.* 1982. V. 43. P. L625.
23. *Rammal R., Tolouse G.J.* // *Ibid.* 1983. V. 44. P. L13.
24. *Gefen Y., Aharony A., Alexander S.* // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 50. P. 77.
25. *Havlin S., Ben-Avraham D., Sompolinsky H.* // *Phys. Rev. A.* 1983. V. 27. P. 1730.
26. *Ben-Avraham D., Havlin S.* // *J. Phys. A: Math. Gen.* 1982. V. 15. P. L691.
27. *Guo Y., Langley K.H., Karasz F.E.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. P. 7457.
28. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Теория упругости*. М.: Наука, 1987. С. 189.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7:541.124

РАСЧЕТ МЕТОДОМ РМЗ АКТИВАЦИОННЫХ БАРЬЕРОВ
РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНМЕТАНОВ

© 1994 г. В. А. Тихомиров*, Э. Д. Герман**

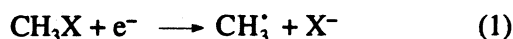
*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

**Российская академия наук, Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

Поступила в редакцию 26.10.93 г.

Полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ вычислены потенциальные кривые реакций диссоциации нейтральных молекул и анион-радикалов фтор-, хлор-, бром- и иодметанов. Установлено, что метод РМЗ для энтальпий анион-радикалов дает плохие результаты, поэтому соответствующие потенциальные кривые были смещены с использованием экспериментальных данных по энергиям диссоциации нейтральных молекул и электронному средству атомов галогенов. На основании полученных данных вычислены энергии активации реакций диссоциативного восстановления.

Исследования поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) анион-радикалов галогенметанов CH_3X^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), образующихся при присоединении к ним электрона, проведенные [1] полуэмпирическим методом РМЗ [2], показали, что качественная форма сечений ППЭ вдоль связи углерод-галоген в основном согласуется с экспериментальными данными [3 - 5] и с неэмпирическими расчетами [6 - 8]. В настоящей работе метод РМЗ использован для расчетов термодинамики реакций



в газовой фазе и соответствующих активационных барьеров в предположении классического (надбарьерного) механизма перехода.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ

В табл. 1 энтальпии реакций (1) в газовой фазе, вычисленные методом РМЗ, сопоставлены с соответствующими экспериментальными значениями ΔH и результатами неэмпирических расчетов. Экспериментальные энтальпии реакций найдены с использованием экспериментальных энергий диссоциации D нейтральных молекул CH_3X и электронного средства E_A галогенов X (рис. 1). В связи с тем, что теоретические расчеты ΔH не включали разность энергий нулевых колебаний CH_3X и CH_3^- , для более корректного сопоставления экспериментальные значения ΔH (приведены в скобках) были пересчитаны с учетом этой разности. Необходимые для пересчета экспериментальные частоты нормальных колебаний взяты из работ [10, 11].

Как видно из табл. 1, полуэмпирический метод РМЗ приводит к значительной абсолютной ошибке в расчете ΔH реакции (1) в отличие от более

строого неэмпирического расчета, включающего учет энергии корреляции электронов (метод РМЗ/6-31 + G*). Эта ошибка связана главным образом с тем, что метод РМЗ неудовлетворительно передает энергии анион-радикалов.

Таблица 1. Энтальпии реакций (1), кДж/моль

X	Расчет				Опыт
	1	2	3	4	
F	213.6	188.1	159.7	178.1	154.7 (129.6)
Cl	-33.4	-18.8	32.6	23.4	20.1 (-0.8)
Br	-108.7	-50.2	12.1	1.7	-13.4 (-31.8)
I	-190.0	-86.5	-18.8	-29.3	-41.8 (-59.8)

Примечание. 1 – расчет методом РМЗ; 2 – неэмпирический расчет [7] методом HF/4-31 + G* в базисе, включающем поляризационные d -функции на тяжелых атомах и p -функции на атомах H, полудиффузные sp -функции на атоме C и p -функции на атомах галогенов; 3 – расчет [7] методом теории возмущений MP2/6-31 + G**//HF/4-31 + G*; 4 – расчет [7] методом теории возмущений РМЗ/6-31 + G**//HF/4-31 + G*. Экспериментальные значения ΔH вычислены как разности экспериментальных энергий диссоциации (D) CH_3X и электронного средства (E_A) X (рис. 1), D и E_A взяты из [9].

Таблица 2. Квантово-химические расчеты активационных барьеров E_A газофазных реакций (1)

X	E_A , кДж/моль		Δr^\ddagger , нм		r_0 , нм (I)
	I	II	I	II	
F	163	204.8	0.035	0.050	0.1351
Cl	63	98.2	0.032	0.042	0.1760
Br	25.1	66.5	0.040	0.037	0.1951
I	20.9	39.7	0.016	0.033	0.2027

Примечание. I – расчет методом РМЗ, II – неэмпирический расчет [7]; Δr^\ddagger – растяжение связи C-X в переходной конфигурации, r_0 – равновесная длина связи C-X в CH_3X .

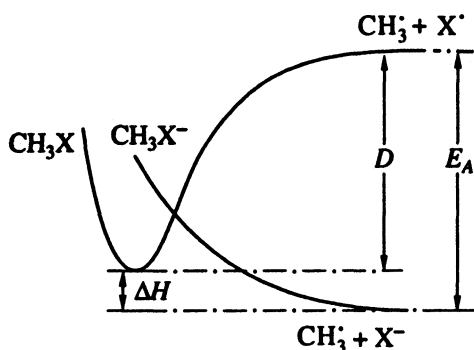


Рис. 1. Потенциальные кривые распада нейтральной молекулы CH_3X на CH_3 и X' и анион-радикала CH_3X^- на CH_3 и X^- ; D – энергия диссоциации связи C-X , E_A – электронное сродство X ; $\Delta H = E_A - D$ – энтальпия реакции (1).

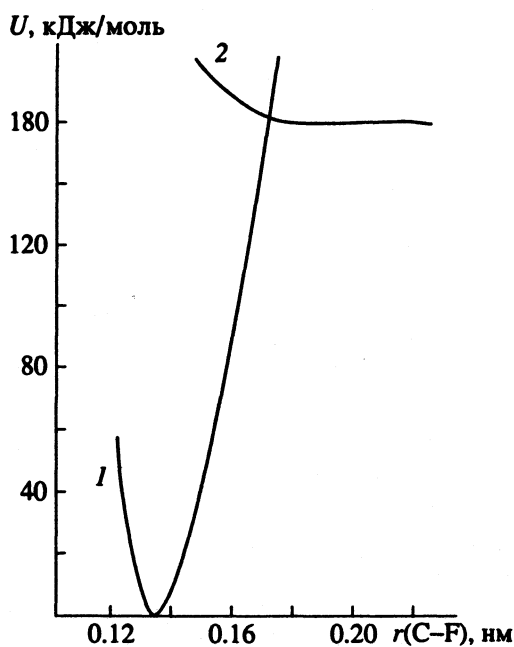


Рис. 2. Сечения ППЭ CH_3F (1) и CH_3F^- (2) по координате $r(\text{C-F})$.

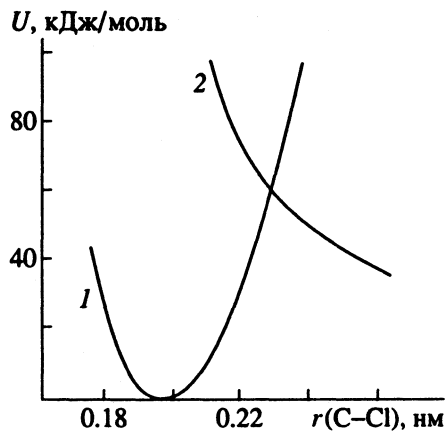


Рис. 3. Сечения ППЭ CH_3Cl (1) и CH_3Cl^- (2) по координате $r(\text{C-Cl})$.

АКТИВАЦИОННЫЕ БАРЬЕРЫ РЕАКЦИЙ

В рамках классических представлений активационные барьеры реакций (1) в газовой фазе определяются точкой пересечения сечений ППЭ нейтральных молекул CH_3X и соответствующих анион-радикалов CH_3X^- вдоль расстояния C-X . С учетом изложенного прямая процедура нахождения точки пересечения для сечений ППЭ, вычисленных полуэмпирическим методом РМЗ, представляется неразумной вследствие значительной ошибки расчетов.

Использованный нами подход состоит в следующем. Предполагаем, что ошибка расчета энергии системы CH_3X^- методом РМЗ не зависит от длины связи C-X . В рамках этого допущения взаимное вертикальное расположение сечений ППЭ CH_3X и CH_3X^- (по координате энергии) может быть скорректировано с учетом разностей энтальпий реакции (1), вычисленных методом РМЗ и экспериментальных. При этом энергию CH_3X в точке минимума условно можно принять за нуль отсчета. Соответствующие смещенные по вертикали потенциальные кривые показаны на рис. 2 - 5 (для анион-радикалов кривые ППЭ были вычислены в [1]), а найденные из них значения активационных барьеров E_a вдоль координаты C-X и длины связей C-X (Δr^\ddagger) в переходной конфигурации приведены в табл. 2. Для сопоставления в табл. 2 приведены также значения E_a и Δr^\ddagger , полученные в [7] путем прямого неэмпирического расчета.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 2, вычисленные методом РМЗ значения E_a ниже неэмпирических (на 40, 35, 40 и 20 кДж/моль соответственно для $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I). Изменения E_a при переходе от F к I составляют 142 и 165 кДж/моль для полуэмпирического и неэмпирического расчетов, т.е. близки между собой. При этом вследствие отсутствия необходимых экспериментальных данных для рассматриваемых реакций в газовой фазе нельзя сделать однозначный вывод о том, что изменения активационных барьеров и их величины, вычисленные в рамках неэмпирического метода, являются существенно более корректными по сравнению с описанной выше полуэмпирической процедурой. Результаты обоих расчетов активационных барьеров трудно сопоставить с экспериментальными значениями констант скорости, которые для $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и I составляют $< 10^{-15}$, $< 2 \times 10^{-15}$, $< 7 \times 10^{-12}$ и 8×10^{-8} $\text{см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ [12]. Согласно этим экспериментальным данным изменения константы скорости при переходе от $\text{X} = \text{F}$ к $\text{X} = \text{I}$ составляет ~ 8 порядков, а при переходе от $\text{X} = \text{F}$ к $\text{X} = \text{Cl}$ скорость возрастает в ~ 2 раза. Если судить

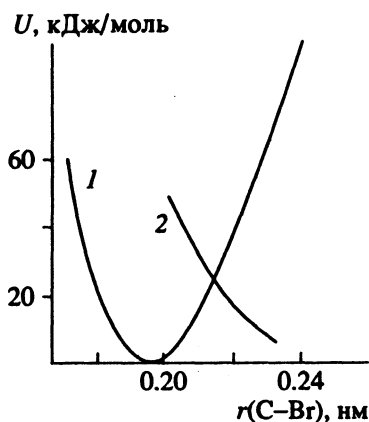


Рис. 4. Сечения ППЭ CH_3Br (1) и CH_3Br^- (2) по координате $r(\text{C}-\text{Br})$.

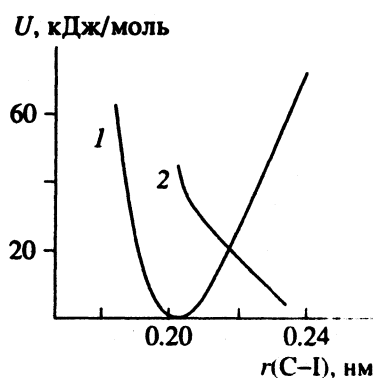


Рис. 5. Сечения ППЭ CH_3I (1) и CH_3I^- (2) по координате $r(\text{C}-\text{I})$.

только по вычисленным энергиям активации, то отношения констант скорости реакций с участием CH_3F и CH_3I должны составить ~ 25 и ~ 29 порядков для полумпирического и неэмпирического методов. Однако такое сравнение не учитывает

изменения предэкспоненциальных факторов, которое может существенно изменить оценки.

За исключением реакции с участием CH_3Br полумпирический метод приводит к меньшему растяжению связи $\text{C}-\text{X}$ в переходной конфигурации по сравнению с полученным в неэмпирическом расчете, который в отличие от первого дает монотонное уменьшение Δr^\ddagger в ряду от F к Cl .

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект № 93-03-4983).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихомиров В.А., Герман Э.Д. // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 1270.
2. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1988. V. 10. P. 209, 221.
3. Sprague E.D. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 849.
4. Fujita Y., Katsu T., Sato M., Takahashi K. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 4307.
5. Sprague E.D., Williams F. // Ibid. 1971. V. 54. P. 5425.
6. Benassi R., Bernardi F., Bottoni A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 161. P. 79.
7. Bertran J., Gallardo I., Moreno M., Saveant J.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 9576.
8. Tada T., Yoshimura R. // Ibid. 1992. V. 114. P. 1593.
9. Энергии разрыва химических связей / Под ред. Л.В. Гурвича. М.: Наука, 1974.
10. Schneider V., Thiel W. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 923.
11. Tan L.Y., Winer A.M., Pimental G.C. // Ibid. 1972. V. 57. P. 4028.
12. Shimenori H., Nakatani Y. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 150. P. 109.

ВИБРОННЫЕ ($S_1 \leftarrow S_0$) СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ АЦЕТИЛГАЛОГЕНИДОВ В S_1 -СОСТОЯНИЯХ

© 1994 г. Н. Н. Яковлев, Т. С. Кузнецова, И. А. Годунов

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

Поступила в редакцию 09.11.93 г.

Представлены основные результаты исследования газофазных вибронных ($S_1 \leftarrow S_0$) спектров молекул ацетилгалогенидов (ацетилфторида, ацетилхлорида, ацетилбромида и их дейтерозамещенных). Найдены "начала" электронных $S_1 \leftarrow S_0$ -переходов, а также системы торсионных и инверсионных (неплоских $C=O$) уровней энергии. По этим данным определены потенциальные функции внутреннего вращения в S_0 - и S_1 -состояниях и потенциальные функции инверсии в S_1 -состояниях.

Ранее мы исследовали газофазные вибронные спектры поглощения молекул ацетальдегида- h_4 и $-d_4$ ($T_1 \leftarrow S_0$ -переходы) [1] и ацетона- h_6 и $-d_6$ ($S_1 \leftarrow S_0$ -переходы)¹ [2]. Недавно мы завершили анализ колебательной структуры электронных $S_1 \leftarrow S_0$ -переходов молекул ацетилгалогенидов $RCOX$, где $R = CH_3$ или CD_3 , а $X = F, Cl$ и Br . Эти спектры были получены для газовой фазы с помощью многоходовой оптической кюветы с длиной хода света до 40 м и регистрировались фотографически на спектрографе ДФС-452 в первом порядке дифракционной решетки 2400 мм^{-1} с теоретической разрешающей способностью 120000 . В качестве спектра сравнения использовался спектр лампы с полым $Fe-Ne$ -катодом. Затем были получены микрофотограммы этих спектров. Полосы спектров измерялись на фотопластинках с помощью компаратора.

Ниже в краткой форме представлены основные результаты исследования вибронных спектров молекул ацетилфторида и ацетилхлорида (подробнее анализ этих спектров будет описан в других работах), а также ацетилбромида.

АЦЕТИЛФТОРИД CH_3COF (АФ- h_3) И CD_3COF (АФ- d_3) И АЦЕТИЛХЛОРИД CH_3COCl (АХ- d_3) И CD_3COCl (АХ- d_3)

УФ-спектры указанных молекул имеют развитую колебательную структуру, анализ которой позволяет определить положения "начал" электронных $S_1 \leftarrow S_0$ -переходов (т.е. энергии переходов между нулевыми колебательными уровнями S_0 и S_1 -состояний) и найти значения ряда фундаментальных частот, в частности уровни энергии торсионных и инверсионных (неплоских $C=O$) колебаний. Методом согласования рассчитанных и экспериментальных вращательных контуров

вибронных полос были оценены геометрические параметры молекул в S_1 -состояниях. По этим данным определены потенциальные функции внутреннего вращения

$$V(\varphi) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos n\varphi), \quad (1)$$

где φ – угол внутреннего вращения для S_0 - и S_1 -состояний и потенциальные функции инверсии

$$V(Z) = K_1 Z^2 + k_1 \exp(-k_2 Z^2) \quad (2)$$

(где Z – величина выхода атома кислорода из плоскости CCX) для S_1 -состояний.

Значения волновых чисел "начал" электронных переходов, а также величины потенциальных барьеров внутреннего вращения и инверсии молекул АФ и АХ приведены в таблице.

АЦЕТИЛБРОМИД CH_3COBr (АБ- h_3) И CD_3COBr (АБ- d_3)

УФ-спектр поглощения АБ- h_3 имеет значительно менее четкую, чем УФ-спектры АФ и АХ колебательную структуру (в УФ-спектре низкого

Значения волновых чисел $0_{0A_1}^{0A_1}$ ($S_1 \leftarrow S_0$) переходов (ν) и величины барьеров внутреннего вращения V_3 и инверсии V_i молекул (см^{-1})

Молекула	ν	$V_3(S_0)$	$V_3(S_1)$	$V_i(S_1)$
CH_3COF	39912	360	560	2090
CD_3COF	39904	380	770	2370
CH_3COCl	34664	453 [4]	520	1715
CD_3COCl	34659	490	695	–
CH_3COBr	(32271)	439 [5]	(500)	–

Примечание. Методом микроволновой спектроскопии для CH_3COF получено значение $V_3(S_0) = 364 \text{ см}^{-1}$ [3]. В скобках указаны менее надежные данные (см. текст).

¹ S_0 , S_1 и T_1 – основное и первые возбужденные синглетные и триплетные электронные состояния соответственно.

разрешения наблюдается полоса с $\lambda_{\max} = 2530 \text{ \AA}$), однако некоторые выводы могут быть сделаны, так как вибронные ($S_1 \leftarrow S_0$) спектры молекул ацетилгалогенидов очень похожи. А именно, в спектрах АФ и АХ наблюдаются повторяющиеся характерные группы полос, которые соответствуют переходам между торсионными уровнями энергии S_0 - и S_1 -состояний, причем для молекул АФ- h_3 , АФ- d_3 и АХ- h_3 в указанных характерных группах максимальные интенсивности имеют полосы прогрессий $T_{\nu'}^{\nu'}$, а для молекулы АХ- d_3 – полосы прогрессии $T_{\nu''}^0$ (ν' и ν'' – торсионные колебательные квантовые числа S_1 - и S_0 -состояний соответственно). Полосы, соответствующие первым членам прогрессий $T_{\nu'}^{\nu'}$ и $T_{\nu''}^0$ ($\nu' = \nu'' = 0$), в спектрах молекул АФ- h_3 и - d_3 имеют малую интенсивность, затем интенсивности полос возрастают (по мере увеличения значений ν' или ν'') и проходят через максимум. В спектрах молекул АХ- h_3 и - d_3 наблюдается аналогичное распределение интенсивностей полос, но полосы, соответствующие “началам” $S_1 \leftarrow S_0$ -переходов, очень малоинтенсивны и практически не наблюдаются. Описанное распределение интенсивностей полос торсионных переходов согласно принципу Франка–Кондона указывает на то, что для каждой молекулы минимумы на поверхности потенциальной энергии в S_1 -состоянии существенно смещены по координате внутреннего вращения относительно минимумов в S_0 -состоянии. Такая же картина наблюдалась в случае молекул ацетальдегида [6 - 8] и ацетона [2, 8].

В вибронном спектре АБ- h_3 также наблюдаются группы полос, среди которых выделяются по интенсивности пары полос с расстоянием в среднем $101 \pm 3 \text{ см}^{-1}$. По аналогии с другими молекулами ацетилгалогенидов для этой молекулы можно ожидать, что: а) в вибронном спектре полоса, соответствующая “началу” $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода, не будет наблюдаться вследствие малой интенсивности, б) в потенциальных ямах в S_0 - и S_1 -состояниях должны находиться торсионные уровни энергии со значениями $\nu \leq 3$. Поэтому наиболее вероятным нам представляется отнесение наблюдаемых интервалов 101 см^{-1} ко второму или к третьему торсионным колебательным квантам в S_0 - или S_1 -состояниях, т.е. к разности между вибронными переходами: $T_{2A_1}^{0A_1} - T_{1E}^{0E}$ и $T_{3E}^{0E} - T_{2A_1}^{0A_1}$ (второй и третий колебательные кванты в S_0 -состоянии) или $T_{0A_1}^{2A_1} - T_{0E}^{1E}$ и $T_{0E}^{3E} - T_{0A_1}^{2A_1}$ (второй

и третий колебательные кванты в S_1 -состоянии) соответственно².

Значения второго и третьего колебательных квантов молекулы АБ- h_3 в S_0 -состоянии могут быть вычислены из величины потенциального барьера внутреннего вращения (V_3 в уравнении (1)), найденной методом микроволновой спектроскопии [5]; они составляют 114 и 90 см^{-1} , соответственно³ и отличаются от наблюдаемого интервала 101 см^{-1} . Поэтому мы можем отнести указанный интервал только ко второму или третьему торсионным колебательным квантам S_1 -состояния. Для этих вариантов отнесений мы определили величины V_3 , принимая (по аналогии с молекулой АХ), что геометрические параметры молекулы АБ в S_1 -состоянии отличаются от соответствующих параметров в S_0 -состоянии [5] только увеличенной на 0.20 \AA длиной связи $C=O$ и углом выхода связи $C=O$ из плоскости $C-C-Br$ на $45^\circ C$. В данном случае F составляет 5.38 см^{-1} (т.е. значения F в S_0 - и S_1 -состояниях совпадают).

Вычисленные для рассмотренных выше вариантов отнесений интервала 101 см^{-1} значения V_3 составляют 380 и 500 см^{-1} соответственно. Значение $V_3 = 500 \text{ см}^{-1}$ (и, следовательно, второй вариант отнесения) нам представляется более предпочтительным, так как для молекул АФ и АХ величины V_3 в S_1 -состояниях превышают соответствующие величины в S_0 -состояниях (таблица).

Наиболее низкочастотной полосе в УФ-спектре АБ- h_3 , образующей интервал 101 см^{-1} , соответствует волновое число 32537 см^{-1} . Мы предположительно отнесли эту полосу к переходу $T_{0A_1}^{2A_1}$, откуда следует, что переходу $0_{0A_1}^{0A_1}$ (ненаблюдаемому “началу” электронного $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода) соответствует волновое число 32271 см^{-1} . Данное значение хорошо согласуется с оценкой $32000 \pm \pm 1000 \text{ см}^{-1}$, которая может быть получена путем сравнения УФ-спектров низкого разрешения молекул ацетилгалогенидов (с учетом того, что

² С учетом торсионного туннелирования молекулы ацетилгалогенидов принадлежат к группе молекулярной симметрии G_6 [9] изоморфной точечной группы симметрии C_{3v} . Торсионные уровни энергии этих молекул соответствуют следующим типам симметрии: $0A_1, 0E, 1E, 1A_2, 2A_1, 2E, 3E, 3A_2$ и т.д. Правилами отбора разрешены только переходы типа $A_1 \longleftrightarrow A_1, A_2 \longleftrightarrow A_2$ и $E \longleftrightarrow E$. Кроме того, в [6, 7] было показано, что для молекулы с волчком CH_3 интенсивность перехода $A_1 \longleftrightarrow A_1$ в 2 раза выше интенсивности перехода $E \longleftrightarrow E$. Поэтому в данном случае мы рассматриваем только переходы $0A_1 \longleftrightarrow 2A_1$ и не рассматриваем переходы $0E \longleftrightarrow 2E$.

³ Значение $V_3 = 439 \text{ см}^{-1}$ [5]; величина постоянной $F = = h/8\pi^2 c I_{пр}$ (где $I_{пр}$ – приведенный момент инерции, вычисленный с помощью геометрических параметров [5]) составляет 5.38 см^{-1} .

волновые числа $0_{0A_1}^{0A_1}$ -переходов для молекул АФ и АХ определены достаточно точно из УФ-спектров среднего разрешения, см. таблицу).

Очевидно, что данные, полученные для молекулы АБ- h_3 , являются менее надежными, чем для молекул АФ и АХ. К сожалению, вибронный спектр АБ- d_3 является еще более размытым, чем для АБ- h_3 , и его анализ практически невозможен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yakovlev N.N., Godunov I.A.* // *Can. J. Chem.* 1992. V. 70. № 3. P. 931.
2. *Яковлев Н.Н., Дюмаева И.В., Годунов И.А.* // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. № 3. С. 698.
3. *Pierce L., Krisher L.C.* // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. № 4. P. 875.
4. *Sinnott K.M.* // *Ibid.* 1961. V. 34. № 3. P. 851.
5. *Tsuchiya S., Iijima T.* // *J. Mol. Struct.* 1972. V. 13. № 3. P. 327.
6. *Noble M., Apel E.C., Lee E.K.C.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. № 5. P. 2219.
7. *Noble M., Lee E.K.C.* // *Ibid.* 1984. V. 81. № 4. P. 1632.
8. *Baba M., Hanazaki I., Nagashima U.* // *Ibid.* 1985. V. 82. № 9. P. 3938.
9. *Банкер Ф.* Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981.

УДК 532.6

ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАН-МЕТАН И НЕОПЕНТАН-НЕОПЕНТАН

© 1994 г. В. И. Шимулис, Дж. Л. Ратнасекера, Л. В. Сальникова

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 10.11.93 г.

Методом регуляризации по Тихонову из температурных зависимостей вторых вириальных коэффициентов оценены потенциалы парного взаимодействия метан-метан и неопентан-неопентан. Получены гладкие потенциальные функции в области притяжения, которые достаточно хорошо описывают экспериментальные данные и удовлетворительно согласуются с потенциалами, определенными другими методами.

Знание потенциала межмолекулярного взаимодействия является исходным пунктом для статистического описания классических систем. Молекулярные потенциалы обычно представляют собой некоторую эмпирическую модель с подгоночными параметрами.

В работе [1] была предложена методика оценивания потенциала межмолекулярного взаимодействия без эмпирических параметров. Предложенная методика основана на регуляризации по А.Н. Тихонову [2] и в качестве исходных экспериментальных данных использует температурную зависимость второго вириального коэффициента. Было установлено [3], что метод регуляризации позволяет извлекать из температурной зависимости второго вириального коэффициента достаточно полную информацию о потенциале межмолекулярного взаимодействия.

В данной работе указанный метод применен для восстановления потенциалов межмолекулярного взаимодействия метан-метан и неопентан-неопентан из температурной зависимости второго вириального коэффициента $B(T)$.

В основе метода лежит минимизация функционала

$$M^\alpha[\Delta] = \int_T [A\Delta(\phi) - \hat{B}(T)]^2 dT + \alpha \left[\int_\phi (\Delta - \Delta_0)^2 d\phi + \int_\phi \left(\frac{d(\Delta - \Delta_0)}{d\phi} \right)^2 d\phi \right] \quad (1)$$

в пространстве заданных численно функций $\phi = \phi(r) + \varepsilon$, соответствующих искомому потенциалу $\phi(r)$ с потенциальной ямой глубины ε . При этом

отыскивается также и значение параметра регуляризации α в соответствии с условием

$$\int_T [A\Delta_\alpha(\phi) - \hat{B}(T)]^2 dT = \hat{\delta}^2. \quad (2)$$

Здесь A – интегральный оператор, определяющий зависимость второго вириального коэффициента от потенциала, $\Delta(\phi)$ – функционал потенциала, предложенный в [4], $\hat{B}(T)$ – регрессия экспериментальной зависимости второго вириального коэффициента, $\Delta_0(\phi)$ – нулевое приближение

$$\Delta_0(\phi, K) = \begin{cases} K_1\phi / [(1 - \phi) \exp(K_2\phi)], & 0 \leq \phi < 1, \\ 1 - K_3(\phi - 1) / [1 + K_4(\phi - 1)], & \phi \geq 1, \end{cases} \quad (3)$$

где K – вектор эмпирических параметров. Во втором члене (1) в квадратные скобки заключен стабилизирующий функционал, $\Delta_\alpha(\phi)$ соответствует минимуму (1) в пространстве потенциалов, $\hat{\delta}^2$ – оценка погрешности экспериментальных данных.

Расчет проводился в приведенных безразмерных величинах

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_0}, \quad r^* = r/\sigma_0, \quad \phi^* = \frac{\phi(r) + \varepsilon}{\varepsilon_0}, \\ \varepsilon^* = \varepsilon/\varepsilon_0 = 1, \quad \sigma^* = \sigma/\sigma_0 = 1, \\ B^*(T^*) = B(T)/b_0 = B(T)/\frac{2}{3}\pi N_0\sigma_0^3, \quad (4)$$

$$\Delta^*(\phi^*) = \begin{cases} \Delta_L^* = (r_L^*)^3, & \phi^* \geq 1, \\ \Delta_{LR}^* = (r_L^*)^3 - (r_R^*)^3, & 0 \leq \phi^* < 1. \end{cases}$$

Индексы R и L означают принадлежность к правой (отвечающей яме) и левой (отталкивательной) ветвям потенциала соответственно. Здесь σ –

эффективный диаметр молекул, ϵ_0 , σ_0 – параметры приведения. В дальнейшем для удобства знак “*”, соответствующий приведенным величинам, будет опущен. Функции $\Delta(\phi)$ рассчитывались для 30 численно заданных значений ϕ . При построении линии регрессии экспериментальных данных в настоящей работе использовалась модель

$$\hat{V}(T) = \theta_1 + \theta_2/T + \theta_3/T^2, \quad (5)$$

где θ_1 , θ_2 , θ_3 – параметры.

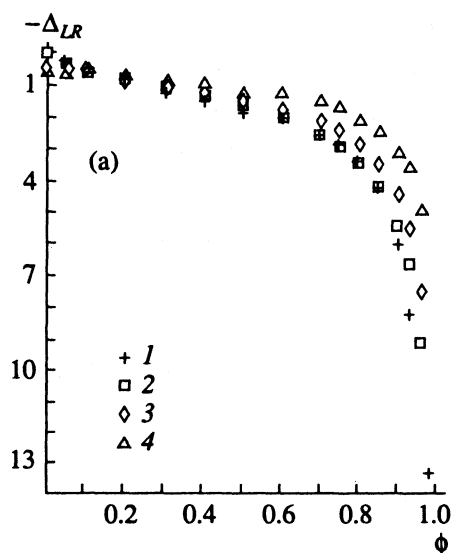
ПОТЕНЦИАЛ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАНА

Для оценивания потенциала межмолекулярного взаимодействия метана были использованы экспериментальные данные по температурной зависимости второго вириального коэффициента $V(T)$ работы [5]. Расчет проводился для 16 значений температур, лежащих в интервале от 273.15 до 623.15 К. Для перехода к приведенным безразмерным величинам были использованы литературные параметры потенциала (6 - 12) Леннарда-Джонса для метана [6]

$$\epsilon/K = 148.2 \text{ К}, \quad \sigma = 3.817 \text{ \AA}, \quad b_0 = 70.16 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Оценка погрешности экспериментальных данных $\hat{\delta}^2$ относительно линии регрессии модели (5) оказалась равной 0.758×10^{-6} . Для поиска нулевого приближения методом Дэвидона-Пауэлла проводилась минимизация величины

$$I_0 = \int_{T_1}^{T_2} [(A\Delta_0(\phi, K) - \hat{V}(T)^2)] dT \quad (6)$$



в пространстве параметров K . Погрешность нулевого приближения $\delta_1^2 = \min I_0$ оказалась равной 0.847×10^{-4} . При минимизации сглаживающего функционала $M^\alpha[\Delta]$ при $\alpha = 0$, т.е. в отсутствие стабилизации, величина $\delta_3^2 = \min M^{\alpha=0}[\Delta]$ была равна 0.447×10^{-6} .

Как видно из сравнения указанных величин, $\delta_3^2 < \hat{\delta}^2 < \delta_1^2$. Это свидетельствует о том, что в данном случае для улучшения нулевого приближения потенциала $\Delta_0(\phi, K)$ (где $K_1 = -4.82$, $K_2 = 2.21$, $K_3 = 0.115$, $K_4 = 0.196$) целесообразно использовать метод регуляризации. Оказалось, что погрешности экспериментальных данных соответствует параметр регуляризации $\alpha = 0.00015$. Потенциальная функция, полученная при минимизации функционала $M^\alpha[\Delta]$ при $\alpha = 0.00015$, приведена на рис. 1. Для сравнения на этом же рисунке приведены потенциалы (6 - 12), (6 - 15) и (7 - 28) Леннарда-Джонса. В области притяжения все потенциалы преобразованы к виду $\Delta(\phi)$, и при этом все потенциалы пересчитаны с одними и теми же параметрами приведения, в качестве которых были использованы параметры потенциала (6 - 12) Леннарда-Джонса для метана. А область отталкивания приведена в виде зависимости $\phi(r)$.

В табл. 1 приведена часть потенциала, соответствующая потенциальной яме, и которая наиболее надежно оценивается методом регуляризации. При расчете потенциала (6 - 15) Леннарда-Джонса были использованы параметры работы [7]; при расчете потенциала (7 - 28) Леннарда-Джонса – параметры работы [8].

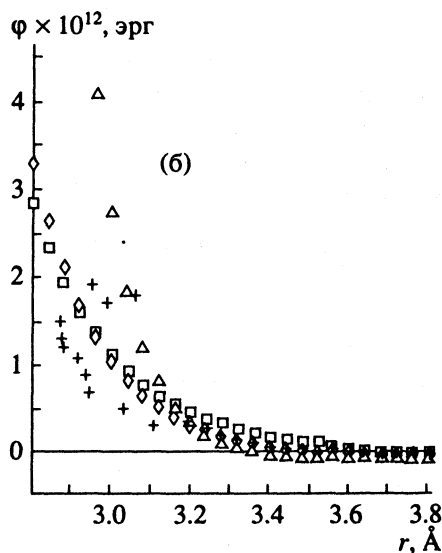


Рис. 1. Потенциалы парного взаимодействия метана в области притяжения (а) и в области отталкивания (б): 1 – потенциал, восстановленный методом регуляризации; 2, 3, 4 – потенциалы Леннарда-Джонса (6 - 12), (6 - 15) и (7 - 28) соответственно.

Из рис. 1а следует, что восстановленная нами потенциальная функция $\Delta_{\text{рег}}$ в области притяжения является практически гладкой. При этом она хорошо согласуется с потенциалом (6 - 12) Леннард-Джонса. А потенциал (6 - 15) Леннард-Джонса заметно отличается от $\Delta_{\text{рег}}$ при $\phi \geq 0.8$. Потенциал (7 - 28) Леннард-Джонса заметно отличается от $\Delta_{\text{рег}}$ во всем рассматриваемом интервале ϕ . Как видно из рис. 1б, в области отталкивания восстановленный нами потенциал $\phi_{\text{рег}}$ характеризуется существенным разбросом точек. В данном случае следует обратить внимание на то, что параметр регуляризации α , соответствующий погрешности экспериментальных данных, оказался равным 0.00015, что в свою очередь обусловлено близостью величин δ^2 (0.758×10^{-6}) и δ_3^2 (0.447×10^{-6}). При данном α вклад стабилизирующего функционала в $M^\alpha[\Delta]$ настолько мал, что не может быть получено гладкого решения. Это особенно заметно проявляется в области отталкивания, где в свою очередь мала и чувствительность потенциала ко второму вириальному коэффициенту.

Несмотря на сильный разброс точек в области отталкивания, на основе восстановленного методом регуляризации потенциала были рассчитаны вторые вириальные коэффициенты для метана. Для сравнения рассчитывались также вторые вириальные коэффициенты для метана на основе потенциалов (6 - 12) Леннард-Джонса, (6 - 15) Леннард-Джонса и (7 - 28) Леннард-Джонса. Затем рассчитанные вторые вириальные коэффициенты $V_{\text{расч}}(T)$ сравнивались с экспериментальными данными по температурной зависимости $V(T)$ работ [5, 7, 9, 10]. При этом средние значения сумм квадратов отклонений $V_{\text{расч}}(T)$ от $V_{\text{эксп}}(T)$ по всем четырем наборам равняются:

Потенциал	РЕГ	(6 - 12)LD	(6 - 15)LD	(7 - 28)LD
Сумма квадратов отклонений	7.36	9.08	50.24	14.52

Как видно из приведенных значений, восстановленный нами потенциал достаточно хорошо описывает все рассматриваемые наборы данных. Кроме того потенциал (6 - 12) Леннард-Джонса также хорошо описывает зависимости $V_{\text{эксп}}(T)$ для метана работ [5, 7, 9, 10]. С другой стороны, восстановленная нами потенциальная функция в области притяжения является практически гладкой и хорошо согласуется с потенциалом (6 - 12) Леннард-Джонса. Следовательно, можно утверждать, что восстановленный нами потенциал пар-

Таблица 1. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия метана

ϕ	$-\Delta_{\text{рег}}$	$-\Delta_{(6-12)LD}$	$-\Delta_{(6-15)LD}$	$-\Delta_{(7-28)LD}$
0.00	0.05202	0.00000	0.45103	0.55977
0.05	0.28089	0.32652	0.53614	0.58272
0.10	0.47991	0.47757	0.60925	0.60594
0.20	0.81364	0.72654	0.74202	0.65319
0.30	1.09802	0.96611	0.91551	0.89111
0.40	1.35678	1.22584	1.11114	1.01711
0.50	1.62269	1.53073	1.33772	1.19098
0.60	1.94119	1.91715	1.64411	1.18319
0.70	2.40904	2.45568	2.07017	1.44674
0.75	2.76992	2.82843	2.35892	1.59887
0.80	3.29709	3.32502	2.76992	1.93229
0.85	4.16393	4.04212	3.34679	2.29602
0.90	5.85398	5.22981	4.29180	2.96275

ного взаимодействия метана, в области притяжения является хорошей оценкой, соответствующей экспериментальным данным по $V(T)$.

ПОТЕНЦИАЛ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕОПЕНТАНА

Для оценивания потенциала межмолекулярного взаимодействия неопентана были использованы экспериментальные данные по температурной зависимости второго вириального коэффициента $V(T)$ работы [11] для 9 значений температур, лежащих в интервале от 348.15 до

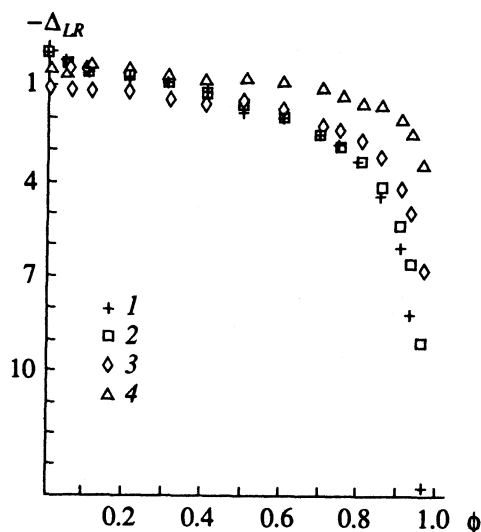


Рис. 2. Потенциалы парного взаимодействия неопентана в области притяжения: 1 – потенциал, восстановленный методом регуляризации; 2, 3, 4 – потенциалы Леннард-Джонса (6 - 12), (6 - 24) и (7 - 28) соответственно.

Таблица 2. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия неопентана

ϕ	$-\Delta_{\text{рег}}$	$-\Delta_{(6-12)} \text{ LD}$	$-\Delta_{(6-24)} \text{ LD}$	$-\Delta_{(7-28)} \text{ LD}$
0.00	0.01288	0.00000	1.08447	0.41593
0.05	0.23967	0.32652	1.09547	0.42929
0.10	0.44215	0.47757	1.10652	0.56633
0.20	0.79037	0.72654	1.12879	0.59734
0.30	1.08419	0.96611	1.32937	0.67700
0.40	1.35546	1.22584	1.49771	0.77406
0.50	1.63261	1.53073	1.54285	0.74463
0.60	1.96449	1.91715	1.90779	0.88091
0.70	2.44782	2.45568	2.25430	1.05047
0.75	2.81942	2.82843	2.49849	1.26549
0.80	3.36568	3.32502	2.66439	1.49706
0.85	4.25860	4.04212	3.17984	1.54233
0.90	6.00035	5.22981	4.13873	1.96603

498.15 К. Для перехода к приведенным безразмерным величинам использовались литературные параметры потенциала (6 - 12) Леннарда-Джонса для неопентана [8]

$$\epsilon/K = 236.4 \text{ К}, \quad \sigma = 7.35 \text{ \AA}, \quad b_0 = 500.9 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Оценка погрешности экспериментальных данных $-\delta^2$ – оказалась равной 0.752×10^{-5} . Погрешность нулевого приближения $\delta_1^2 = \min I_0$ оказалась равной 0.100×10^{-4} . При минимизации сглаживающего функционала $M^\alpha[\Delta]$ при $\alpha = 0$, величина δ_3^2 была равна 0.360×10^{-5} . Видно, что $\delta_3^2 < \delta^2 < \delta_1^2$. Это свидетельствует о целесообразности использования метода регуляризации для улучшения нулевого приближения потенциала $\Delta_0(\phi, K)$ (где $K_1 = -4.77$, $K_2 = 2.17$, $K_3 = 0.201$, $K_4 = 0.396$). Оказалось, что погрешности экспериментальных данных соответствует параметр регуляризации $\alpha = 0.00095$.

Восстановленная нами потенциальная функция $\Delta_{\text{рег}}$ в области притяжения является практически гладкой, а в области отталкивания характеризуется сильным разбросом точек. В данном случае параметр регуляризации α , соответствующий погрешности экспериментальных данных оказался слишком маленьким (0.00095), как и в случае для метана. На рис. 2 и в табл. 2 приведена область притяжения потенциала, т.е. где $0 \leq \phi < 1$. Для сравнения приведены также потенциалы (6 - 12), (6 - 24) и (7 - 28) Леннарда-Джонса. При расчете потенциала (6 - 24) Леннарда-Джонса были использованы параметры работы [7]. А при расчете потенциала (7 - 28) Леннарда-Джонса – параметры работы [8].

На основе восстановленного методом регуляризации потенциала были рассчитаны вторые вириальные коэффициенты для неопентана $V_{\text{рег}}(T)$. Для сравнения рассчитывались также вторые вириальные коэффициенты для неопентана на основе потенциалов (6 - 12) и (7 - 28) Леннарда-Джонса. Рассчитанные вторые вириальные коэффициенты $-V_{\text{расч}}$ сравнивались с обобщенными данными по $V(T)$ работ [9] и [12], и также с экспериментальными данными работ [11, 13]. В связи с тем, что рекомендуемые значения $V(T)$ для неопентана работы [9] существенно отличаются от соответствующих величин работы [12], представляется интересным сравнить $V_{\text{расч}}$ с обоими наборами обобщенных данных.

Сравнение вторых вириальных коэффициентов для неопентана, рассчитанных на основе нашего потенциала с экспериментальными данными работ [9, 11 - 13] показало, что наш потенциал достаточно хорошо описывает данные работ [11 - 13]. Но при этом значения $V_{\text{рег}}$ не согласуются с обобщенными данными работы [9]. Обобщенные данные $V(T)$ для неопентана работы [12] отличаются от соответствующих данных работы [9] на $6 - 20 \text{ см}^3/\text{моль}$, и эти значения, по мнению авторов [12], являются менее точными, поскольку основаны на недостаточно тщательном выборе базисных данных. Полученные нами результаты тоже можно рассматривать как указание на ненадежность данных работы [9]. Кроме того, как утверждают авторы работы [12], величины $V_{\text{экс}}$, приведенные в работе [13], являются надежными и точными, с которыми тоже согласуются значения $V_{\text{рег}}$.

При этом средние значения сумм квадратов отклонений $V_{\text{расч}}(T)$ от $V_{\text{экс}}(T)$ по трем наборам работ [11 - 13] равняются:

Потенциал	РЕГ	(6 - 12) LD	(7 - 28) LD
Сумма квадратов отклонений	86.49	527.15	96.78

Таким образом, восстановленная нами потенциальная функция для неопентана достаточно хорошо описывает надежные экспериментальные данные $V(T)$. В области притяжения наш потенциал представляет гладкую кривую. Отталкивательная ветвь потенциала, как и в случае метана, характеризуется сильным разбросом точек, что обусловлено малым значением параметра регуляризации и малой чувствительностью данной части потенциала ко второму вириальному коэффициенту.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шимулис В.И., Садовская Н.Г., Малиновская Т.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 979.
2. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986. 288 с.

3. Шимулис В.И., Ратнасекера Дж.Л., Сальникова Л.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2214.
4. Keller J.B., Zumino B. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 308.
5. Douslin D.R., Harrison R.H., Moore R.T., McCullough J.P. // J. Chem. Eng. Data. 1964. V. 9. P. 358.
6. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 930 с.
7. Strein V.K., Lichtenthaler R.N., Schramm B., Schafer K. // Ber. Buns. Phys. Chem. 1971. B. 75. S. 1308.
8. Hamman S.D., Lambert J.A. // Aust. J. Chem. 1954. V. 7. № 1. P. 1.
9. Dymond J.H., Smith E.B. The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. A. Critical Compilation. Oxford: Clarendon Press, 1980. 518 p.
10. Bellm V.J., Reineke W., Schafer K., Schramm B. // Ber. Buns. Phys. Chem. 1974. B. 78. S. 282.
11. Dawson Jr.P.P., Silberberg H., McKetta J.J. // J. Chem. Eng. Data. 1973. V. 18. P. 7.
12. Баркан Е.С. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 1378.
13. Beattie J.A., Douslin D.R., Levine S.W. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1619.

АНОМАЛЬНЫЕ ЗНАКИ КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАДИКАЛЬНЫХ ПАРАХ

© 1994 г. Г. Д. Переходцев, Д. С. Типикин, Я. С. Лебедев

Российская академия наук, Институт химической физики им Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 18.11.93 г.

С целью объяснения экспериментально определенных положительных знаков констант спин-спинового взаимодействия D для триплетных радикальных пар проведены полуэмпирические (AM1) расчеты значений D для модельных систем, состоящих из двух аллильных или двух оксифеноксильных радикалов. Показано, что при определенных взаимных положениях и небольших расстояниях между радикалами знак константы D изменяется на положительный.

Важнейшими характеристиками при описании свойств радикальных пар являются параметры расщепления в нулевом поле D и E , отражающие магнитное взаимодействие двух неподеленных электронов пары. Теоретические значения D и E определяются через симметричный тензор спин-спинового взаимодействия [1]:

$$\hat{D} = \frac{g^2 \beta^2}{2} \times \begin{pmatrix} \left\{ \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\} & \left\{ -\frac{3xy}{r^5} \right\} & \left\{ -\frac{3xz}{r^5} \right\} \\ \left\{ -\frac{3xy}{r^5} \right\} & \left\{ \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\} & \left\{ -\frac{3yz}{r^5} \right\} \\ \left\{ -\frac{3xz}{r^5} \right\} & \left\{ -\frac{3yz}{r^5} \right\} & \left\{ \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где символом $\{ \}$ обозначено усреднение элементов тензора по всем возможным взаимным расположениям двух неподеленных электронов пары, g – g -фактор свободного электрона, β – электронный магнетон Бора. В системе главных осей тензор имеет диагональный вид. Величины D и E определяются через главные значения тензора:

$$D = D_{zz} - (D_{xx} + D_{yy})/2, \quad (2)$$

$$E = (D_{xx} - D_{yy})/2, \quad (3)$$

где D_{zz} – наибольшее по модулю главное значение [2].

Обычные экспериментальные методы ЭПР-спектроскопии позволяют найти лишь абсолютные значения, но не знаки D [3, 4]. Однако недавно изученные при низких (5 - 10 К) температурах в сильных (30 - 50 кГс) магнитных полях спектры ЭПР стабильных радикальных пар, образующихся

при совместном истирании твердых порошков донорно-акцепторных соединений (пространственно экранированных фенолов и хинонов) позволили благодаря эффекту термической поляризации спинов впервые определить знаки D [5 - 7]. Оказалось, что для таких радикальных пар $D > 0$. Полученный результат представлялся достаточно неожиданным. Казалось бы, в случае радикальной пары (представляющей собой два пространственно разделенных электронных распределения) в соответствии с формулами (1), (2) должно наблюдаться $D < 0$ [5]. Для объяснения полученных результатов было сделано предположение, что аномальный знак D вызван сильным сближением радикалов [5 - 7]. Значительное усиление этого эффекта может быть вызвано также наличием отрицательных спиновых плотностей на радикалах [8, 9].

ПАРАМЕТР D ДЛЯ ПАРЫ АЛЛИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

В качестве модельной была исследована триплетная система из двух аллильных радикалов. Такой выбор был обусловлен тем, что, по-видимому, аллильный радикал – простейший из радикалов с эффектом спиновой корреляции, достаточным для возникновения отрицательных спиновых плотностей. Но несмотря на простоту, исследование модельной системы позволяет выделить характерные особенности поведения параметра D для пар с отрицательными спиновыми плотностями, обусловленные сближением радикалов.

Для расчета D было использовано приближение точечных зарядов, которое ранее уже применялось для аналогичных расчетов и оказалось достаточно точным (получавшееся отклонение от экспериментальных данных составляло не более 20% [10]). В этом приближении спиновая плотность предполагается локализованной в центрах атомов, и компоненты тензора расщепления в

нулевом поле вычисляются по следующим формулам:

$$D_{mm} = \frac{1}{2} g^2 \beta^2 \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \frac{(r_{ij}^2 - 3m_{ij}^2)}{r_{ij}^5} \quad (m = x, y, z), \quad (4)$$

$$D_{mn} = \frac{1}{2} g^2 \beta^2 \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \frac{(-3m_{ij}n_{ij})}{r_{ij}^5} \quad (5)$$

(m, n = x, y, z; m ≠ n),

где r_{ij} – модуль радиус-вектора, соединяющего i -й атом первого радикала с j -м атомом второго радикала; x_{ij} , y_{ij} , z_{ij} – проекции вектора на соответствующие оси, ρ_i и ρ_j – спиновые плотности на i -м атоме первого и j -м атоме второго радикала соответственно. Полученная матрица спин-спинового взаимодействия приводилась затем к диагональному виду и по формулам (2), (3) вычислялись значения D и E . Взаимное расположение радикалов представлено на рис. 1. Оно было выбрано из тех соображений, что в случае предельного сближения центральных атомов образование триплетного бирадикала возможно лишь при взаимно перпендикулярном расположении осей неспаренных p -электронов. Кроме того, как показали последующие расчеты, именно такая конфигурация соответствует минимальной энергии триплетного состояния. Нами исследовалась зависимость $D(R)$, где $R = r(C1-C1')$; $E = 0$ для такой симметричной конструкции. В расчетах использовались значения $r(C-C) = 1.38 \text{ \AA}$ и $\angle CCC = 130.9^\circ$, найденные в результате оптимизации геометрии одиночного аллильного радикала. (Оптимизация проводилась в приближении неограниченного метода Хартри–Фока (НХФ) [11] – MINDO/3. Метод MINDO/3 является одним из наиболее точных полуэмпирических методов при вычислении геометрии органических молекул [12].) В одном случае были использованы экспериментальные значения спиновых плотностей: -0.16 (C1); 0.58 (C2); 0.58 (C3) [13]. Спиновые плотности полагались фиксированными во всем диапазоне R . Полученные в таком приближении зависимости D и $|D|$ от R представлены на рис. 2. В другом случае для учета влияния перераспределения спиновых плотностей при сближении радикалов проводилось вычисление спиновых плотностей с шагом 0.1 \AA . Расчет велся методом AM1 [14]. Система из двух аллильных радикалов рассматривалась как триплет. Использовалось приближение НХФ, поскольку приближение ограниченного метода Хартри–Фока (ОХФ) не позволяет учесть эффект спиновой корреляции [13]. Выбор метода AM1 был обусловлен тем, что из всех полуэмпирических методов он наиболее точно учитывает межмолекулярное взаимодействие [12]. Полу-

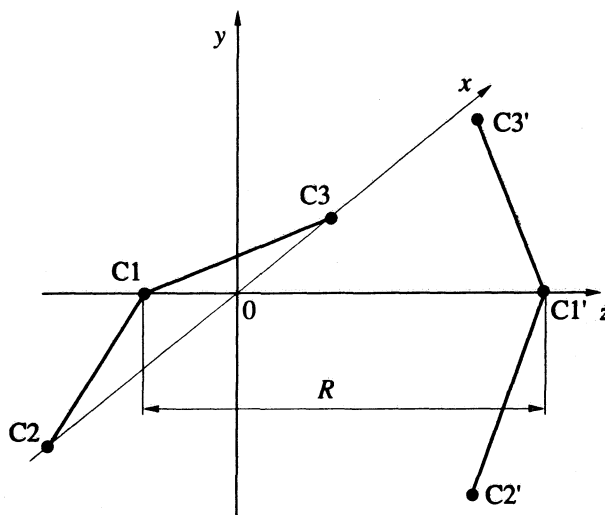


Рис. 1. Расположение аллильных радикалов, используемое для расчетов. Плоскости радикалов взаимно перпендикулярны.

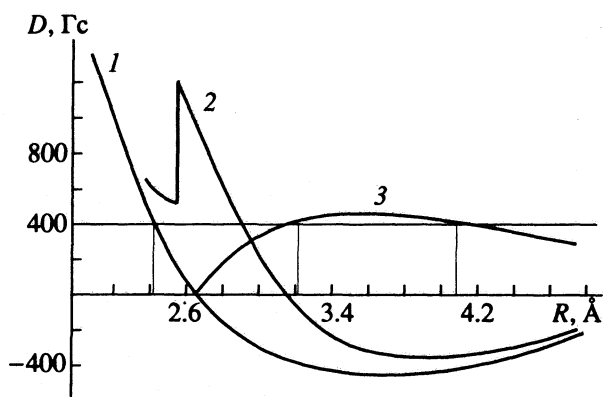


Рис. 2. Рассчитанная зависимость $D(R)$ для системы из двух аллильных радикалов при фиксированных спиновых плотностях (1) и с учетом перераспределения спиновых плотностей (2). Для первого случая изображена также зависимость $|D|$ от R (3). Показано, что значению $|D| = 400$ Гц соответствуют три различных конфигурации с $R = 2.42, 3.22$ и 4.09 \AA .

ченная в таком приближении зависимость $D(R)$ также представлена на рис. 2.

Для проверки методики расчета был рассмотрен бирадикал $Zn(ДТБО)_2$ (ДТБО – 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинон), для которого были найдены значения D и E с использованием (аналогично изложенному выше) как экспериментальных [15], так и расчетных значений спиновых плотностей (в последнем случае вследствие ограничений на число рассчитываемых атомных орбиталей *трет*-бутильные группы были заменены атомами водорода). Результаты вычислений с точностью 20 - 40% совпали со значениями D и E , найденными ранее как в расчетах [15], так и экспериментально [16].

Разный вид зависимостей на рис. 2 вызван главным образом неточными значениями спиновых плотностей при их расчете в приближении НХФ (например, на одиночном аллильном радикале вычисленная методом АМ1 спиновая плотность составляет: -0.52 (C1); 0.76 (C2); 0.76 (C3). Причиной отличия приведенных значений от экспериментальных является примешивание к триплетной волновой функции НХФ волновых функций более высоких мультиплетностей. Степень чистоты спинового состояния можно оценить по величине $\langle S^2 \rangle$, значение которой для чистой триплетной волновой функции равно 2.0. В наших расчетах значение $\langle S^2 \rangle$ менялось в диапазоне от 2.2 до 2.5, что вполне допустимо [17]. При $R = 2.6 \text{ \AA}$ происходит скачкообразное изменение спиновых плотностей (и соответственно D). Причина этого, по всей видимости, — неучет в расчетах полного конфигурационного взаимодействия, которое может сильно влиять на распределение спиновых плотностей [8]. Как показывают наши расчеты, значения спиновых плотностей сохраняются практически постоянными (и совпадающими со значениями спиновых плотностей на одиночном аллильном радикале) при $R > 3.1 \text{ \AA}$ и меняются всего на несколько процентов при дальнейшем сближении радикалов до $R = 2.6 \text{ \AA}$. Учет нами этого изменения приводит к крайне незначительному (не более чем на 15%) увеличению D при $2.6 \text{ \AA} < R < 3.1 \text{ \AA}$. С другой стороны, незначительность изменения спиновых плотностей подтверждает корректность рассмотрения системы как двух разделен-

ных электронных распределений и использования формул (4), (5) при $R > 2.6 \text{ \AA}$ [18].

Таким образом, для триплетной системы двух аллильных радикалов существуют конфигурации как с положительными, так и с отрицательными знаками D . В результате одному и тому же значению $|D|$ могут соответствовать совсем различные по геометрии радикальные пары (например, $|D| = 400 \text{ Гс}$ соответствуют три разные конфигурации с $R = 2.42, 3.22$ и 4.09 \AA — см. рис. 2). Следовательно, при возможности достаточного сближения радикалов расстояние r_{cp} между ними можно правильно оценить лишь при условии, если ранее экспериментально определен знак D . В противном же случае расчет r_{cp} из величины D по широко известной формуле для взаимодействия двух точечных зарядов [19]:

$$D, \text{ Гс} = 27800/r_{\text{cp}}^3, \quad (6)$$

где r_{cp} выражено в ангстремах, может привести к значительно завышенным оценкам r_{cp} . При малых значениях D ошибка может быть особенно велика. Наличие же нуля функции $D(R)$ при $R = 2.66 \text{ \AA}$ позволяет предположить существование “скрытых” (с точки зрения спектроскопии ЭПР) радикальных пар в этой области.

ПАРАМЕТР D ДЛЯ СИСТЕМЫ ДВУХ ОКСИФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Нами была также исследована триплетная система из двух одинаковых 3,6-ди-*трет*-бутил-оксифеноксильных радикалов, аналогичная изученным в [5]. Для такой системы оказался невозможным учет перераспределения спиновых плотностей при сближении радикалов: примешивание волновых функций высоких мультиплетностей при расчетах в приближении НХФ оказалось слишком значительным (значения $\langle S^2 \rangle$ превышали 3). Поэтому проводился лишь расчет с фиксированным распределением спиновых плотностей по формулам (4), (5). Были использованы экспериментальные значения спиновых плотностей [18]:

Атом	O1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	O8
ρ	0.28	0.13	0.17	-0.09	0.33	0.00	0.18	0.00

Из [18] были также взяты значения $r(\text{C}-\text{C}) = 1.39 \text{ \AA}$; $r(\text{C}-\text{O}) = 1.43 \text{ \AA}$; $\angle \text{CCC} = \angle \text{OCC} = 120.0^\circ$. После ряда пробных расчетов были найдены конфигурации, при которых сближение радикалов сопровождается изменением знака D . Одна из таких конфигураций показана на рис. 3. Для нее были найдены зависимости $D(R)$ и $E(R)$ (определение R ясно из рис. 3). Полученные результаты представлены на рис. 4.

Видно, что значение D испытывает скачкообразное изменение знака при $R = 4.59 \text{ \AA}$. (Отметим, что подобные же разрывы зависимости $D(R)$ возникают и при некоторых конфигурациях пары

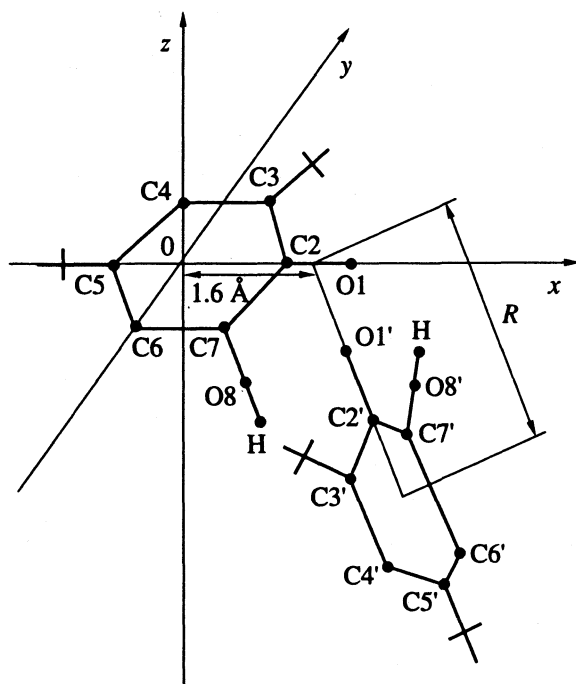


Рис. 3. Расположение оксифеноксильных радикалов, используемое для расчетов. Плоскости радикалов взаимно перпендикулярны.

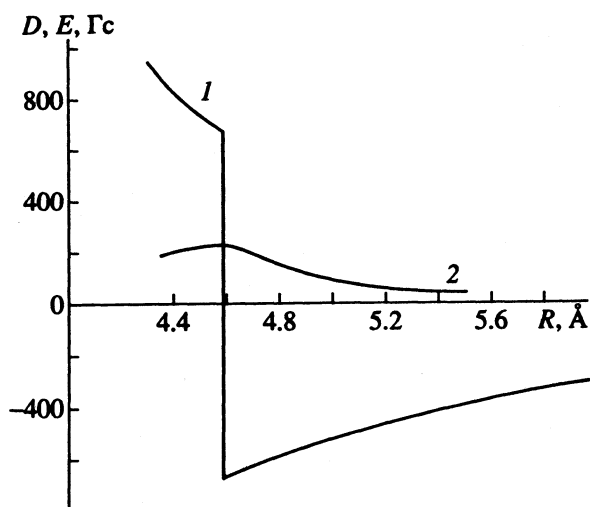


Рис. 4. Рассчитанные зависимости D (1) и E (2) от R для системы из двух оксифеноксильных радикалов.

аллильных радикалов.) Разрыв зависимости $D(R)$ вызван тем, что при $R = 4.59 \text{ \AA}$ одно из главных значений тензора (1) равно нулю, в то время как два оставшихся равны друг другу по абсолютной величине и противоположны по знаку. При смещении вправо от точки $R = 4.59 \text{ \AA}$ быстрее растет отрицательный диагональный элемент, а при смещении влево – положительный. Поскольку в качестве D_{zz} выбирается максимальное по модулю главное значение, знак D меняется скачком при $R = 4.59 \text{ \AA}$. При этом зависимость $E(R)$ проходит через максимум, равный $D/3$. Однако использование формул (2), (3) в области вблизи $R = 4.59 \text{ \AA}$ вообще вызывает сомнение, так как обычное рассмотрение предполагает, что $E \ll D$ [19]. В то же время вывод о существовании области $D(R)$ с положительными значениями D при $R < 4 \text{ \AA}$ представляется вполне достоверным. Интересно отметить, что при изменении R от 4.3 до 4.5 \AA значение $r(\text{O1}-\text{C2}')$ меняется от 2.5 до 2.7 \AA , т.е. попадает в область длин водородных связей [20]. Это позволяет предположить возможность образования водородной связи при достаточном сближении радикалов такого типа, что приводило бы к стабилизации комплекса.

Таким образом, на примере радикальных пар, состоящих из двух аллильных или двух оксифеноксильных радикалов, показано, что при небольших расстояниях между радикалами существуют конфигурации с положительными значениями констант D расщепления в нулевом поле. Это может приводить к ошибкам и неоднозначности при определении геометрии радикальных пар из экспериментальных данных ЭПР-спектро-

скопии, а также к наличию “скрытых” с точки зрения эксперимента радикальных пар.

Авторы выражают благодарность К. Мебиусу (Свободный университет, Берлин) и В.А. Радцигу за стимулирующий интерес к работе. Отдельные этапы данной работы выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-03-4372) и Фонда Слоана (грант Американского Физического Общества от 22.03.93).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. С. 157.
2. Luckhurst G.R., Pedulli G.F. // J. Chem. Soc., B. 1971. № 2. P. 329.
3. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
4. De Groot M.S., van der Waals J.H. // Mol. Phys. 1960. V. 3. № 2. P. 190.
5. Чемерисов С.Д., Тупикин Д.С., Гринберг О.Я., Лебедев Я.С. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2220.
6. Chemerisov S.D., Grinberg O.Ya., Tipikin D.S. et al. // Chem. Phys. Letters. In press.
7. Tipikin D.S., Lebedev Ya.S., Poluektov O.G., Schmidt J. // Ibid. 1993. V. 215. № 1 - 3. P. 199.
8. McLachlan A.D. // Mol. Phys. 1962. V. 5. № 1. P. 51.
9. McConnell H.M. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 4. P. 1520.
10. Mukai K., Sogabe A. // Ibid. 1980. V. 72. № 1. P. 598.
11. Dewar M.J.S., Olivella S. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 17. P. 5290.
12. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989. 104 с.
13. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
14. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // Ibid. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
15. Ozarowski A., McGarvey B.R., Peppe C., Tuck D.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 9. P. 3288.
16. Прокофьев А.И., Мальшиева Н.А., Бубнов Н.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 2. С. 370.
17. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. С. 122.
18. Dobryakov S.N., Lazarev G.G., Serdobov M.V., Lebedev Ya.S. // Mol. Phys. 1978. V. 36. № 3. P. 877.
19. Интерпретация сложных спектров ЭПР / Сост. Г.М. Жидомиров, Я.С. Лебедев, С.Н. Добряков и др. М.: Наука, 1975. 216 с.
20. Пиментел Дж.К., Мак-Клеллан О.Л. Водородная связь. М.: Мир, 1964. С. 232.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.33+535.34

РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ГЕКСААКВА- И ГЕКСААМИНОКОМПЛЕКСОВ
МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА
МЕТОДОМ ЭФФЕКТИВНОГО ГАМИЛЬТОНИАНА

© 1994 г. А. В. Судаков, А. Л. Чугреев, И. А. Мисуркин

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 19.11.93 г.

Предложенный нами ранее для описания электронной структуры комплексов переходных металлов полуэмпирический метод эффективного гамильтониана, учитывающий электронную корреляцию в $3d$ -оболочке атома металла и электронное строение лигандов, применен для расчета электронного строения и оптических спектров октаэдрических комплексов типа $M(H_2O)_6^{2+}$ и $M(NH_3)_6^{2+}$, где M – металл первого переходного ряда. При разумных значениях полуэмпирических параметров впервые количественно воспроизведены экспериментальные данные по $d-d$ -спектрам рассмотренных комплексов.

Интерес к исследованию электронной структуры комплексов переходных металлов (КПМ) обусловлен специфическими свойствами этих соединений, отличающими их от молекул других классов. Координацию центральным атомом металла молекул лигандов объясняют наличием у него незаполненной $(n-1)d$ -оболочки [1]. Наличие спектра низкоэнергетических возбуждений в d -оболочке (так называемого $d-d$ -спектра), ответственно за многие необычные свойства КПМ, в том числе и за магнитные свойства, обусловленные неспаренными электронами в атоме переходного металла. Существующие теоретические подходы сталкиваются со значительными трудностями при описании экспериментальных данных по электронным спектрам, ЯМР, ЭПР и другим свойствам КПМ. В частности, успешно применяемые к обычным органическим молекулам квантово-химические методы, основанные на приближении Хартри–Фока, оказываются неспособными адекватно описать основные черты электронной структуры КПМ, проявляющиеся в экспериментах. Например, зачастую неправильно описываются структура и типы низкоэнергетических возбуждений (последовательности низколежащих возбужденных электронных состояний), а также спин и пространственная симметрия основного электронного состояния. Основная причина этих неудач – применение одноэлектронной по сути модели самосогласованного поля (ССП) к системам с группой сильно коррелированных электронов, каковыми являются электроны в d -оболочке атома переходного металла. Для адекватного описания электронной структуры КПМ необходимо применять подходы, явно учитывающие электронную корреляцию d -электронов.

Такой подход был предложен нами в работе [2] и применен для расчета $d-d$ -спектров гексафторидов переходных металлов MF_6^{4-} , $M = Mn, Fe, Co, Ni$. В настоящей работе мы кратко изложим основные теоретические положения метода эффективного гамильтониана для КПМ и приведем результаты расчета этим методом электронной структуры и $d-d$ -спектров гексааква- и гексааминокомплексов двухвалентных металлов первого переходного ряда.

МЕТОД ЭФФЕКТИВНОГО
ГАМИЛЬТОНИАНА

В основе метода лежит идея разбиения одноэлектронного базиса атомных орбиталей КПМ на две части: d -орбитали атома металла (d -подсистема) и $4s$ -, $4p$ -орбитали металла и орбитали лигандов (лигандная подсистема). Такое разделение диктуется существенными различиями в свойствах этих орбиталей [2]. Например, величина отношения средней энергии кулоновского отталкивания электронов на одной орбитали к средней энергии резонансного (ковалентного) взаимодействия электронов на орбиталях соседних атомов для $3d$ -оболочки превышает аналогичные величины для $4s$ - и $4p$ -оболочек металла и орбиталей лигандов в десятки раз. Это свидетельствует о том, что корреляционные эффекты в d -оболочке переходного металла более важны, чем для орбиталей других типов. Данный факт, игнорирующийся при использовании для КПМ стандартных методов СПП обязательно должен быть явно учтен при построении теоретической схемы.

В соответствии с разделением базиса АО на две подсистемы полный гамильтониан КПМ можно записать в виде:

$$H = H_d + H_L + H_c + H_r, \quad (1)$$

где H_d – гамильтониан d -электронов в поле остовов атомов комплекса; H_L – гамильтониан электронов лигандной подсистемы; H_c и H_r – операторы кулоновского и резонансного взаимодействия между электронами двух подсистем соответственно.

В качестве приближенной волновой функции для описания электронного строения КПМ логично выбрать функцию из подпространства с фиксированным числом d -электронов, равным числу d -электронов в конфигурации основного состояния соответствующего иона металла. Именно такое приближение лежит в основе широко известной теории кристаллического поля (ТКП) [3, 4], которая с успехом применяется в неорганической химии при описании экспериментальных данных для КПМ. Для того чтобы учесть резонансное взаимодействие двух подсистем необходимо включить вклады от состояний с переносом заряда (СПЗ), т.е. от функций с другим числом d -электронов. Это можно сделать, если перейти от полного гамильтониана (1) к эффективному гамильтониану H^{ef} с помощью техники парционирования Левдина [5]:

$$H^{ef} = PH_0P + H_{RR}, \quad H_0 = H_d + H_L + H_c, \quad (2)$$

$$H_{RR} = PH_rQ(EQ - QH_0Q)^{-1}QH_rP.$$

Здесь P – проектор на подпространство с фиксированным числом d -электронов n_d ; $Q = 1 - P$. Эффективный гамильтониан (2) действует в интересующем нас подпространстве n_d -электронных функций, и его собственные значения совпадают с собственными значениями точного гамильтониана (1). Учитывая слабую зависимость эффективного гамильтониана (2) от энергии при условии, что энергии СПЗ существенно выше энергий состояний без переноса заряда, можно ограничиться вторым порядком операторной теории возмущений. Это соответствует рассмотрению $H^{ef}(E)$ в точке $E = E_0$, где E_0 – энергия основного состояния гамильтониана PH_0P [6].

Для большинства КПМ с лигандами с замкнутыми электронными оболочками (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , насыщенные донорные молекулы, органические лиганды), энергии электронных возбуждений в лигандной подсистеме велики по сравнению с энергиями возбуждений в незаполненной d -оболочке атома металла. В этом случае структура электронного спектра целиком определяется d -электронами. Поэтому мы можем пренебречь возбуждениями в лигандной подсистеме и в качестве пробной функции использовать антисимметризованное произведение многоконфигурационной функции d -электронов и слэтеровского

детерминанта с замкнутой оболочкой, построенного на молекулярных орбиталях (МО) лигандной подсистемы. Решение вариационной задачи для гамильтониана $H^{ef}(E_0)$ с такой пробной функцией приводит к паре связанных уравнений

$$H_d^{ef} \Phi_d^n = E_d^n \Phi_d^n, \quad (3)$$

$$H_L^{ef} \Phi_L = E_L \Phi_L \quad (4)$$

с эффективными гамильтонианами для подсистем

$$H_d^{ef} = H_d + \langle \Phi_L | H_c + H_{RR} | \Phi_L \rangle, \quad (5)$$

$$H_L^{ef} = H_L + \langle \Phi_d^n | H_c + H_{RR} | \Phi_d^n \rangle. \quad (6)$$

На основе системы уравнений (3) - (6) был построен приближенный метод для расчета электронной структуры КПМ [2]. С использованием начальной матрицы плотности для d -электронов, описывающей равномерное распределение электронов по d -орбиталям атома металла, был построен эффективный гамильтониан H_L^{ef} (6). Функция Φ_L представляет собой слэтеровский детерминант, построенный на МО лигандной подсистемы, а сами МО находятся из решения уравнений Хартри-Фока. Полученная функция Φ_L используется для построения гамильтониана H_d^{ef} (5). Наконец, диагонализация матрицы оператора H_d^{ef} , построенной в полном базисе n_d -электронных состояний d -подсистемы, дает нам волновые функции основного и возбужденных состояний d -подсистемы с определенным полным спином и симметрией и их энергии. В нашей модели энергии возбужденных состояний всего комплекса суть энергии возбужденных состояний d -подсистемы, как и в ТКП. Однако, в отличие от ТКП, в нашем методе явно учтена электронная структура лигандного окружения и резонансные взаимодействия между d -электронами и электронами лигандов, что открывает возможность для вычисления параметров расщепления d -уровней и анализа влияния различных заместителей в лигандном окружении на спектр d - d -возбуждений.

В работе [2] были получены явные выражения для эффективных гамильтонианов подсистем. Переход от гамильтониана H_L лигандной подсистемы к эффективному гамильтониану H_L^{ef} сопровождается перенормировкой одноэлектронных параметров H_L в результате усреднения оператора кулоновского взаимодействия между подсистемами H_c с начальной матрицей плотности d -подсистемы:

$$U_{ii}^{ef} = U_{ii} + \frac{1}{5} n_d \sum_{\mu} g_{\mu i}, \quad (7)$$

$$V_{LM}^{ef} = V_{LM} - e^2 n_d F_0(R_L). \quad (8)$$

Полученные выражения имеют простой физический смысл. Притяжение электронов на $4s$ - и $4p$ -орбиталях атома металла к остову металла ($U_{ii} < 0$) ослабляется на величину кулоновского взаимодействия с d -электронами ($g_{\mu i}$ – интегралы вида $(\mu\mu|ii) - (\mu i|i\mu)/2$, суммирование в (7) ведется по всем d -орбиталям μ). Второй член в правой части (8) описывает экранирование заряда остова металла d -электронами (e – заряд электрона, $F_0(R_L)$ – радиальный интеграл, зависящий от радиальных частей d -функций и расстояния металл–лиганд R_L), в результате которого притяжение электронов на орбиталях лигандов к остову металла ($V_{LM} > 0$) также ослабляется.

Эффективный гамильтониан d -подсистемы имеет вид

$$H_d^{ef} = C + \sum_{\mu} U_{\mu\mu}^{ef} \hat{n}_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\eta} \sum_{\sigma\tau} (\mu\nu|\rho\eta) d_{\mu\sigma}^+ d_{\nu\sigma} d_{\rho\tau}^+ d_{\eta\tau} \quad (9)$$

где $C = \text{const}$; \hat{n}_{μ} – оператор числа заполнения μ -той d -орбитали; $d_{\mu\sigma}^+$ ($d_{\mu\sigma}$) – операторы рождения (уничтожения) электрона с проекцией спина σ на μ -тые d -орбитали; $(\mu\nu|\rho\eta)$ – двухэлектронные интегралы. Эффективные параметры притяжения d -электронов к остову металла $U_{\mu\mu}^{ef}$ содержат поправки от кулоновского и резонансного взаимодействий с лигандной подсистемой:

$$U_{\mu\mu}^{ef} = U_{dd} + W_{\mu}^{\text{ion}} + W_{\mu}^{\text{cov}} \quad (10)$$

Ионный вклад W_{μ}^{ion} имеет вид

$$W_{\mu}^{\text{ion}} = \sum_{i \in s,p} g_{\mu i} P_{ii} + \sum_L (P_{LL} - Z_L) V_{\mu\mu}^L \quad (11)$$

Здесь P_{ii} – элемент одноэлектронной матрицы плотности лигандной подсистемы; $P_{LL} = \sum_{i \in L} P_{ii}$; Z_L – заряд остова атома L ; $V_{\mu\mu}^L$ – диагональный матричный элемент оператора потенциальной энергии d -электрона в электростатическом поле

Таблица 1. Парные резонансные параметры β^{M-L}

L	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
H	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
N				1.505	1.505	1.535	
O	0.985	0.985	1.325	1.825	1.838	1.858	1.990

точечного заряда на атоме L . Резонансный или ковалентный вклад W_{μ}^{cov} равен

$$W_{\mu}^{\text{cov}} = - \sum_j^{(\text{MO})} \beta_{\mu j}^2 \left\{ \frac{(1 - n_j/2)^2}{\Delta E_{\mu j}} - \frac{(n_j/2)^2}{\Delta E_{j\mu}} \right\} \quad (12)$$

Здесь $\beta_{\mu j}$ – резонансный интеграл между μ -той d -орбиталью и j -той лигандной МО; $n_j = 0, 2$ – число заполнения j -той МО; $\Delta E_{\mu j}$ ($\Delta E_{j\mu}$) – энергии возбуждения электрона с μ -той d -орбитали (с j -той МО) на j -тую МО (μ -тую d -орбиталь).

Выражения (9) – (12) проясняют смысл эмпирических параметров, используемых в ТКП. Так, для известного параметра – расщепления в октаэдрическом поле $\Delta \equiv 10Dq$ – имеем

$$\Delta = U_{e_g}^{ef} - U_{t_{2g}}^{ef} = (W_{e_g}^{\text{ion}} - W_{t_{2g}}^{\text{ion}}) + (W_{e_g}^{\text{cov}} - W_{t_{2g}}^{\text{cov}}) = \Delta^{\text{ion}} + \Delta^{\text{cov}} \quad (13)$$

где индексы e_g и t_{2g} обозначают неприводимые представления группы O_h , по которым преобразуются d -орбитали, а величины W^{ion} и W^{cov} определены согласно формулам (11) и (12) соответственно. Параметр Δ содержит два вклада: ионный (Δ^{ion}), который, помимо электростатического вклада от точечных эффективных зарядов на атомах лигандов, содержит также вклад от кулоновского взаимодействия с электронной плотностью на $4s$ - и $4p$ -орбиталях металла, и ковалентный (Δ^{cov}), обусловленный резонансными взаимодействиями между d -электронами и электронами лигандов.

ВЫБОР ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Для расчета лигандной подсистемы применялось приближение CNDO. Схема параметризации метода CNDO с учетом перенормировки одноэлектронных параметров для $4s$ - и $4p$ -орбиталей металла подробно описана ранее [2], и мы не будем на ней останавливаться. Для d -подсистемы параметры притяжения d -электронов к остову металла U_{dd} подбирались так, чтобы воспроизвести экспериментальные значения потенциала ионизации d^n -конфигураций в схеме среднего поля. Резонансные интегралы $\beta_{\mu k}$ между d -орбиталями и АО лигандов вычислялись по формуле

$$\beta_{\mu k} = (I_d + I_k) S_{\mu k} \beta^{M-L}, \quad \mu \in M, \quad k \in L. \quad (14)$$

Здесь I_d и I_k – валентные потенциалы ионизации d -АО и k -той АО лигандов соответственно; $S_{\mu k}$ – интеграл перекрывания. Парные резонансные параметры β^{M-L} (табл. 1) подбирались из условия наилучшего согласия рассчитанной и экспериментальной энергии первого $d-d$ -перехода в

исследованных комплексах. Энергии СПЗ ($\Delta E_{\mu j}$ и $\Delta E_{j\mu}$), входящие в знаменатели выражения (12), оценивались по формулам

$$\begin{aligned}\Delta E_{\mu j} &= I_{\mu} + \epsilon_j - G_{\mu j}, \\ \Delta E_{j\mu} &= -\epsilon_j - A_{\mu} - G_{\mu j},\end{aligned}\quad (15)$$

где ϵ_j – энергия j -той МО лигандной подсистемы; $G_{\mu j}$ – энергия кулоновского взаимодействия электрона и дырки, локализованных на μ -той d -орбитали и j -той МО лигандной подсистемы; I_{μ} и A_{μ} – соответственно потенциал ионизации и сродство к электрону μ -той d -орбитали. Интегралы кулоновского отталкивания внутри d -оболочки ($\mu\nu|\rho\eta$) выражались через параметры Рака A , B , C , для которых использовались спектроскопические значения, определенные из $d-d$ -спектров соответствующих комплексов.

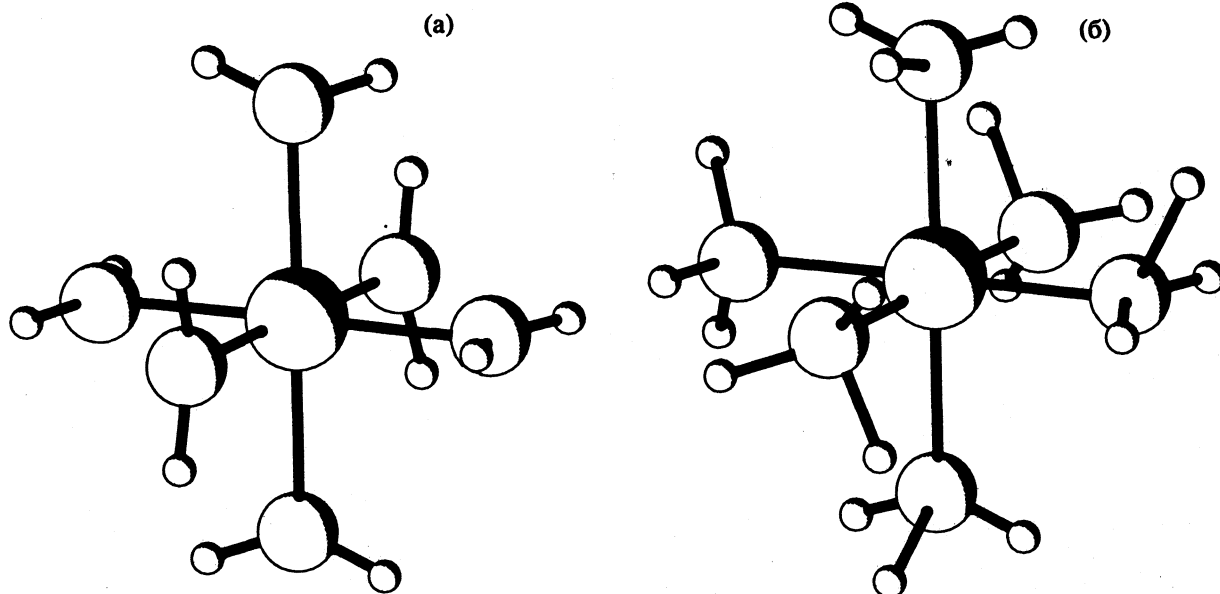
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе накоплен достаточно обширный экспериментальный и расчетный материал по гексагидратным и гексааминным комплексным катионам [7 - 9]. Спектр низших электронных возбуждений в аква- и аминокомплексах является $d-d$ -спектром и легко интерпретируется на основе ТКП для октаэдрической (O_h) симметрии. Эмпирические параметры теории ($10Dq$, B и C) для этих комплексов также хорошо известны [10].

Ниже приведены результаты расчетов методом эффективного гамильтониана электронной структуры и оптических спектров комплексных катионов $M(H_2O)_6^{2+}$, $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$; $M(NH_3)_6^{2+}$, $M = Co, Ni$.

Аквакомплексы переходных металлов имеют псевдооктаэдрическую геометрию. Молекулы воды координируются к металлу в вершинах правильного октаэдра (за исключением комплексов хрома и меди, для которых наблюдается аксиальное ян-теллеровское искажение). Относительно расположения атомов водорода существует некоторая неопределенность. Известно [11], что в соли Таттона $FeSO_4 \cdot 6H_2O$ расположение атомов водорода хаотическое. В растворе расположение атомов водорода зависит от типа координации молекул воды и является, по-видимому, регулярным. Согласно данным ЯМР в растворе [12] молекулы воды в катионах $M(H_2O)_6^{2+}$ координируются к атому металла посредством $3a_1$ -МО, состоящей преимущественно из $2p_z$ -орбитали кислорода (ось z направлена по оси второго порядка в молекуле воды). В этом случае атомы водорода лежат в той же плоскости, что и связь $M-O$. Более детальная картина расположения атомов водорода в аквакомплексах неизвестна. В наших расчетах мы приняли наиболее вероятную геометрию аквакомплексов с учетом слабого отталкивания атомов водорода друг от друга (рисунок, а). Для длин связей $M-O$ приняты следующие величины: $R(V-O) = 2.15 \text{ \AA}$ [7]; $R(Cr-O_{eq}) = 2.03 \text{ \AA}$, $R(Cr-O_{ax}) = 2.45 \text{ \AA}$ [13]; $R(Mn-O) = 2.18 \text{ \AA}$ [7]; $R(Fe-O) = 2.14 \text{ \AA}$ [7]; $R(Co-O) = 2.09 \text{ \AA}$ [7]; $R(Ni-O) = 2.06 \text{ \AA}$ [7]; $R(Cu-O_{eq}) = 1.99 \text{ \AA}$, $R(Cu-O_{ax}) = 2.30 \text{ \AA}$ [13]. Длины связей $O-H$ и углы $H-O-H$ в комплексах сохранены такими же, как в свободной молекуле H_2O : $R(O-H) = 0.96 \text{ \AA}$, $\angle(H-O-H) = 109^\circ$ [14].

Геометрия аминокомплексов также является приближенно октаэдрической: атомы азота



Геометрическая структура комплексов $M(H_2O)_6^{2+}$ (а) и $M(NH_3)_6^{2+}$ (б), принятая в расчетах.

Таблица 2. Результаты расчета заселенностей атомных орбиталей лигандной подсистемы и зарядов на атомах в комплексах $M(H_2O)_6^{2+}$

M	4s	4p ^{eq}	4p ^{ax}	4s [7]	4p [7]	4s [9]	4p [9]	Q _M	Q _M [8]	Q _M [7]	Q _M [9]	Q _O	Q _O [7]	Q _O [9]
V	0.27	0.12		0.35	0.30			1.38		0.46		-0.42	-0.23	
Cr	0.29	0.13	0.15					1.29				-0.41		
Mn	0.32	0.16		0.43	0.38	0.39	0.24	1.21		0.20	0.80	-0.41	-0.21	-0.27
Fe	0.34	0.18		0.47	0.42	0.40	0.26	1.12	-0.79	0.16	0.76	-0.41	-0.19	-0.27
Co	0.36	0.20		0.50	0.44	0.42	0.27	1.03	-0.55	0.05	0.69	-0.40	-0.18	-0.26
Ni	0.37	0.22		0.52	0.46	0.44	0.29	0.96	-0.64	-0.01	0.63	-0.40	-0.18	-0.26
Cu	0.37	0.23	0.25					0.92				-0.38		

Примечание. Данные [7] и [9] получены методом CNDO, [8] – INDO.

координируются к металлу в вершинах правильного или аксиально искаженного октаэдра. В отличие от молекулы воды, имеющей две перпендикулярно направленные неподеленные электронные пары, молекула аммиака имеет лишь

Таблица 3. Результаты расчета заселенностей атомных орбиталей лигандной подсистемы и зарядов на атомах в комплексах $M(NH_3)_6^{2+}$

M	4s	4p	4s ^a	4p ^a	Q _M	Q _M ^a	Q _N	Q _N ^a
Co	0.44	0.24	0.52	0.34	0.84	0.31	-0.33	-0.20
Ni	0.45	0.26	0.54	0.36	0.76	0.26	-0.32	-0.19

^a CNDO [9].

Таблица 4. Состав и симметрия ВЗМО лигандной подсистемы, энергетические щели $\Delta\epsilon = \epsilon(\text{НСМО}) - \epsilon(\text{ВЗМО})$ в комплексах $M(H_2O)_6^{2+}$ и $M(NH_3)_6^{2+}$

M	Симметрия	Состав	$\Delta\epsilon$, эВ
$M(H_2O)_6^{2+}$			
V	t_{2g}	$p_{\pi}(0)$	21.95
Cr	e_g	$p_{\pi}(0)$	20.99
Mn	t_{2g}	$p_{\pi}(0)$	21.92
Fe	e_g	$p_{\sigma}(0)$	22.04
Co	e_g	$p_{\sigma}(0)$	22.16
Ni	e_g	$p_{\sigma}(0)$	21.95
Cu	a_{1g}	$p_{\sigma}(0)$	20.04
$M(NH_3)_6^{2+}$			
Co	e_g	$p_{\sigma}(N)$	21.07
Ni	e_g	$p_{\sigma}(N)$	20.88

Примечание. В случае комплексов $Cr(H_2O)_6^{2+}$ и $Cu(H_2O)_6^{2+}$ симметрия МО отвечает классификации точечной группы D_{4h} вследствие тетрагонального ян-теллеровского искажения. Симметрия НСМО – a_{1g} , состав – $4s(M)$ для всех указанных комплексов.

одну неподеленную пару, направленную по оси третьего порядка. Координация к металлу происходит посредством этой неподеленной пары, и связь M–N в комплексе проходит через ось третьего порядка молекулы NH_3 . По-видимому, возможно свободное вращение молекул NH_3 вокруг связей M–N. Для проведения наших расчетов мы приняли расположение молекул аммиака в аминоккомплексах, приведенное на рисунке, б. Длины связей M–N для комплексов Co и Ni равны соответственно 2.11 и 2.07 Å [9]. Длины связей N–H и углы H–N–H в комплексе приняты равными величинам для свободной молекулы аммиака: $R(N-H) = 1.017 \text{ \AA}$, $\angle(H-N-H) = 107.8^\circ$ [14].

Результаты расчетов лигандной подсистемы комплексных катионов $M(H_2O)_6^{2+}$ и $M(NH_3)_6^{2+}$ представлены в табл. 2 - 4. Сравнение рассчитанных заселенностей атомных орбиталей и зарядов на атомах с результатами других полуэмпирических расчетов [6 - 8], явно учитывающих d-электроны переходного металла, показывает, что основные расхождения относятся к степени переноса заряда с атомов кислорода (азота) на 4s- и 4p-орбитали металла. Эти расхождения связаны с использованием различных резонансных параметров β_{4s}° и β_{4p}° для атомов металла. Полуэмпирические расчеты [7, 8] систематически переоценивают подобный перенос заряда. Это приводит к появлению отрицательных зарядов на атоме металла, что представляется маловероятным. В наших расчетах эффективные заряды на атоме металла не превышают по абсолютной величине единичного заряда электрона, что находится в соответствии с известным принципом электронейтральности Полинга.

Анализ состава и симметрии граничных орбиталей лигандной подсистемы комплексов $M(H_2O)_6^{2+}$ (табл. 4) показывает, что природа верхней занятой МО (ВЗМО) при переходе от аквакомплекса V к аквакомплексу Cu меняется: для аквакомплексов V, Cr и Mn (первой половины ряда) ВЗМО состоит из p_{π} -орбиталей кислорода,

Таблица 5. Ионные ($10Dq^{ion}$) и ковалентные ($10Dq^{conv}$) вклады в параметр расщепления $10Dq$ для комплексов $M(H_2O)_6^{2+}$ и $M(NH_3)_6^{2+}$ ($см^{-1}$)

M	$10Dq^{ion}$	$10Dq^{conv}$	$10Dq^{total}$	$10Dq^{expt}$ [4]
$M(H_2O)_6^{2+}$				
V	887	11234	12121	12600
Cr	1000	12500	13500	
Mn	403	8407	8810	7800
Fe	323	9000	9323	10400
Co	323	8902	9225	9300
Ni	242	8253	8495	8500
Cu	268	9500	9768	
$M(NH_3)_6^{2+}$				
Co	218	9997	10215	10100
Ni	161	10591	10752	10800

Примечание. Вследствие тетрагонального ян-теллеровского искажения (аксиального удлинения) комплексов $Cr(H_2O)_6^{2+}$ и $Cu(H_2O)_6^{2+}$ отличны от нуля также дополнительные параметры кристаллического поля: $D_s = 1431$ и $889 см^{-1}$, $D_t = 734$ и $568 см^{-1}$ соответственно.

а для аквакомплексов остальных рассмотренных металлов (Fe, Co, Ni, Cu – вторая половина ряда) – из p_{σ} -орбиталей кислорода. Также из p_{σ} -орбиталей азота состоят ВЗМО для аминоккомплексов Co и Ni. Низшие свободные МО (НСМО) для

всех рассмотренных здесь комплексных катионов являются разрыхляющими МО a_{1g}^* и состоят главным образом из $4s$ -орбиталей металла.

Сравнительный анализ ионного и ковалентного вкладов в величину расщепления d -уровней металла $10Dq$ (табл. 5) показывает, что основным является ковалентный вклад, определяемый электронной структурой лигандного окружения. Этот результат о преобладающем вкладе ковалентных взаимодействий очень важен. Он, в частности, показывает недостаточность ТКП как расчетной схемы для интерпретации $d-d$ -спектров. Ковалентные вклады в параметр $10Dq$ в основном определяются орбитальными взаимодействиями (или взаимодействиями с состояниями с переносом заряда), приводящими к дестабилизации d -уровней металла. Как в случае аквакомплексов, так и в случае аминоккомплексов основными взаимодействиями, приводящими к дестабилизации e_g -уровней металла, являются виртуальные переносы электрона на e_g -орбитали металла с ВЗМО (в случае $V(H_2O)_6^{2+}$ и $Mn(H_2O)_6^{2+}$ – одной из высоколежащих заполненных МО), состоящей из p_{σ} -орбиталей атомов кислорода (азота) и с глубоколежащей МО, состоящей из $2s$ -орбиталей атомов кислорода (азота). Незначительная дестабилизация t_{2g} -уровней металла происходит в результате виртуального переноса электрона на t_{2g} -орбитали металла с МО, состоящих из p_{π} -орбиталей атомов кислорода (азота).

Таблица 6. Энергии $d-d$ -возбуждений в комплексах $M(H_2O)_6^{2+}$, $см^{-1}$

Переход	$E_{теор}$	$E_{эксп}$	Переход	$E_{теор}$	$E_{эксп}$
$V(H_2O)_6^{2+}$, основное состояние $^4A_{2g}$			$Fe(H_2O)_6^{2+}$, основное состояние $^5T_{2g}$		
$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$	12120	12100	$^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$	9323	8300; 10400
$\rightarrow ^2E_g$	13047	} (13100)	$\rightarrow ^3T_{1g}$	13096	–
$\rightarrow ^2T_{1g}$	13655		$\rightarrow ^1A_{1g}$	14574	–
$\rightarrow ^4T_{1g}$	18051	18000	$\rightarrow ^3T_{2g}$	16671	–
$\rightarrow ^2T_{2g}$	19103	–	$Mn(H_2O)_6^{2+}$, основное состояние $^6A_{1g}$		
$\rightarrow ^2A_{1g}$	23120	–	$^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$	18777	18700
$\rightarrow ^2T_{2g}$	25084	–	$\rightarrow ^4T_{2g}$	22241	23120
$\rightarrow ^2T_{1g}$	25570	–	$\rightarrow ^4A_{1g}, ^4E_g$	24955	24960
2E_g	27109	–	$\rightarrow ^4T_{2g}(D)$	27885	27980
$^4T_{1g}(P)$	28059	(28000)	$\rightarrow ^4E_g(D)$	29743	29750
$Cr(H_2O)_6^{2+}$, основное состояние 5B_1			$\rightarrow ^4T_{1g}(P)$	34973	32960
$^5B_1 \rightarrow ^5A_1$	9395	9500	$\rightarrow ^4A_{2g}(F)$	40409	40820
$\rightarrow ^3E$	11860	–	$\rightarrow ^4A_{1g}(F)$	41763	–
$\rightarrow ^3A_2$	12070	–	$Co(H_2O)_6^{2+}$, основное состояние $^4T_{1g}$		
$\rightarrow ^5B_2$	17900	} (14000)	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$	8097	8100
$\rightarrow ^5E$	18400		$\rightarrow ^2E_g$	8921	–

Таблица 6. Окончание

Переход	$E_{\text{теор}}$	$E_{\text{эксп}}$	Переход	$E_{\text{теор}}$	$E_{\text{эксп}}$
Co(H ₂ O) ₆ ²⁺ , основное состояние ⁴ T _{1g}			Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺ , основное состояние ³ A _{2g}		
⁴ T _{1g} → ² T _{1g}	16267	—	³ A _{2g} → ¹ A _{1g}	24818	—
→ ² T _{2g}	16716	—	→ ³ T _{1g} (P)	25297	25300
→ ⁴ A _{2g}	17323	(16000)	→ ¹ T _{1g}	28415	—
→ ⁴ T _{1g}	19719	19400	→ ¹ E _g	34681	—
→ ² T _{1g}	20830	—	→ ¹ T _{2g}	35115	—
Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺ , основное состояние ³ A _{2g}			Cu(H ₂ O) ₆ ²⁺ , основное состояние ² B ₁		
³ A _{2g} → ³ T _{2g}	8495	8500	² B ₁ → ² A ₁	6395	6400
→ ³ T _{1g} (F)	14137	13800	→ ² E	9600	(11540; 12350)
→ ¹ E _g	15638	(15200)	→ ² B ₂	9800	10650
→ ¹ T _{2g}	23699	—			

Примечание. Предполагается [10], что терм ⁵E_g для M = Fe расщеплен (⁵A₁ + ⁵B₁) из-за ян-теллеровского искажения (транс-удлинение). Вычисленная энергия перехода соответствует центру тяжести терма. Для M = Mn, Co, V и Ni в расчете использованы значения параметров Рака (см⁻¹): B = 684, C = 3623 (полученные из спектра); B = 850 [20], C = 4.63B = 3935; B = 650 [15], C = 4.31B = 2800 и B = 930 [19], C = 4.71B = 4380 соответственно. Экспериментальные данные для V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni и Cu взяты из работ [15], [10], [16], [17], [18], [19] и [10] соответственно.

Таблица 7. Энергии d-d-возбуждений в комплексах M(NH₃)₆²⁺ (см⁻¹)

Переход	$E_{\text{теор}}$	$E_{\text{эксп}}$	Переход	$E_{\text{теор}}$	$E_{\text{эксп}}$
Co(NH ₃) ₆ ²⁺ , основное состояние ⁴ T _{1g}			Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ , основное состояние ³ A _{2g}		
⁴ T _{1g} → ² E _g	8714	—	³ A _{2g} → ³ T _{2g}	10752	10700
→ ⁴ T _{2g}	8998	9000	→ ¹ E _g	14939	—
→ ² T _{1g}	16922	—	→ ³ T _{1g}	17265	17500
→ ² T _{2g}	17424	—	→ ¹ A _{1g}	24464	—
→ ⁴ A _{2g}	19213	—	→ ¹ T _{2g}	25348	—
→ ⁴ T _{1g}	21055	21100	→ ³ T _{1g} (P)	28207	28200
→ ² T _{1g}	21746	—	→ ¹ T _{1g}	29624	—

Примечание. В расчете использованы значения параметров Рака (см⁻¹): B = 885 [22], C = 4.63B = 4099 – для M = Co и B = 881 [21], C = 4.71B = 4150 – для M = Ni. Экспериментальные данные взяты из [18] и [21] для M = Co и Ni соответственно.

Результаты расчетов d-d-спектров комплексов M(H₂O)₆²⁺ и M(NH₃)₆²⁺ представлены в табл. 6, 7. При использованных нами значениях эмпирического двухцентрового параметра β^{M-O} (β^{M-N}) (табл. 1) наблюдается очень хорошее согласие рассчитанных энергий d-d-переходов с экспериментальными величинами. Во всех случаях спин и пространственная симметрия основного состояния, полученные в наших расчетах, также совпадают с экспериментальными. Все это свидетельствует об эффективности предложенного подхода и его перспективности для расчетов других классов соединений переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований; код проекта 93-03-4276. Работа одного из

авторов (И.А. Мисуркина) частично была поддержана грантом Фонда Сороса, присужденным Американским Физическим Обществом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. 3. Химия переходных элементов / Пер. с англ. под ред. М.Е. Дяткиной. М.: Мир, 1969.
2. Soudackov A.V., Tchougreff A.L., Misurkin I.A. // Theoret. Chim. Acta. 1992. V. 83. P. 389.
3. Jorgensen C.K. Modern aspects of ligand field theory. Amsterdam: North-Holland, 1971.
4. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986.

5. Löwdin P.-O. Perturbation theory and its application in quantum mechanics. Ed. by C.H. Wilcox. N.Y.: Wiley, 1966.
6. Боголюбов Н.Н. Избранные труды. Киев: Наук. думка, 1970. Т. 2.
7. Clack D.W., Farrimond M.S. // J. Chem. Soc. (A). 1971. № 2. P. 299.
8. Hilal R. // Int. J. Quantum Chem. 1985. V. 28. № 6. P. 877.
9. Kai E., Nishimoto K. // Int. J. Quantum Chem. 1980. V. 18. № 2. P. 403.
10. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Ч. 1. 491 с.; Ч. 2. 443 с. (Lever A.B.P. Inorganic electronic spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1986).
11. Montgomery H., Lingafelter E.C. // Acta Cryst. 1964. V. 17. № 10. P. 1295.
12. Luz Z., Shulman R.G. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 10. P. 3750.
13. Akesson R., Pettersson L.G.M., Sandström M., Wahlgren U. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 150.
14. Herzberg G. Electronic spectra of polyatomic molecules. N.Y.: Van Nostrand, 1966.
15. Larkworthy L.F., Murphy J.M., Patel K.C., Phillips D.J. // J. Chem. Soc. (A). 1968. № 12. P. 2936.
16. Cotton F.A., Meyers M.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 19. P. 5023.
17. Heidt L.J., Koster G.F., Johnson A.M. // Ibid. 1958. V. 80. № 24. P. 6471.
18. Jorgensen C.K. // Adv. Chem. Phys. 1963. V. 5. P. 33.
19. Bose A., Chatterjee R. // Proc. Phys. Soc. 1963. V. 82. Pt I. № 525. P. 23.
20. Knetsch D., Groeneveld W.L. // Inorg. Chim. Acta. 1973. V. 7. № 1. P. 81.
21. Jorgensen C.K. // Acta Chem. Scand. 1955. V. 9. № 8. P. 1362.
22. Müller A., Christophliemk P., Tossidis I. // J. Mol. Struct. 1973. V. 15. № 2. P. 289.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.33+535.34

РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА
МЕТОДОМ ЭФФЕКТИВНОГО ГАМИЛЬТОНИАНА

© 1994 г. А. В. Судаков, А. Л. Чугреев, И. А. Мисуркин

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 19.11.93 г.

Предложенный ранее полуэмпирический метод эффективного гамильтониана, учитывающий электронную корреляцию в $3d$ -оболочке атома металла и электронное строение лигандов, применен для расчета электронной структуры и оптических спектров окта- и тетраэдрических комплексов типа MCl_6^{4-} и MCl_4^{2-} , где M – металл первого переходного ряда. При разумных значениях полуэмпирических параметров впервые количественно воспроизведены экспериментальные данные по $d-d$ -спектрам рассмотренных комплексов.

Комплексные анионы MCl_6^{4-} и MCl_4^{2-} (M – переходный металл) являются классическими объектами приложения различных теорий электронного строения комплексов переходных металлов (КПМ). Расчеты этих соединений часто используют в качестве тестовых, а также для выяснения общих закономерностей электронного строения комплексных соединений. Мы провели расчеты электронной структуры и оптических спектров октаэдрических комплексов типа MCl_6^{4-} ($M = V, Mn, Fe, Co, Ni$) и тетраэдрических комплексов MCl_4^{2-} ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) по предложенной нами ранее методике [1 - 3], основанной на формализме эффективного гамильтониана.

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ
АНИОНЫ MCl_6^{4-}

Геометрия комплексов принималась идеально октаэдрической. В расчетах использовались экспериментальные значения длин связей [4]: $R(V-Cl) = 2.5 \text{ \AA}$ – для кристалла VCl_2 , $R(Mn-Cl) = 2.51 \text{ \AA}$ – для кристалла K_4MnCl_6 , $R(Fe-Cl) = 2.30 \text{ \AA}$ – для кристалла $RbFeCl_3$, $R(Co-Cl) = 2.34 \text{ \AA}$ – для кристалла $CoCl_2$. Из-за отсутствия экспериментальных данных по геометрии для аниона $NiCl_6^{4-}$ использовалось усредненное значение $R(Ni-Cl) = 2.30 \text{ \AA}$. Двухцентровые резонансные параметры β_{M-Cl} подбирались из условия воспроизведения экспериментальных значений энергии первого $d-d$ -перехода в комплексах MCl_6^{4-} (0.975, 1.250, 1.339, 1.588, 1.628 для $M = V, Mn, Fe, Co, Ni$ соответственно).

Результаты расчетов лигандной подсистемы комплексных анионов MCl_6^{4-} представлены в табл. 1. Там же для сравнения приведены результаты полуэмпирических расчетов [5]. Как видно

из табл. 1, распределения электронной плотности в комплексах, рассчитанные различными методами, сильно отличаются друг от друга (см. также [6]). На наш взгляд, перенос заряда на $4s$ - и $4p$ -орбитали атома металла не должен сильно превышать величину одного элементарного заряда. В соответствии с концепцией электронной плотности Полинга эффективные заряды на атомах в молекуле не должны превышать единичный заряд по абсолютной величине. Именно такие заряды и получаются в наших расчетах. В полуэмпирических расчетах [5] перенос заряда на металл явно переоценивается.

Состав и симметрия граничных молекулярных орбиталей (МО) рассматриваемых комплексов – верхней заполненной (ВЗМО) и нижней свободной (НСМО) – не зависят от природы металла, а определяются только лигандным окружением. Энергетические щели $\Delta\epsilon = \epsilon(НСМО) - \epsilon(ВЗМО)$ в комплексах MCl_6^{4-} приведены ниже:

M	V	Mn	Fe	Co	Ni
$\Delta\epsilon, \text{ эВ}$	15.59	17.56	17.72	16.91	16.34

(Для всех указанных комплексов симметрия ВЗМО – e_g , состав $p_\sigma(Cl)$; для VCl_6^{4-} симметрия

Таблица 1. Результаты расчета заселенностей атомных орбиталей лигандной подсистемы и зарядов на атомах в комплексах MCl_6^{4-}

M	4s	4p	Q_M	$-Q_M^*$	$-Q_{Cl}$	$-Q_{Cl}^*$
V	0.426	0.310	0.644	1.591	0.774	0.401
Mn	0.464	0.326	0.559	1.379	0.760	0.436
Fe	0.471	0.346	0.490	1.252	0.748	0.474
Co	0.481	0.359	0.442	1.254	0.740	0.456
Ni	0.488	0.371	0.398	1.253	0.733	0.458

*INDO [5].

Таблица 2. Энергии возбуждений *d-d*-типа в комплексах MCl_6^{4-} (cm^{-1})

Переход	$E_{теор}$	$E_{эксп}$	Переход	$E_{теор}$	$E_{эксп}$	Переход	$E_{теор}$	$E_{эксп}$
$MnCl_6^{4-}$, основное состояние ${}^6A_{1g}$			${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	24 106	–	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$	19 682	–
${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	18 510	18 500	$\rightarrow {}^3T_{2g}$	27 586	–	$\rightarrow {}^2T_{2g}$	21 480	–
$\rightarrow {}^4T_{2g}$	21 520	22 000	$CoCl_6^{4-}$, основное состояние ${}^4T_{1g}$			$\rightarrow {}^2T_{1g}$	22 005	–
$\rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$	23 590	23 590	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	6 600	6 600	$\rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	22 658	22 240
$\rightarrow {}^4T_{2g}(D)$	26 460	26 750	$\rightarrow {}^2E_g$	8 447	–	$NiCl_6^{4-}$, основное состояние ${}^3A_{2g}$		
$\rightarrow {}^4E_g(D)$	28 065	28 065	$\rightarrow {}^4A_{2g}$	14 167	13 300	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	7 756	7 697
$\rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	32 630	36 500	$\rightarrow {}^2T_{1g}$	14 420	–	$\rightarrow {}^1E_g$	11 895	11 850
$\rightarrow {}^4A_{2g}(F)$	38 140	38 400	$\rightarrow {}^2T_{2g}$	14 748	–	$\rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	12 732	12 700
$\rightarrow {}^4T_{1g}(F)$	39 140	40 650	$\rightarrow {}^4T_{1g}$	17 332	17 150 (17 350)	$\rightarrow {}^1T_{2g}$	19 326	–
$FeCl_6^{4-}$, основное состояние ${}^5T_{2g}$			$\rightarrow {}^2T_{1g}$	18 495	–	$\rightarrow {}^1A_{1g}$	19 471	20 200
${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$	7 530	7 520, 7 575	VCl_6^{4-} , основное состояние ${}^4A_{2g}$			$\rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	21 788	22 600
$\rightarrow {}^3T_{1g}$	14 700	–	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	9 273	9 300	$\rightarrow {}^1T_{1g}$	23 056	–
$\rightarrow {}^3T_{2g}$	17 756	–	$\rightarrow {}^2E_g$	12 248	(11 830)	$\rightarrow {}^1E_g$	28 968	27 200
$\rightarrow {}^3T_{1g}$	20 833	–	$\rightarrow {}^2T_{1g}$	12 829	(12 300)	$\rightarrow {}^1T_{2g}$	29 294	30 200
$\rightarrow {}^3T_{2g}$	22 606	–	$\rightarrow {}^4T_{1g}$	14 385	14 220	$\rightarrow {}^1A_{1g}$	49 892	–
$\rightarrow {}^3E_g$	23 537	–	$\rightarrow {}^2T_{2g}$	17 493	–			

Примечание. Для комплексов Mn в расчетах использованы значения параметров Рака (cm^{-1}): $B = 639$ и $C = 3439$, определенные из спектра; для комплексов Co, V и Ni – значения $B = 780, C = 3432$ [10]; $B = 615, C = 2650$ [11] и $B = 750, C = 3150$ [12] соответственно. Приведены экспериментальные данные [8], [10], [11] и [12] для комплексов Mn, Co, V и Ni соответственно.

Для первого перехода в случае $FeCl_6^{4-}$ наблюдается ян-теллеровское расщепление (*транс*-удлинение) [9].

НСМО – t_{1u} , состав $4p(M)$, для остальных комплексов – a_{1g} и $4s(M)$ соответственно.) Детальное сравнение орбитальной структуры лигандной подсистемы в наших расчетах с результатами расчетов методами самосогласованного поля (ССП) вряд ли имеет смысл ввиду того, что в нашем методе расчет лигандной подсистемы носит промежуточный характер и должен правильно передавать лишь качественные аспекты электронной структуры лигандного окружения. В частности, при расчетах лигандной подсистемы мы пренебрегли вкладами резонансного взаимодействия между электронами на МО лигандов и *d*-электронами, учет которого должен приводить к понижению энергий заполненных МО e_g - и t_{2g} -симметрии и к повышению энергий свободных МО той же симметрии. Таким образом, реальная последовательность энергий МО лигандной подсистемы (а следовательно, и структура граничных орбиталей) отличается от полученной в нашем промежуточном расчете без учета резонансного взаимодействия с *d*-орбиталями металла.

Энергетические щели между ВЗМО и НСМО в изученных комплексах оказались велики по сравнению с характерными энергиями *d-d*-возбуждений. Это подтверждает наше предположение [1 - 3] о том, что возбужденные конфигурации

в лигандной подсистеме не дают существенного вклада в волновые функции основного состояния рассмотренных комплексов.

В табл. 2 приведены результаты расчетов энергий возбуждения в *d*-подсистеме рассмотренных комплексов. При расчетах *d-d*-возбуждений в комплексах VCl_6^{4-} и $FeCl_6^{4-}$ мы использовали значения параметров Рака *B* и *C* для двухзарядных ионов [7]. Для комплексов Mn (d^5) параметры *B* и *C* можно определить из спектра: энергии наблюдаемых переходов ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$ и ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(D)$ не зависят от $10Dq$ и равны соответственно $10B + 5C$ и $17B + 5C$. Для комплексов $CoCl_6^{4-}$ и $NiCl_6^{4-}$

Таблица 3. Ионные ($10Dq^{ion}$) и ковалентные ($10Dq^{cov}$) вклады в параметр расщепления $10Dq$ для комплексов MCl_6^{4-} (cm^{-1})

M	$10Dq^{ion}$	$10Dq^{cov}$	$10Dq^{total}$	$10Dq^{expt}$ [13]
V	1006	8267	9273	9200
Mn	505	7010	7515	8000
Fe	563	6967	7530	7575
Co	403	7154	7557	6900
Ni	299	7457	7756	7700

Таблица 4. Энергии ΔE_{if} (эВ) состояний с переносом заряда, вносящих вклад в $10Dq^{cov}$, соответствующие резонансные интегралы β_{if} (эВ) и поправки второго порядка ТВ $\beta^2/\Delta E$ (см⁻¹) для комплексов MCl_6^{4-} (M = V, Mn, Fe, Co, Ni)

$i \rightarrow f$	ΔE_{if}	$ \beta_{if} $	$\beta^2/\Delta E$
V			
MO($p_{\pi}Cl$) \rightarrow $d(t_{2g})$	9.50	0.80	541
ВЗМО($p_{\sigma}Cl$) \rightarrow $d(e_g)$	8.82	2.79	7056
$d(t_{2g}) \rightarrow$ MO(dCl)	14.00	0.83	-400
$d(e_g) \rightarrow$ MO(dCl)	14.67	1.34	-981
Mn			
MO($p_{\pi}Cl$) \rightarrow $d(t_{2g})$	7.62	0.77	628
ВЗМО($p_{\sigma}Cl$) \rightarrow $d(e_g)$	6.65	1.99	4803
$d(t_{2g}) \rightarrow$ MO(dCl)	17.30	0.71	-238
$d(e_g) \rightarrow$ MO(dCl)	18.00	1.28	-729
Fe			
MO($p_{\pi}Cl$) \rightarrow $d(t_{2g})$	13.09	1.18	860
ВЗМО($p_{\sigma}Cl$) \rightarrow $d(e_g)$	11.41	3.13	6906
$d(t_{2g}) \rightarrow$ MO(dCl)	11.36	1.08	-836
$d(e_g) \rightarrow$ MO(dCl)	12.73	1.80	-2056
Co			
MO($p_{\pi}Cl$) \rightarrow $d(t_{2g})$	11.00	1.01	749
ВЗМО($p_{\sigma}Cl$) \rightarrow $d(e_g)$	9.30	2.86	7109
$d(t_{2g}) \rightarrow$ MO(dCl)	14.37	0.99	-550
$d(e_g) \rightarrow$ MO(dCl)	15.60	1.72	-1536
Ni			
MO($p_{\pi}Cl$) \rightarrow $d(t_{2g})$	9.74	0.95	0746
ВЗМО($p_{\sigma}Cl$) \rightarrow $d(e_g)$	7.75	2.68	7458
$d(t_{2g}) \rightarrow$ MO(dCl)	16.07	0.95	-456
$d(e_g) \rightarrow$ MO(dCl)	17.46	1.67	-1281

использовались значения B и C , определенные из спектров комплексов в рамках теории кристаллического поля (литературные ссылки см. в примечаниях к табл. 2). Из табл. 2 видно, что рассчитанные энергии находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными спектрами поглощения, интерпретированными в рамках теории кристаллического поля. Следует обратить внимание также на тот факт, что во всех случаях при разумных значениях параметров удается правильно предсказать симметрию и мультиплетность основного состояния. Этот важный результат подтверждает обоснованность выбранной нами модели и сделанных приближений.

Определенный интерес представляет сравнительный анализ вкладов различных типов взаимодействий в величину расщепления одноэлектронных d -уровней в поле лигандов (параметр

теории кристаллического поля $10Dq$) для рассматриваемых комплексов. Из данных табл. 3 следует, что основной вклад в эту величину вносят резонансные взаимодействия d -электронов с электронами лигандов.

Ковалентные вклады в расщепление одноэлектронных d -уровней возникают от взаимодействия с состояниями с переносом заряда (СПЗ), другими словами, вследствие виртуального переноса заряда между подсистемами d -электронов и лигандов. Виртуальный перенос заряда с d -орбиталей на лигандные МО ($M \rightarrow L$) приводит к стабилизации (понижению энергий) d -орбиталей, а перенос в обратном направлении ($L \rightarrow M$) – к их дестабилизации (повышению энергий).

Для анионов MCl_6^{4-} (см. табл. 4) основной вклад в ковалентную часть расщепления определяется виртуальным переносом электрона с p_{σ} -орбиталей атомов хлора на d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали атома металла. Вместе с тем имеются заметные стабилизирующие вклады от виртуального переноса электрона с d -орбиталей атома металла на свободные $3d$ -орбитали атомов хлора, что свидетельствует о некоторой степени связывания между d -орбиталями атома металла и атомов хлора. Такие вклады почти полностью компенсируются дестабилизирующими вкладами от виртуального переноса электрона с более глуболежащих занятых МО на d -орбитали атома металла и поэтому слабо влияют на результирующую величину расщепления d -уровней.

ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ АНИОНЫ MCl_4^{2-}

Расчеты проводили для идеально тетраэдрической геометрии комплексов. Длины связей $M-Cl$ принимались равными: $R(Mn-Cl) = 2.51 \text{ \AA}$ (как в K_4MnCl_6 [4]), $R(Fe-Cl) = 2.30 \text{ \AA}$ (как в $RbFeCl_3$ [4]), $R(Co-Cl) = 2.252 \text{ \AA}$ [14], $R(Ni-Cl) = 2.30 \text{ \AA}$ (как для $NiCl_4^{2-}$).

Рассчитанные в рамках нашего метода электронные характеристики лигандной подсистемы анионов MCl_4^{2-} приведены в табл. 5, 6. Результаты для $CoCl_4^{2-}$ вынесены в табл. 6 вместе с данными, полученными для этого комплекса неэмпирическим расчетом в приближении ограниченного метода Хартри–Фока (ОХФ) [14] и полуэмпирическим методом INDO/1 (UHF) [15]. В таблицах приведены энергии и симметрии занятых МО, а также заселенности атомных орбиталей металла и эффективные заряды на атомах в комплексах. Качественно рассчитанная нами электронная структура лигандной подсистемы рассматриваемых комплексов соответствует принятому в литературе описанию. В частности, порядок следования энергий занятых МО лигандов соответствует

Таблица 5. Результаты расчета лигандной подсистемы тетраэдрических комплексов MCl_4^{2-}

M	Энергии занятых МО ($-E$, эВ)							Заселенности АО металла		Заряды на атомах	
	$1t_1(np_\pi)$	$3t_2(p_\pi)$	$1e(p_\pi)$	$2t_2(p_\sigma)$	$2a_1(p_\sigma)$	$1t_2(s_\sigma)$	$1a_1(s_\sigma)$	4s	4p	Q_M	Q_{Cl}
Mn	2.9036	3.3562	3.4597	4.4360	6.0300	17.9565	18.3837	0.501	0.289	0.631	-0.658
Fe	2.5909	3.0903	3.3274	4.5783	6.4774	18.0836	19.0608	0.521	0.319	0.522	-0.630
Ni	2.3932	3.0483	3.2861	4.8048	6.7124	18.0847	18.2213	0.552	0.359	0.370	-0.593

Таблица 6. Результаты расчета лигандной подсистемы тетраэдрического комплекса $CoCl_4^{2-}$

Метод	Энергии занятых МО ($-E$, а. е.)							Заселенности АО металла			Заряды на атомах	
	$1t_1(np_\pi)$	$3t_2(p_\pi)$	$1e(p_\pi)$	$2t_2(p_\sigma)$	$2a_1(p_\sigma)$	$1t_2(s_\sigma)$	$1a_1(s_\sigma)$	3d	4s	4p	Q_M	Q_{Cl}
Наш расчет	0.0884	0.1099	0.1204	0.1734	0.2477	0.6670	0.6963	7	0.537	0.342	0.437	-0.609
ab initio [14]	0.0862	0.1123	0.0984	0.1409	0.1809	0.6837	0.6959	(6.97)	(0.29)	(0.17)	(1.36)	(-0.84)
INDO/1 [15]	0.063	0.054	0.066	0.108	0.115	0.528	0.546	7.147	0.444	0.328	0.422	-0.606

Примечание. Данные INDO/1 [15] – средневзвешенные энергии МО $\bar{\epsilon}_i = (\epsilon_i^\alpha + \epsilon_i^\beta)/2$. В скобках – результаты анализа заселенностей по Малликену.

Таблица 7. Энергии $d-d$ -возбуждений в комплексах MCl_4^{2-} (cm^{-1})

Переход	$E_{теор}$	$E_{эксп}$	Переход	$E_{теор}$	$E_{эксп}$
$MnCl_4^{2-}$, основное состояние 6A_1			$CoCl_4^{2-}$, основное состояние 4A_2		
${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$	21 102	21 250	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	4413	–
$\rightarrow {}^4T_2$	22 446	22 235	$\rightarrow {}^4T_1(F)$	7571	5220 - 5700
$\rightarrow {}^4A_1, {}^4E$	23 020	23 020	$\rightarrow {}^2E$	14 375	14 600 - 14 800
$\rightarrow {}^4T_2(D)$	25 996	26 080	$\rightarrow {}^2T_1$	14 917	–
$\rightarrow {}^4E(D)$	26 709	26 710	$\rightarrow {}^4T_1(P)$	16 318	15 750 (16 230)
$\rightarrow {}^4T_1(P)$	30 195	27 770	$NiCl_4^{2-}$, основное состояние 3T_1		
$\rightarrow {}^4A_2(F)$	36 444	33 300	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$	2787	–
$\rightarrow {}^4T_1(F)$	36 706	34 500	$\rightarrow {}^3A_2$	6102	6550
$\rightarrow {}^4T_2$	37 732	36 650	$\rightarrow {}^1T_2$	10 991	–
$FeCl_4^{2-}$, основное состояние 5E			$\rightarrow {}^1E$	11 598	11 630
${}^5E \rightarrow {}^5T_2$	3122	4050	$\rightarrow {}^3T_1(P)$	13 135	14 250
$\rightarrow {}^3T_1$	18 699	–	$\rightarrow {}^1T_2$	16 642	(19 800)
$\rightarrow {}^3E$	20 253	–	$\rightarrow {}^1T_1$	18 011	–
$\rightarrow {}^3T_2$	21 609	–	$\rightarrow {}^1A_1$	18 210	–
			$\rightarrow {}^1E$	19 350	–

Примечание. Для комплексов Fe, Co и Ni в расчете использованы значения параметров Рака (cm^{-1}): $B = 527$, $C = 3550$ (определенные из спектра); $B = 710$, $C = 3290$ [20] и $B = 725$, $C = 3262$ [13] соответственно. Приведены экспериментальные данные [18], [19], [20] и [21] для комплексов Mn, Fe, Co и Ni соответственно.

установленному на основании качественной теории МО и данных экспериментов по магнитному круговому дихроизму (МКД) и фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [13, 16, 17]:

$$1a_1(s_\sigma) < 1t_2(s_\sigma) < 2a_1(p_\sigma) < 2t_2(p_\sigma) < 1e(p_\pi) < 3t_2(p_\pi) < 1t_1(np_\pi).$$

Сравнение энергий МО лигандной подсистемы $CoCl_4^{2-}$ с результатами неэмпирического расчета [14] (табл. 6) показывает и хорошее количественное согласие. Это подтверждает наше предположение о слабом влиянии резонансного взаимодействия электронов на лигандных орбиталях с

Таблица 8. Ионные (Δ^{ion}) и ковалентные (Δ^{cov}) вклады в параметр расщепления $\Delta(T_d)$ для комплексов MCl_4^{2-} (см^{-1})

M	Δ^{ion}	Δ^{cov}	Δ^{total}	Δ^{expt}
Mn	178	3810	3988	3300 [18]
Fe	211	2911	3122	—
Co	187	4226	4413	3130 [20]
Ni	147	3168	3315	3850 [13, ч. 2, с. 172]

d -электронами атома металла на орбитальную картину в лигандной подсистеме. Наблюдается также удовлетворительное качественное согласие рассчитанных нами заселенностей атомных орбиталей в комплексе CoCl_4^{2-} с результатами полумпирического расчета [15] (табл. 6). Следует обратить внимание на величины заселенностей $3d$ -орбиталей атома металла, получающиеся в расчетах *ab initio* [14] и INDO/1 [15] (6.97 и 7.138 соответственно). Эти величины мало отличаются от целого числа 7, соответствующего числу электронов в выделенной нами d -подсистеме комплекса двухвалентного металла с конфигурацией d^7 . Такое соответствие является основной причиной успешного описания нами свойств лигандной подсистемы комплекса CoCl_4^{2-} .

Результаты расчетов $d-d$ -спектров комплексов MCl_4^{2-} приведены в табл. 7. Расчеты проводились с использованием двухцентровых параметров $\beta^{\text{M-Cl}}$, подобранных для воспроизведения экспериментальных энергий $d-d$ -переходов в октаэдрических комплексах MCl_6^{4-} . Правильное предсказание мультиплетности и симметрии основного состояния комплексов MCl_4^{2-} , а также удовлетворительное согласие между рассчитанными и наблюдаемыми в эксперименте энергиями переходов свидетельствуют о хорошей переносимости (transferability) параметров $\beta^{\text{M-Cl}}$ от соединения к соединению.

В табл. 8 представлены рассчитанные значения параметра расщепления d -уровней в тетраэдрическом поле лигандов $\Delta(T_d)$ и величины ионного и ковалентного вкладов в это расщепление для комплексов MCl_4^{2-} . Как и в ранее рассмотренных комплексах, расщепление d -уровней атома металла определяется в основном ковалентным вкладом. Анализ орбитальных взаимодействий, определяющих ковалентный вклад в расщепление $\Delta(T_d)$ для рассматриваемых комплексов, показал следующее (табл. 9). Основной вклад в дестабилизацию t_2 -уровней металла вносит виртуальный перенос на эти уровни электрона в глуболежащей МО, состоящей из s_σ -орбиталей атомов

Таблица 9. Энергии ΔE_{if} (эВ) состояний с переносом заряда, вносящих вклад в Δ^{cov} , соответствующие резонансные интегралы β_{if} (эВ) и поправки второго порядка ТВ $\beta^2/\Delta E$ (см^{-1}) для комплексов MCl_4^{2-}

$i \rightarrow f$	ΔE_{if}	$ \beta_{if} $	$\beta^2/\Delta E$	ΔE_{if}	$ \beta_{if} $	$\beta^2/\Delta E$	ΔE_{if}	$ \beta_{if} $	$\beta^2/\Delta E$	ΔE_{if}	$ \beta_{if} $	$\beta^2/\Delta E$
	Mn			Fe			Co			Ni		
$\text{MO}(p_\pi\text{Cl}) \rightarrow d(e)$	5.04	0.62	613	10.03	0.93	701	8.49	1.03	1004	6.93	0.75	654
$\text{MO}(s_\sigma\text{Cl}) \rightarrow d(t_2)$	19.40	1.31	715	24.66	1.69	938	23.22	1.81	1134	21.55	1.40	735
$\text{ВЗМО}(p_\pi\text{Cl}) \rightarrow d(t_2)$	4.50	1.51	4068	9.32	2.05	3629	7.64	2.21	5147	6.04	1.66	3665
$d(t_2) \rightarrow \text{MO}(\sigma^*\pi^*)$	13.55	0.62	-230	9.57	0.91	-689	11.97	1.05	-735	14.27	0.81	-366
$d(t_2) \rightarrow \text{MO}(d\text{Cl})$	20.01	0.71	-204	14.66	0.98	-887	16.67	1.26	-772	19.22	1.12	-525

Таблица 10. Оценки энергий электронных возбуждений с переносом заряда в комплексах MCl_4^{2-} (см^{-1})

Отнесение	$\Delta E_{j\mu}$	$\Delta E^{\text{эксп}}$	$\Delta E_{j\mu}$	$\Delta E^{\text{эксп}}$	$\Delta E_{j\mu}$	$\Delta E^{\text{эксп}}$	$\Delta E_{j\mu}$	$\Delta E^{\text{эксп}}$
	Mn		Fe		Co		Ni	
$1t_1(p_\pi\text{Cl}) \rightarrow d(e)$	36140	—	74960	45500	—	—	—	—
$1t_1(p_\pi\text{Cl}) \rightarrow d(t_2)$	36300	—	75170	—	61640	42735	48700	35460
$3t_2(p_\pi\text{Cl}) \rightarrow d(e)$	39830	—	79000	—	—	—	—	—
$3t_2(p_\pi\text{Cl}) \rightarrow d(t_2)$	39990	—	79220	—	66390	(46085)	54100	40400 42350
$1e(p_\pi\text{Cl}) \rightarrow d(e)$	40660	—	80920	—	—	—	—	—
$1e(p_\pi\text{Cl}) \rightarrow d(t_2)$	40830	—	81130	—	68690	—	56000	—

Примечание. Экспериментальные данные для комплексов Fe, Co и Ni взяты из [22], [23] и [16] соответственно.

хлора, и с ВЗМО, состоящей из p_{π} -орбиталей атомов хлора. Частичная стабилизация t_2 -уровней металла происходит за счет виртуального переноса электрона на вакантные МО σ^* - и π^* -типов, а также на МО, состоящие из $3d$ -орбиталей атомов хлора.

Наряду с низкоэнергетическими $d-d$ -переходами для комплексов MCl_4^{2-} в эксперименте наблюдаются также переходы с переносом заряда, лежащие в области выше 30000 см^{-1} , т.е. в непосредственной близости к характерной области $d-d$ -спектров. Поэтому представляет интерес обсудить в рамках нашего метода и оценки энергий состояний с переносом заряда (см. табл. 10). В соответствии с полученной последовательностью занятых МО лигандной подсистемы наименьшими энергиями должны обладать СПЗ типа $L \rightarrow M$, получающиеся возбуждением электрона с высших заполненных МО лигандной подсистемы $1e(p_{\pi})$, $3t_2(p_{\pi})$, $1t_1(np_{\pi})$ на незанятые в основном состоянии d -орбитали металла $d(e)$ или $d(t_2)$. Отнесения экспериментально наблюдаемых в оптических спектрах полос с переносом заряда проводят на основании именно такой орбитальной картины [13]. Полученные нами оценки энергий электронных переходов с переносом заряда для рассматриваемых комплексов завышены по сравнению с экспериментальными величинами. Однако наши оценки были получены в нулевом приближении по резонансному взаимодействию между выбранными подсистемами и без учета конфигурационного взаимодействия между состояниями с переносом заряда. По-видимому, для корректного описания СПЗ необходимо учитывать электронную корреляцию ("нелокальную" корреляцию), которой мы пренебрегли при построении практической расчетной схемы [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований; код проекта 93-03-4276. Работа одного из авторов (И.А. Мисуркина) частично была поддержана грантом Фонда Сороса, присужденным Американским Физическим Обществом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soudackov A.V., Tchougreff A.L., Misurkin I.A. // Theoret. Chim. Acta. 1992. V. 83. P. 389.
2. Soudackov A.V., Tchougreff A.L., Misurkin I.A. // Electron-Electron Correlation Effects in Low-Dimensional Conductors and Superconductors / Ed. by A.A. Ovchinnikov, I.I. Ukrainskii. Research Reports in Physics. Berlin: Springer-Verlag, 1991. P. 106.
3. Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1256.
4. Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions / Ed. by L.E. Sutton. L.: Chem. Soc., 1958.
5. Hilal R. // Int. J. Quantum Chem. 1985. V. 28. P. 877.
6. Клименко Н.М. Квантовохимические расчеты соединений переходных металлов // Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и химическая связь. Т. 6. М.: ВИНТИ, 1978. 146 с.
7. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986. 287 с.
8. Herzberg G. Electronic spectra of polyatomic molecules. N.Y.: Van Nostrand, 1966.
9. Putnik C.F., Cole G.M. (Jr.), Garrett B.B., Holt S.L. // Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 826.
10. Ferguson J., Wood D.L., Knox K. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 881.
11. Palmer R.A., Yang M.C.-L., Hempel J.C. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 1200.
12. Ackerman J., Fouassier C., Holt E.M., Holt S.L. // Ibid. 1972. V. 11. P. 3118.
13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Ч. 1. 491 с.; Ч. 2. 443 с.
14. Hillier I.H., Kendrick J., Mabbs F.E., Garner C.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 395.
15. Bacon A.D., Zerner M.C. // Theoret. Chim. Acta. 1979. V. 53. P. 21.
16. Bird B.D., Day P. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 392.
17. Rivoal J.C., Briat B. // Mol. Phys. 1974. V. 27. P. 1081.
18. Vala M.T., Ballhausen C.J., Dingle R., Holt S.L. // Ibid. 1972. V. 23. P. 217.
19. Алимарин И.П., Шленская В.И., Ефременко О.А. // Журн. неорганической химии. 1970. Т. 15. С. 1040.
20. Cotton F.A., Goodgame D.M.L., Goodgame M. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 4690.
21. Goodgame D.M.L., Goodgame M., Cotton F.A. // Ibid. 1961. V. 83. P. 4161.
22. Day P., Jorgensen C.K. // J. Chem. Soc. 1964. № 12. Suppl. 2. P. 6226.
23. Islam N., Islam M.R., Ahmad S., Waris B. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3026.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6

НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТРУКТУР
И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ РОТАМЕРОВ ГЛИОКСАЛЯ

© 1994 г. Ж. Р. Де Марэ*, Ю. Н. Панченко**

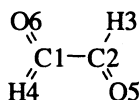
*Брюссельский свободный университет

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

Поступила в редакцию 07.12.93 г.

В приближении МП2/6-31ГФ*/МП2/6-31ГФ* рассчитаны гармонические силовые поля для обоих стабильных плоских ротамеров глиоксали (*транс* и *цис*). Для квантово-механического силового поля плоского *транс*-глиоксали из набора его экспериментальных ангармонических частот колебаний получены соответствующие масштабирующие множители. Указанные масштабирующие множители использованы для коррекции теоретического силового поля *цис*-конформера. Масштабированные силовые поля применены при решении соответствующих колебательных задач для *цис*-глиоксали и всех дейтерированных изотопомеров. Переотнесены две недавно измеренные экспериментальные колебательные частоты *цис*- d_2 -глиоксали 720.5 и 801.0 см^{-1} соответственно к ν_4 и ν_{12} . Подчеркнуто, что все полученные результаты подтверждают плоское строение *транс*- и *цис*-конформеров молекулы глиоксали в основном электронном состоянии.

Структура и свойства, особенно колебательные спектры, молекулы глиоксали



уже были объектом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований (см. работы [1 - 38] и приведенные в них ссылки). Барьер вращения одной СНО-группы относительно другой в молекуле глиоксали достаточно высок, чтобы существовали два хорошо изолированных ротамера (см., например, параметры функции потенциальной энергии внутреннего вращения в работе [36]). Они представляют собой плоские поворотные изомеры: *транс* (C_{2h}) и *цис* (C_{2v}). Однако *цис*-конформер наблюдать относительно трудно вследствие его низкой концентрации. Тем не менее, соответствующий минимум обладает, по крайней мере, небольшим количеством уровней торсионного колебания ν_7 *цис*-изомера. Два из них наблюдали в работах [32, 34].

цис-Конформер молекулы глиоксали в газовой фазе был впервые зарегистрирован Хольцером и Рамзаем [4], а его колебательный спектр детально изучен Кюри и Рамзаем [5]. Разность энталпий *цис*- и *транс*-конформеров была оценена равной $1125 \pm 200 \text{ см}^{-1}$ посредством наблюдения температурной зависимости *транс*- и *цис*-полос поглощения в видимом спектре ($S_1 \leftarrow S_0$) [5]. Уточненное значение разности энталпий *цис*- и *транс*-ротамеров ($1350 \pm 200 \text{ см}^{-1}$) было позже получено из температурного исследования спектров в работе [27]. Из анализа вращательной структуры эмиссионного спектра высокоэнергетического конформера были найдены его геометрические параметры в основном и возбужденном электронном состояниях [10].

Два наиболее поздних расчета частот колебаний стабильных ротамеров глиоксали были проведены с помощью масштабированного квантово-механического (МКМ) силового поля в приближении ХФ/6-31ГФ//ХФ/6-31ГФ [30] и немасштабированного квантово-механического силового поля в приближении МП2/6-31ГФ*/МП2/6-31ГФ* [35]. Как хорошо известно, последнее силовое поле не может дать удовлетворительного согласия между всеми рассчитанными частотами и их экспериментальными значениями. Однако в приближении ХФ/6-31ГФ не учитывается корреляционная энергия, и относительные энергии могут быть искажены. Энергетические поправки включаются в конечное силовое поле неявным образом в виде соответствующих масштабирующих множителей. При этом было получено хорошее согласие для рассчитанных и экспериментальных значений частот колебаний этих двух молекулярных форм и их дейтеропроизводных [30]. Тем не менее, частота валентного колебания связи С-С *цис*-конформера, рассчитанная в приближении ХФ/6-31ГФ//ХФ/6-31ГФ, отклоняется от экспериментального значения на $\sim 60 \text{ см}^{-1}$ [30]. (Ранее это приближение было успешно применено для исследования поворотной изомерии в некоторых углеводородах (см., например, [39 - 45]).) Такое отклонение, как было показано в работе [46], связано со степенью близости к хартри-фоковскому пределу. Однако частота валентного колебания С-С резко меняется при переходе от *транс*- к

1270

цис-форме. Вот почему желательно получить лучшее согласие между рассчитанными и экспериментальными частотами данного колебания при обсуждении аспектов строения исследуемых конформеров. Кроме того, недавно были измерены частоты некоторых новых полос для *цис*-конформеров h_2 - и d_2 -глиоксаля [31, 32]. Положения полос, принадлежащих *транс*- h_2 -глиоксально, также были уточнены [25, 29, 32, 47].

Представляется целесообразным повторить МКМ-расчет колебательных спектров *транс*- и *цис*-конформеров глиоксаля в теоретическом приближении МП2/6-31ГФ//МП2/6-31ГФ, которое включает учет электронной корреляции.

МЕТОД

Полностью оптимизированные геометрические параметры *транс*- и *цис*-конформеров глиоксаля в приближении МП2/6-31ГФ* недавно были сообщены одним из нас [35]. Оптимизация геометрии была проведена с помощью программы ГАУССИАН-90 в вычислительном центре Брюссельского свободного и Фламандского Брюссельского университетов [48]. Оптимизированные геометрические параметры глиоксаля для *транс*- и *цис*-форм и соответствующие экспериментальные данные собраны в табл. 1.

Силовые поля в приближении МП2/6-31ГФ*//МП2/6-31ГФ* были рассчитаны для обеих оптимизированных структур глиоксаля. Определение и нумерация внутренних естественных колебательных координат локальной симметрии даны в табл. 2. Исходные масштабирующие множители для *транс*-конформера, принятые равными 0.93 для всех координат, были уточнены с помощью экспериментальных частот колебаний в газовой фазе [3, 7, 29, 32] по методу наименьших квадратов с контролем потенциально возможной плохой обусловленности якобиана путем использования метода разложения по сингулярным числам [49]. Исключение составляет масштабирующий множитель для координат $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{C})$. Его значение было зафиксировано равным 0.9999, так как чисто теоретические частоты оказались довольно близки к соответствующим экспериментальным. Полученные масштабирующие множители (табл. 3) были затем перенесены на силовое поле *цис*-глиоксаля. МКМ силовые поля *транс*- и *цис*-глиоксаля для расчета в этом приближении даны в табл. 4. Результаты расчетов частот колебаний для обоих конформеров глиоксаля и их изотопомеров суммированы в табл. 5 и 6. В таблицы с целью сравнения включены результаты расчетов в приближении ХФ/6-31ГФ//ХФ/6-31ГФ [30].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурные параметры

Как упоминалось в [35], существуют как заметные расхождения, так и сходство в тенденциях изменения структурных параметров *транс*- и *цис*-форм глиоксаля в зависимости от качества базиса и способа учета электронной корреляции. Наиболее удивительным результатом сопоставления соответствующих параметров в табл. 1 является близость параметров, оптимизированных в приближении ХФ/ОСТ-3ГФ, к результатам изошренных расчетов Скусерия и Шефера [33]. Главное исключение составляет длина связи С-С для *транс*-структуры. Известное расхождение между тенденциями изменения в теоретически и экспериментально определенных длинах связи С-С вновь продемонстрировано в табл. 1. Действительно, оптимизированные длины связей С-С больше для *цис*-формы, в то время как известные экспериментальные значения больше для *транс*-конформера [10, 15]. Исключение найдено для двух малых базисных наборов: ОСТ-3ГФ и 3-21ГФ [35]. Следует отметить, что длина связи С-С, рассчитанная в приближении МП2/6-31ГФ*, короче полученных с базисами 6-31ГФ* и 6-31ГФ**. Существует также сильная зависимость значения $r(\text{C}=\text{O})$ от теоретического приближения. Тем не менее, тенденция к укорочению связи С=О при переходе от *транс*- к *цис*-структурам (за исключением значения для ХФ/ОСТ-3ГФ) та же самая. Это может рассматриваться как усиление связей С=О (меньшее сопряжение) в присутствии слабой связи С-С в *цис*-конформере.

Следует также упомянуть, что, как было показано в работе [35], расхождение тенденций изменения экспериментальных и теоретических длин связей С-С представляется кажущимся. В самом деле, для экспериментальных значений $r(\text{C}-\text{C})$ характерна большая экспериментальная ошибка, и значения для *цис*-глиоксаля зависят от принятых для некоторых геометрических параметров [2, 10, 12, 13, 18, 30]. Например, Коул и др. [13] в своем микроволновом исследовании дейтерированного глиоксаля приняли $r(\text{C}=\text{O}) = 120.7$ пм, что в то время было литературным значением для *транс*-глиоксаля [2]. Они указали, что увеличение длины связи С=О до 121.7 пм приводит к уменьшению $r(\text{C}-\text{C})$ до 148.8 пм. Используя $r(\text{C}=\text{O}) = 120.4$ пм, можно предсказать, что значение, полученное Коулом и др. для длины связи С-С, увеличилось бы на ~1 пм. Более того, если $r(\text{C}=\text{O}) = 120.4$ пм, то $r(\text{C}-\text{C}) = 152.6$ пм, что получено из суммы двух расстояний, равной 273 пм [1]. Необходимо также отметить, что некоторые из первоначальных отнесений Дюрига и др. [8] и Коула и др. [13] микроволнового спектра *цис*-глиоксаля позднее были пересмотрены Мамлеевым и др. [18]. Так как при

Таблица 1. Экспериментальные (I - III) и неэмпирические оптимизированные квантово-механические геометрические параметры гликозала

Параметр	I	II	III	XФ/OCТ-3TФ [35]	XФ/3-2TФ [35]	XФ/4-3TФ [24]	XФ/6-3TФ [30]	XФ/6-31/TФ* [35, 36]	XФ/6-31TФ** [35, 36]	XФ/6-31 + TФ** [37]	MП2/6-31TФ* [35, 36, 38]	(DZ + PCCSD) [33]	MP4(SDQ)/6-31TФ** [28]
$r(C-C)$	152.7 ± 1.7	152.5 ± 0.3	-	154.15	150.37	151.29	149.41	151.72	151.71	151.86	151.26	152.7	152.7
$r(C=O)$	120.2 ± 1.2	120.7 ± 0.2	-	121.91	120.60	120.70	121.03	118.48	118.49	118.54	122.31	122.0	120.8
$r(C-H)$	110.9 ± 0.8	111.6 ± 0.8	-	110.28	108.15	108.20	108.10	109.05	109.20	109.16	110.49	110.2	110.4
$\angle H-C-C$	115.5 ± 3.0	112.2	-	114.52	114.27	115.03	116.52	115.39	115.34	115.65	115.29	115.3	115.6
$\angle O=C-C$	121.15 ± 0.15	121.2 ± 0.2	-	122.54	121.41	120.87	120.66	121.02	120.97	120.93	121.19	121.3	121.4
				<i>тис</i>									
$r(C-C)$	150.5 ± 1.5	-	151.4(154.4)	154.14	150.88	151.87	150.19	152.89	152.90	153.19	152.54	154.1	154.2
$r(C=O)$	121.0 ± 0.5	-	120.7(120.0)	121.97	120.50	120.55	120.78	118.12	118.12	118.13	122.02	121.6	120.5
$r(C-H)$	111.5 ± 1.0	-	113.0(110.9)	110.27	108.30	108.35	108.25	109.36	109.53	109.48	110.81	110.5	110.8
$\angle H-C-C$	115.5 ± 1.5	-	116.2(115.3)	114.35	113.98	114.63	115.94	115.60	115.57	115.41	115.71	115.1	114.9
$\angle O=C-C$	123.8 ± 0.4	-	123.4(122.5)	123.28	123.11	122.58	122.70	122.10	122.08	122.53	121.92	122.7	122.2

Примечание. Экспериментальные данные получены методами: I – спектральным (r_0) [10, 15], II – электронографическим (r_{av}) [2] и III – микроволновым (MB) [12]. В скобках – значения, полученные в [30] при пересчете MB-данных. Длины связей и углы в пикометрах и градусах.

Таблица 2. Определение и нумерация координат локальной симметрии конформеров глиоксала

$i(j)$	Описание	Определение	$i(j)$	Описание	Определение
1	$\nu(\text{C}-\text{C})$	$r(\text{C1}-\text{C2})$	7	$\delta(\text{C}-\text{C}=\text{O})$	$\angle\text{C1}-\text{C2}=\text{O5}$
2	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$r(\text{C1}=\text{O6})$	8	$\rho(\text{C}-\text{H})$	$(\angle\text{H4}-\text{C1}-\text{C2} - \angle\text{H4}-\text{C1}=\text{O6})/\sqrt{2}$
3	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$r(\text{C2}=\text{O5})$	9	$\rho(\text{C}-\text{H})$	$(\angle\text{H3}-\text{C2}-\text{C1} - \angle\text{H3}-\text{C2}=\text{O5})/\sqrt{2}$
4	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$r(\text{C1}-\text{H4})$	10	$\tau(\text{C}-\text{C})$	$(\tau_{6125} + \tau_{4125} + \tau_{6123} + \tau_{4123})/2$
5	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$r(\text{C2}-\text{H3})$	11	$\chi(\text{C}-\text{H})$	H4 из плоскости O6=C1-C2
6	$\delta(\text{C}-\text{C}=\text{O})$	$\angle\text{C2}-\text{C1}=\text{O6}$	12	$\chi(\text{C}-\text{H})$	H3 из плоскости O5=C2-C1

Обозначения: ν – валентные, δ – деформационные, ρ – маятниковые, τ – торсионные, χ – веерные.

этом вращательные постоянные претерпели существенную коррекцию, то структурные данные [18] были пересчитаны в работе [30] и также приведены в табл. 1. Они устраняют упомянутое разногласие между теоретическими и экспериментальными значениями длин связи C–C.

Неэмпирические оптимизированные длины связей C–H *цис*-конформера, в общем, больше, чем *транс*-конформера в соответствии с экспериментальными данными [10, 15]; то же справедливо и для угла O=C–C (табл. 1). Большой угол O=C–C в *цис*-глиоксале можно было бы объяснить отталкиванием между атомами кислорода. В этой связи интересно сравнить значения указанного угла для тех же самых теоретических приближений, например, для ХФ/6-31ГФ*, в глиоксале и акролеине. Соответствующие значения для *транс*- и *цис*-молекул акролеина равны 123.85° и 124.37° [50]. Они больше для обоих ротамеров, чем в случае глиоксала. Однако различие между ними составляет приблизительно только половину разности значений для конформеров глиоксала. В случае акролеина это можно объяснить “компромиссом” между стерическим отталкиванием и образованием дальней водородной связи. Следует также подчеркнуть, что центральная связь C–C в акролеине короче, чем в глиоксале.

Интересно также отметить, что изменения углов O=C–C (табл. 1) почти полностью компенсируются изменениями углов O=C–H, а не углов H–C–C.

Колебательное отнесение

Как было указано в [30], для валентного колебания C–C *транс*-конформера при переходе от C₂H₂O₂ к C₂HDO₂ и C₂D₂O₂ осуществляется обратный изотопный сдвиг. Однако недавно было предположено, что обратный изотопный сдвиг мог бы происходить как резонанс между частотой, которая понижается, и частотой, которая остается неизменной [51]. Это было проиллюстрировано на примере обратных изотопных сдвигов в дейтероизомерах гекса-1,3,5-триена, где

существуют много возможностей для нахождения пары частот, сдвиги которых могли быть объяснены резонансом. В этой связи была рассмотрена малая молекула – метанимин CH₂=N–H, для дейтероизомеров в которой были обнаружены обратные изотопные сдвиги [41, 52]. В частности, обратные изотопные сдвиги наблюдались

Таблица 3. Масштабирующие множители конформеров глиоксала (нумерацию координат см. в табл. 2)

$i(j)$	МП2/6-31ГФ*	$i(j)$	МП2/6-31ГФ*
1	0.8390	8, 9	0.9200
2, 3	0.9840	10	0.7100
4, 5	0.8635	11, 12	0.9540
6, 7	0.9999		

Таблица 4. Масштабированные квантово-механические (в приближении МП2/6-31ГФ*) силовые поля (F_{ij}) *транс*- и *цис*-глиоксала

i	j	<i>транс</i>	<i>цис</i>	i	j	<i>транс</i>	<i>цис</i>
1	1	3.4804	3.3807	4	6	-0.1238	-0.1355
1	2	0.6579	0.6361	4	7	-0.0401	0.0471
1	4	0.0182	0.0328	4	8	0.0673	0.0638
1	6	0.0584	0.1993	4	9	0.0198	0.0262
1	8	0.1337	0.1350	6	6	1.3146	1.3460
2	2	12.4784	12.5317	6	7	0.3834	-0.2335
2	3	0.0141	-0.0485	6	8	0.1212	0.1106
2	4	0.4101	0.4549	6	9	-0.1164	0.1126
2	5	0.0659	0.0722	8	8	0.5635	0.6024
2	6	0.3161	0.2288	8	9	0.0418	-0.0150
2	7	0.1640	-0.1933	10	10	0.0155	0.0063
2	8	-0.3207	-0.3459	10	11	0.0103	0.0023
2	9	-0.0088	0.0636	11	11	0.3399	0.3420
4	4	4.4280	4.3040	11	12	-0.0582	0.0465
4	5	0.0180	0.0247				

Примечание. Определение и нумерацию колебательных координат см. в табл. 2. Размерности F_{ij} – мдин/Å, мдин, мдин Å.

Таблица 5. Экспериментальные (в Ar- и N₂-матрицах [31] и в газовой фазе) и рассчитанные (из МКМ силового поля) частоты колебаний транс-глиоксаля (см⁻¹)

ν	Отнесе- ние	O=CH-CH=O					O=CD-CD=O				O=CH-CD=O		
		Газ	Ar	N ₂	XФ/6-31ГФ [30]	МП2/6-31ГФ*	Газ [7, 15]	Ar	XФ/6-31ГФ [30]	МП2/6-31ГФ*	Газ [7, 11]	XФ/6-31ГФ [30]	МП2/6-31ГФ*
<i>a_g</i> , КР													
1	ν(C-H)	2843.27 [32]	-	-	2848	2841	2138	-	2121	2113	2835	2849	2839
2	ν(C=O)	1744.12 [32]	-	-	1764	1742	1724	-	1740	1719	1735	1754	1737
3	δ(C-H)	1352.60 [32]	-	-	1336	1348	932	-	930	930	1335.0	1327	1333
4	ν(C-C)	1065.81 [32]	-	-	1074	1069	1114	-	1096	1103	1116	1084	1086
5	δ(O=C-C)	550.53 [3]	-	-	564	548	537.3	-	552	536	542	559	542
<i>a_u</i> , ИК													
6	χ(C-H)	801.36 [7]	807.0	807.7	803	796	630	-	632	620	688	697	689
7	τ(C-C)	127.00 [47]	-	-	127	130	118.0	-	116	120	122.8	122	126
<i>b_g</i> , КР													
8	χ(C-H)	1047.81 [32]	-	-	1048	1052	909	-	908	913	999	999	1002
<i>b_u</i> , ИК													
9	ν(C-H)	2835.07 [7]	2856.1	2858.0	2851	2837	2130	2110.4	2120	2105	2130.2	2121	2109
10	ν(C=O)	1732.10 [29]	1724.3	1731.1	1719	1733	1710	1704.5	1691	1709	1717	1702	1714
11	δ(C-H)	1312.38 [7]	1315.0	1322.2	1317	1316	1010.1	1012.3	1005	1008	971.6	968	969
12	δ(O=C-C)	338.55 [7]	335	349.5	340	334	311.1	310	316	309	323.7	328	321

Примечание. Чрезвычайно точное значение ν₁₀ для O=CH-CH=O (1732.09912 ± 0.00023 см⁻¹), было получено при исследовании спектра Фурье в области 1650 - 1800 см⁻¹ [29]. Частота колебаний ν(C-C) для O=CH-CD=O измерена в кристаллической фазе [1].

Таблица 6. Экспериментальные (в Ar- и N₂-матрицах [31] и в газовой фазе) и рассчитанные (из МКМ силового поля) частоты колебаний цис-глиоксаля (см⁻¹)

ν	Отнесение	O=CH-CH=O					O=CD-CD=O			O=CH-CD=O
		Газ [10, 27, 34]	Ar	N ₂	XФ/6-31ГФ [30]	МП2/6-31ГФ*	Газ [9]	Ar	МП2/6-31ГФ*	МП2/6-31ГФ*
<i>a₁</i> , ИК, КР										
1	ν(C-H)	-	2841	2853.7	2834	2810	-	2120.0	2081	2797
2	ν(C=O)	1746	1736.6	1745.5	1739	1724	1720	1725.6	1714	1716
3	δ(C-H)	-	1368.6	1374.1	1375	1372	-	1100.7	1092	1368
4	ν(C-C)	827	816.8	839.8	891	825	-	720.5	725	761
5	σ(O=C-C)	284.5	-	-	291	285	279	-	281	283
<i>a₂</i> , КР										
6	χ(C-H)	1049	-	-	1066	1052	904	-	909	996
7	τ(C-C)	91	-	-	89	117	-	-	98	107
<i>b₂</i> , ИК, КР										
8	χ(C-H)	-	-	-	775	749	-	-	598	658
<i>b₁</i> , ИК, КР										
9	ν(C-H)	-	-	-	2809	2783	-	-	2069	2076
10	ν(C=O)	-	1760.7	1762.2	1752	1760	-	1715.9	1725	1745
11	δ(C-H)	-	-	-	1367	1367	-	1029.6	1028	1067
12	δ(O=C-C)	-	-	-	787	826	-	801.0	796	820

для неплоских колебаний метанимина (симметрия типа a'' , где размер соответствующих матриц равен 2×2) [52, 53]. Спектр колебаний симметрии a'' был рассчитан для формальных изотопномеров с дробными массами ядер. Вблизи области, где понижающиеся частоты близки друг к другу, их отнесения меняются при переходе от легкого к тяжелому изотопномеру. Это приводит к обратному изотопному сдвигу. Указанные сдвиги были подтверждены квантово-механическими расчетами соответствующих силовых полей в приближении МП2/6-311ГФ**//МП2/6-311ГФ** [53]. Следовательно, увеличение частот некоторых колебаний, наиболее вероятно, связано с изменениями в кинематических характеристиках этих движений после дейтерозамещения. В самом деле, обратные изотопные сдвиги неплоских колебаний (симметрия типа a'') не могут быть объяснены резонансом с плоскими колебаниями, так как последние принадлежат к симметрии a' . В общем, экспериментальные отнесения, основанные на данных по различным типам контуров полос поглощения в ИК-спектре, могли бы послужить доказательством обратных изотопных сдвигов. Однако обе эти полосы принадлежат к неплоским колебаниям молекулы $\text{CH}_2=\text{N}-\text{H}$ и проявляют контур типа C [52, 53].

В случае *транс*-глиоксаля данные о типе контура полосы следует рассматривать только для молекулы C_2HDO_2 , так как плоское колебание ν_4 запрещено в ИК-спектрах молекул $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{C}_2\text{D}_2\text{O}_2$. Частота ν_4 молекулы C_2HDO_2 должна, по видимому, находиться в средней области спектра: 800 - 1300 см^{-1} (табл. 5). Анализ контуров ИК-полос поглощения глиоксаля и его дейтеропроизводных был проведен Коуллом и Осборном [7], которые показали, что полосы колебаний ν_3 и ν_{11} проявляют характеристические контуры гибридного типа A/B . Действительно, Q -структура полосы 971.6 см^{-1} достаточно хорошо разрешена и был проведен полный ее анализ. Что касается полосы 1335.0 см^{-1} , то центральная Q -ветвь дала достаточно точное значение центра полосы, однако, детальный анализ оказался невозможным. Валентное колебание $\text{C}-\text{C}$ должно привести к полосе с преобладающим контуром типа A и небольшим участием контура типа B . Хотя в случае молекулы C_2HDO_2 это колебание должно быть активно в ИК-области, поглощение ожидается весьма слабым. Действительно, в работе [7] обнаружена довольно широкая полоса вблизи 1100 см^{-1} . Однако какой-либо различимый вращательный контур не был найден для нее при сравнительно высоком разрешении [7]. Тем не менее, с точки зрения обратного изотопного сдвига достаточно упомянуть, что полосы при 1335.0 (ν_3) и 971.6 см^{-1} (ν_{11}) проявляют гибридные контуры A/B , которые характеристичны для маятниковых колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{D}$ в

глиоксале. Следовательно, указанные экспериментальные особенности могут быть использованы при идентификации обратных изотопных сдвигов полос валентных колебаний $\text{C}-\text{C}$ в ряду *транс*-изотопномеров: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$, C_2HDO_2 и $\text{C}_2\text{D}_2\text{O}_2$.

Что касается проблемы, связанной с теоретической частотой валентного колебания $\text{C}-\text{C}$ в *цис*-конформере (см. выше), то расчет в приближении МП2/6-311ГФ* позволяет ее решить. Действительно, сравнение значений ν_4 в табл. 5 и 6 показывает, что рассчитанная частота 825 см^{-1} находится в прекрасном согласии с экспериментальным значением 827 см^{-1} . Подробно данная проблема обсуждена в работе [46], где объяснена необходимость включения для этой молекулы поляризационных функций на атомах кислорода.

Половина основных частот *цис*-конформера была определена экспериментально. Недавнее переотнесение Бутцем и др. [27] основной частоты 1049 см^{-1} к ν_6 (а не к ν_8) ставит экспериментальное значение частоты ν_6 в один ряд с теоретическими предсказаниями. Более того, это снимает противоречие между теоретическими значениями ν_8 и пока неизвестным экспериментальным значением [14, 30, 35]. (Следует заметить, что Энгдал и Неландер [31] не учли вышеупомянутое переотнесение в своей таблице основных частот глиоксаля.) Кроме того, Скусерия и Шефер [33], по-видимому, случайно поменяли частоты ν_6 и ν_8 при отнесении теоретических частот *цис*-глиоксаля: они не согласуются с частотами, приведенными в табл. 6. Энгдал и Неландер [31] сообщили также о наблюдении полосы 896 см^{-1} d_2 -глиоксаля в аргоновой матрице. Они отнесли указанную полосу к основной частоте ν_8 (b_1) *цис*-конформера. Конечно, можно было бы переотнести ее к ν_6 (a'') (табл. 6) в случае неплоской структуры. Но авторы [31] не обнаружили аналогичной полосы для h_2 -глиоксаля в аргоновой или азотной матрицах. Мы считаем это необычным, так как интенсивность данной ИК-полосы в случае неплоской структуры должна быть выше для недеитерированного изотопмера, чем для полностью дейтерированного. По-видимому, это — ложная полоса или результат действия аргоновой матрицы на дейтерированный глиоксаль, которое не проявляется в случае h_2 -глиоксаля.

Приведенные расчеты частот колебаний и распределений потенциальной энергии (РПЭ) отчетливо показывают, что отнесения полос 801.0 и 720.5 см^{-1} *цис*- $\text{C}_2\text{D}_2\text{O}_2$ должны быть взаимно изменены по сравнению с отнесениями, приведенными в работе [31] (табл. 5). Это подтверждается также соответствующими сдвигами теоретических и экспериментальных частот $\nu(\text{C}-\text{C})$ в ряду *цис*-изотопномеров $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$, C_2HDO_2 и $\text{C}_2\text{D}_2\text{O}_2$ (табл. 6). Действительно, данный ряд показывает регулярно уменьшающиеся значения $\nu(\text{C}-\text{C})$. В случае ряда *транс*-изотопномеров, как уже отмечалось выше, он проявляет регулярно увеличивающиеся

значения частоты $\nu(C-C)$, т.е. обратные изотопные сдвиги. Следует также отметить, что как для *транс*-, так и для *цис*-конформеров, частоты колебаний $\delta(O=C-C)$, ν_{12} и ν_5 , не чувствительны к изотопному замещению (табл. 5 и 6).

Закономерности изменения частот, т.е. $\nu(a_g) > \nu(a_1)$, $\nu(b_u) < \nu(b_1)$, $\nu(b_g) > \nu(b_2)$ и $\nu(a_u) < \nu(a_2)$, при переходе от *транс*- к *цис*-изомеру (кроме валентных C-H- и C-D-колебаний) [54 - 56] в целом выполняются (табл. 5 и 6). Исключения для легких и тяжелых изотопомеров наблюдаются лишь для колебательных частот ν_3 и ν_7 . Судя по результатам расчетов, эта тенденция должна быть справедлива также и в тех случаях, где соответствующие экспериментальные частоты не найдены.

В общем следует заметить, что идеология метода масштабирования [57] и переносимость масштабирующих множителей основаны на предположении о равной в процентном отношении переоценке (для того же хартри-фоковского приближения) в квантово-механических расчетах немасштабированных силовых полей для идентичных структурных групп в родственных молекулах. Проблема переносимости масштабирующих множителей была рассмотрена в работе [58]. Вклады ангармоничности в масштабирующие множители, как было показано, малы по сравнению со вкладами, связанными с неточностью решения квантово-механической задачи [59]. Напротив, традиционный перенос силовых постоянных, рассчитанных путем решения обратной колебательной задачи, основан на принципе аддитивности. Однако в случае колебательной спектроскопии этот принцип, как было показано, представляет собой довольно приближенный подход [60] и соответствующие силовые поля требуют коррекции для каждой новой молекулы, включенной в процесс переносимости так называемых "экспериментальных" силовых постоянных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показывают, что наборы экспериментальных частот поворотных изомеров могут служить контролем для переносимости масштабирующих множителей и, в целом, для применимости используемого приближения квантово-механической теории при расчете частот колебаний. В случае глиоксаля, в частности, использование поляризационных функций оказалось решающим фактором при получении набора переносимых масштабирующих множителей. Это указывает, очевидно, на необходимость выполнения всех условий (в частности, близости квантово-механического решения к хартри-фоковскому пределу), которые были даны в работе [57] для вычисления физически значимых МКМ силовых полей.

Квантово-механические расчеты масштабированных силовых полей отчетливо показывают также преимущества по отношению к традиционному решению обратной колебательной задачи: возможность предсказания полных колебательных спектров родственных (включая поворотные изомеры) более сложных молекул с приемлемой точностью, обнаружения обратных изотопных сдвигов в колебательных спектрах изотопомеров и возмущений в экспериментальных колебательных спектрах, которые связаны, например, с резонансом Ферми и вибронным взаимодействием (см., например, [44] и [45]) и т.д.

Точное описание колебательных спектров пяти родственных молекул (изотопомеры и поворотные изомеры), использующее только МКМ силовые поля для строго плоских *транс*- и *цис*-структур глиоксаля, служит дополнительным аргументом плоского строения его конформеров в основном электронном состоянии. Это также показывает, что ни одна из экспериментальных полос не возмущена, например, резонансом Ферми или вибронным взаимодействием. Из данных расчета также следует, что постоянные ангармоничности приблизительно одинаковы для одинаковых колебаний в одинаковых структурных группах родственных соединений.

Авторы благодарны д-ру Ж. Вандер Овера за предоставление результатов эксперимента до их опубликования и д-ру Ж. Дестрэ из вычислительного центра Брюссельского свободного и Фламандского Брюссельского университетов за помощь при работе с программой ГАУССИАН-90.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18386) и Бельгийского национального фонда научных исследований (travel grant to G.R.D.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paldus J., Ramsay D.A. // Can. J. Phys. 1967. V. 45. P. 1389.
2. Kuchitsu K., Fukuyama T., Morino Y. // J. Mol. Struct. 1967 - 68. V. 1. P. 463; Ibid. 1969. V. 4. P. 41.
3. Birss F.W., Brown J.M., Cole A.R.H. et al. // Can. J. Phys. 1970. V. 48. P. 1230.
4. Holzer W., Ramsay D.A. // Ibid. 1970. V. 48. P. 1759.
5. Currie G.N., Ramsay D.A. // Ibid. 1971. V. 49. P. 317.
6. Agar D.M., Bair E. J., Birss F.W. et al. // Ibid. 1971. V. 49. P. 323.
7. Cole A.R.H., Osborne G.A. // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. P. 2461.
8. Durig J.R., Tong C.C., Li Y.S. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 4425.
9. Dong R.Y., Ramsay D.A. // Can. J. Phys. 1973. V. 51. P. 1491.
10. Ramsay D.A., Zauli C. // Acta Phys. Hung. 1974. V. 35. P. 79.

11. Cole A.R.H., Durig J.R. // J. Raman Spectrosc. 1975. V. 4. P. 31.
12. Durig J.R., Bucy W.E., Cole A.R.H. // Can. J. Phys. 1975. V. 53. P. 1832.
13. Cole A.R.H., Li Y.S., Durig J.R. // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 61. P. 346.
14. Panchenko Yu. N., Pulay P., Török F. // J. Mol. Struct. 1976. V. 34. P. 283.
15. Birss F.M., Braund D.B., Cole A.R.H. et al. // Can. J. Phys. 1977. V. 55. P. 390.
16. Bock Ch.W., George P., Mains G.J., Trachtman M. // J. Mol. Struct. 1978. V. 49. P. 211.
17. Bock Ch.W., George P., Trachtman M. // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 78. P. 248.
18. Мамлеев А.Х., Латыпова Р.Г., Гундерова Л.Н. и др. // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. С. 46.
19. Osamura Yo., Schaefer III H.F. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 4576.
20. Bock Ch.W., Trachtman M., George P. // Chem. Phys. 1982. V. 68. P. 143.
21. Bock Ch. W., Trachtman M., George P. // Ibid. 1982. V. 73. P. 179.
22. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7037.
23. De Maré G.R. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1984. V. 107. P. 127.
24. Allinger N.L., Schafer L., Siam K. et al. // J. Comput. Chem. 1985. V. 6. P. 331.
25. Duval A.B., King D.A., Haines R. et al. // J. Raman Spectrosc. 1986. V. 17. P. 177.
26. Rodler M., Oldani M., Grassi G., Bauder A. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 5365.
27. Butz K.W., Johnson J.R., Krajnovich D.J., Parmenter Ch.S. // Ibid. 1987. V. 86. P. 5923.
28. Saebo S. // Chem. Phys. 1987. V. 113. P. 383.
29. Vander Auwera J., Godefroid M., Herman M. et al. // Can. J. Phys. 1987. V. 65. P. 1636.
30. Bock Ch. W., Panchenko Yu. N., Krasnoshchiokov S.V. // Chem. Phys. 1988. V. 125. P. 63.
31. Engdahl A., Nelander B. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 148. P. 264.
32. Pebay Peyroula E., Delon A., Jost R. // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 132. P. 123.
33. Scuseria G.E., Schaefer III H.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 7761.
34. Butz K.W., Krajnovich D.J., Parmenter Ch.S. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 1557.
35. De Maré G.R. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1992. V. 253. P. 199.
36. De Maré G.R., Panchenko Yu.N., Abramnikov A.V. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 2111; Ibid. 1992. V. 96. P. 8202.
37. Tyrrell J. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1992. V. 258. P. 41.
38. Wiberg K.B., Rabben P.R., Marquez M. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 8554.
39. Bock Ch.W., Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V., Pupyshev V.I. // J. Mol. Struct. 1985. V. 129. P. 57.
40. Bock Ch.W., Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V., Aroca R. // Ibid. 1987. V. 160. P. 337.
41. Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V., Bock Ch.W. // J. Comput. Chem. 1988. V. 9. P. 443.
42. Bock Ch.W., Panchenko Yu.N. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1989. V. 187. P. 69.
43. Bock Ch.W., Panchenko Yu.N. // J. Mol. Struct. 1990. V. 221. P. 159.
44. Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V., George P., Bock Ch.W. // Struct. Chem. 1992. V. 3. P. 15.
45. Panchenko Yu.N., Bock Ch.W. // Ibid. 1992. V. 3. P. 27.
46. Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Pupyshev V.I. // J. Chem. Phys. In press.
47. Vander Auwera J. // J. Mol. Spectrosc. In press.
48. Frisch M.J., Head-Gordon M., Trucks G.W. et al. // GAUSSIAN 90. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1990.
49. Краснощекоев С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 1. С. 29.
50. De Maré G.R., Panchenko Yu.N., Abramnikov A.V. // J. Mol. Struct. 1987. V. 160. P. 327.
51. Negri F., Orlandi G., Brouwer A.M. et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 5944.
52. Panchenko Yu.N., De Maré G.R., Bock Ch.W. // J. Mol. Struct. 1992. V. 272. P. 161.
53. Де Марэ Ж.Р., Панченко Ю.Н., Пупышев В.И., Степанов Н.Ф. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. № 1. С. 3.
54. Brinn I.M. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 90. P. 364.
55. Brinn I.M. // J. Mol. Struct. 1986. V. 145. P. 257; Ibid. 1988. V. 176. P. 223.
56. Brinn I.M. // Spectrochim. Acta. 1989. V. 45A. P. 653.
57. Pupyshev V.I., Panchenko Yu.N., Bock Ch.W., Pongor G. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 1247.
58. Панченко Ю.Н. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32. № 6. С. 561.
59. Chough S.H., Panchenko Yu.N., Bock Ch.W. // J. Mol. Struct. 1992. V. 272. P. 179.
60. Bock Ch.W., McDiarmid R., Panchenko Yu.N. et al. // Ibid. 1990. V. 222. P. 415.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.661

ПРОГНОЗ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ КОНСТАНТ
СИММЕТРИЧНОГО ОБМЕНА ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ
НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ ТИПА ДАУЭКС-50

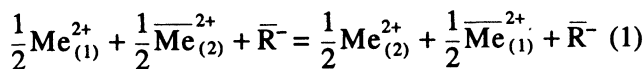
© 1994 г. Е. М. Кузнецова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Поступила в редакцию 11.11.93 г.

Предложен метод прогноза концентрационных констант симметричного обмена двухзарядных катионов на сульфокатионите типа Дауэкс-50 при различном содержании ДВБ в нем, основанный на представлении ионообменников как концентрированных растворов сильных электролитов и описании коэффициентов активности ионов в фазе смолы зависимостью, предложенной ранее для коэффициентов активности растворов электролитов в их бинарной смеси. Показано, что рассчитанные таким образом концентрационные константы обмена хорошо согласуются с величинами, определенными экспериментальным путем.

В [1] была показана возможность прогноза концентрационных констант симметричного обмена однозарядных ионов на сульфосмолах типа Дауэкс-50, основанного на использовании аналогии между свойствами ионообменников и растворами сильных электролитов. Цель настоящей работы состояла в подтверждении возможности распространения этого метода на описание более сложных систем с более высоким рангом зарядности ионов.

Для реакции взаимного обмена двухзарядных ионов



(где $\text{Me}_{(1)}^{2+}$ и $\text{Me}_{(2)}^{2+}$ – обменивающиеся ионы в растворе, а $\overline{\text{Me}}_{(1)}^{2+}$ и $\overline{\text{Me}}_{(2)}^{2+}$ – в фазе смолы, $\overline{\text{R}}^-$ – анион обменника) термодинамическая константа рассматриваемого процесса может быть представлена следующим образом:

$$K_T = \frac{[\overline{\text{Me}}_{(1)}^{2+}]^{1/2} \bar{\gamma}_1^{1/2} [\text{Me}_{(2)}^{2+}]^{1/2} \gamma_2^{1/2}}{[\overline{\text{Me}}_{(2)}^{2+}]^{1/2} \bar{\gamma}_2^{1/2} [\text{Me}_{(1)}^{2+}]^{1/2} \gamma_1^{1/2}} \quad (2)$$

где γ_i и $\bar{\gamma}_i$ – коэффициенты активности ионов $\text{Me}_{(i)}^{2+}$ в растворе и фазе смолы соответственно.

Отношение коэффициентов активности ионов во внешнем растворе можно заменить отно-

шением средних ионных коэффициентов активности:

$$\frac{\gamma_2^{1/2}}{\gamma_1^{1/2}} = \frac{\gamma_{\pm 2, X}^{3/2}}{\gamma_{\pm 1, X}^{3/2}}$$

где $\gamma_{\pm i, X}$ – коэффициент активности электролита $\text{Me}_{(i)}\text{X}_2$ во внешнем растворе.

При симметричном обмене из разбавленных растворов это отношение в большинстве случаев можно приравнять единице, хотя могут быть и исключения, например, если в обмене принимают участие ионы Pb^{2+} или Cd^{2+} .

При выборе одного и того же стандартного состояния ионов в растворе и в фазе обменника, например, при $c = 1$ моль/л термодинамическая константа $K_T = 1$, а концентрационная константа K_c становится функцией отношения коэффициентов активности ионов в фазе смолы, которое может быть представлено отношением средних ионных коэффициентов активности:

$$K_c = \frac{[\overline{\text{Me}}_{(1)}^{2+}]^{1/2} [\text{Me}_{(2)}^{2+}]^{1/2}}{[\overline{\text{Me}}_{(2)}^{2+}]^{1/2} [\text{Me}_{(1)}^{2+}]^{1/2}} = \frac{\bar{\gamma}_2^{-1/2}}{\bar{\gamma}_1^{-1/2}} = \frac{\bar{\gamma}_2^{-1/2} \bar{\gamma}_R}{\bar{\gamma}_1^{-1/2} \bar{\gamma}_R} = \frac{\bar{\gamma}_{\pm c, 2, R}^{-3/2}}{\bar{\gamma}_{\pm c, 1, R}^{-3/2}} = \frac{\bar{\gamma}_{\pm m, 2, R}^{-3/2}}{\bar{\gamma}_{\pm m, 1, R}^{-3/2}}$$

где $\bar{\gamma}_{\pm m}$ – моляльный коэффициент активности, а $\bar{\gamma}_{\pm c}$ – молярный; $\bar{\gamma}_{\pm i, R}$ относится к $\text{Me}_{(i)}\text{R}_2$.

Ранее было показано [2], что коэффициент активности одного из компонентов бинарной смеси

растворов сильных электролитов может быть описан уравнением, которое при 25°C имеет вид

$$\ln \gamma_{\pm, 1} = -\frac{105.1273m^{1/3}}{v_1 D^{2/3} \epsilon} \left(B_1 - \frac{2v_1 Q^{3/2}}{3D} \right) + \frac{0.74968m}{v_1 \epsilon} \left\{ B_1 \left(d_{0cm}^2 - \frac{\Phi_{cm}}{d_{0cm}} \right) + Q^{3/2} l x_2 \times \left[(d_{01}^2 - d_{02}^2) \left(1 + \frac{\Phi_{cm}}{2d_{0cm}^3} \right) - \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{d_{0cm}} \right] \right\} + \frac{0.063308 D^{1/3} m^{4/3}}{v_1 \epsilon} \left[\left(B_1 + \frac{v_1 Q^{3/2}}{3D} \right) \Phi_{cm} + Q^{3/2} l x_2 (\Phi_1 - \Phi_2) \right], \quad (3)$$

где m – моляльная концентрация раствора, v – число частиц в формульном составе электролита, $D = x_1 v_1 + x_2 v_2$, индексы относятся к разным компонентам бинарной смеси, x – мольная доля электролита, ϵ – диэлектрическая проницаемость,

$$B_1 = 2Q^{3/2} + 1.5Q^{1/2}(q_1^2 - q_2^2)x_2,$$

причем

$$Q = x_1 q_1^2 + x_2 q_2^2, \\ q_i^2 = (z_{кат, i}^2 v_{кат, i} + z_{ан, i}^2 v_{ан, i}) / 2,$$

а z – зарядное число,

$$d_{0cm}^2 = d_{01}^2 y_1 + d_{02}^2 y_2,$$

d_{0i} – эффективное расстояние наибольшего сближения противоположно заряженных ионов электролита, входящего в смесь, а y_i – мольно-объемная доля

$$y_1 = x_1 / (x_1 + x_2 \beta).$$

Параметр β характеризует объемный вклад каждого из ионов в бинарную смесь. Остальные обозначения:

$$l = \beta / (x_1 + x_2 \beta)^2, \quad \Phi_i = \frac{\alpha_{кат, i} v_{кат, i}}{v_{ан, i}} + \frac{\alpha_{ан, i} v_{ан, i}}{v_{кат, i}},$$

где α_i – поляризуемость иона. Численные значения коэффициентов уравнения (3) получены при выражении d_{0i} в Å, а Φ – в Å³.

При использовании формулы (3) и учете для рассматриваемого случая обмена следующих равенств:

$$B_1 = B_2 = 2Q^{3/2}, \quad Q = q^2 = 3, \\ v_1 = v_2 = 3, \quad D = 3, \quad m = E/2$$

искомое отношение коэффициентов активности имеет вид

$$\frac{3}{2} \ln \frac{\bar{\gamma}_{\pm 2, R}}{\bar{\gamma}_{\pm 1, R}} = \frac{3}{2} \left\{ \frac{0.74968}{3} \frac{3 \sqrt{3} E l}{2 \epsilon} \times \left[(d_{02}^2 - d_{01}^2) \left(1 + \frac{\Phi_{cm}}{2d_{0cm}^3} \right) - \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{d_{0cm}} \right] + \frac{0.063308}{2^{4/3}} \frac{3^{1/3} 3 \sqrt{3} E^{4/3} l}{3 \epsilon} \right\},$$

в соответствии с которым $\ln K$ может быть описан следующей зависимостью:

$$\ln K = \frac{0.9739 E l}{\epsilon} \left[(d_{02}^2 - d_{01}^2) \left(1 + \frac{\Phi_{cm}}{2d_{0cm}^3} \right) - \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{d_{0cm}} \right] + \frac{0.09414 E^{4/3} l}{\epsilon} (\Phi_2 - \Phi_1). \quad (4)$$

Как показал анализ, результаты расчета констант обмена по формуле (4) согласуются с экспериментом, если емкость обменника выражена в мэкв/мл с учетом свободного объема в катионите (E_c). Такие данные для водородной формы сульфокатионита приведены в табл. 1. Они были использованы нами ранее при расчете констант симметричного обмена однозарядных ионов [1].

Характеристика моляльной концентрации в гетерогенной системе, какой является ионит, сопряжена с неопределенностью учета весового вклада “растворителя”. Если ввести понятие о формализованной моляльной концентрации (E_m), при котором роль растворителя играют и вода, и каркас обменника, и оценить в соответствии с этим искомую характеристику по формуле

$$E_m = \frac{1}{1/E_g - 0.001 M_s + W} \quad (5)$$

(где E_g – емкость в мг-экв, отнесенная к 1 г сухого обменника; M_s – молекулярная масса обменной группы; W – набухаемость, г/мг-экв), то оказывается, что величины E_m и E_c мало отличаются друг от друга. В табл. 1 приведены значения E_m для водородной формы катионита, вычисленные по формуле (5) на основании данных о E_g из [3] и величинах W из [4].

Таблица 1. Параметры обменника, использованные при расчете K ($r_{ан} = 2.40$ Å, $\alpha_{ан} = 4.00$ Å³)

ДВБ, %	E_c	E_m	ϵ	ДВБ, %	E_c	E_m	ϵ
1	0.63		30.3	8	2.89	2.99	28.3
2	1.25	0.95	30.0	10	3.32		27.7
4	1.88	1.89	29.5	12	3.59		27.2
7	2.63		28.6	16	3.98	3.98	26.0

Таблица 2. Параметры ионов, используемые в расчетах

Me ²⁺	r, Å	α, Å ³	Φ, Å ³	Me ²⁺	r, Å	α, Å ³	Φ, Å ³
Mg ²⁺	0.78	<0.1	8.00	Ba ²⁺	1.43	2.5	9.25
Ca ²⁺	1.06	1.1	8.55	Cu ²⁺	0.79	0.2	8.10
Sr ²⁺	1.27	1.6	8.80	Ni ²⁺	0.78	(1.0)	8.50

Известно, что величины E_c меняются при переходе от одной формы обменника к другой, и это создает определенные трудности для прогноза. Однако, как показал анализ, этими изменениями можно пренебречь, по крайней мере, вследствие двух причин: 1) учет специфической емкости изменяет величину константы, но не кардинальным образом (ниже этот тезис будет проиллюстрирован примерами); 2) изменение емкости при переходе от одной формы обменника к другой сопровождается, вероятно, изменением диэлектрической проницаемости среды, которое в какой-то степени компенсирует эффект влияния изменения емкости на отношение коэффициентов активности. Оптимальный вариант расчета констант обмена для различных систем по формуле (4) предусматривает использование величин E_c и ϵ , выбранных для водородной формы обменника. Такое описание следует рассматривать как некоторое приближенное решение данной задачи.

Для нахождения величин l необходима информация о значениях β , которые оценивались так же, как и в работе [2]. Для рассматриваемого случая β можно представить следующим образом:

$$\beta = \left(\frac{3.0238 + r_{\text{кат}, 1}}{3.0238 + r_{\text{кат}, 2}} \right)^3, \quad (6)$$

где $r_{\text{кат}}$ – кристаллохимический радиус катиона, а $3.0238 = 2^{1/3} r_{\text{R}^-}$.

Проблема оценки d_0 , исключая возможность определения непосредственно из экспериментальных данных по обмену ионов на сульфокатионитах, имеет некоторые трудности. Для нахождения этих величин была использована эмпирическая формула связи суммы кристаллохимических радиусов электролитов с d_0 – эффективным расстоянием наибольшего сближения ионов, пред-

ложенная нами ранее [5]. Для рассматриваемого случая ее можно записать в следующей форме:

$$d_0 = (2.40 + r_{\text{кат}}) \left(1 + \frac{1.06^4 2.40 \epsilon s^{3/2}}{78.25 r_{\text{кат}}} \ln \frac{2 \cdot 1.327}{r_{\text{кат}}} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где s – коэффициент корреляции, рассчитываемый по соотношению

$$s = (2.40 + r_{\text{Me}}) / (2.40 + r_{\text{Me}^{2+}}). \quad (8)$$

При оценке d_0 по формуле (7) возникли дополнительные трудности, связанные с выбором кристаллохимических радиусов двухзарядных катионов, значения которых различаются не только в разных шкалах (Мелвина–Хьюза, Гольдшмидта, Полинга, Бокия), но и внутри одной шкалы при использовании разных подходов. Например, данные, соответствующие шкале Гольдшмидта, приведенные в публикациях [6–8], значительно отличаются друг от друга. В настоящей работе были использованы данные, соответствующие старой шкале Гольдшмидта. Они опубликованы в [6] и приведены в табл. 2. Нельзя утверждать, что сделанный нами выбор оптимален, тем не менее, он позволил наглядно проиллюстрировать эффективность предложенного метода прогноза констант обмена, основанного на использовании аналогии между растворами сильных электролитов и обменниками.

Величины d_0 были оценены по формуле (7) для всех приведенных ниже форм обменника, кроме MgR₂ и BaR₂. Ранее при описании коэффициентов активности хлоридов магния и бария нами было обнаружено, что величины d_0 , найденные по эмпирической формуле, заметно отличаются от значений, оцененных из экспериментальных данных по коэффициентам активности этих соединений. Для величин d_0 упомянутых форм, вычисленных по формуле (7), были введены поправочные множители: 0.9684 для MgR₂ и 0.9358 для BaR₂ в соответствии с отклонениями в случае хлоридов. Результаты оценок d_0 в зависимости от содержания ДВБ (разные величины ϵ) приведены в табл. 3. Характеристики для MgR₂ и BaR₂ в силу указанных причин заключены в скобки.

Величины Φ были рассчитаны на основании данных о поляризуемости катионов [9] для кристаллической фазы. Поляризуемость аниона R⁻,

Таблица 3. Значения d_0 , Å, для различных форм обменника MeR₂ при различном содержании ДВБ, %

Me	1	2	4	7	8	10	12	16
Mg	(5.8417)	(5.8208)	(5.7858)	(5.7222)	(5.7008)	(5.6578)	(5.6218)	(5.5343)
Ca	5.4068	5.3910	5.3645	5.3165	5.3004	5.2681	5.2410	5.1753
Sr	5.1076	5.0953	5.0749	5.0378	5.0254	5.0005	4.9796	4.9292
Ba	(4.6196)	(4.6105)	(4.5953)	(4.5677)	(4.5585)	(4.5400)	(4.5246)	(4.4872)
Cu	5.7250	5.7054	5.6726	5.6131	5.5932	5.5530	5.5193	5.4376
Ni	5.7378	5.7181	5.6851	5.6252	5.6051	5.5647	5.5307	5.4485

Таблица 4. Сравнение констант обмена, вычисленных для мольного состава 1 : 1 с экспериментальными значениями [10 - 12] для катионита Дауэкс-50

Система	4% ДВБ		8% ДВБ		16% ДВБ		Литература
	$K_{рас}$	$\bar{K}_{оп}$	$K_{рас}$	$\bar{K}_{оп}$	$K_{рас}$	$\bar{K}_{оп}$	
$\frac{1}{2}Ca^{2+} + \frac{1}{2}CuR_2$	1.24(1.33)	1.26	1.38(1.49)	1.40	1.53(1.55)	1.71	[10]
$\frac{1}{2}Sr^{2+} + \frac{1}{2}CuR_2$	1.49(1.74)	1.45	1.82(2.11)	1.72	2.20(2.26)	2.30	[10]
$\frac{1}{2}Ba^{2+} + \frac{1}{2}CuR_2$	1.97	2.24	2.81	2.95	4.02	4.60	[10]
$\frac{1}{2}Ca^{2+} + \frac{1}{2}NiR_2$	1.25	1.19	1.40	1.38	1.55	1.81	[11]
$\frac{1}{2}Ni^{2+} + \frac{1}{2}CuR_2$	0.99	1.06	0.99	1.03	0.98	0.91	[11]
$\frac{1}{2}Cu^{2+} + \frac{1}{2}MgR_2$	1.09	1.06*	1.13	1.13*	1.18	1.24*	[12]

Примечание. Для катионита КУ-2 (7% ДВБ) и систем $Ni^{2+} + MgR_2$ и $Ca^{2+} + NiR_2$ (состава 1 : 1) значения $K_{рас} = 1.2$ и 1.8 , $\bar{K}_{оп} = 1.3$ и 1.7 [13] соответственно. Значения, отмеченные звездочками, оценены нами из графических данных цитируемой работы для состава 1 : 1.

как и в работе [1], была принята равной 4.00 \AA^3 . При отсутствии данных о поляризуемости ионов в кристаллической фазе они были оценены на основе информации о поляризуемости ионов в растворе. В этом случае приводимые в табл. 2 характеристики взяты в скобки.

В табл. 4 приведены результаты расчета K по формуле (4) для различных систем при мольном отношении обменивающихся ионов в фазе обменника 1 : 1. Во всех расчетах использовались значения E_c и ϵ для водородной формы катионита. Наряду с этим для некоторых систем был параллельно проведен расчет K при подстановке в фор-

мулу (4) значений "специфической" емкости. Результаты таких расчетов заключены в скобки.

Следует заметить, что концентрационные константы для мольного состава 1 : 1, как правило, близки к средним величинам \bar{K} , получаемым путем графического интегрирования экспериментальных констант по составу. Эти усредненные константы взяты из опубликованных в литературе работ. Сравнение с ними рассчитанных нами величин позволяет оценить эффективность метода прогноза. Как видно из табл. 4, в большинстве случаев наблюдается довольно хорошее

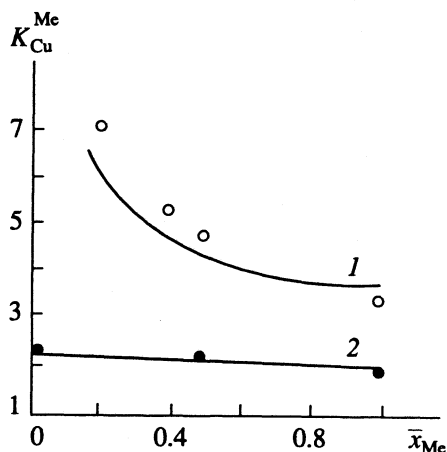


Рис. 1. Зависимость K_{Cu}^{Me} от мольного состава Me в катионите Дауэкс-50: 1 - $Me^{2+} = Sr^{2+}$, 16% ДВБ; 2 - $Me^{2+} = Ca^{2+}$, 8% ДВБ; линии - экспериментальные данные [10], точки - расчет по формуле (4).

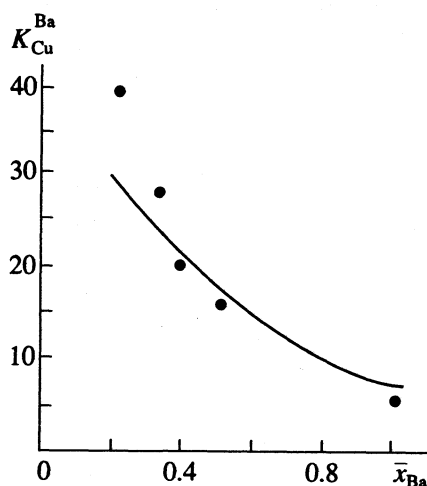


Рис. 2. Зависимость K_{Cu}^{Ba} от мольного состава Ba в катионите Дауэкс-50 (16% ДВБ); линия - экспериментальные данные [10], точки - расчет по формуле (4).

Таблица 5. Сравнение рассчитанных величин ($K_{рас}$) для обменной реакции $\frac{1}{2}Ba^{2+} + \frac{1}{2}CuR_2$ на катионите Дауэкс-50 с 12% ДВБ при различном мольном содержании бария в фазе обменника со значениями, взятыми из [14]

x_{Ba}	$K_{рас}$	$K [14]$	x_{Ba}	$K_{рас}$	$K [14]$	x_{Ba}	$K_{рас}$	$K [14]$
0.266	4.86	3.76	0.730	2.85	3.29	0.931	2.45	3.00
0.406	3.98	3.60	0.813	2.67	3.18	0.972	2.39	2.95
0.571	3.30	3.46	0.904	2.50	3.07	0.984	2.37	2.61

согласие между рассчитанными и экспериментально определенными величинами. При обмене $\frac{1}{2}Ni^{2+}$ с $\frac{1}{2}CuR_2$ константы близки к единице. В этом случае важна точная информация о поляризуемости ионов, отсутствие которой для Ni^{2+} заставило нас использовать лишь приближенные данные.

Сравнение результатов параллельных расчетов подтверждает оптимальность варианта приближенного решения задачи.

На рис. 1 в виде сплошных линий представлены экспериментальные данные [10] на катионите Дауэкс-50 для обменных реакций: $Ca^{2+} + CuR_2$ (8% ДВБ) и $Sr^{2+} + CuR_2$ (16% ДВБ), в координатах K – состав обменника; точки отражают результаты расчета K по формуле (4) для этих систем. На рис. 2 аналогичное сравнение проведено для констант обмена $Ba^{2+} + CuR_2$ (16% ДВБ). Как видно из рисунков, результаты расчета согласуются с экспериментальными данными.

В табл. 5 результаты расчета K для обменной реакции $\frac{1}{2}Ba^{2+} + \frac{1}{2}CuR_2$ при различном мольном содержании бария в фазе катионита Дауэкс-50 с 12% ДВБ сравниваются с величинами, взятыми из [14].

Как видно из приведенных результатов, согласие между расчетом и экспериментальными данными, взятыми из литературы, в большинстве случаев хорошее и можно сделать вывод о возможности прогноза концентрационных констант симметричного обмена двухзарядных катионов на сульфокатионитах типа Дауэкс-50 при использовании метода описания коэффициентов активности в бинарной смеси растворов сильных электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2688.
2. Кузнецова Е.М., Дакар Г.М. // Там же. 1986. Т. 60. С. 2987.
3. Самуэльсон О. Применение ионного обмена в аналитической химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 276.
4. Римап В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. С. 37.
5. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2231.
6. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. С. 12.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. С. 200.
8. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Ч. 1. М.: Мир, 1969. С. 62.
9. Справочник химика. М.: Химия, 1971. Т. 1. С. 385.
10. Bonner O.D., Livingston F.L. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 530.
11. Bonner O.D., Jumper C.F., Rogers O.C. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 250.
12. Bonner O.D., Smith L.L. // Ibid. 1957. V. 61. P. 326.
13. Горшков В.И., Рудакова Т.В. // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. С. 2608.
14. Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. С. 327.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
 ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.661

ПРОГНОЗ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ КОНСТАНТ ОБМЕНА
 ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ С ОДНОЗАРЯДНЫМИ
 НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ ТИПА ДАУЭКС-50

© 1994 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 11.11.93 г.

Предложен метод прогноза концентрационных констант обмена двухзарядных катионов с однозарядными на сульфокатионите типа Дауэкс-50 при различном содержании дивинилбензола в нем, основанный на представлении ионообменников как концентрированных растворов сильных электролитов и описании коэффициентов активности в фазе смолы зависимостью, предложенной ранее для коэффициентов активности растворов сильных электролитов в их бинарной смеси. Показано, что рассчитанные таким образом константы обмена в большинстве случаев хорошо согласуются с определенными экспериментальным путем.

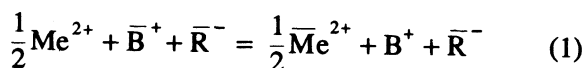
Ранее была показана принципиальная возможность прогноза концентрационных констант симметричного обмена одно- [1] и двухзарядных [2] ионов на сульфокатионите типа Дауэкс-50, основанного на использовании аналогии между свойствами ионообменников и растворов сильных электролитов.

Цель настоящей работы состояла в анализе возможности такого прогноза в случае более сложного несимметричного обмена ионов: двухзарядных на однозарядные. Осложнение описания этого типа процесса связано по крайней мере с двумя обстоятельствами.

1. При таком обмене отношение коэффициентов активности ионов во внешнем растворе нельзя считать равным единице даже при проведении процесса в сравнительно разбавленных растворах.

2. Выражение, характеризующее отношение коэффициентов активности в фазе обменника, в этом случае имеет более сложный вид, так как остается ряд дополнительных слагаемых, которые при симметричном обмене сокращались.

Для обменной реакции



(где Me^{2+} и $\bar{\text{Me}}^{2+}$ – обменивающиеся ионы в растворе и фазе обменника, R^- – анион обменника, BR – любая форма однозарядного катиона) кон-

центрационная константа обмена может быть представлена следующим образом:

$$K_c = \frac{[\text{MeR}_2]^{1/2} [\text{BX}]}{[\text{MeX}_2]^{1/2} [\text{BR}]} = \frac{\gamma_{\text{Me}^{2+}}^{1/2} \bar{\gamma}_{\text{B}^+}}{\bar{\gamma}_{\text{Me}^{2+}}^{1/2} \gamma_{\text{B}^+}} = \frac{\bar{\gamma}_{\text{B}^+} \bar{\gamma}_{\text{R}^-} \gamma_{\text{Me}^{2+}}^{1/2} \gamma_{\text{X}^-}}{\gamma_{\text{Me}^{2+}}^{1/2} \bar{\gamma}_{\text{R}^-} \gamma_{\text{B}^+} \gamma_{\text{X}^-}} = \frac{\bar{\gamma}_{\pm, \text{BR}}^2 \gamma_{\pm, \text{MeX}_2}^{3/2}}{\bar{\gamma}_{\pm, \text{MeR}_2}^{3/2} \gamma_{\pm, \text{BX}}^2} \quad (2)$$

где MeX_2 и BX – электролиты, находящиеся в растворе, $\bar{\gamma}_{\pm}$ и γ_{\pm} – средние ионные коэффициенты активности в фазе обменника и растворе соответственно. Такая запись возможна, если стандартное состояние ионов в фазе обменника и растворе выбрано одним и тем же ($c = 1$ моль/л), а следовательно, термодинамическая константа обмена равна единице.

Для не слишком концентрированных растворов, какими являются обменники, можно ограничиться приближением:

$$\frac{\bar{\gamma}_{\pm, \text{BR}}^2}{\bar{\gamma}_{\pm, \text{MeR}_2}^{3/2}} = \frac{\bar{\gamma}_{\pm, \text{BR}}^2}{\bar{\gamma}_{\pm, \text{MeR}_2}^{3/2}},$$

вследствие чего при дальнейшем изложении индексы при коэффициентах активности будут опущены.

Введем обозначения:

$$\frac{\bar{\gamma}_{\pm \text{BR}}^2}{\bar{\gamma}_{\pm \text{MeR}_2}^{3/2}} = \Delta, \quad \frac{\gamma_{\pm \text{MeX}_2}^{3/2}}{\gamma_{\pm \text{BX}}^2} = \delta$$

и рассмотрим способ вычисления Δ .

Ранее было показано [3], что коэффициент активности одного из компонентов в бинарной смеси растворов сильных электролитов может быть описан уравнением, которое при 25°C имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm(1)} = & - \frac{105.1273 m^{1/3}}{v_1 D^{2/3} \epsilon} \left(B_1 - \frac{2v_1 Q^{3/2}}{3D} \right) + \\ & + \frac{0.74968 m}{v_1 \epsilon} \left\{ B_1 \left(d_{0\text{см}}^2 - \frac{\Phi_{\text{см}}}{d_{0\text{см}}} \right) + Q^{3/2} l x_2 \times \right. \\ & \times \left[(d_{01}^2 - d_{02}^2) \left(1 + \frac{\Phi_{\text{см}}}{2d_{0\text{см}}^3} \right) - \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{d_{0\text{см}}} \right] \left. + \right. \\ & + \frac{0.063308 D^{1/3} m^{4/3}}{v_1 \epsilon} \left[\left(B_1 + \frac{v_1 Q^{3/2}}{3D} \right) \Phi_{\text{см}} + \right. \\ & \left. \left. + Q^{3/2} l x_2 (\Phi_1 - \Phi_2) \right] \right\}, \quad (3) \end{aligned}$$

где m – моляльная концентрация, v – число частиц в формульном составе электролита,

$$D = x_1 v_1 + x_2 v_2, \quad Q = x_1 q_1^2 + x_2 q_2^2,$$

$$q_i^2 = \frac{z_{\text{кат}}^2 v_{\text{кат}} + z_{\text{ан}}^2 v_{\text{ан}}}{2},$$

$$B_1 = 2Q^{3/2} + 1.5(q_1^2 - q_2^2)x_2,$$

$$d_{0\text{см}}^2 = d_{01}^2 y_1 + d_{02}^2 y_2, \quad y_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \beta},$$

$$\Phi = \frac{\alpha_{\text{кат}} v_{\text{кат}}}{v_{\text{ан}}} + \frac{\alpha_{\text{ан}} v_{\text{ан}}}{v_{\text{кат}}}, \quad \Phi_{\text{см}} = \Phi_1 y_1 + \Phi_2 y_2,$$

$$l = \frac{\beta}{(x_1 + x_2 \beta)^2},$$

причем z – зарядное число, x – молярная доля электролита в смеси, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, d_{0i} – эффективное расстояние наибольшего сближения противоположно заряженных ионов, α_i – поляризуемость иона.

Следует заметить, что численные коэффициенты формулы (3) соответствуют представлению d_0 в Å, а Φ – в Å³. Параметр β имеет ту же трактовку, что и в работе [3]. Для рассматриваемого случая обмена его можно представить следующим образом:

$$\beta = \left(\frac{3.0238 + r_{\text{Me}^{2+}}}{2.40 + r_{\text{B}^+}} \right)^3,$$

где $r_{\text{Me}^{2+}}$ и r_{B^+} – кристаллохимические радиусы обменивающихся ионов.

Ввиду сложности алгебраических выкладок при выводе формулы для расчета $\ln \Delta$ рассмотрим отдельно слагаемые при концентрациях в степени 1/3, 1, 4/3, обозначив их соответственно A_I , A_{II} и A_{III} . Вклад A_I в выражение $\ln \Delta$ можно представить следующим образом:

$$A_I = - \frac{105.1273 m^{1/3}}{D^{2/3} \epsilon} \left(B_{\text{BR}} - \frac{B_{\text{MeR}_2}}{2} - \frac{1}{3} \frac{Q^{3/2}}{D} \right). \quad (4)$$

Для рассматриваемого случая обмена $q_{\text{BR}}^2 = 1$, $q_{\text{MeR}_2}^2 = 3$, $v_{\text{BR}} = 2$, $v_{\text{MeR}_2} = 3$. Обозначим эквивалентную долю BR в обменнике через a . В соответствии с этим молярные доли BR(x_{BR}) и MeR₂(x_{MeR_2}) могут быть представлены следующим образом:

$$x_{\text{BR}} = 2a / (1 + a), \quad (5)$$

$$x_{\text{MeR}_2} = (1 - a) / (1 + a). \quad (6)$$

Выразим переменные B , D , Q в тех же единицах a :

$$D = (3 + a) / (1 + a), \quad (7)$$

$$Q = (3 - a) / (1 + a), \quad (8)$$

$$B_{\text{BR}} - B_{\text{MeR}_2} / 2 = -Q^{1/2} a / (1 + a), \quad (9)$$

$$\frac{1}{3} \frac{Q^{3/2}}{D} = \frac{1}{3} Q^{1/2} \frac{3 - a}{3 + a}. \quad (10)$$

Подставляя выражения (7) - (10) в (4) и учитывая связь между числом молей в обменнике и числом эквивалентов E :

$$m = (1 + a)E / 2, \quad (11)$$

можно записать A_I искомого уравнения в виде

$$\begin{aligned} A_I = & \frac{83.4396 E^{1/3} (1 + a)^{1/2} (3 - a)^{1/2}}{\epsilon (3 + a)^{2/3}} \times \\ & \times \left(\frac{a}{1 + a} + \frac{1 - a/3}{3 + a} \right). \quad (12) \end{aligned}$$

При аналогичном подходе вклад A_{II} можно представить следующей зависимостью:

$$\begin{aligned} A_{II} = & \frac{0.37484 E}{\epsilon} \left\{ -Q^{1/2} a \left(d_{0\text{см}}^2 - \frac{\Phi_{\text{см}}}{d_{0\text{см}}} \right) + \right. \\ & + Q^{3/2} l \left[(d_{0\text{BR}}^2 - d_{0\text{MeR}_2}^2) \left(1 + \frac{\Phi_{\text{см}}}{2d_{0\text{см}}^3} \right) - \right. \\ & \left. \left. - \frac{\Phi_{\text{BR}} - \Phi_{\text{MeR}_2}}{d_{0\text{см}}} \right] \right\}, \quad (13) \end{aligned}$$

а вклад A_{III} может быть записан в виде

$$A_{III} = \frac{0.025124E^{4/3} (3+a)^{1/3}}{\epsilon} \left\{ \left[\frac{1}{6} \times \frac{(3-a)^{3/2} (1+a)^{1/2}}{3+a} - \left(\frac{3-a}{1+a} \right)^{1/2} a \right] \Phi_{CM} + (14) \right. \\ \left. + Q^{3/2} l (\Phi_{BR} - \Phi_{MeR_2}) \right\}.$$

Итак, искомое выражение для $\ln \Delta$ может быть представлено следующим образом:

$$\ln \Delta = \frac{83.440E^{1/3} (1+a)^{1/2} (3-a)^{1/2}}{\epsilon (3+a)^{2/3}} \times \\ \times \left(\frac{a}{1+a} + \frac{1-a/3}{3+a} \right) + \frac{0.37484E}{\epsilon} \times \\ \times \left\{ - \left(\frac{3-a}{1+a} \right)^{1/2} a \left(d_{0CM}^2 - \frac{\Phi_{CM}}{d_{0CM}} \right) + \left(\frac{3-a}{1+a} \right)^{3/2} \times \right. \\ \times l \left[\left(d_{0BR}^2 - d_{0MeR_2}^2 \right) \left(1 + \frac{\Phi_{CM}}{2d_{0CM}^3} \right) - \right. \\ \left. - \frac{\Phi_{BR} - \Phi_{MeR_2}}{d_{0CM}} \right] \left. \right\} + \frac{0.025124E^{4/3} (3+a)^{1/3}}{\epsilon} \times \\ \times \left\{ \left[\frac{1}{6} \frac{(3-a)^{3/2} (1+a)^{1/2}}{3+a} - \left(\frac{3-a}{1+a} \right)^{1/2} a \right] \times \right. \\ \left. \times \Phi_{CM} + \left(\frac{3-a}{1+a} \right)^{3/2} l (\Phi_{BR} - \Phi_{MeR_2}) \right\}. \quad (15)$$

Рассмотрим частную форму этого уравнения при $a = 0.5$:

$$\ln \Delta = \frac{40.054E^{1/3}}{\epsilon} + \frac{0.37484E}{\epsilon} \left\{ -0.6455 \times \right. \\ \times \left(d_{0CM}^2 - \frac{\Phi_{CM}}{d_{0CM}} \right) + 2.1517l \left[\left(d_{0BR}^2 - d_{0MeR_2}^2 \right) \times \right. \\ \times \left(1 + \frac{\Phi_{CM}}{2d_{0CM}^3} \right) - \left. \left. \frac{\Phi_{BR} - \Phi_{MeR_2}}{d_{0CM}} \right] \right\} + \\ + \frac{0.038145E^{4/3}}{\epsilon} \left[-0.4150 \Phi_{CM} + 2.1517l \times \right. \\ \left. \times (\Phi_{BR} - \Phi_{MeR_2}) \right]. \quad (16)$$

При расчетах обмена рассматриваемого типа во внимание было принято то же приближение, что и в работе [2]: для разных пар обменивающихся ионов использовалось одно и то же значение E в мг-экв/мл, выбранное для водородной формы обменника. Здесь, как и в работе [2], для ряда систем в качестве примера будут приведены результаты параллельных расчетов: с емкостью, характерной для данной формы, и некоторой "обобщенной", соответствующей водородной форме обменника.

В работах разных авторов используются различные записи констант обмена, соответствующие экспериментальным данным. Вследствие этого необходимо обсудить вопрос связи указанных констант с фрагментами вычислений, вытекающими из представленных выше формул.

В работе [4] измерены величины K_c , поэтому их необходимо сравнивать с вычисленными в согласии с равенством:

$$K_c = \Delta \delta. \quad (17)$$

Величины $-\ln \delta$ могут быть оценены по тому же уравнению (15) при подстановке $\epsilon = 78.25$ и параметров рассматриваемых электролитов в водной среде. В случае разбавленных растворов при оценке δ можно ограничиться слагаемыми A_1 . Ниже приведены значения δ , оцененные таким образом для различного ионного состава в 0.1 н. растворе смеси электролитов MeX_2 и VX (a' - эквивалентная доля VX в растворе):

a'	0	0.5	1.0
δ	0.872	0.788	0.770

В работах [5, 6] константа обмена представлена мольными долями обменивающихся ионов в фазе смолы и моляльными концентрациями в растворе. Для разбавленных растворов можно пренебречь различием между молярной и моляльной концентрациями. Обозначив эту константу как $K_{x,c}$, можно показать, что

$$K_{x,c} = K_c E^{1/2} \left(\frac{1+a}{2} \right)^{1/2}.$$

Для многих рассматриваемых в [5, 6] систем поправка δ была уже учтена, поэтому такую константу $K_{x,c,\gamma}$ следует сравнивать с вычисленной в согласии с равенством

$$K_{x,c,\gamma} = \Delta E^{1/2} \left(\frac{1+a}{2} \right)^{1/2}. \quad (18)$$

Таблица 1. Сравнение результатов расчета $K_{x,c,\gamma}$ для состава $a = 0.5$ (I) со средними величинами $\bar{K}_{x,c,\gamma}$ [5], определенными при обмене ионов на катионите Дауэкс-50 (II) с различным содержанием дивинилбензола (ДВБ)

Me	4% ДВБ		8% ДВБ		16% ДВБ	
	I	II	I	II	I	II
	$\frac{1}{2}Me^{2+} + LiR$					
Mg	2.92	2.95	3.21	3.29	3.39	3.51
Ca	3.94	4.15	5.12	5.16	6.25	7.27
Sr	4.85	4.70	6.98	6.51	9.40	10.1
Ba	6.66	7.47	11.40	11.50	18.7	20.8
Cu	3.15	3.29	3.65	3.85	4.01	4.46
Ni	3.12	3.45	3.61	3.93	3.95	4.06
	$\frac{1}{2}Me^{2+} + HR$					
Cu	2.22	1.92	2.44	2.38	2.50	2.38
Mg	2.0	1.7	2.2	2.2	2.2	2.2

Примечание. Данные для $Cu^{2+} + HR$ соответствуют $K_{x,c}$, поэтому была учтена поправка $\delta = 0.778$. Опытные значения $K_{x,c}$ для $Mg^{2+} + HR$ взяты из графического представления констант в работе [5] для $a = 0.5$, учтена поправка $\delta = 0.778$.

Если константа обмена представлена отношением эквивалентных долей обменивающихся ионов и в растворе, и в фазе обменника: $K_{a,a}$, то ее следует сравнивать с вычисленной в соответствии с равенством

$$K_{a,a} = \Delta\delta \left(\frac{E}{c_0} \right)^{1/2}, \quad (19)$$

где c_0 – общая концентрация раствора, н.

Необходимые для вычислений $\ln\Delta$ данные (E , ϵ , d_0 , Φ) в настоящей работе использовались те же, что и в [1, 2].

В табл. 1 приведены результаты расчета $K_{x,c,\gamma}$ для различных систем при $a = 0.5$. Там же представлены значения средних констант \bar{K} , входящих в шкалу селективности, составленную авто-

рами [5]. Как правило, экспериментально определенные величины \bar{K} довольно близки к значениям констант обмена при $a = 0.5$.

В табл. 2 приведены результаты расчета K_c для различных систем на сульфокатионите Дауэкс-50 и аналогичные экспериментальные характеристики, взятые из работ [4, 7]; K_I – константы, вычисленные для емкости водородной формы; K_{II} – результаты расчетов, выполненные на основе величин емкости, экспериментально определенной для рассматриваемых условий автором работы [7]. Значения δ были рассчитаны в соответствии с концентрациями и ионным составом раствора, используемыми в эксперименте [7].

Величины K_c , вычислены на основе $K_{x,c,\gamma}$ из шкалы селективности Боннера [5] при учете δ и $a = 0.5$.

В табл. 3 результаты расчета K_c для обмена с участием микрокомпонентов ($a = 1$) сравниваются с характеристиками, определенными экспериментально в работе [8] на катионите Дауэкс-50 с 12% ДВБ.

В табл. 4 результаты расчета K_c для обменных систем $\frac{1}{2}Ba^{2+} + HR$ ($c_0 = 0.05$ н.) и $\frac{1}{2}Cu^{2+} + HR$ ($c_0 = 0.1$ н.) на сульфокатионите с 7% ДВБ при различных составах в фазе обменника сравниваются с аналогичными экспериментальными характеристиками [9]. Так же, как и в табл. 2, представлены результаты двух параллельных расчетов: с использованием значений емкости для водородной формы обменника (K_I) и экспериментальных величин для данных условий, взятых из работы [9] (K_{II}).

Ниже результаты расчета $K_{a,a}$ для обмена $\frac{1}{2}Ca^{2+} + HR$ на катионите Дауэкс-50 с 8% ДВБ при различных значениях эквивалентной доли кальция в обменнике (b) сравниваются с данными [10]:

b	0.115	0.327	0.572	0.793	0.923
δ	0.770	0.770	0.770	0.771	0.782
Расчет	11.9	12.2	12.1	11.3	10.6
Опыт [10]	12.1	12.0	12.2	12.2	11.8

Таблица 2. Сравнение результатов расчета K_c для различных систем обмена на катионите Дауэкс-50 с опытными данными [4, 7] и результатами вычислений K_c на основе шкалы селективности Боннера [5]

ДВБ %	a	δ	K_I	K_{II}	$K_{оп}$ [7]	K_c	K_I	K_{II}	$K_{оп}$ [4]	K_c	K_I	K_{II}	$K_{оп}$ [4]	K_c
			$\frac{1}{2}Sr^{2+} + HR$				$\frac{1}{2}Ba^{2+} + HR$ ($a = 0.5, \delta = 0.762$)				$\frac{1}{2}Ba^{2+} + KR$ ($a = 0.5, \delta = 0.768$)			
4	0.495	0.770	2.80	2.90	2.30	2.31	3.82		3.40	3.63	2.06	1.83	1.80	2.07
10	0.487	0.773	3.17	3.16	3.23	–	5.51	5.71	5.70	–	2.02	1.87	1.92	–
16	0.455	0.773	3.39	3.31	3.50	3.07	6.60	6.50	6.00	6.30	2.07		2.08	2.06

Таблица 3. Сравнение результатов расчета K_c для состава $a = 1$ с экспериментальными характеристиками [8] на катионите Дауэкс-50 с 12% ДВБ (c_0 – начальная концентрация раствора)

Система	c_0	Расчет	Опыт
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+} + \text{HR}$	0.224	4.35	4.09
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+} + \text{NaR}$	0.256	2.84	2.96

Таблица 4. Сравнение рассчитанных и экспериментальных [9] величин K_c для систем $\frac{1}{2}\text{Me}^{2+} + \text{HR}$ при обмене на сульфокатионите с 7% ДВБ

a	δ	K_I	K_{II}	$K_{оп}$
Me=Ba				
0.3	0.812	4.71	5.01	4.82
0.137	0.813	4.23	4.69	4.65
0.043	0.815	3.70	4.19	4.00
0.02	0.828	3.64	4.13	3.65
Me=Cu				
0.586	0.770	1.74	1.78	1.50
0.309	0.771	1.53	1.56	1.52
0.050	0.806	1.30	1.32	1.52

Примечание. Величины δ рассчитаны в соответствии с составом раствора, приведенным в [9].

Как видно из приведенных выше данных, согласие между рассчитанными и экспериментально определенными величинами в большинстве случаев хорошее. Это позволяет сделать вывод о возможности прогноза концентрацион-

ных констант обмена двухзарядных ионов на однозарядные при использовании аналогии между обменником и растворами сильных электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2688.
2. Кузнецова Е.М. // Там же. 1994. Т. 68. № 7. С. 1278.
3. Кузнецова Е.М., Дакар Г.М. // Там же. 1986. Т. 60. С. 2987.
4. Кустова Л.В., Горшков В.И. // Там же. 1970. Т. 44. С. 259.
5. Bonner O.D., Smith L.L. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 327.
6. Bonner O.D., Livingston F.L. // Ibid. 1956. V. 60. P. 530.
7. Кустова Л.В. Расчет концентрационных констант равновесия обмена разнозарядных ионов из данных по сорбции паров воды ионитами: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1969.
8. Kraus K.A., Raridon R.S. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 1901.
9. Воронцова О.Н. Изучение равновесия обмена ионов разной валентности на сульфокатионитах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1965.
10. Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионнообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. С. 329.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТИ
КАТАЛИЗАТОРОВ Fe/SiO₂

© 1994 г. П. А. Чернавский, В. В. Киселев, Г. П. Муравьева, Г. В. Панкина, В. В. Лунии

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

Поступила в редакцию 06.10.93 г.

Проведено исследование влияния концентрации Fe и температуры восстановления на характер спектров термопрограммируемой десорбции (ТПД) водорода в катализаторе Fe/SiO₂. Показано, что метод ТПД может служить инструментом для определения размера частиц Fe по хемосорбции водорода, однако применение ТПД для этих целей требует учета ряда обстоятельств. Отмечено, что в процессе ТПД происходит окисление Fe за счет взаимодействия с гидроксильным покровом носителя. Показано также, что с увеличением температуры восстановления происходит декорирование частиц Fe носителем.

Работы, посвященные исследованию термодесорбции водорода с железонанесенных катализаторов, весьма немногочисленны [1 - 4], несмотря на широкое применение метода термопрограммируемой десорбции (ТПД) для характеристики металл-нанесенных катализаторов. Это связано, по всей вероятности, с трудностями интерпретации результатов ТПД эксперимента для системы металлическое железо на носителе. Образование трудно восстанавливаемых продуктов оксид-оксидного взаимодействия, декорирование поверхности кристаллитов железа частицами носителя — все это затрудняет применение метода ТПД к исследованию указанных катализаторов.

В предлагаемой работе проведено исследование влияния концентрации Fe в катализаторе Fe/SiO₂ и режима восстановления (температура и время восстановления) на спектры ТПД водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы Fe/SiO₂ (15, 9 и 4 мас. % Fe) готовили методом пропитки. В качестве исходных веществ использовали Fe(NO₃)₃ · 9H₂O марки "ч. д. а." и силикагель КСК-2. После пропитки образцы сушили при 373 К в течение 5 - 6 ч, а затем прокачивали при 773 К в течение 6 ч на воздухе. Удельную поверхность определяли объемным методом по низкотемпературной адсорбции Хе. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН в Co K_α-излучении. Съемку дифракционных максимумов (110) исследуемых образцов и эталона (отожженное в вакууме крупнокристаллическое железо марки "х. ч.") проводили в одних и тех же условиях. Для оценки среднего размера кристаллитов железа использовали рентгенографический метод, основанный на гармоническом анализе профиля дифракционных линий.

Спектры ТПД получали на модифицированной установке КЛ-1 (СКБ ИОХ РАН). Исследуемый образец массой 0.05 г помещали в кварцевый микрореактор с внутренним диаметром 4 мм и фиксировали при помощи двух мембран из пористого кварца марки ТЗМК. В качестве газа-носителя использовали Ag марки "ос. ч.", который подвергали дополнительной очистке от кислорода при помощи катализатора Ni/Cr₂O₃ и от паров H₂O при помощи охлаждаемой до 200 К колонки, заполненной цеолитом СаА. Скорость потока Ag составляла 20 мл/мин. Образцы катализатора восстанавливали водородом в изотермических условиях при скорости потока водорода 120 мл/мин с последующим охлаждением в потоке водорода до 293 К. Скорость нагрева во всех ТПД-экспериментах составляла 0.33 К/с. В качестве детектора использовали катарометр. В процессе ТПД поток газа-носителя, выходящий из реактора, подвергался тщательной осушке при помощи охлаждаемой до 200 К наполненной цеолитом СаА колонки. Калибровку установки производили после каждого ТПД-эксперимента при помощи петлевого дозатора с объемом петли 0.056 мл. Время прохождения импульса водорода, заданного петлевым дозатором, от реактора до детектора, составляло 3 мин. Это время задержки сигнала затем учитывалось при обработке спектров ТПД. Спектры ТПД после преобразования в цифровую форму обрабатывались на ЭВМ. Используемые экспериментальные условия получения ТПД-спектров, как показал анализ безразмерных критериев, предложенных в работе [5], позволяют избежать влияния диффузионных факторов на результаты ТПД-экспериментов.

Степень восстановления катализаторов определяли при помощи вибрационного магнитометра [6] in situ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [7] было показано, что теоретическая форма линии ТПД-спектра при условиях однородности поверхности (один пик), десорбции по второму порядку и свободной реадсорбции описывается системой уравнений

$$\theta - \frac{1}{\theta} - 2\ln\theta = \theta_m - \frac{1}{\theta_m} - 2\ln\theta_m - \frac{(1-\theta_m)^3}{2\theta_m} \times \int_0^x \frac{\exp(x)}{(1-x/\epsilon_m^*)} dx, \quad (1)$$

$$c_n = \frac{\theta^2}{(1-\theta)^2} \frac{(1-\theta_m)^2}{\theta_m^2} \exp(x). \quad (2)$$

Здесь θ – текущая степень заполнения, θ_m – степень заполнения, соответствующая максимуму пика, $\epsilon_m^* = \Delta H/RT_m$ – приведенная теплота адсорбции (ΔH – теплота адсорбции, T_m – температура

максимума пика), $x = \epsilon_m^*(1 - 1/T_n)$ ($T_n = T/T_m$ – приведенная температура), c_n – приведенная концентрация десорбируемого вещества в потоке газоносителя ($c_n = c/c_m$, где c_m – концентрация при температуре максимума пика, c – текущая концентрация). В выражении для теоретической формы линии ТПД-спектра не учитывается зависимость теплоты адсорбции ΔH от степени заполнения, а также влияние энтропийного фактора на форму линии. Применение выражений (1), (2) для анализа формы линии ТПД-спектра с сильно перекрывающимися пиками затруднено, поскольку требует значительных затрат машинного времени, а полученные параметры пиков, в силу указанных выше причин, не всегда имеют достаточно четкий физический смысл.

Проведенное нами численное моделирование показало, что теоретическая форма линии (1), (2) достаточно хорошо описывается гауссовой функцией. Мы предположили, что замена теоретической формы линии на гауссову функцию при

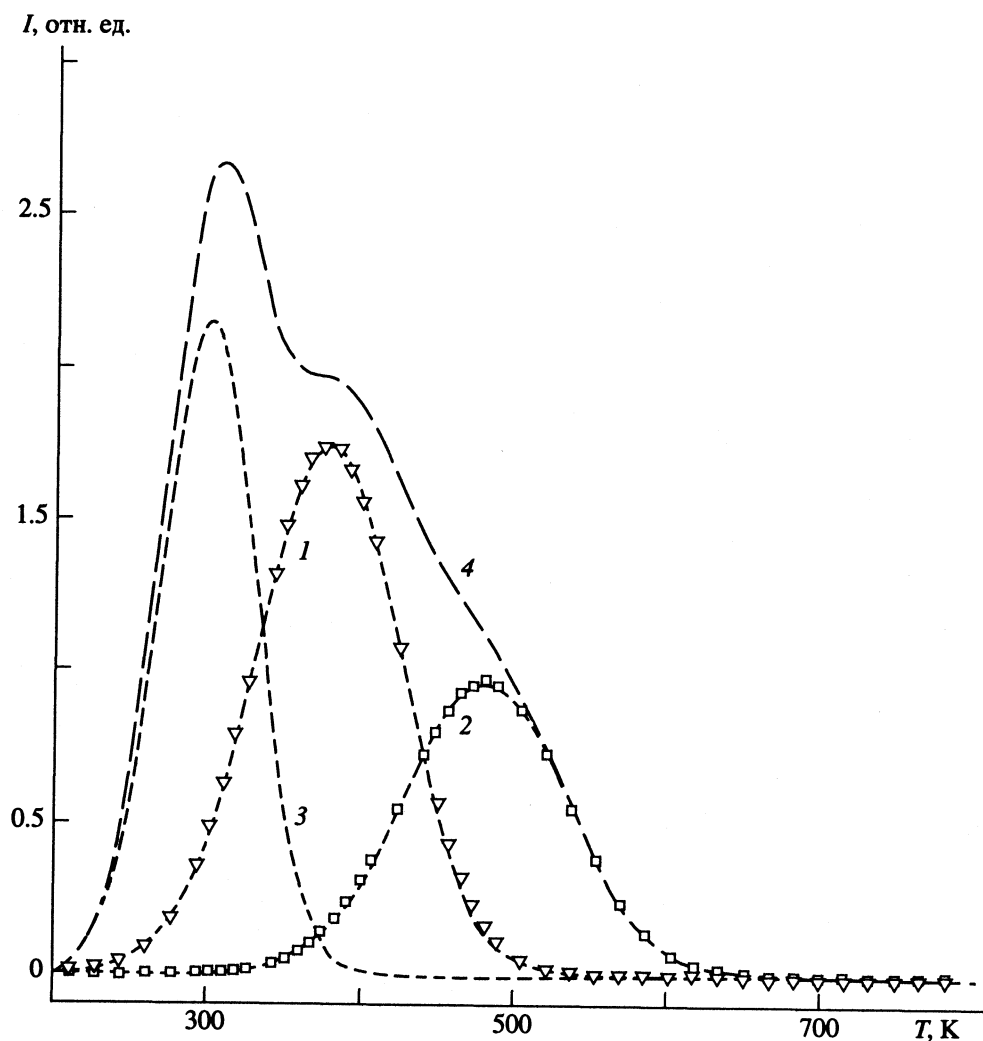


Рис. 1. Спектры ТПД карбонильного Fe: 1-3 – модельные, 4 – экспериментальный.

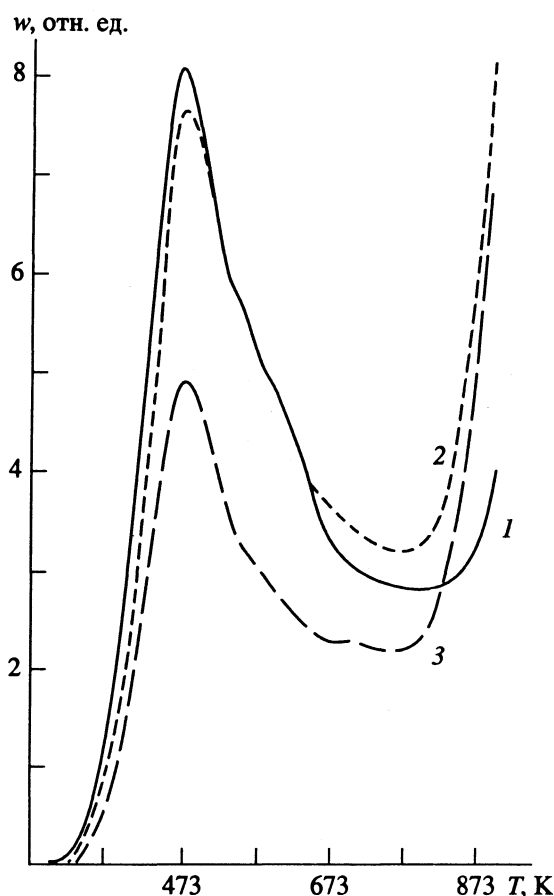


Рис. 2. Спектры ТПД (w – скорость десорбции) катализаторов Fe/SiO₂, восстановленных при 773 К в течение 1 ч: 1 – 15, 2 – 9, 3 – 4 мас. % Fe.

анализе плохо разрешенных ТПД-спектров не приводит к значительным ошибкам, по крайней мере, при расчете количества десорбируемого водорода.

При анализе ТПД-спектров основное внимание уделялось расчету количества адсорбированного водорода. Вычисления теплот адсорбции не производилось, поскольку используемый нами метод анализа носил эмпирический характер. Расчет параметров пиков ТПД-спектра проводили методом минимизации суммы квадратов отклонений (СКО) экспериментального и модельного спектра, полученного суперпозицией гауссовых функций. Количество гауссовых функций, используемых для аппроксимации экспериментального спектра, подбиралось таким образом, чтобы СКО модельного и экспериментального спектров была не меньше чем СКО, полученная при пятикратном воспроизведении спектра ТПД. Оказалось, что практически во всех случаях для этого достаточно не более четырех гауссовых функций.

На рис. 1 приведен экспериментальный и модельный спектры ТПД водорода с железа. Навеску карбонильного железа 1 г перед регист-

рацией спектра ТПД подвергали многократной окислительно-восстановительной обработке при 773 К для удаления углерода. Пунктиром на рис. 1 изображены пики, полученные в результате описанной выше процедуры. Температуры максимумов пиков хорошо совпадают с полученными в работе [2] для порошка Fe. Количество десорбированного водорода, рассчитанное численным интегрированием спектра ТПД, оказалось равным 7 ± 0.5 ммоль/г. Для расчета удельной поверхности использовали значение концентрации атомов на поверхности поликристаллического железа – 1.63×10^{19} атом/м² [8], что дает $s_{уд} = 0.5 \pm 0.05$ м²/г (при стехиометрии адсорбции – один атом водорода на один атом железа). Независимые измерения поверхности образца по низкотемпературной адсорбции Хе дали величину поверхности 0.45 ± 0.01 м²/г.

Достаточно хорошее совпадение величины удельной поверхности, найденной по методу БЭТ и вычисленной из спектров ТПД, позволяет предположить, что метод ТПД может быть использован для нахождения удельной поверхности железонанесенных катализаторов. Последнее утверждение не является очевидным по ряду причин, речь о которых пойдет ниже, однако здесь отметим, что нам не известны работы, в которых удельная поверхность железонанесенных катализаторов определялась методом ТПД. Дело в том, что спектры ТПД железонанесенных катализаторов содержат, как правило, высокотемпературные пики ($T > 773$ К), природа которых, скорее всего, не связана с десорбцией водорода с поверхности Fe.

На рис. 2 приведены спектры ТПД водорода для катализаторов, содержащих 4, 9 и 15 мас. % Fe в составе катализаторов Fe/SiO₂, восстановленных при 773 К в течение 1 ч, а на рис. 3 – спектры ТПД тех же катализаторов, восстановленных при 973 К в течение 1 ч. Как видно из рис. 2 и 3, скорость десорбции водорода сильно возрастает при $T > 773$ К, в особенности для образцов, восстановленных при 773 К. Отметим, что для образца массивного Fe ничего подобного не наблюдается. Можно предложить, по крайней мере, три причины, вызывающие появление высокотемпературного пика в спектрах ТПД железонанесенных катализаторов.

Во-первых, это может быть растворенный в металле водород, однако расчет показывает, что количество водорода, выделяющееся в процессе изотермического нагрева при 973 К, проводимого до полного прекращения десорбции, на 4 порядка превышает предельную растворимость водорода в Fe (0.37 ммоль/г при 787 К [9]).

Во-вторых, высокотемпературный пик в спектре ТПД может быть обусловлен обратным спилловером водорода с носителя на металл с последующей десорбцией. Такого рода явления

наблюдались при ТПД-исследовании катализаторов Pt/Al₂O₃ и Ni/Al₂O₃ [10]. В этом случае количество десорбируемого при $T > 773$ К водорода должно возрастать с ростом температуры адсорбции, однако мы наблюдали прямо противоположную картину. Количество водорода, десорбированного в изотермическом режиме при 973 К с катализаторов, восстановленных при 973 К, в среднем на порядок меньше, чем для катализаторов, восстановленных при 773 К.

Наконец, высокотемпературный пик может быть связан с реакцией воды с Fe. Тщательная осушка Ag исключает присутствие воды в газе-носителе, но вода может образоваться в результате дегидроксилирования поверхности носителя в процессе ТПД. На это обстоятельство, как затрудняющее определение поверхности Fe на носителе, указано в [11]. Ответить на этот вопрос позволяет проведенное нами измерение намагниченности в условиях *in situ* в процессе ТПД.

Окисление железа в процессе ТПД. На рис. 4 приведена зависимость степени окисления $\alpha_{ок}$ железа от температуры ($\alpha_{ок}-T$) в процессе термодесорбции водорода. Количество α -Fe в исследуемом образце определяли с учетом зависимости намагниченности от температуры [12]. Последнюю получали для каждого образца в процессе охлаждения от температуры восстановления до комнатной температуры при скорости охлаждения 0.1 К/с. Вкладом магнетита в суммарную намагниченность пренебрегали, поскольку таковой составлял не более 5% от суммарной намагниченности.

Из рис. 4 видно, что на кривых $\alpha_{ок}-T$ можно выделить, по крайней мере, два температурных интервала: I – $300 \text{ К} < T < 673 \text{ К}$ и II – $T > 673 \text{ К}$. В интервале I степень окисления практически не зависит от концентрации Fe и температуры предварительного восстановления. Тем не менее, вид спектров ТПД в этом интервале температур существенно различен по количеству десорбируемого водорода. Это обстоятельство позволяет предположить, что процессы десорбции водорода и окисления Fe при $T < 673 \text{ К}$ протекают независимо. По всей вероятности, окисление вызвано присутствием в газе-носителе следовых количеств кислорода, которые не удается удалить при помощи используемых нами средств очистки. Как показал термомангнитный анализ, единственным продуктом окисления в области I является магнетит Fe₃O₄. Мы полагаем, что процессы десорбции и окисления в области I протекают последовательно, поскольку скорость окисления при $T < 673 \text{ К}$ существенно меньше скорости десорбции, в противном случае различия в количестве адсорбированного H₂ должны были бы сказываться на скорости окисления.

В интервале температур II скорость окисления зависит как от концентрации Fe, так и от темпера-

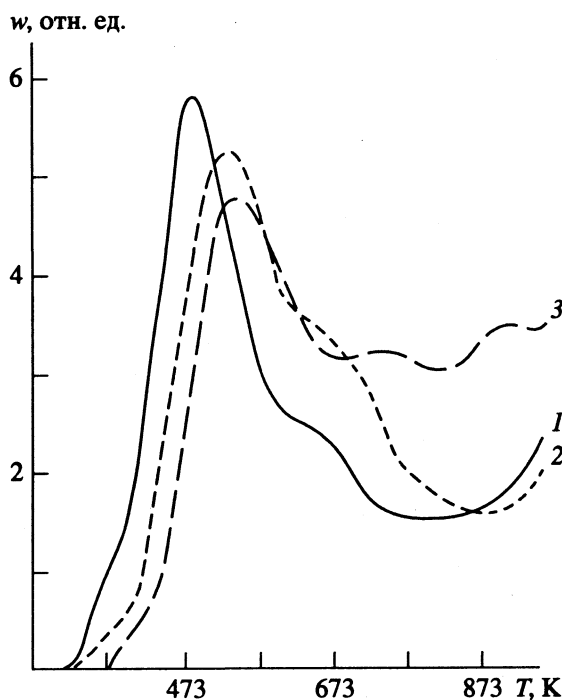
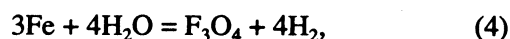


Рис. 3. Спектры ТПД катализаторов Fe/SiO₂, восстановленных при 973 К в течение 1 ч: 1 – 15, 2 – 9, 3 – 4 мас. % Fe.

туры предварительного восстановления. Катализаторы, восстановленные при 973 К, окисляются в меньшей степени, а влияние концентрации Fe на степень окисления в этом случае не отмечается. Между тем для катализаторов, восстановленных при 773 К, степень окисления в процессе ТПД достигает 0.13, причем для образца 4 мас. % Fe/SiO₂ окисление происходит в большей степени, чем для образца 15 мас. % Fe/SiO₂. Характерно, что при $T > 673 \text{ К}$ наблюдается корреляция между степенью окисления и количеством десорбируемого H₂, причем последнее растет симбатно со степенью окисления. Расчет показывает, что количество молей Fe, окисленного в интервале температур 673 - 873 К, приблизительно соответствует количеству молей десорбированного в этом интервале температур водорода. Последнее обстоятельство позволяет предположить протекание на поверхности катализатора в процессе ТПД реакций



причем данные термомангнитного анализа свидетельствуют о преимущественном протекании реакции (3).

Известно [13], что зависимость степени дегидроксилирования поверхности силикагеля от температуры имеет достаточно сложный характер. В процессе предварительного восстановления катализаторов происходит частичное дегидроксилирование поверхности носителя, причем последнее

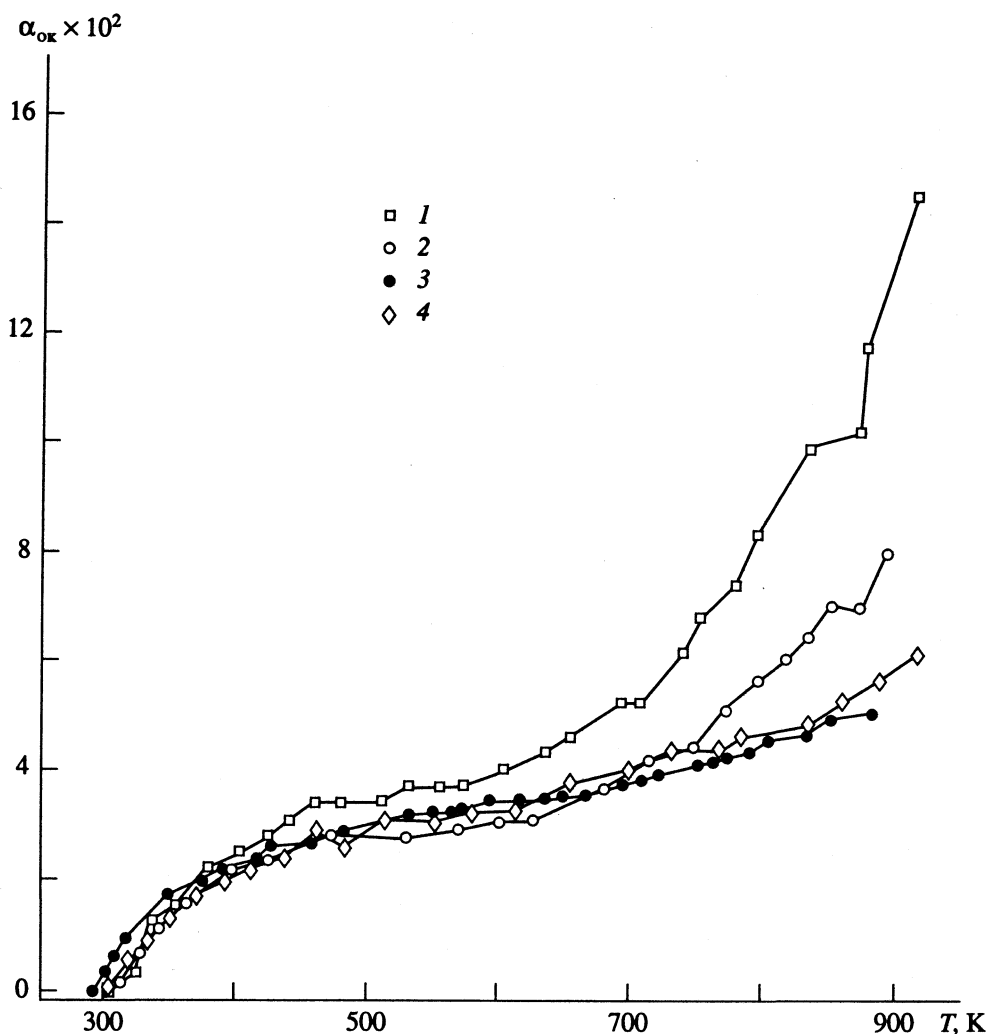
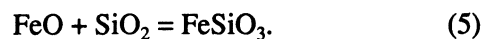


Рис. 4. Зависимости степени окисления Fe от температуры в процессе ТПД для катализаторов Fe/SiO₂, восстановленных при 773 (1, 2) и 973 К (3, 4): 1, 4 – 4, 2, 3 – 15 мас. % Fe.

зависит как от температуры восстановления, так и от времени экспозиции. В работе [14] было показано, что вода, выделяющаяся до 500 - 600 К, и при более высоких температурах имеет различное происхождение, причем, если вначале удаляются молекулы воды, то при более высоких температурах выделение воды связано с разрушением гидроксильного покрова. Так, для силикагеля КСК-2 в интервале температур 700 - 1000 К выделяется около 2 мкмоль H₂O на м², что с учетом поверхности исследуемых катализаторов (≈ 70 м²/г) дает 1.4×10^{-4} моль/г H₂O. Суммарное количество H₂, выделяющееся в процессе ТПД от 673 до 973 К и последующей изотермической экспозиции до прекращения десорбции водорода, составляет также $\approx 1.4 \times 10^{-4}$ моль/г, что вполне удовлетворительно объясняется протеканием реакции (3) и (4). В случае предварительного восстановления катализаторов при 973 К количество десорбируемого при $T > 673$ К водорода существенно меньше (рис. 3), равно как и степень окисления Fe (рис. 4), что так-

же подтверждает наше предположение о природе высокотемпературных пиков на спектрах ТПД.

Следует отметить, что при последовательном воспроизведении спектров ТПД на одном и том же образце наблюдается закономерное уменьшение после каждого цикла восстановления-ТПД количества десорбируемого водорода. Наряду с этим наблюдается также уменьшение количества восстановленного железа, образец катализатора из черного становится серым. Рентгенофазовый анализ не позволил обнаружить каких-либо фаз, но мы полагаем, что наблюдаемые изменения могут быть объяснены образованием ортосиликата железа FeSiO₃, образующегося в результате реакции



Ранее нами отмечалось образование FeSiO₃ в процессе восстановления катализатора Fe/SiO₂ [15]. По всей вероятности, FeO образуется по реакции (3) и затем взаимодействует с силикагелем с образованием FeSiO₃ в процессе ТПД. Температура,

при которой адсорбируется водород (773 К) перед следующим циклом ТПД, видимо, недостаточна для полного восстановления FeSiO₃, а поэтому в каждом последующем цикле происходит накопление силиката и соответственно убыль α-Fe. Это обстоятельство в принципе не позволяет получить воспроизводимые спектры ТПД при работе с одним и тем же образцом, поскольку катализатор претерпевает необратимые изменения в процессе ТПД.

Определение размера частиц по хемосорбции H₂. Описанная выше методика аппроксимации спектра ТПД суммой гауссовых функций позволяет вычистить из экспериментального спектра ТПД высокотемпературный пик, который, согласно изложенным выше доводам, не относится непосредственно к десорбции водорода, а является продуктом взаимодействия Fe с гидроксильным покровом носителя. Такой подход позволяет получить "чистый" спектр ТПД, который после интегрирования может быть использован для определения удельной поверхности Fe. В таблице приведены экспериментальные данные, включающие степень восстановления (определена магнитным методом *in situ*), удельную поверхность Fe (по данным ТПД), средний размер частиц (по хемосорбции), средний размер частиц (из фурье-анализа рентгеновского дифракционного профиля), а также условия восстановления (время и температура).

Из таблицы видно, что средний размер частиц, определенный по данным ТПД для температуры восстановления 773 К, хорошо согласуется с данными РФА, по крайней мере, для катализатора 15 мас. % Fe/SiO₂. Однако увеличение температуры восстановления до 973 К приводит к завышенным значениям $d_{\text{ТПД}}$ по отношению к $d_{\text{РФА}}$. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае катализатора 9 мас. % Fe/SiO₂. Мы полагаем, что такое расхождение может быть обусловлено капсулированием или декорированием частиц Fe носителем, что, в свою очередь, приводит к уменьшению удельной поверхности Fe и, следовательно, к увеличению кажущегося размера частиц. Известно, что вода, выделяющаяся в процессе восстановления Fe₂O₃/SiO₂, увеличивает подвижность поверхностных групп SiO₂, что ведет к декорированию и полному капсулированию наиболее мелких частиц [16]. При этом концентрация H₂O имеет решающее значение и именно поэтому в катализаторе с наибольшим содержанием Fe этот эффект наблюдается наиболее отчетливо, поскольку при восстановлении на единицу поверхности выделяется наибольшее количество H₂O. Следует также отметить, что процессу миграции SiO₂, вероятно, присущи значительные энергии активации, а поэтому капсулирование протекает только при повышенных температурах (973 К) и не наблюдается при 773 К.

Зависимость среднего размера частиц от условий восстановления ([Fe]_в – концентрация железа после восстановления)

[Fe] _в , мас. %	T, К	t, ч	s, м ² /г	d, Å	
				ТПД	РФА
15 мас. % Fe					
12 ± 1	773	1	5.8 ± 0.1	150 ± 13	156 ± 5
14	773	2	5.5	194	–
14.5	773	3	6	184	–
14.8	973	1	2.9 ± 0.05	390 ± 20	208 ± 10
15	973	2	3.5	326	–
9 мас. % Fe					
6.9	773	1	5.3	99	100
7.5	773	3	5.6	102	–
8.9	973	1	3	228	120
4 мас. % Fe					
3.6	773	1	3.9 ± 0.05	50 ± 10	–
4	773	3	5.2	58	–
4	973	1	4	153	–

Отмеченные выше закономерности имеют свое проявление также и в форме спектров ТПД. Так, увеличение температуры и времени предварительного восстановления приводит к смещению пиков ТПД в высокотемпературную область. К такому же результату ведет и уменьшение концентрации Fe. Эти экспериментальные факты позволяют предположить, что уменьшение среднего размера частиц имеет следствием увеличение теплоты адсорбции H₂. Кроме того, декорирование поверхности Fe также приводит к росту теплоты адсорбции ΔH, видимо, за счет появления на поверхности Fe новых центров адсорбции H₂ с большими, чем на чистом Fe, значениями ΔH.

Таким образом, в настоящей работе показано, что метод ТПД может служить инструментом для определения размера частиц по хемосорбции H₂. Тем не менее, применение ТПД для этих целей требует учета ряда обстоятельств, среди которых наиболее важными являются следующие.

1) Окисление Fe в процессе ТПД за счет взаимодействия с гидроксильным покровом носителя, которое особенно существенно при температурах, превышающих температуру предварительного восстановления.

2) Декорирование и капсулирование кристаллитов Fe, которое растет с увеличением температуры восстановления и с увеличением концентрации Fe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weatherbee G.D., Rankin J.L., Bartholomew C.H.* // *Appl. Catal.* 1984. V. 11. P. 73.
2. *Amenomiya Y., Pleizier G.* // *J. Catal.* 1973. V. 28. P. 442.
3. *Rankin J.L., Bartholomew C.H.* // *Ibid.* 1986. V. 100. P. 533.
4. *Dus R., Lisowski W.* // *Surf. Sci.* 1976. V. 61. P. 635.
5. *Tronconi E., Forzatti P.* // *J. Catal.* 1985. V. 93. P. 197.
6. *Киселев В.В., Чернавский П.А., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 1987. Т. 61. С. 280.
7. *Konvalinka J.A., Scholten J.J., Rasser J.C.* // *J. Catal.* 1977. V. 48. P. 365.
8. *Андерсон Дж.* Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978.
9. *Антонова М.М.* Свойства гидридов металлов. Справочник. Киев: Наук. думка, 1975.
10. *Kramer R., Andre M.* // *J. Catal.* 1979. V. 58. P. 287.
11. *Bartholomew C.H.* Hydrogen effect in catalysis. Fundamentals and practical applications. N.Y.; Basel: Dekker, 1988. P. 139 - 165.
12. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Киселев В.В., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. С. 441.
13. *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. С. 108.
14. *Ильин Б.В., Киселев В.Ф., Красильников К.Г.* // *Вестн. МГУ. Сер. физ.* 1957. Т. 6. С. 35.
15. *Чернавский П.А., Киселев В.В., Куприн А.П. и др.* // *Журн. физ. химии.* 1991. Т. 65. С. 1675.
16. *Lund C.R.F., Dumesic J.A.* // *J. Catal.* 1981. V. 72. P. 21.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544:678.664

СОРБЦИЯ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПЕНОПОЛИУРЕТАНАМИ

© 1994 г. С. Г. Дмитриенко, Е. В. Логинова, Е. Н. Мышак, В. К. Рунов

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

Поступила в редакцию 23.11.93 г.

Изучена сорбция родаминовых красителей пенополиуретанами. Сняты изотермы сорбции их на различных типах пенополиуретанов. Показано, что извлечение красителей осуществляется за счет гидрофобных взаимодействий по экстракционному механизму.

Пенополиуретаны в последние годы успешно применяют для эффективного концентрирования многих органических и неорганических веществ [1 - 3], разработки сорбционно-фотометрических методик анализа вод [4]. Вместе с тем химизм извлечения соединений этими макропористыми гидрофобными мембранными полимерными материалами со слабыми анионообменными свойствами до конца не исследован.

Цель данной работы – изучение сорбции родаминовых красителей пенополиуретанами. Родамины, ассортимент которых достаточно широк, с одной стороны, являются удобной моделью для изучения особенностей извлечения соединений в зависимости от их химической структуры. С другой стороны, эти красители используют для создания твердотельных люминесцентных сенсоров [5 - 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пенополиуретаны (ППУ) на основе простых полиэфиров: 140 – окись этилена, 40 – окись пропилена, 5–30 – окись этилена + окись пропилена, 2200 – сложные эфиры. Растворы родаминовых (R) красителей 6G, 3B и бутилродамина (But R) готовили из предварительно очищенных перекристаллизацией в этаноле коммерческих препаратов [8]. Таблетки ППУ (высота 10 мм, диаметр 16 мм, масса – от 0.04 до 0.08 г в зависимости от марки полимера) предварительно очищали промыванием в 2 М растворе HCl водой и ацетоном и высушивали на воздухе. Таблетки помещали в исследуемый раствор красителя, нажимом стеклянной палочкой удаляли пузырьки воздуха и встряхивали на механическом вибраторе до установления равновесия (30 мин для ППУ-140 и 2 ч для ППУ-2200, 40 и 5–30) при объеме водной фазы 25 мл. Равновесные концентрации красителей определяли фотометрически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выяснения связи между структурой красителя и его способностью извлекаться ППУ были построены изотермы сорбции (рис. 1, 2) и расчи-

таны коэффициенты распределения родаминов (таблица) при $\text{pH} \approx 5$ и $\mu \approx 0$. Изотермы сорбции относятся к классу изотерм Ленгмюра, свидетельствующем о статистическом распределении сорбата на энергетически более выгодных центрах поверхности. При их спрямлении в координатах

$$\frac{c_R}{a_R} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} c_R,$$

где c_R – концентрация красителя в растворе, моль/л, a_R – содержание красителя в сорбенте, моль/г, a_m – величина предельной сорбции, моль/г, K – константа сорбции, рассчитаны значения a_m и K , которые приведены в таблице.

Как видно из приведенных данных, коэффициенты распределения родаминовых красителей при сорбции пенополиуретаном на основе сложных эфиров (ППУ-2200) существенно выше, хотя

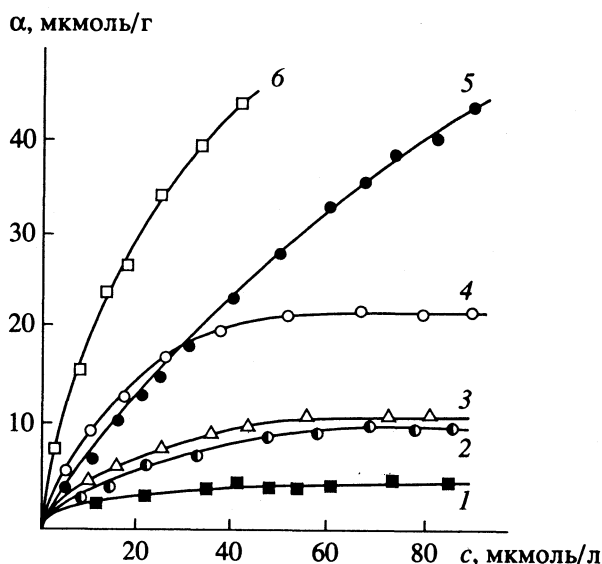


Рис. 1. Изотермы сорбции родаминов 6G (1), 3B (2, 3, 5, 6) и But R (4) пенополиуретаном 140 при $\text{pH} 5.0$ (1, 2, 4), $\text{pH} 1.7$ (3, 6), $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.2 \text{ M}$ (5), $c_{\text{KCl}} = 0.1 \text{ M}$ (6); $V = 25 \text{ мл}$; $m_{\text{ППУ}} \approx 0.04 \text{ г}$.

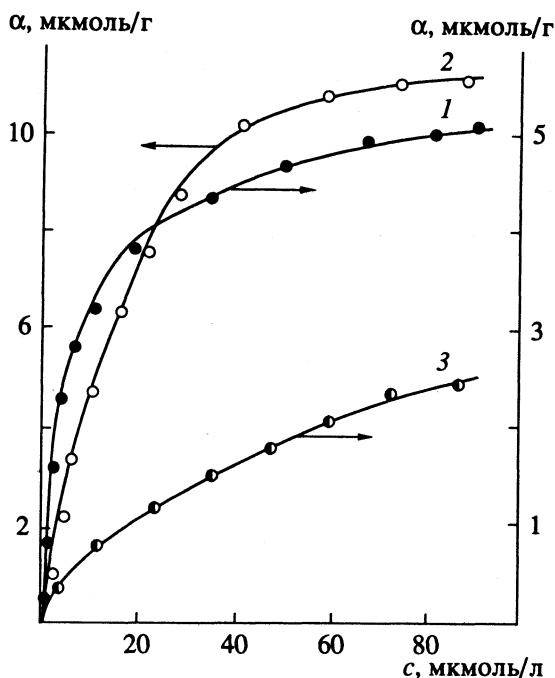


Рис. 2. Изотермы сорбции ($V = 25$ мл) родамина 3В пенополиуретанами 2200 (1), 140 (2), 5–30 (3) при значениях $m_{\text{ППУ}}$, равных 0,05 (1), 0,04 (2) и 0,07 г (3).

сорбционная емкость этого полимера, по крайней мере для R 3В, меньше, чем ППУ-140. Сорбция красителей пенополиуретанами на основе простых эфиров зависит от строения их звена: ППУ на основе окиси этилена (140) более эффективен, чем ППУ М-40 на основе окиси пропи-

Коэффициенты распределения (D), значения предельной сорбции (a_m) и констант сорбции ($\lg K$) родаминовых красителей на пенополиуретанах ($V = 25$ мл, $\text{pH} \sim 5,0$, $c_R = 1 \times 10^{-6}$ М)

ППУ	$m_{\text{ППУ}}$, г	$D \times 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	a_m , $\text{мкмоль}/\text{г}$	$\lg K$ ($n = 5$, $P = 0,95$)
Родамин 6G				
2200	0,05	27,6	—	—
140	0,04	2,8	6,8	$4,84 \pm 0,07$
5–30	0,07	0,7	—	—
М-40	0,05	0,2	—	—
Родамин 3В				
2200	0,05	36,4	5,1	$5,36 \pm 0,05$
140	0,04	7,2	11,0	$4,91 \pm 0,05$
5–30	0,07	1,8	2,9	$4,49 \pm 0,06$
М-40	0,05	1,4	—	—
Бутилродамин				
2200	0,05	48,0	—	—
140	0,04	9,3	18,0	$5,08 \pm 0,06$
5–30	0,07	3,0	—	—
М-40	0,05	2,6	—	—

лена; ППУ 5–30, содержащий одновременно и оксиэтиленовые, и оксипропиленовые звенья по сорбционной способности занимает промежуточное положение. Увеличение коэффициентов распределения, величин предельной сорбции и констант сорбции, т.е. с ростом гидрофобности молекул красителей при переходе от R 6G к But R, свидетельствует о значительной роли гидрофобных взаимодействий сорбент–сорбат.

Интересные результаты получены при изучении сорбции красителей в зависимости от pH и кислотности раствора. На рис. 3 эти данные приведены на примере извлечения красителя R 3В пенополиуретанами 140 и 2200 (характер зависимости для других родаминов аналогичен). Сорбция родамин 3В пенополиуретаном 2200 максимальна в интервале pH, равном 0–6. Уменьшение извлечения родамин 3В в кислых средах может быть обусловлено протонизацией молекул красителя или уретановых групп полимера. Необычно выглядят зависимости сорбции красителя R 3В другими изученными пенополиуретанами от кислотности раствора (на рис. 3 это проиллюстрировано на примере ППУ-140). На кривой наблюдается минимум, сохраняющийся при увеличении времени контакта фаз (до 2 ч) и изменении концентрации красителя в диапазоне $4 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-5}$ М. Этот минимум, природа которого окончательно не ясна, исчезает в присутствии ионов щелочных металлов и солей аммония. Причем значения коэффициентов распределения R 3В растут по мере увеличения размера и гидрофобности анионов и уменьшения их гидратации в ряду: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . Коэффициенты распределения равны соответственно: 315, 391, 888, 2351 $\text{см}^3/\text{г}$ (система R 3В–ППУ-140).

Сорбция родаминовых красителей в области минимума возрастает с увеличением концентрации солей. Например, коэффициенты распределения R 6G ($c_R = 4 \times 10^{-6}$ М, $\text{pH} \sim 2$) возрастают от 200 (в отсутствие KNO_3) до 530 ($c_{\text{KNO}_3} = 1 \times 10^{-3}$ М) и 2500 $\text{см}^3/\text{г}$ ($c_{\text{KNO}_3} = 1 \times 10^{-2}$ М). Изменение условий экспериментов влияет на ход изотерм сорбции. Как видно из рис. 1, наклон начальных участков изотерм сорбции R 6G увеличивается при увеличении кислотности раствора (кривая 5, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,2$ М), увеличении концентрации KCl и уменьшении pH (кривая 6, $c_{\text{KCl}} = 0,1$ М, $\text{pH} 1,7$).

Спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции родаминов в фазе ППУ не зависят от условий сорбции и не отличаются от соответствующих спектральных характеристик красителей в водных растворах. Интенсивность излучения сорбатов пропорциональна степени их извлечения.

Наблюдаемое различие в сорбционном поведении ионных ассоциатов родаминов с изменением гидрофобности их катионовой и анионовой частей, а также то, что наиболее полярный

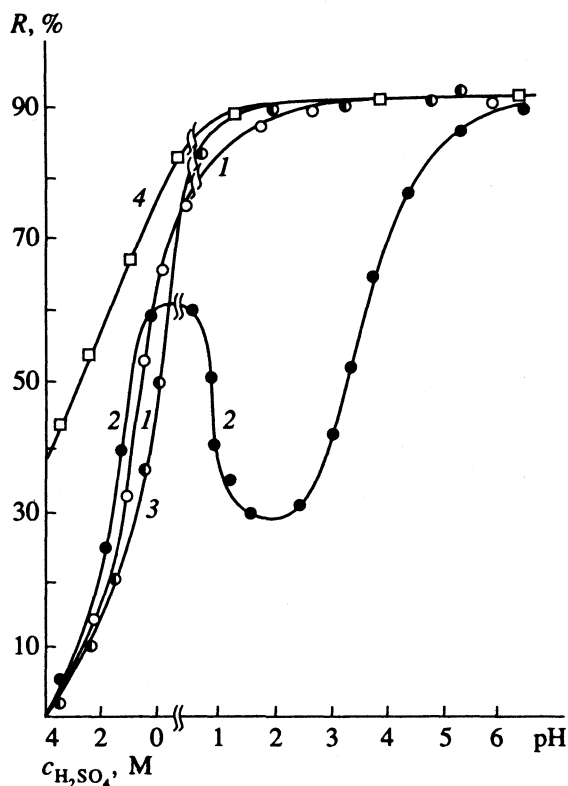


Рис. 3. Зависимости степени извлечения родамина 3В пенополиуретанами 2200 (1) и 140 (2, 3, 4) из водных растворов с pH ~ 5.0 и $\mu \sim 0$ (1, 2) и из 1 М растворов KCl (3) и KNO₃ (4): $c_{\text{РЗВ}} = 4 \times 10^{-7}$ М; $m_{\text{ППУ}} \sim 0.04$ г; $V = 25$ мл.

ППУ-2200 на основе сложных эфиров извлекает изучаемые соединения лучше полимеров на основе простых эфиров (таблица) позволяет предположить, что красители сорбируются в основном за счет гидрофобных взаимодействий по механизму, описанному для ряда других органических соединений и названному экстракционным [1, 2]. В соответствии с этим механизмом ионный ассоциат R^+An^- извлекается за счет его "растворения" в гидрофобных полимерных пленках, составляющих каркас пенополиуретана. Любое воздействие на систему, приводящее к увеличе-

нию количества ионного ассоциата, например, за счет увеличения концентрации аниона, и сдвигу равновесия $R^+ + An^- \rightleftharpoons R^+An^-$ вправо, гидрофобности реагирующих компонентов или полярность ППУ приводит к увеличению сорбции красителя.

Различие в сорбционном поведении красителей при их извлечении из различных по составу водных фаз можно объяснить, предположив, что при изменении кислотности, солевого состава происходит своеобразная модификация сорбента ионами гидроксония, щелочных металлов, аммония за счет их специфического связывания полиэфирными фрагментами по катион-хелатному механизму [1, 3]. Согласно нашим экспериментальным данным, при контакте с 0.1 - 1 М растворами сильных кислот (HCl, H₂SO₄) и KNO₃ в фазу ППУ-140 соединение переходит в количестве до 4×10^{-3} и 1×10^{-2} моль/г соответственно. Полимерная матрица приобретает положительный заряд, который компенсируется анионами. Естественно, что свойства "модифицированного" сорбента могут отличаться от исходного, а степень отличия будет определяться степенью связывания ионов гидроксония, щелочных металлов или аммония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braun T., Navratil J.D., Farag A.B. / Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science. CRC Press. Boca Raton, Fl. 1985. 208 p.
2. Chow A., Branach W., Chance J. // Talanta. 1990. V. 37. № 4. P. 407.
3. Braun T. // Frezenins Z. Anal. Chem. 1989. V. 333. P. 785.
4. Dmitrienko S.G., Kosyreva O.A., Runov V.K., Zolotov Yu.A. // Mendeleev Commun. 1991. № 2. P. 75.
5. Зельцер Л.Е., Мусаев У.Н., Курбанов Ш.А. и др. // Докл. АН УзССР. 1991. № 6. С. 29.
6. Wyatt W., Bright F.V., Hieftje G. // Anal. Chem. 1987. V. 59. № 18. P. 2272.
7. Bright F., Poirier G., Hieftje G. // Talanta. 1988. V. 35. P. 113.
8. Стужка В., Головина А.П., Алимарин И.П., Зоров Н.Б. // Вестн. МГУ. Сер. Химия. 1970. № 1. С. 74.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.45/661.666

РАЗДЕЛЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ
МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1994 г. Н. Г. Подосенова

Ассоциация хроматографистов им. М.С. Цвета, Москва

Поступила в редакцию 10.08.93 г.

Исследовано влияние условий элюирования на разделение молекул фуллеренов по их гомологическому строению. Обнаружена зависимость форм и характеристик хроматограмм от скорости элюирования: при малых скоростях первыми элюируют молекулы низкомолекулярных гомологов C_{60} и C_{70} , а при очень высоких – молекулы C_{84} , C_{94} . Этот эффект объяснен изменением механизма разделения с ростом скорости элюирования: при малых скоростях элюирования разделение определяется лишь небольшими различиями энергетических и геометрических характеристик молекул, а при больших – в основном значительными различиями кинетических характеристик молекул.

Эффективное препаративное разделение фуллеренов по их гомологическому строению необходимо для получения индивидуальных гомологов фуллерена, используемых далее для углубленного исследования структуры и свойств молекул этого аллотропного состояния углерода. Однако, как следует из анализа опубликованных работ [1 - 4], эта проблема практически полностью решена только для двух его гомологов C_{60} и C_{70} . В то же время эффективность разделения C_n с $n > 70$ (n – число атомов углерода в молекуле фуллерена) даже при использовании многократного или градиентного способа элюирования низка, что не позволяет выделять индивидуальные молекулы высших гомологов. Это не случайно, а обусловлено тем, что с ростом n претерпевают значительные изменения геометрические размеры и форма молекул [5, 6], а также возрастает нескомпенсированность энергии взаимодействия атомов углерода [7]. Все указанные характеристики сложным образом влияют на закономерности разделения [8 - 10], причем раздельное влияние каждой характеристики на эффективность разделения молекул не рассмотрено.

В данной работе изучены закономерности элюирования фуллеренов с использованием различных хроматографических систем в широком интервале скоростей элюирования с тем, чтобы выявить условия, обеспечивающие высокую эффективность их разделения по гомологическому строению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследован фуллерен, полученный методом испарения графита в аргоне по методике, разработанной в [11]. Хроматографический анализ выполнен с использованием различных хроматографических систем, описанных в табл. 1. Объемы дозирования и масса фуллерена не превышали 0.5 мл и

0.025 мг соответственно при использовании хроматографической системы I и IV и 1 мл и 0.1 мг – для систем II и III. Для детектирования использован УФ-спектрометр с длиной волны 313 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности разделения молекул гомологов по их энергетическим характеристикам

На рис. 1 приведена хроматограмма фуллерена, полученная с использованием хроматографической системы I (табл. 1). Она имеет форму,

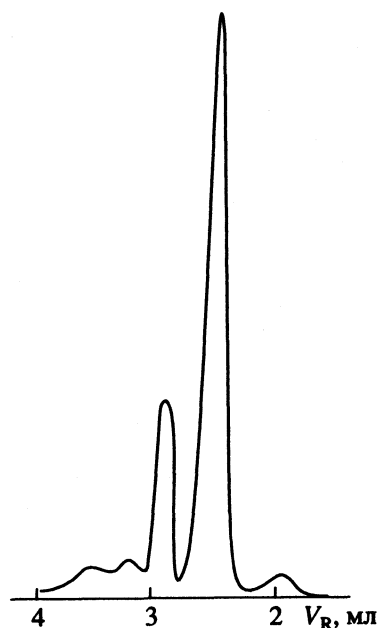


Рис. 1. Хроматограмма фуллерена. Условия: объем дозирования 0.1 мл, колонна 12×0.4 см, неподвижная фаза – porasil (60 Å), подвижная фаза – *n*-гексан, скорость элюирования 1.5 мл/мин; УФ-детектор на длине волны 304 нм.

Таблица 1. Основные характеристики хроматографических систем

Система	Сорбент	d_q , мкм	d_n , Å	L , см	d , см	V_0 , мл	V_{st} , мл	$N \times 10^{-4}$, т. т.	$H \times 10^6$, м/т. т.
I	porasil	1	60	12	0.4	—		4	3
II	стирогель	37 - 75	500	120	0.8	18	41	0.64	200
III	стирогель	10	100	30	0.4	15	34	2	50
		10	500	30	0.4				
		10	1000	30	0.4				
IV	микродель	1	100	12	0.2	0.05	0.25	4	3

Примечание. Для системы I элюент – *n*-гексан (Н-2), для остальных – диметилацетамид, d_q – размер частиц, d_n – размер пор сорбента, L – длина колонны, d – ее диаметр.

аналогичную ранее описанной [1, 2]. Пики хроматограммы охарактеризованы временами удерживания t_R и значениями t_R/t_0 (здесь t_0 – время элюирования гептана). Относительное удерживание (t_R/t_0) гомологов фуллера C_n в системе *n*-гексан–porasil по данным [2] и рис. 1 приведено ниже:

n	60	70	76	84	94
[2]	1.2	1.4	1.5	1.66	2.8
рис. 1	1.25	1.4	—	1.85	2.35

Видно, что с ростом n значения t_R возрастают, а значения t_R/t_0 для всех гомологов превышают 1. Так как условия элюирования тождественны таковым в [2], то идентификация пиков с химической структурой молекул фуллера основана на близости значений t_R/t_0 соответствующих гомологов. Определение химической структуры молекул в [2] выполнено методом масс-спектрологии.

Из приведенных данных следует, что экспериментальные закономерности изменения t_R/t_0 в ряду гомологов качественно и количественно согласуются с установленными в [1, 2] и соответствуют разделению по адсорбционному механизму [9, 10]. Центрами адсорбционного взаимодействия могут быть шестичленные кольца, так как, согласно модели цилиндрического строения молекул высших фуллеренов [5], боковые поверхности молекул C_{70} и C_{60} отличаются их числом, в то время как соотношение пяти- и шестичленных колец на торцах молекул C_{60} и C_{70} совпадает.

Энергия взаимодействия одного такого центра с сорбентом porasil может быть оценена по данным [1, 2] и табл. 4.2 в [9]. Она равна $0.1 RT$, так как введение 10% толуола в *n*-гексан (подвижная фаза) полностью подавляет разделение C_{60} и C_{70} при их соотношении в пробе 87 : 13. К сожалению, сделанные оценки носят качественный характер, так как в настоящее время еще не получены убедительные доказательства предполагаемой в [5] химической структуры молекул фуллера. В то же время, в соответствии с принятым предположением, параметром, определяющим энергию взаимодействия гомологов с неподвижной фазой, является число шестичленных колец.

Этот вывод позволяет объяснить низкую эффективность разделения высших гомологов, которые, как видно из рис. 1, элюируют из колонки в виде вытянутой задней границы. Причиной низкой эффективности разделения, согласно [10], является низкая селективность разделения, которая зависит от разности энергий взаимодействия с сорбентом индивидуальных функциональных групп (а не их числа) и молекул элюента, замещаемых этими группами при адсорбции. Таким образом, эффективное разделение молекул высших гомологов принципиально невозможно по адсорбционному механизму в системе I, несмотря на существенное различие их энергий взаимодействия.

Особенности разделения гомологов фуллера по их геометрическим размерам

Для разделения по геометрическим размерам молекул были использованы хроматографические системы II - IV (табл. 1), выбранные в соответствии с теорией эксклюзионной хроматографии [8] и результатами работы [3]. Хроматограммы, полученные на системе II, приведены на рис. 2 (по оси ординат – относительная концентрация компонентов, по оси абсцисс – объем элюента).

Как видно из рис. 2 (хроматограмма I), молекулы фуллера C_{60} и C_{70} элюируют первыми в виде плохо разрешенных пиков, а молекулы высших гомологов – в виде вытянутой задней границы хроматограммы, т.е. результирующая хроматограмма подобна полученной для образца фуллера по адсорбционному механизму [1, 2, 4] и по “эксклюзионному” в [3] (рис. 1). Однако это совпадение кажущееся, так как объемы удерживания молекул фуллера (V_R) для данной хроматографической системы лежат в интервале объемов $V_{st} - V_0$ (здесь V_{st} и V_0 – объемы подвижной и неподвижной фаз) в отличие от указанных работ, где $V_R > V_{st}$. Наблюдаемая закономерность элюирования, согласно [8 - 10], указывает на эксклюзионный механизм разделения. Следовательно, использование полярного элюента и неполярного сорбента позволяет осуществлять эксклюзионный механизм разделения фуллеренов по их

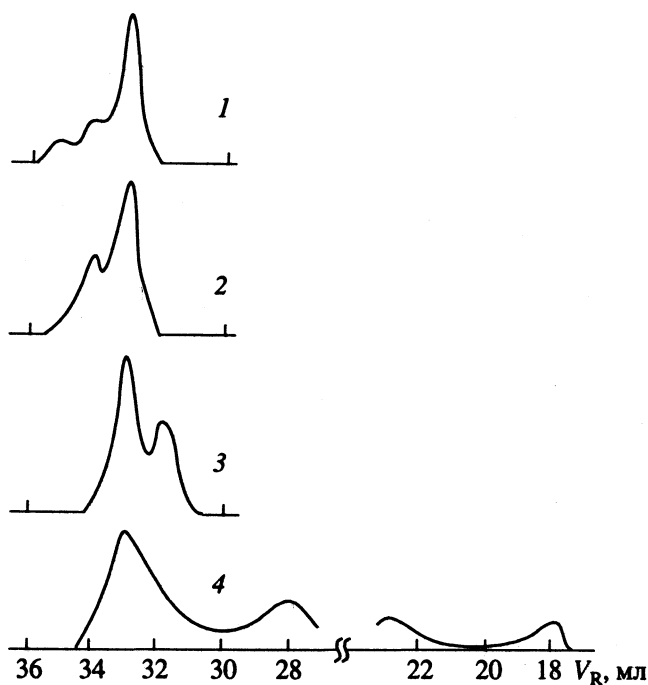


Рис. 2. Хроматограмма фуллерена. Условия: объем дозирования 1 мл, колонна 120×0.8 см, неподвижная фаза – стирогель (500 \AA), подвижная фаза – диметилацетамид, скорости элюирования: 1 – 6.5×10^{-3} , 2 – 1.7×10^{-2} , 3 – 4×10^{-2} , 4 – 9×10^{-2} см/с.

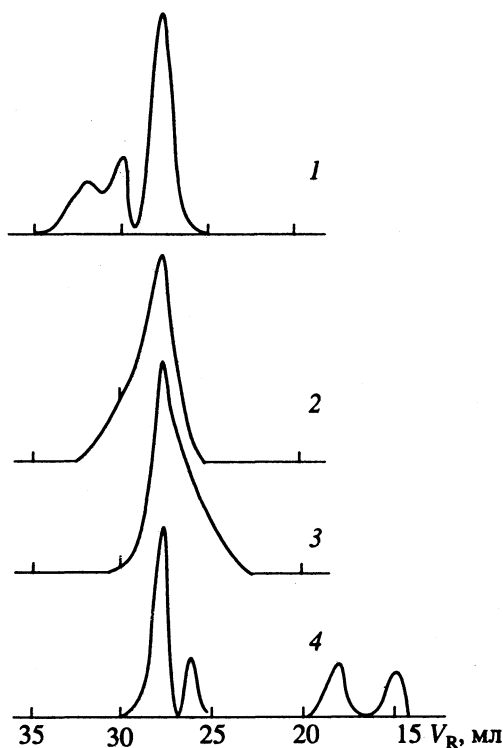


Рис. 3. Хроматограммы фуллерена. Условия: объем дозирования 0.1 мл, система трех колонн размерами 30×0.4 см, неподвижная фаза – стирогель ($100, 500$ и 10^3 \AA), подвижная фаза – диметилацетамид; скорости элюирования: 1 – 0.14, 2 – 0.6, 3 – 0.8, 4 – 1.1 см/с.

гомологическому составу в соответствии с геометрическими размерами молекул. Однако из приведенных на рис. 2 хроматограмм 1 и 2 следует, что объемы удерживания V_R молекул высших гомологов C_{84} и C_{94} , имеющих большой геометрический объем молекул, больше, чем V_R низших гомологов C_{60} и C_{70} . Это указывает, что разделение гомологов фуллерена в системе II осуществляется не только по эксклюзионному механизму, но частично (для C_{84} и C_{94}) и по адсорбционному. Таким образом, основной особенностью элюирования молекул фуллерена с использованием хроматографической системы II является сосуществование двух механизмов разделения: эксклюзионного (так как для всех гомологов $V_R < V_{st}$) и адсорбционного (так как значение V_R для молекул высших гомологов фуллерена C_{84} и C_{94} больше, чем для молекул низших гомологов C_{60} и C_{70}).

Таким образом, параметрами, определяющими разделение молекул высших гомологов фуллерена в выбранной системе, являются их геометрические размеры и энергия взаимодействия с сорбентом. Аналогичные выводы следуют из результатов хроматографического анализа, приведенных на рис. 3, 4, полученных на системах III и IV (табл. 1).

Так как объемы удерживания убывают экспоненциально с ростом размера молекул ($\sim n$), если разделение осуществлено по эксклюзионному механизму, и возрастают с n при адсорбционном разделении, то сосуществование двух механизмов разделения может быть причиной снижения эффективности разделения по геометрическим параметрам. Следовательно, к повышению ее должно привести элюирование преимущественно по эксклюзионному механизму.

В [12] обосновано теоретически и экспериментально доказано, что подавление адсорбционного механизма наблюдается при изменении состава элюента. Однако применение такого подхода к гомологам не может быть эффективным [10]. В данной работе исследована возможность подавления адсорбционного взаимодействия путем элюирования высших гомологов фуллерена при больших скоростях подвижной фазы. Тогда, согласно [13], если скорость движения подвижной фазы u велика (т.е. интервал времени t , за который молекулы проходят частицы геля мало), а время диффузионного проникновения молекул в поры геля и их обратного вымывания (τ) велико ($t \ll \tau$), то диффузионное равновесие между подвижной и неподвижной фазами не устанавливается и разделение молекул может осуществляться в соответствии с их кинетическими (диффузионными) параметрами.

Особенности разделения гомологов фуллерена по кинетическим характеристикам

Для классификации режима движения пробы вдоль колонки использовано следующее неравенство:

$$\lambda = 3 \frac{1 - \alpha}{\alpha} \Gamma \frac{L D_a}{u d_p^2} > 30. \quad (1)$$

Здесь $\lambda = t/\tau$, $t = \Gamma \frac{1 - \alpha L}{\alpha u}$, $\tau \sim \frac{d_p^2}{D_a}$, где D_a – эффективный коэффициент диффузии молекул в порах сорбента, d_p – диаметр зерен сорбента, u – линейная скорость элюирования, L – длина колонки, α – порозность, Γ – равновесный коэффициент распределения.

Неравенство (1) получено в [14] и апробировано на примере разделения высокомолекулярных объектов [15, 16]. Согласно [16], при $\lambda > 30$ режим движения зоны пробы носит равновесный характер (закономерности элюирования соответствуют классической теории равновесной хроматографии); при $\lambda < 30$ – явно выраженный неравновесный характер (разделение пробы осуществляется в соответствии с ее кинетическими параметрами).

Неравенство (1) использовано в данной работе для выбора скоростей элюирования, обеспечивающих различный характер режима движения молекул фуллерена в системах II – IV. Значения λ , приведенные в табл. 2, из-за отсутствия экспериментальных данных D_a были рассчитаны с использованием приближенных величин D_a , оценка которых выполнена по формулам, учитывающим влияние формы молекул и их взаимодействия с растворителем на энергию активации и энтропию диффузии молекул в пористых средах [17 – 19]. Значения λ выявляют возможность разделения молекул гомологов фуллерена по их кинетическому параметру при проведении элюирования при различном характере режима движения молекул: равновесном ($\lambda > 30$), переходном ($\lambda \approx 30$) и неравновесном ($\lambda < 30$). Однако этот вывод справедлив в пределах достоверности принятого приближения D_a .

Влияние скорости на закономерности элюирования представлены на рис. 2 – 4 и табл. 2. Видно, что при наименьших скоростях элюирования молекулы C_{60} и C_{70} имеют меньшие объемы удерживания, а при наивысших – меньшие объемы удерживания имеют молекулы C_{84} и C_{94} . При этом объемы удерживания молекул C_{60} и значение коэффициента распределения K_d , которое может существенно отличаться от Γ , изменяются с ростом u (табл. 2), а объемы удерживания гомологов C_{84} и C_{94} с ростом u убывают, становятся меньше, чем для C_{60} и C_{70} и приближаются к значению

объема подвижной фазы колонки V_0 . Таким образом, с ростом u закономерности элюирования претерпевают принципиальные изменения: при малых скоростях элюирования наблюдается сосуществование двух механизмов разделения – адсорбционного и эксклюзионного, а при высоких u реализуется эксклюзионный механизм разделения.

Из анализа данных табл. 2 также видно, что с ростом n значения λ убывают в 2 раза, а с ростом u – в 10 раз, причем при $u = 9 \times 10^{-2}$ см/с режим движения молекул C_{60} и C_{70} носит переходный характер ($\lambda = 30$), а молекул C_{84} и C_{94} – неравновесный ($\lambda < 30$). Следовательно, с ростом u и n наблюдается изменение механизма разделения гомологов фуллерена: при малых скоростях элюирования он определяется лишь небольшими различиями энергетических и геометрических

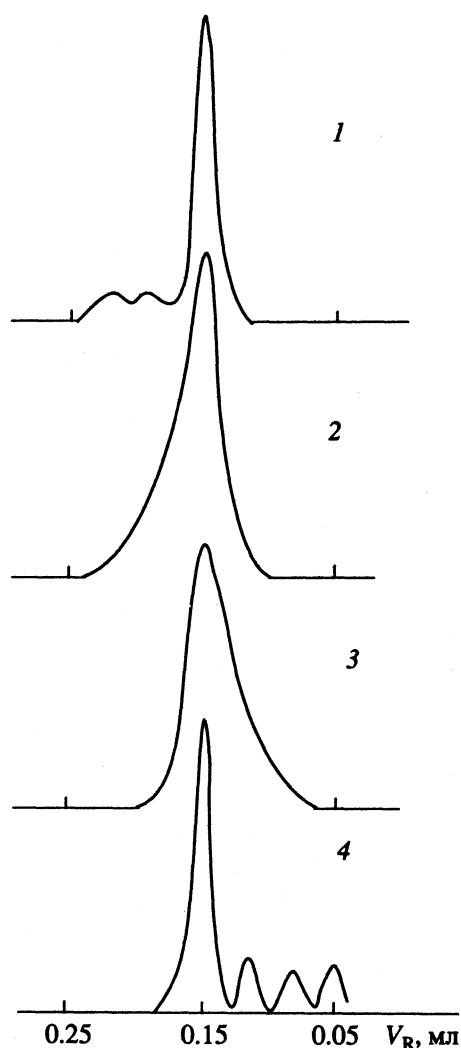


Рис. 4. Хроматограммы фуллерена. Условия: объем дозирования 0.1 мл, колонка 12 × 0.2 см, неподвижная фаза – стирогель (100 Å), подвижная фаза – диметил-ацетамид; скорости элюирования: 1 – 0.4, 2 – 1.8, 3 – 3.7, 4 – 5 см/с.

Таблица 2. Характеристики разделения и режима движения гомологов в хроматографических системах II - IV при различных скоростях элюирования (u , см/с)

n	V_R	K_d	λ	V_R	K_d	λ	V_R	K_d	λ	V_R	K_d	λ
II, $u = 6.5 \times 10^{-3}$				II, $u = 1.7 \times 10^{-2}$			II, $u = 4 \times 10^{-2}$			II, $u = 9 \times 10^{-2}$		
60	33	0.35	400	33	0.35	100	33	0.35	60	33	0.35	30
70	34	0.4	350	33	0.35	95	33	0.35	50	28	0.24	30
84	35	0.4	200	33	0.35	90	33	0.35	40	23	0.12	15
94	35	0.4	150	33	0.35	58	33	0.35	25	18	0	10
III, $u = 0.14$				III, $u = 0.6$			III, $u = 0.8$			III, $u = 1.1, R = 4$		
60	28	0.38	300	28	0.38	80	28	0.38	50	28	0.5	40
70	30	0.44	290	28	0.38	70	28	0.38	45	26	0.33	35
84	32	0.48	290	28	0.38	55	28	0.38	38	18	0.1	32
94	32	0.48	150	28	0.38	40	28	0.38	25	15	0	20
IV, $u = 0.4$				IV, $u = 1.8$			IV, $u = 3.7$			IV, $u = 5, R = 10$		
60	0.15	0.4	400	0.15	0.4	80	0.15	0.4	40	0.15	0.4	30
70	0.2	0.52	380	0.15	0.4	80	0.15	0.4	40	0.18	0.36	30
84	0.23	0.72	330	0.15	0.4	75	0.15	0.4	37	0.08	0.12	24
94	0.23	0.72	220	0.15	0.4	50	0.15	0.4	25	0.05	0	16

Примечание. Для системы II при всех значениях u величина $R < 1$.

характеристик молекул, а при больших – в основном значительными различиями кинетических характеристик (коэффициентов диффузии молекул гомологов фуллерена, определяющих среднее время их сорбции–десорбции).

Таким образом, повышение скорости элюирования позволяет подавить разделение по адсорбционному механизму и реализовать разделение преимущественно по эксклюзионному механизму.

Эффективность разделения высших гомологов фуллерена

Эффективность разделения (R) рассчитана по соотношению:

$$R = (V_{R_{n+i}} - V_{R_n}) / (\Delta V_{n+i}^- + \Delta V_n^+). \quad (2)$$

Здесь $V_{R_{n+i}}$, V_{R_n} – объемы удерживания молекул фуллерена C_{n+i} и C_n ; ΔV_{n+i}^- – ширина задней половины хроматограммы молекул C_{n+i} на высоте $1/e$; ΔV_n^+ – то же передней половины хроматограммы молекул C_n . Результаты представлены в табл. 2. Видно, что R , согласно [10], возрастает с уменьшением H (высота, эквивалентная теоретической тарелке) в ряду хроматографических систем II, III и IV (табл. 2).

Наибольший интерес представляет рост R высших гомологов (C_{84} и C_{94}) с изменением механизма разделения молекул, классифицируемого в соответствии с величиной λ . При этом наибольшая эффективность разделения компонентов наблюдается тогда, когда характер режима

движения компонента 2 является неравновесным ($\lambda < 30$), а компонента 1 остается переходным ($\lambda \geq 30$). Такая закономерность наблюдается на всех хроматографических колоннах.

Причиной роста R высших гомологов на одной и той же хроматографической колонне является рост селективности разделения, определяемый разностью объемов удерживания разделяемых компонентов. Рост R обусловлен изменением характера режима элюирования и соответственно параметра, по которому происходит разделение гомологов: в равновесном режиме таковыми будут размер молекул и их энергия взаимодействия с сорбентом, а в неравновесном – эффективные коэффициенты диффузии. Их изменение с n в гомологическом ряду приводит к монотонному уменьшению V_R . Селективность и соответственно эффективность разделения будут наибольшими, если элюирование смеси гомологов осуществлено по смешанному режиму: низших гомологов – по равновесному, а высших – по неравновесному. Такой вывод согласуется с экспериментальными данными рис. 2 - 4, табл. 2 и с теорией, развитой в [14].

Из приведенных данных видно, что существует оптимальная область значений H и d_p колонн, которая позволит реализовать смешанный режим элюирования гомологов и наибольшую эффективность их разделения. Это обусловлено тем, что $\lambda \sim d_p^2$ и $H \sim d_p$. Низким значениям d_p соответствуют высокие величины λ и R , причем при некотором значении d_p для снижения λ до 30 необходимо проведение элюирования при очень

высоких скоростях (хроматограмма 4 на рис. 4). В то же время увеличение d_p приводит к росту H и снижению λ и R , но при некотором значении d_p даже смешанный режим не позволяет эффективно разделить смесь гомологов (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявленные экспериментальные закономерности элюирования гомологов позволяют выделить в ряду фуллеренов две группы молекул, различающиеся параметрами, определяющими эффективность их разделения. К первой группе фуллеренов следует отнести молекулы гомологов C_{60} и C_{70} . Основным механизмом разделения их является адсорбционный, а параметром, определяющим его эффективность – различие энергии гидрофобного взаимодействия шестичленных колец молекул фуллерена с сорбентом и молекул элюента с сорбентом. Ко второй группе принадлежат молекулы гомологов фуллерена с $n > 70$, для которых лучшим механизмом разделения является эксклюзионный.

В соответствии с этим к увеличению эффективности препаративного разделения методом жидкостной хроматографии для всего гомологического ряда фуллеренов приведет осуществление его в два этапа. Первый этап состоит в выделении высших гомологов и разделении их по геометрическим размерам. Второй этап – выделение двух фракций: молекул C_{60} (I), молекул C_{70} (II). Условия элюирования на определенных этапах различаются по механизму разделения, по характеру режима движения молекул и по составу хроматографической системы.

Выбор их основан на параметрах, определяющих эффективность разделения. В соответствии с полученными данными первый этап осуществляется по эксклюзионному механизму, при этом существенны следующие факторы: 1) выбор фаз, энергия взаимодействия которых превышает таковую для молекул фуллерена с фазами, а также величин H и d_p колонн; 2) высокие значения K_d ; 3) смешанный режим элюирования молекул гомологов. Разделение на втором этапе осуществляется по адсорбционному механизму. Здесь важным является выбор элюента и сорбента, характеризующихся более низкой энергией взаимодействия, чем взаимодействие молекул C_{60} и C_{70} с сорбентом. Такой системой является n -гексан–селикагель фуллерен.

Разделение в два этапа кроме повышения эффективности разрешения пиков приведет также к существенному росту производительности препаративных колонн.

Таким образом полученные данные и их обсуждение с использованием приведенных представлений о механизме элюирования и режимах движения молекул фуллерена вдоль колонки позволило понять, предложить и научно обосновать принципы эффективного хроматографического разделения молекул гомологов фуллерена. Результаты работы свидетельствуют о возможности их использования для препаративного выделения фракций индивидуальных гомологов фуллерена с целью идентификации, исследования структуры и свойств соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ajie H., Alvares M.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 91. P. 8630.
2. *Diederich F., Ehrh R., Rubin I.* // Sci. 1990. V. 252. P. 548.
3. *Meier M.S., Selegue E.F.* // Unit. № 423. Gal 1, 103M19, V. 05710006.
4. *Hawkins I.M., Lewis T.A.* // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 6250.
5. *Rudzinski I.M., Slanina Z., Togasi M., Osava E.* // Thermochim. Acta. 1988. V. 125. P. 155.
6. *Kroto H.W., Allaf A.W., Balm S.P.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 1213.
7. *Fowler P.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. P. 2073.
8. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 340 с.
9. Современное состояние жидкостной хроматографии / Под ред. Д. Киркланда. М.: Наука, 1974. 115 с.
10. *Snyder L.R.* Principles of Adsorption Chromatography. N.Y.: Marcel Dekker, 1968. 413 p.
11. *Kratshchumer W.M., Fortiropoulos K., Huffman D.R.* // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
12. *Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И.* // Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985. 280 с.
13. *Бреслер С.Е., Уфлянд Я.С.* // Журн. технич. физики. 1953. Т. 23. № 6. С. 1443.
14. *Елькин Э.Г., Самсонов Г.В., Лебедев Ю.Я.* // Высокмолекуляр. соединения. 1975. Т. 17. № 8. С. 1870.
15. *Лебедев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2387.
16. *Подосенова Н.Г., Лебедев Ю.Я.* // Там же. 1991. Т. 65. С. 2729.
17. *Цветков В.Н., Эскин В.Э., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 619 с.
18. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерах. М.: Химия, 1987. 305 с.
19. *Тенфорд Ч.* Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. С. 392.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 66.093.6:661.842.455

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ДЕГИДРАТАЦИИ ДИГИДРАТА ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

© 1994 г. Л. Г. Березкина, Е. А. Сарычева

Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. Я.В. Самойлова, Москва
Поступила в редакцию 29.10.93 г.

Изучена дегидратация дигидрата дикальцийфосфата в кинетических и равновесных условиях с использованием динамического хроматографического метода. Показано, что в условиях интенсивного отвода паров воды (кинетический режим) процесс протекает в одну макростадию, без индукционного периода, с нарастанием скорости во времени и энергией активации 57 ± 4 кДж/моль. В условиях программированного нагрева и при снижении скорости отвода паров воды установлено, что процесс разложения кристаллогидрата протекает в две стадии, с образованием промежуточного аморфного гидрата $\text{CaHPO}_4 \cdot (2 - n)\text{H}_2\text{O}$, где n в зависимости от условий эксперимента варьируется в пределах 0.6 - 0.85. При исследовании процесса в равновесных условиях найдена зависимость $\lg p - 1/T$ для двух стадий процесса.

Процессу дегидратации дигидрата дикальцийфосфата (ДДКФ) посвящено значительное число исследований. Установлено, что конденсации фосфата с образованием пирофосфата ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) предшествует отщепление кристаллизационной воды с образованием безводного CaHPO_4 . Однако имеющиеся литературные данные о кинетических и термодинамических характеристиках процесса удаления кристаллизационной воды из дигидрата дикальцийфосфата существенно различны.

Результаты исследований могут быть суммированы следующим образом. В работах [1, 2] сделано заключение, что отщепление двух молей кристаллизационной воды происходит в одну стадию с образованием CaHPO_4 ; в ряде работ предлагается двухстадийная схема процесса с образованием в качестве промежуточного продукта гидрата $\text{CaHPO}_4 \cdot (2 - n)\text{H}_2\text{O}$, где $n \approx 0.5$ моля [1, 3] или приближается к 1 [4 - 6]. Имеются также указания об образовании жидкой фазы при обезвоживании и ее выкипании в ходе нагрева образца [1, 4, 7]. Все авторы отмечают существенное влияние на процесс давления паров воды в зоне реакции. Однако исследование процесса дегидратации ДДКФ в равновесных условиях в литературе не описано. При рентгенографическом исследовании продуктов дегидратации новых кристаллических фаз, отличных от исходного дигидрата и безводного дикальцийфосфата, не обнаружено.

Основным ограничением указанных выше исследований является невозможность контролировать содержание паров воды в зоне реакции; сведения о скорости удаления и остаточном давлении паров воды в зоне реакции носят качественный характер.

В данной работе для изучения кинетики и равновесия процесса дегидратации ДДКФ использовали разработанный ранее динамический хроматографический метод, основные особенности и

преимущества которого описаны в работах [8, 9]. Метод основан на включении химического реактора с исследуемым образцом в поток газа-носителя перед измерительной ячейкой детектора по теплопроводности газового хроматографа. Путем варьирования величины навески в U-образном реакторе и скорости потока газа-носителя создаются условия для протекания реакции в кинетической области (скорость удаления паров воды из зоны реакции много больше скорости ее поступления в результате разложения образца); при этом на диаграммной ленте потенциометра регистрируется кинетическая кривая выделения воды в дифференциальной форме.

При больших навесках образца процесс протекает в равновесных условиях, при которых обеспечивается насыщение потока газа-носителя выделяющимися парами воды. На диаграммной ленте регистрируется равновесная концентрация паров воды в виде горизонтальной прямой или ступенчатой выходной кривой при комбинации изотермических выдержек и программированного нагрева образца [9]. Соблюдение кинетического режима или равновесных условий обеспечивается независимостью измеряемых характеристик от условий эксперимента в определенных для каждой области пределах.

Специальные эксперименты показали, что дегидратация ДДКФ в кинетической области протекает при навесках меньше 0.1 г и скорости газа-носителя больше 60 см³/мин; равновесные условия обеспечиваются при исходной навеске образца больше 10 г и скорости газа-носителя меньше 40 см³/мин. Возможно также создание таких условий отвода паров воды, при которых разложение протекает в переходном режиме.

Количество выделяющейся воды и ее концентрацию в потоке газа-носителя определяли на основе абсолютной калибровки. Воспроизводимость в

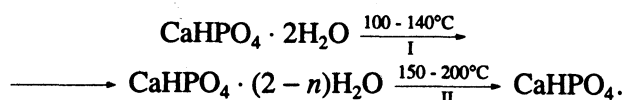
кинетических экспериментах $\pm 7\%$, для переходной области $\pm 10\%$, в равновесных условиях $\pm 7\%$.

Для уменьшения времени достижения заданной температуры (до 10 с) в изотермических экспериментах производили вбрасывание образца в предварительно нагретый реактор. Запаздывание показаний в кинетических экспериментах не превышало 15 с; температуру в зоне реакции поддерживали с точностью ± 0.1 К.

Рентгенофазовый анализ продуктов проводили на дифрактометре ДРОН-3 на CoK_{α} -излучении, в интервале углов 2θ , равном $5^{\circ} - 7^{\circ}$, с Ni-фильтром. Удельную поверхность образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота из смеси с гелием хроматографическим методом. Исходным материалом являлся $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – реактив, квалификации “х. ч.”.

На рис. 1 представлены кинетические кривые дегидратации ДДКФ в кинетической области в изотермических условиях. Удаление воды протекает в одну стадию с образованием безводного CaHPO_4 . Процесс начинается без индукционного периода с нарастанием скорости во времени; максимум скорости процесса достигается в течение 1 мин во всем изучаемом интервале температур. Относительно быстрая дегидратация (с потерей двух молей воды) протекает при температурах выше 130°C ; при более низких температурах для полного выделения кристаллизационной воды требуются длительные выдержки. Кажущаяся энергия активации дегидратации, определенная по зависимости максимальной скорости от температуры [10], составила 57 ± 4 кДж/моль. Снижение величины $E_{\text{акт}}$ за счет диффузионного торможения слоем продукта при возрастании степени дегидратации не обнаружено, что косвенно согласуется с данными о большей плотности CaHPO_4 (2.92 г/см^3) по сравнению с плотностью исходного дигидрата – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.31 г/см^3) и, соответственно, с образованием пористого слоя продукта.

В неизоотермических условиях при линейных режимах нагрева 4 - 6 К/мин в интервале навесок 0.5 - 1 г и скорости потока гелия 40 - 60 $\text{см}^3/\text{мин}$ за счет ухудшения условий отвода паров воды из реактора наблюдается разделение процесса на стадии (рис. 2). В температурном интервале $50 - 70^{\circ}\text{C}$ фиксируется удаление гигроскопической воды. Непосредственно дегидратация протекает в две стадии (I и II) в соответствии со следующей схемой:



Необходимо указать, что степень разделения процесса на стадии I и II, температурные интервалы стадий и величина n меняются при варьировании условий эксперимента, в частности, величина $n = 0.6 - 0.8$ моля и, соответственно, содержание воды в промежуточном гидрате $\text{CaHPO}_4 \cdot (1.15 - 1.4)\text{H}_2\text{O}$. Наблюдаемая зависи-

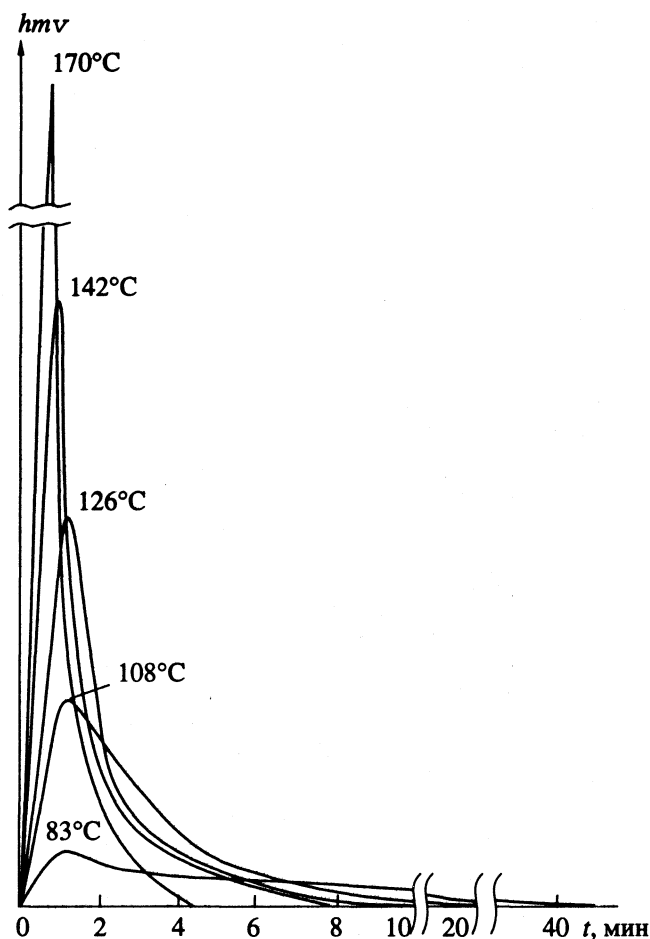


Рис. 1. Кинетические кривые дегидратации $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в изотермических условиях (навеска 2×10^{-2} г, скорость газа-носителя $100 \text{ см}^3/\text{мин}$).

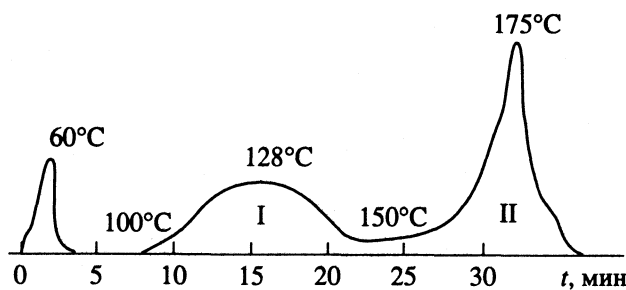


Рис. 2. Кривые дегидратации $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при линейном режиме нагрева 4 К/мин (навеска 1 г).

мость параметров процесса от условий эксперимента, влияющих на отвод воды из зоны реакции, характерна для переходного режима.

Как указывалось, при больших навесках в U-образном реакторе поток газа-носителя, проходящий через слой дигидрата, насыщался парами воды до равновесной концентрации. На рис. 3 высота каждой ступени прямо пропорциональна равновесному давлению воды при постоянной температуре. Как видно, в одном опыте можно

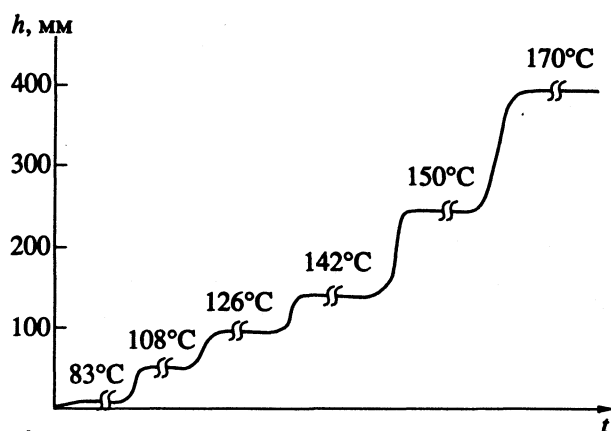


Рис. 3. Ступенчатая выходная кривая регистрации равновесного давления водяного пара над $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при изотермических выдержках образца в интервале температур 90 - 170°C.

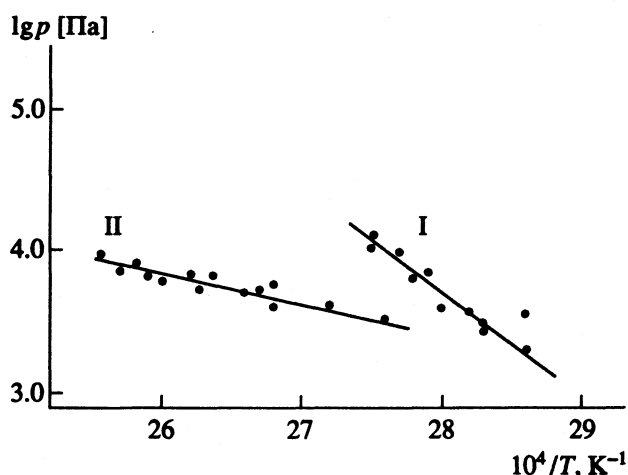


Рис. 4. Зависимости равновесного давления паров воды от температуры при дегидратации $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

получить равновесные данные по дегидратации в достаточно широком температурном интервале. Зависимость равновесного давления паров воды от температуры представлена на рис. 4. Как видно, процесс описывается двумя прямыми (что согласуется с двухстадийной схемой процесса):

$$\lg p = 25.1 - 7650/T, \quad (\text{I})$$

$$\lg p = 8.69 - 1870/T \quad (\text{II})$$

с коэффициентами корреляции 0.985 и 0.950 для I и II стадий соответственно. Теплоты реакций дегидратации составляют

$$\Delta H_1 = 146 \pm 8.7 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{II}} = 35.7 \pm 2.9 \text{ кДж/моль}.$$

Эти величины существенно отличаются от значений, рассчитанных из данных неизотермических дериватографических экспериментов в работе [3].

При быстром подъеме температуры (15 - 20 К/мин) до 98 - 100°C на I стадии процесса дегидратации фиксировали увеличение парциального давления вплоть до 600 - 700 мм рт. ст., существенно превышающее равновесное. Следует полагать, что в этих условиях процесс дегидратации сопровождается образованием системы твердое состояние-жидкость-газ, где жидкая фаза представляет собой насыщенный раствор частично обезвоженного гидрата.

При рентгенографическом исследовании продуктов дегидратации кристаллическими фазами являлись CaHPO_4 или смесь $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$. Промежуточный гидрат в виде новой кристаллической фазы не обнаружен. Следует, однако, отметить, что дифракционная картина существенно зависит от условий дегидратации. В ходе процесса дегидратации наблюдается уширение и снижение интенсивности полос по сравнению с исходным дигидратом.

Рассмотрение полученных данных позволяет сделать заключение, что дегидратация является

сложным многостадийным процессом, в ходе которого могут образовываться промежуточные аморфные гидраты. Косвенным подтверждением образования аморфных фаз является увеличение удельной поверхности в ходе обезвоживания от 2.2 до 12.5 м²/г. Такая интерпретация результатов может объяснить также значительно меньшее значение ΔH_{II} по сравнению с ΔH_1 и переменное значение показателя n в промежуточном гидрате.

Таким образом, проведенное комплексное исследование при широком варьировании условий эксперимента показало, что дегидратация ДДКФ является сложным многостадийным процессом, включает поэтапное разрушение исходной структуры и кристаллизацию продукта из промежуточной твердой аморфной фазы или насыщенных растворов. Формы связи воды в продуктах дегидратации требуют дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев: Наук. думка, 1987. С. 56.
2. Печковский В.В., Щегров Л.Н., Шульман А.С. и др. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 9. С. 2360.
3. Здуко А.Т., Ваймакис Т.Х. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 8. С. 1983.
4. Rabatin J.G., Gale R.H., Newkirk A.E. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 4. P. 491.
5. Ball M.C., Casson M.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. № 1. P. 34.
6. Larson H. // Ind. Eng. Chem. 1935. V. 7. P. 401.
7. Вольфович С.И., Урусов В.В. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1951. № 4. С. 341.
8. Bereskina L.G., Borisova S.I., Tamm N.I. // J. Chromatogr. 1972. V. 69. P. 31.
9. Березкина Д.Г., Борисова С.И., Мельникова С.В. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 418.
10. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980. С. 198.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.65

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОРОГОВЫХ НАПРЯЖЕНИЙ
ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ
В СМЕКТИЧЕСКОМ А ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ**

© 1994 г. Х. Ф. Аббасов, Д. Ф. Алиев

Бакинский государственный университет

Поступила в редакцию 04.06.91 г.

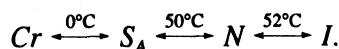
Исследованы условия, обеспечивающие термостабильные значения пороговых напряжений возникновения электрогидродинамической неустойчивости и конфокально-гомеотропного перехода, имеющих место в смектическом А жидком кристалле с положительной диэлектрической анизотропией.

Долговременная оптическая память, выгодно отличающая смектические А жидкие кристаллы от других типов, привела к их широкому применению в устройствах обработки и отображения информации [1, 2].

Одним из требований, предъявляемых оптоэлектроникой на такие электрооптические материалы помимо таких, как уменьшение пороговых напряжений возникновения рабочих эффектов – электрогидродинамической неустойчивости (ЭГДН) [3] и полевого эффекта [4], улучшение контрастности, временных характеристик, является и термостабильность указанных характеристик в широком температурном интервале, включающем комнатные температуры.

В данной работе исследованы условия, обеспечивающие термостабильные значения пороговых напряжений возникновения электрогидродинамической неустойчивости и конфокально-гомеотропного перехода, имеющих место в смектическом А жидком кристалле (ЖК) с положительной диэлектрической анизотропией.

Объект исследования – четырехкомпонентная смесь (А), созданная на основе нитрофенилового эфира октилоксибензойной кислоты, бутилфенилового эфира гексилбензойной кислоты, пентилцианобифенила и алкоксибензойной кислоты. Указанная композиция проявляет смектическую А фазу в широком температурном интервале, охватывающем комнатные:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения поперечных компонент электропроводности σ_{\perp} и диэлектрической проницаемости ЖК ϵ_{\perp} качественную планарную текстуру получали путем нанесения на поверхность электродов тонкого слоя раствора лака (0.001 мас. %) в ацетоне. Для измерения продольных компонент σ_{\parallel} и ϵ_{\parallel} гомеотропную текстуру получали с помощью

полевого эффекта при относительно высоких частотах ($f = 20$ кГц) электрического поля. Все измерения проводили на установке, собранной на основе поляризационного микроскопа. Эффективная площадь электрооптических ячеек составляла ~ 1 см², а толщина ~ 10 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Относительно термостабильные значения пороговых напряжений возникновения как ЭГДН, так и конфокально-гомеотропного перехода, наблюдались (рис. 1) в случае смеси Б (в матрицу А введена ионная добавка ($\approx 0.001\%$) тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ)) и смеси В (второй компонент матрицы А заменен нематиком – гексилфениловым эфиром бутоксибензойной кислоты).

Для объяснения результатов эксперимента были рассмотрены температурные зависимости

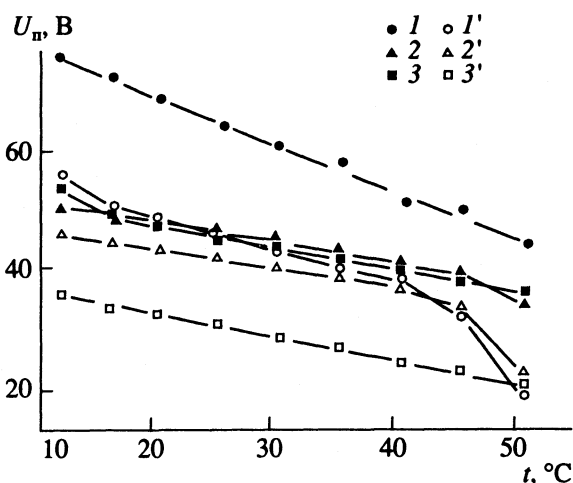


Рис. 1. Температурные зависимости пороговых напряжений возникновения электрогидродинамической неустойчивости (1 - 3) и конфокально-гомеотропного перехода (1' - 3'), осуществляемых в композициях А (1, 1'), Б (2, 2'), В (3, 3').

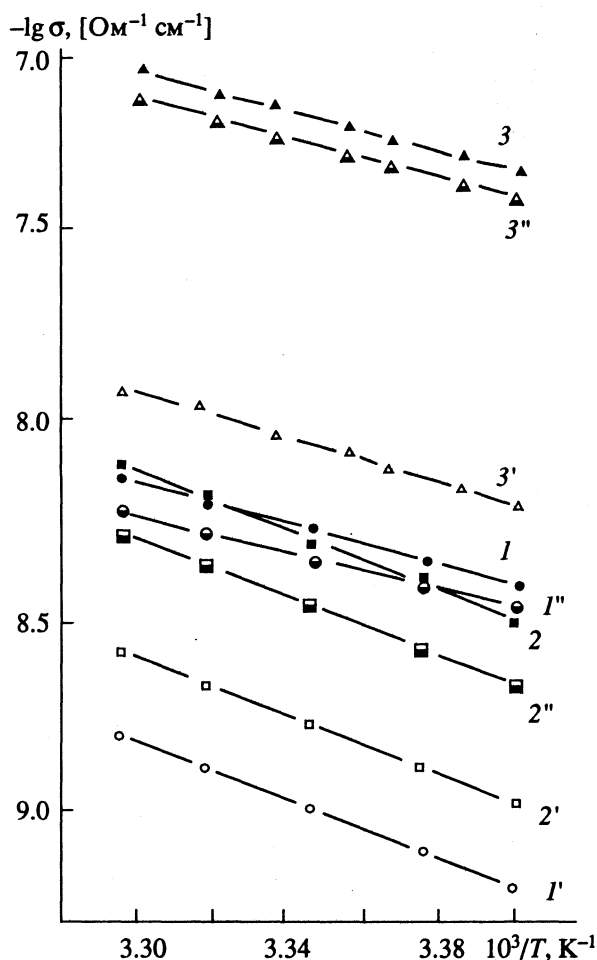


Рис. 2. Температурные зависимости поперечного ($I-3$), продольного ($I'-3'$) компонент электропроводности и ее анизотропии ($I''-3''$) композиций А ($I-I''$), Б ($2-2''$) и В ($3-3''$); значения $E_a = 0.74$ (I''), 0.76 ($2', 2'', 3, 3''$), 0.80 (2), 0.85 (I), 1.00 ($3'$) и 1.26 эВ (I').

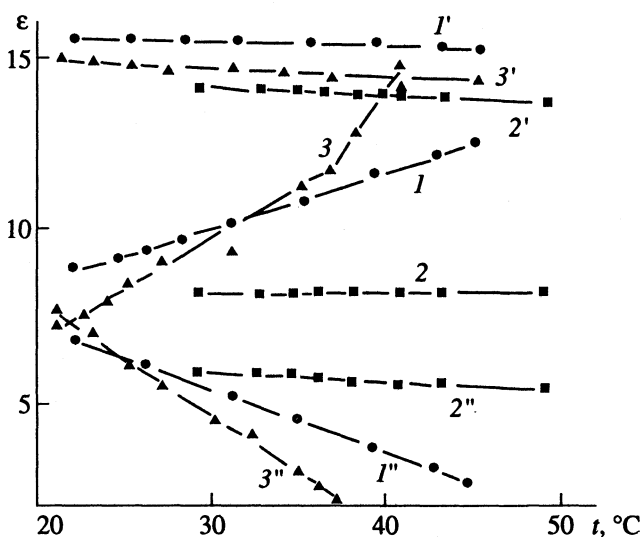


Рис. 3. Температурные зависимости поперечных ($I-3$), продольных ($I'-3'$) компонент диэлектрической проницаемости и ее анизотропии ($I''-3''$) композиций А ($I-I''$), Б ($2-2''$) и В ($3-3''$).

компонентов электропроводности и ее анизотропии (рис. 2), а также компонентов диэлектрической проницаемости и ее анизотропии (рис. 3) приготовленной ЖК-композиции.

Согласно модели Герста-Гуссенса [5] пороговое напряжение возникновения ЭГДН из исходной гомеотропной текстуры определяется по формуле

$$\frac{1}{2} U_n^2 = \frac{\pi d (K_{\parallel} \bar{B})^{1/2} \epsilon_{\perp} (1 + \omega^2 \tau^2)}{\epsilon_{\parallel} (-\Delta\sigma) \tau (1 - \omega^2 \tau_a^2)}, \quad (1)$$

где $\tau = \epsilon_{\perp} / 4\pi\sigma_{\perp}$, $\tau_a = \Delta\epsilon / 4\pi(-\Delta\sigma)$, K_{\parallel} – модуль упругости поперечного изгиба, \bar{B} – модуль сжатия смектических слоев, ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} – продольная и поперечная компоненты диэлектрической проницаемости, $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ – диэлектрическая анизотропия, σ_{\parallel} и σ_{\perp} – продольная и поперечная компоненты электропроводности, $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ – ее анизотропия, ω – круговая частота приложенного электрического поля.

В случае низких частот, когда осуществляется ЭГДН (для $f = 20$ Гц, $\sigma_{\perp} \approx |\Delta\sigma| \approx 5 \times 10^{-8}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$; $\epsilon_{\perp} \approx \Delta\epsilon \approx 5$, $\omega^2 \tau^2 \approx \omega^2 \tau_a^2 \approx 10^{-6} \ll 1$), из соотношения Герста-Гуссенса получаем

$$U_n^2 / 2 = 4\pi^2 d (K_{\parallel} \bar{B})^{1/2} \sigma_{\perp} / \epsilon_{\parallel} (-\Delta\sigma). \quad (2)$$

Определим связь между электропроводностями смеси и ее компонентами, для чего воспользуемся приближенным выражением электропроводности ЖК [6]:

$$\sigma = \frac{z^2 e^2 n}{6\pi\eta a \left\{ 1 - \frac{N}{3} [\alpha + \mu^2 / (3\epsilon_0 kT)] \right\}}, \quad (3)$$

где ze – заряд, n – концентрация, a – радиус ионов, N – концентрация, α – поляризуемость, μ – дипольный момент молекул жидкого кристалла, η – вязкость среды.

Если учесть формулу Дебая

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3\epsilon_0 kT} \right), \quad (4)$$

то (3) преобразуется к виду

$$\sigma = z^2 e^2 n (\epsilon + 2) / 18\pi\eta a. \quad (5)$$

Для двухкомпонентной смеси концентрация ионов, а также диэлектрическая проницаемость определяются аддитивным законом

$$n = n_1 + n_2, \quad \epsilon = (1 - c)\epsilon_1 + c\epsilon_2, \quad n_2 = \rho N_A c / M_2, \quad (6)$$

где n_1 и n_2 – концентрация заряженных частиц в матрице и добавке соответственно, c – концентрация молекул добавки в смеси, ϵ_1 и ϵ_2 – диэлектрические проницаемости матрицы и добавки, ρ –

плотность ЖК, M_2 – молярная масса добавки, N_A – постоянная Авогадро. Тогда электропроводность смеси будет равна

$$\sigma_{см} = z^2 e^2 (n_1 + n_2) [(1 - c) \epsilon_1 + c \epsilon_2 + 2] / 18 \pi \eta a. \quad (7)$$

В случае, когда $c \ll 1$, из (7) получим

$$\sigma_{см} = \frac{z^2 e^2 n_1 (\epsilon_1 + 2)}{18 \pi \eta a} + c \frac{z^2 e^2 (\epsilon_1 + 2) \rho N_A}{18 \pi \eta a M_2}. \quad (8)$$

Из выражения (8) можно определить критическую концентрацию, начиная с которой вклад ионной добавки в электропроводность смеси будет доминирующим:

$$c_{кр} \geq n_1 M_2 / \rho N_A. \quad (9)$$

В нашем случае при использовании в качестве добавки ТБАБ ($M_2 = 322$), когда матрицей служит смектическая ЖК композиция А ($\rho \approx 1 \text{ г/см}^3$, $n_1 \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ [7]), величина критической концентрации составляет $c_{кр} \approx 0.3 \times 10^{-6}$ М. Согласно [7], температурная зависимость электропроводности смектического А ЖК, в основном, определяется температурной зависимостью концентрации носителей заряда (протонов), при этом подвижность носителей слабо зависит от температуры ($\Delta E_\mu \approx 0.15$ эВ), что выполняется и для нашей матрицы. В случае введения ионной добавки в матрицу, начиная с концентрации $c_{кр}$, преобладает ионный механизм проводимости, температурная зависимость которой определяется только подвижностью ионов, поэтому для концентрации $c = 10^{-5} \approx 30 c_{кр}$ из рис. 2 следует, что $\sigma_\perp / (-\Delta\sigma) \sim \exp[-(E_\perp - E_\Delta) / kT] = 1$. В этом случае пороговое напряжение возникновения ЭГДН (см. формулу (2)) имеет слабую температурную зависимость, обусловленную изменением модулей упругости K_\parallel , \bar{B} .

Пороговое напряжение возникновения полевого эффекта (конфокально-гомеотропного перехода) определяли, решая систему уравнений баланса заряда, движения жидкости и движения директора для исходной планарной текстуры смектика А

$$\frac{1}{2} U_n^2 = \frac{\pi d (K_\parallel \bar{B})^{1/2} \epsilon_\parallel}{\epsilon_\perp (-\Delta\sigma) \tau} \frac{1 + \omega^2 \tau^2}{1 - \omega^2 \tau_a^2}, \quad (10)$$

где $\tau = \epsilon_\parallel / 4\pi\sigma_\parallel$, $\tau_a = \Delta\epsilon / 4\pi(-\Delta\sigma)$. Поскольку полевой эффект возникает для квазипланарной

текстуры при высоких частотах ($f = 200$ кГц, $\omega^2 \tau^2 \approx \omega^2 \tau_a^2 \approx 10^2 \gg 1$), то из формулы (10) получаем

$$U_n^2 / 2 = 4\pi^2 d (K_\parallel \bar{B})^{1/2} \epsilon_\parallel / \epsilon_\perp \Delta\epsilon. \quad (11)$$

Для концентрации $c = 10^{-5} \ll 1$ из данных рис. 3 в соответствии с формулой (11) имеем

$$\Delta\epsilon_{см} = (1 - c) \Delta\epsilon_m + c \Delta\epsilon_d \approx \Delta\epsilon_m \approx 150 t^{-0.98},$$

$$\epsilon_{\perp см} \approx \epsilon_{\perp м} \approx 1.5 t^{0.57}, \quad \epsilon_{\parallel см} \approx \epsilon_{\parallel м} = 15,$$

$$U_n^2 \sim (K_\parallel \bar{B})^{1/2} \epsilon_\parallel / \epsilon_\perp \Delta\epsilon \sim (K_\parallel \bar{B})^{1/2} t^{0.4},$$

где индексы “см”, “м” и “д” относятся соответственно к смеси, матрице и добавке; t – температура, °С. Поэтому температурная зависимость порогового напряжения возникновения конфокально-гомеотропного перехода для матрицы и смеси одинакова и определяется, в основном, слабым изменением K_\parallel и \bar{B} с температурой.

Таким образом, проведенный нами анализ показывает, что для температурной стабилизации порогового напряжения возникновения электрогидродинамической неустойчивости, осуществляемой в смектической А фазе жидкого кристалла с положительной диэлектрической анизотропией ЖК-композицию необходимо легировать ионной добавкой такой концентрации, при которой вклад ее в электропроводность смеси является доминирующим, а для стабилизации порогового напряжения полевого эффекта необходимо, чтобы отношение $\epsilon_\parallel / \epsilon_\perp \Delta\epsilon$ не изменялось с температурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dazai F., Uchida T., Wada M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1977. V. 34. P. 197.
2. Steers M., Hareng M. // J. Phys. 1976. V. 37. Collog. C3. P. c3 - 194 - c3 - 151.
3. Чирков В.Н., Алиев Д.Ф., Раджабов Г.М., Зейналы А.Х. // ЖЭТФ. 1978. Т. 24. С. 1922.
4. Gossiansky M., Yeager Y., Mercea-Roussel A. // J. Phys. 1975. V. 36. P. 313.
5. Geurst I.A., Goossens W.J. // Phys. Letts. 1972. V. 41A. № 4. P. 369.
6. Aliiev D.F., Abbasov H.F. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 151. P. 345.
7. Грициенко Н.И., Рогоза А.В., Грубинко В.В. // Укр. физ. журн. 1987. Т. 32. № 6. С. 880.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.422.27

ДИФФУЗИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ ВОДЫ
В КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ
НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИФЕНИЛЕНФТАЛАМИДОВ

© 1994 г. В. И. Волков, С. А. Корочкова, И. А. Нестеров, Ю. Э. Кириш, С. Ф. Тимашев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 23.08.93 г.

Импульсными методами ЯМР изучены процессы самодиффузии и диффузионная подвижность молекул воды в пленках, изготовленных из сульфонатсодержащих ароматических полиамидов, в зависимости от способа их получения, состава, типа противоиона. С помощью метода ЭПР получена информация о структурных особенностях фрагментов полимерной матрицы, содержащих сульфогруппы. Установлено, что принципиальную роль в процессе диффузионного перемещения молекул H_2O в ароматических полиамидах играют амидные группы, обладающие сильной гидратирующей способностью. На основании проведенных исследований построена модель транспортного канала для молекул H_2O в данных полимерных системах.

Изучение диффузионной подвижности молекул воды в мембранообразующих полимерах может дать необходимую информацию для понимания механизмов избирательного транспорта ионов и различных компонентов водно-органических смесей в ионообменных и перапорационных мембранах.

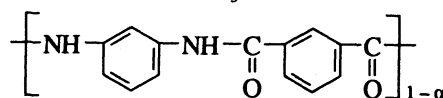
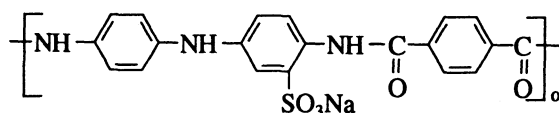
В данной работе для исследования процессов диффузионного переноса молекул H_2O в мембранах на основе сульфонатсодержащих полифениленфталамидов использованы импульсные методы ЯМР, в том числе метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, позволяющий изучать самодиффузию отдельных водородсодержащих компонентов в полимерных материалах на различных пространственных масштабах [1, 2].

Изучались процессы вращательной и трансляционной подвижности воды в пленках на основе сульфосодержащих ароматических полиамидов в зависимости от способа их приготовления, состава, типа противоиона. Для получения дополнительной информации о структурных особенностях фрагментов полимерной матрицы, включающих сульфокислотные группы, использовались данные по ЭПР ионов меди(II), введенных в мембраны в качестве противоионов.

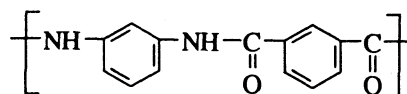
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе выбраны ароматические полиамиды, синтезируемые поликонденсацией натриевой соли 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты и *m*-фенилендиамина в различном их соотношении с хлор-

ангидридом изофталевой кислоты, следующего строения:



Использованы также ароматические полиамиды, не содержащие сульфогрупп, а именно поли-*m*-фениленизофталамид:



Методика изготовления пленок описана в работе [3]. Пленки готовили как из сополимеров, так и из механических смесей данных компонентов в различном их соотношении из растворов в ДМФА.

Измерения коэффициентов самодиффузии воды D_s в мембране проводились на спектрометре, созданном на кафедре молекулярной физики Казанского государственного университета [2]. Сигнал ЯМР наблюдался на протонах. Трехимпульсная последовательность стимулированного эха с импульсным градиентом магнитного поля, применяемая в эксперименте, представлена на рис. 1, из которого видно, что градиент магнитного поля задан в виде двух составляющих: постоянного градиента величиной g_0 и двух прямоугольных импульсов с длительностью δ и амплитудой g .

Действие радиочастотного 90° -импульса, подающегося с резонансной частотой, заключается в повороте суммарного магнитного момента

протонов на 90° относительно постоянного магнитного поля. При этом, если в промежутке времени $0-\tau$ магнитные моменты ядер расходились по фазам, то после 90° -импульса они вновь начинают собираться вплоть до момента $2\tau + \tau_1$. Это точно выполняется только в том случае, когда частоты прецессии каждого отдельного магнитного момента будут постоянными в течение всего промежутка времени $0-(2\tau + \tau_1)$, что означает неизменность пространственного расположения ядер.

В случае трансляционных перемещений смещение любого ядра в неоднородном магнитном поле приведет к изменению его частоты прецессии, что в свою очередь будет сопровождаться уменьшением амплитуды сигнала спинового эха. Непосредственное определение коэффициентов самодиффузии в эксперименте производится из вычисления тангенса угла наклона огибающей отношения амплитуд эха при включенном и выключенном градиенте $A(2\tau, \tau_1, g)/A(2\tau, \tau_1, 0)$ при варьировании величины g [2].

Спад сигнала спинового эха (диффузионное затухание) может быть представлен как сумма экспонент:

$$A = \sum p_i \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 t_d D_{si}),$$

где γ – гидромагнитное отношение, δ – длительность импульса градиента, t_d – интервал между импульсами градиента (время диффузии), D_{si} – коэффициент самодиффузии i -го компонента в смеси, p_i – величина, пропорциональная доле i -го компонента в смеси.

Метод ЯМР, основанный на явлении спинового эха в присутствии импульсных градиентов магнитного поля, в сравнении с традиционными методами исследования диффузионной подвижности (например, методом радиоактивных индикаторов) позволяет определять коэффициенты самодиффузии малых молекул в фазе мембраны в широких пространственных масштабах.

В исследуемых системах значения коэффициентов самодиффузии воды изменялись от 10^{-13} до 10^{-9} м²/с, а время t_d – от 10^{-3} до 1 с. С учетом этого и исходя из соотношения $l = (6D_s t_d)^{1/2}$ диапазон пространственных масштабов составил от 10^{-8} до 10^{-4} м.

Измерение времен продольной T_1 и поперечной T_2 релаксаций осуществлялось с применением импульсных последовательностей 180– τ –90 и 90– τ –180 соответственно [4].

Спектры ЭПР меди(II) регистрировались на спектрометре ER-420 фирмы "Bruker" с частотой модуляции постоянного магнитного поля 100 кГц, температура исследуемых образцов составляла 77 и 293 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены типичные зависимости амплитуд сигналов спинового эха от квадрата величины градиента магнитного поля, наблюдаемые в образцах мембран (как сополимеров, так и смесей) во всей области значений α . Видно, что диффузионное затухание одноэкспоненциально. Такой характер диффузионного затухания может указывать на то, что либо трансляционные движения молекул воды характеризуются одним временем корреляции τ_c , либо частоты перескоков молекул воды в различных участках мембраны различны, но между этими участками осуществляется быстрый обмен молекулами воды с временем обмена, много меньшим t_d . В последнем случае измеряется средний коэффициент диффузии.

Для того чтобы различить указанные два случая были изучены процессы протонной магнитной релаксации воды. Температурные зависимости времен T_1 и T_2 представлены на рис. 3. Зависимости логарифма времени спин-решеточной релаксации T_1 от обратной температуры имеют плавный минимум (кривые 1, 2, рис. 3), в то время как для спин-спиновой релаксации аналогичные зависимости линейны, причем $T_1 \gg T_2$ во

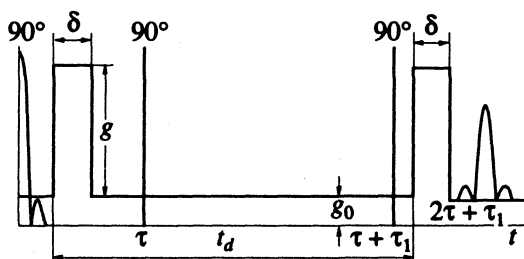


Рис. 1. Трехимпульсная последовательность стимулированного эха с импульсным градиентом магнитного поля; 90° – радиочастотные импульсы, g и δ – амплитуда и длительность импульсов градиента, g_0 – величина постоянного градиента.

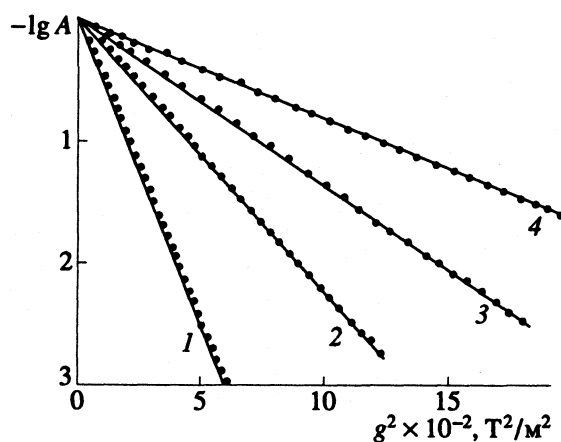


Рис. 2. Зависимости амплитуды сигнала спинового эха от квадрата градиента магнитного поля (диффузионное затухание) для образцов с $\alpha = 0.36$ (1), 0.56 (2), 0.69 (3), 1 (4).

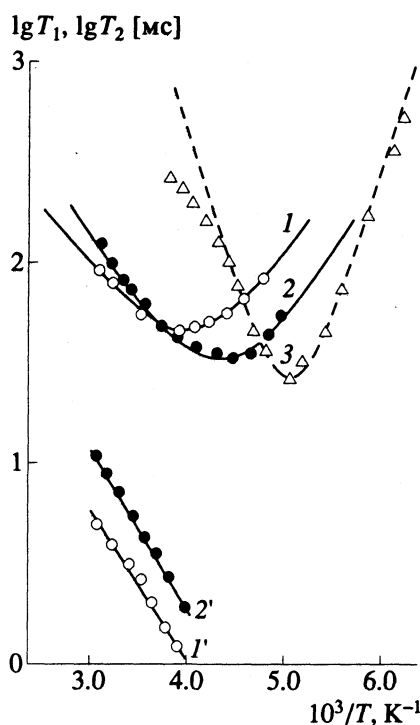


Рис. 3. Температурные зависимости времен спин-решеточной T_1 (1 - 3) и спин-спиновой T_2 (1', 2') магнитной релаксации протонов молекул воды в сополимерах (1, 1') и механических смесях (2, 2') $\alpha = 0.8$; линии 1, 1', 2, 2' - расчет на основании [5], данные [11] для Na^+ -формы перфторированных сульфокатионитовых мембран.

всем исследуемом интервале температур. Такое поведение функций $\lg T_1(1/T)$ и $\lg T_2(1/T)$ однозначно указывает на то, что диффузионные движения молекул воды в этих мембранах не могут быть охарактеризованы одним временем корреляции.

Хорошее согласие экспериментальных значений времен релаксации с расчетными кривыми $\lg T_1(1/T)$ и $\lg T_2(1/T)$ может быть достигнуто посредством введения гауссового распределения времен корреляции (сплошные кривые на рис. 3) [5]. В механической смеси содержится 12, в сополимере 4 молекулы воды на звено, в перфторированной сульфокатионитовой мембране 12 молекул воды на сульфогруппу. Для механической смеси $\tau_0 = 3 \times 10^{-13}$ с, $E = 18$ кДж/моль, $\beta = 2$; для сополимера $\tau_0 = 6.5 \times 10^{-13}$ с, $E = 17$ кДж/моль, $\beta = 2$ (β - полуширина кривой распределения в точках, где функция распределения уменьшается в e раз, $\tau_m = \tau_0 \exp(E/RT)$; τ_m - наиболее вероятное значение τ_c , E - кажущаяся энергия активации, R - универсальная газовая постоянная, T - температура в К).

Для того чтобы понять причину столь широкого набора времен корреляции молекулярных движений воды в ароматических полиамидах, обратимся к соответствующим эксперименталь-

ным данным для перфторированных сульфокатионитовых мембран. На рис. 3 пунктирной линией показана температурная зависимость величины T_1 для Na^+ -формы мембраны МФ-4СК, минимум которой выражен более ярко. Этот факт указывает на то, что для перфторированных сульфокатионитовых мембран распределение времен корреляций молекулярных движений воды либо значительно уже, чем для полиамидов, либо отсутствует вовсе.

Существуют две возможные причины широкого распределения времен τ_c в пленках на основе полифениленфталамидов: 1) высокая неоднородность распределения сульфогрупп (что имеет место для сульфокатионитовых систем) [6]; 2) дополнительная локализация молекул воды у $\text{C}=\text{O}$ амидных групп.

На основании данных по ЭПР меди(II) в механических смесях ароматических полиамидов можно утверждать, что сульфогруппы в исследуемых полимерах распределены однородно. Поэтому наблюдаемое в этих системах распределение времен корреляции (более широкое, чем в перфторированных сульфокатионитовых мембранах; рис. 3, ср. кривые 1, 2; 1', 2'; 3, 1) указывает на то, что молекулы воды располагаются не только около SO_3^- -групп, гидратируя катионы, но и могут быть локализованы у амидных групп.

Таким образом, из данных по ЯМР-релаксации следует, что измеряемые в экспериментах ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля коэффициенты самодиффузии воды являются усредненной характеристикой трансляционных перемещений молекул H_2O в мембране, осуществляемых с различными временами корреляции.

Отсутствие зависимости коэффициентов самодиффузии воды от времени диффузии t_d позволяет предположить, что в данных системах перемещение молекул воды происходит в сети транспортных каналов бесконечной длины, включающих сульфокислотные группы, противоионы металлов, а также амидные группы, с которыми молекулы H_2O образуют водородные связи [3].

Из изложенного выше следует необходимость выявления структурных особенностей диффузионных каналов и изучения влияния существующих в них центров гидратации (SO_3^- , CO -группы, противоионы) на подвижность молекул воды.

С целью выяснения влияния состава смеси на структуру транспортных каналов был изучен ЭПР ионов меди(II), введенных в мембраны в качестве противоионов. На рис. 4 представлены спектры ЭПР меди(II) при 77 и 293 К в воздушно-сухих и максимально гидратированных образцах механических смесей ароматических полиамидов. Как следует из анализа данных спектров, ионы меди расположены около сульфогрупп в виде

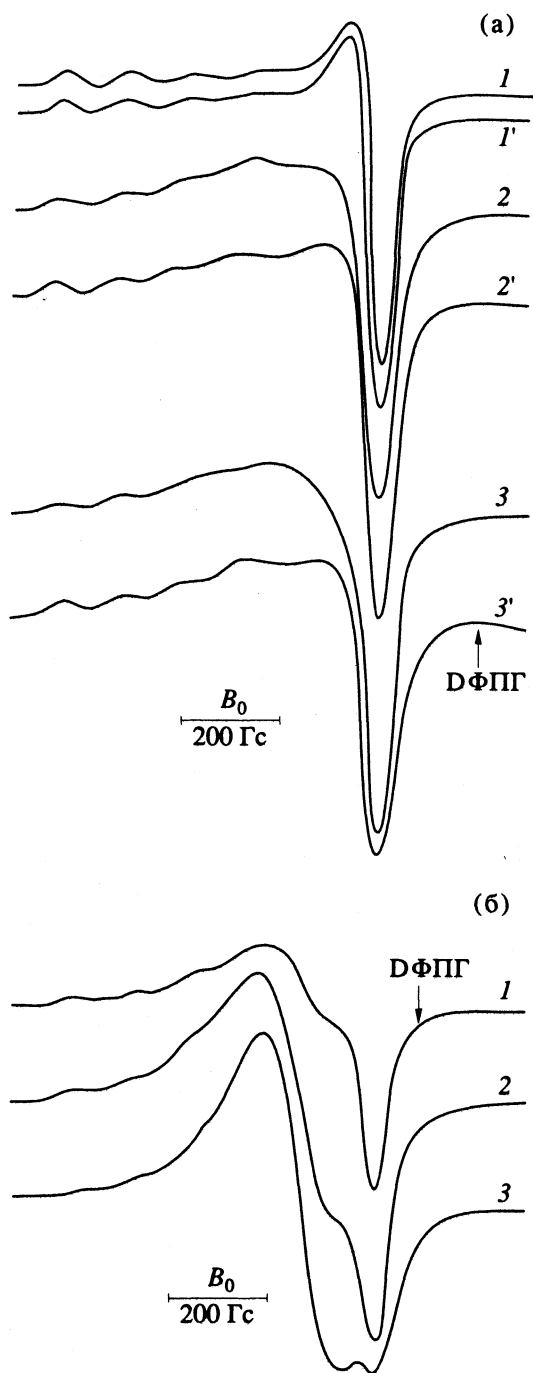


Рис. 4. Спектры ЭПР меди(II) в образцах механических смесей ароматических полиамидов при 77 (а) и 293 К (б); 1 - 3 - воздушно-сухие образцы, 1' - 3' - максимально гидратированные; $\alpha = 0.23$ (1, 1'), 0.56 (2, 2') и 1.0 (3, 3').

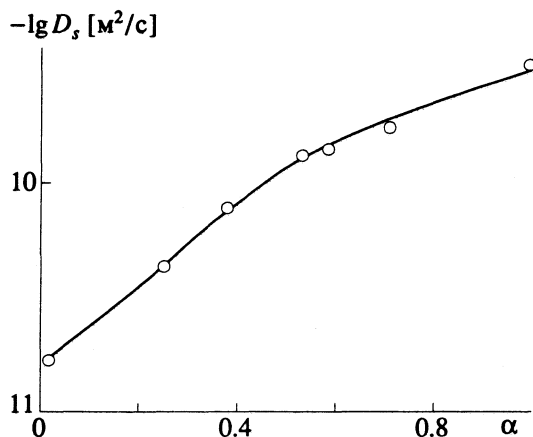


Рис. 5. Зависимость коэффициентов самодиффузии воды в механических смесях ароматических полиамидов от α .

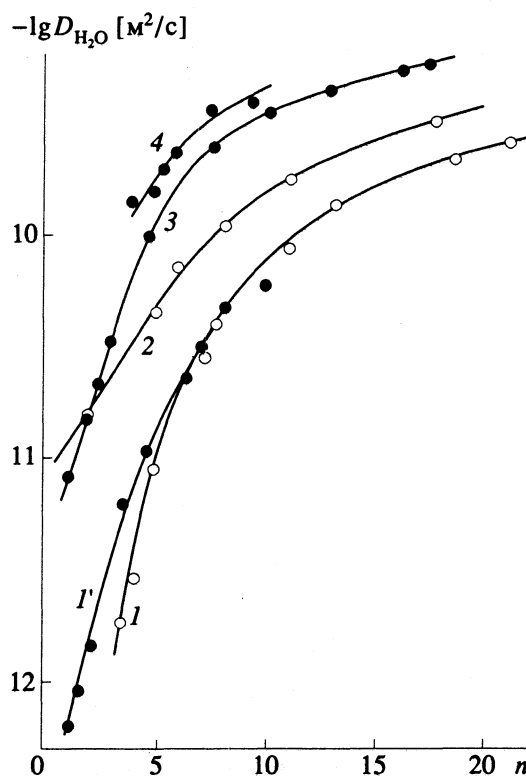


Рис. 6. Зависимости коэффициентов самодиффузии воды от влагосодержания (n - количество молекул воды, приходящееся на звено полимера); 1 и 1' - МФ-4СК, 2 - механические смеси ароматических полиамидов, 3 - КУ-23, 4 - сополимеры ароматических полиамидов; 1 - Li^+ , 1', 2 - 4 - Na^+ -форма.

гексааквакомплексов $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Сопоставление концентрационных зависимостей формы спектров ЭПР в исследуемых пленках и модельных системах, в которых гексааквакомплексы распределены однородно [7], свидетельствует об однородном распределении противоионов Cu^{2+} , а

следовательно, и сульфогрупп в исследуемых полимерах. Из рис. 4б видно, что при комнатной температуре вращение комплексов $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ затруднено [6]. Отсюда следует, что размеры каналов сравнимы с размерами гексааквакомплексов меди и составляют ~ 1 нм.

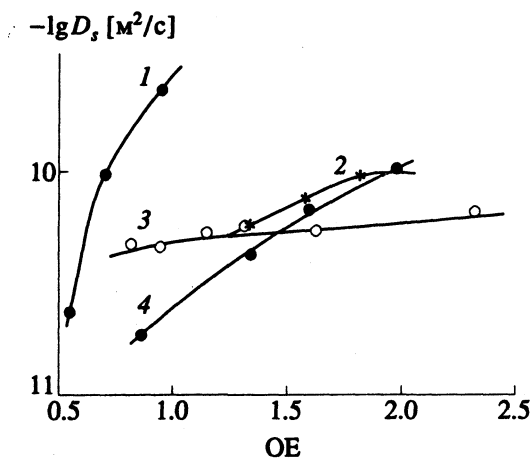


Рис. 7. Зависимости коэффициентов самодиффузии воды от величины обменной емкости (концентрации SO_3^- -групп, мг-экв/г сухой мембраны) при фиксированном влагосодержании $n = 4.5$; 1 – МФ-4СК (Na^+ -форма); 2, 3 и 4 – механические смеси ароматических полиамидов в Cs^+ -, Na^+ - и Li^+ -формах соответственно.

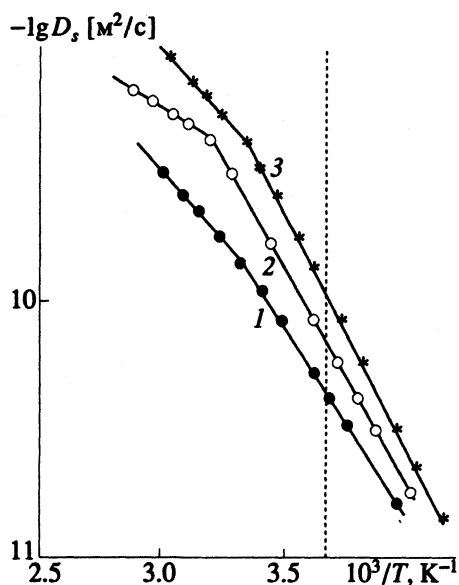


Рис. 8. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии воды в механических смесях ароматических полиамидов; в Cs^+ - (1) и K^+ -формах (2, 3); $\alpha = 1$ (1, 3) и 0.56 (2).

Обращает на себя внимание независимость формы спектров ЭПР Cu^{2+} в мембранах при 77 К от влагосодержания для пленок со значением $\alpha \leq 0.56$. Это указывает на ограниченную сорбцию молекул воды противоионом и функциональными группами (сульфо-, амидные группы) в ионогенном канале, что связано с высокой жесткостью полимерных цепей, определяемой образованием сильных водородных связей между группами NH и CO и большим барьером вращения связи C–N в амидной группе [3]. Для мембран,

изготовленных из ПА-100, наблюдается различие в спектрах ЭПР максимально-гидратированных и воздушно-сухих образцов. Дегидратация таких образцов сопровождается уширением линии ЭПР (спектры 3, 3', рис. 4а), что, в соответствии с [6, 7], указывает на возрастание локальной концентрации ионов меди в ПА-100 с уменьшением влагосодержания. Такой эффект, по-видимому, обусловлен большей подвижностью полимерной матрицы по сравнению с пленками, содержащими поли-*m*-фениленизофталамид, и, как следствие, присутствие воды в пленке ПА-100 увеличивает размеры каналов.

Влияние сульфатсодержащего фрагмента цепи в составе мембраны на самодиффузию показано на рис. 5, 6. Величины D_s возрастают с увеличением α (рис. 5). Представляет интерес сопоставить эти результаты с данными по самодиффузии воды в известных сульфокатионитах: КУ-23 и мембране МФ-4СК. Можно было предположить, что наличие сильно полярных амидных групп в составе полиамидов должно было затруднить процесс перемещения молекул воды вследствие образования сильных водородных связей. Однако, как видно из рис. 6, абсолютные значения коэффициентов самодиффузии воды в области малых влагосодержаний (как в сополимерах, так и в смесях) превосходят аналогичные величины в перфторированной мембране более чем на два порядка [8, 9].

Для того чтобы объяснить большее значение скорости диффузионного транспорта воды в макроскопических масштабах, учтем высокую локальную концентрацию карбонильных групп, находящихся в непосредственной близости к молекулам воды. В перфторированных сульфокатионитовых мембранах частота перескоков между соседними сульфогруппами тем выше, чем меньше расстояние между ними. Об этом, в частности, свидетельствует резкая зависимость коэффициентов самодиффузии воды от обменной емкости в мембране МФ-4СК, представленной на рис. 7 (кривая 1). Амидные группы, являясь дополнительными центрами гидратации, как бы "уменьшают" эффективное расстояние между сульфогруппами, способствуя организации в транспортных каналах (даже при малых влагосодержаниях) разветвленной сетки водородных связей, облегчающих транспорт молекул воды. Таким образом, C=O-группы являются мостиками для переноса воды между сульфогруппами, принадлежащими различным звеньям макромолекул. Отсюда следует, что важную роль в диффузионном перемещении воды играет взаимное расположение SO_3^- - и C=O-групп.

Самые высокие значения коэффициентов самодиффузии воды при всех значениях n обнаружены в сополимерах (кривая 4, рис. 6), что, по-ви-

димому, обусловлено более равномерным распределением сульфогрупп в сополимере по сравнению с механической смесью. Коэффициенты самодиффузии воды слабо зависят от ионной формы мембраны (таблица) и концентрации сульфогрупп (рис. 7). Отсюда следует, что лимитирующей стадией макроскопического диффузионного транспорта является перемещение молекул воды у амидных групп.

Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии воды в пленках на основе ароматических полиамидов носят аррениусовый характер и аппроксимируются уравнением:

$$D = D_0 \exp(-E/RT),$$

где E – энергия активации процесса самодиффузии, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, D_0 – предэкспоненциальный множитель.

Из рис. 8 видно, что в отличие от сульфокатионитов, в частности перфторированных сульфокатионитовых мембран [9, 10], температурные кривые в области 0°C не претерпевают каких-либо изменений. Следовательно, молекулы воды, находящиеся в фазе полимера, не способны образовывать кристаллическую структуру, подобную структуре льда, в результате более сильного взаимодействия с полярными фрагментами полимерной матрицы, чем друг с другом. В сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК в той же области влагосодержаний наблюдается характерный излом при 0°C . В соответствии с [9], этот эффект обусловлен образованием ассоциатов молекулами воды, непосредственно не связанными с противо-

Коэффициенты самодиффузии ($D_s \times 10^{11}$, $\text{м}^2/\text{с}$) воды в механических смесях сульфосодержащих полифениленфталамидов при варьировании значения α и ионной формы

Форма	$\alpha = 1$	$\alpha = 0.69$	$\alpha = 0.56$	$\alpha = 0.36$
H^+	20.0	13.0	9.7	6.9
Li^+	30.0	9.4	7.3	5.2
Na^+	33.0	18.0	14.0	7.5
K^+	21.0	14.0	11.0	6.0
Cs^+	11.0	11.0	8.5	6.5

ионами металлов – основными центрами гидратации в данных системах. В мембранах, изготовленных на основе сульфосодержащих ароматических полиамидов, наличие дополнительных центров гидратации приводит к отсутствию подобных ассоциатов, способных к кристаллизации.

Обращает на себя внимание также то обстоятельство, что по сравнению с перфторированными сульфокатионитовыми мембранами значения энергий активации в случае полиамидных пленок выше и составляют 8 - 9 ккал/моль (в мембранах МФ-4СК значения $E = 4 - 5$ ккал/моль в том же диапазоне температур [9, 10]). Это еще раз указывает на то, что существенную роль в процессах диффузионного переноса в ароматических полиамидах играет не столько энергетика процесса, сколько энтропийный фактор [10], характеризующий химическое окружение диффундирующей частицы, в нашем случае – это амидные группы.

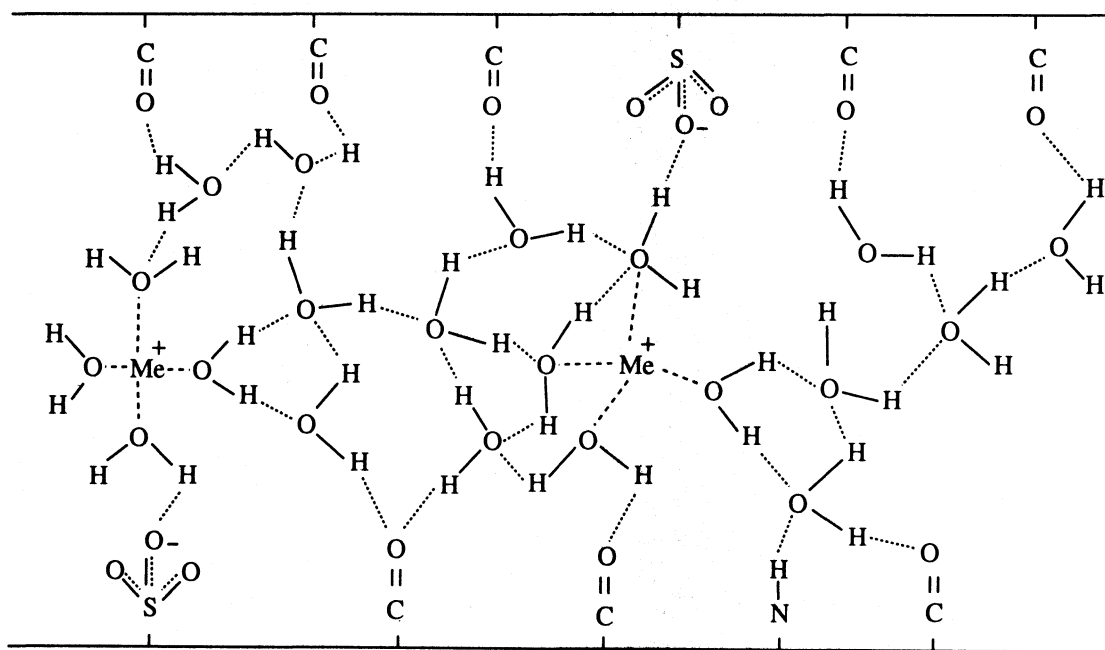


Рис. 9. Схематическое изображение транспортного канала для молекул воды в мембранах на основе ароматических полиамидов.

И еще одна особенность, обнаруженная для полиамидных мембран. На температурных зависимостях коэффициентов самодиффузии воды наблюдается излом в области 25 - 40°C. Температура, соответствующая излому, зависит от количества сульфосодержащего компонента. Поскольку в перфторированных сульфокатионитовых мембранах подобных аномальных изменений не наблюдалось, можно предположить, что обнаруженный эффект связан со структурными изменениями фрагментов матрицы, содержащих амидные группы.

На основании проведенных исследований можно предложить модель транспортного канала, фрагмент которого показан на рис. 9.

Согласно нашим представлениям, каналы образованы жесткоцепными макромолекулами полиамида и имеют бесконечную протяженность (их длина сравнима с толщиной пленки, их ширина ~1 нм). Они образованы из сульфогрупп, противоионов, амидных групп и молекул воды. Основная доля молекул H₂O расположена у катионов металлов (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺-формы мембраны), другая часть взаимодействует с амидными группами, образуя водородные связи. Амидные группы играют принципиальную роль в транспорте молекул воды, лимитируя их диффузионные перемещения.

В заключение авторы выражают благодарность Ю.А. Федотову (АО "Полимерсинтез", г. Владимир) за предоставление исходных ком-

понентов для получения пленок, Н.А. Януль и Н.В. Семиной (НИФХИ им. Л.Я. Карпова) за консультации по методике изготовления пленок механических смесей и предоставление образцов сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков В.И., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 209.
2. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во КГУ, 1987. 224 с.
3. Кири Ю.Э. // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35А, № 3. С. 163.
4. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973. 164 с.
5. Pheifer H. NMR-Basic Principles and Progress. 1972. V. 7. P. 55 - 153.
6. Вишневская Г.П., Молочников Л.С., Сафин Р.Ш. ЭПР в ионитах. М.: Наука, 1992.
7. Fujiwara S., Hayashi H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 23.
8. Салдадзе Г.К., Тагирова Р.И., Волков В.И., Чижанов С.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1941.
9. Волков В.И., Нестеров И.А., Тимашев С.Ф. и др. // Хим. физика. 1989. Т. 7. С. 128.
10. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 238 с.
11. Волков В.И., Нестеров И.А., Чичагов А.В. и др. // Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 644.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.1

ПОВЕРХНОСТЬ ХОЛЛЕРАНА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ
ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКИХ ФЛЮИДОВ

© 1994 г. О. И. Виноградова

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 08.09.93 г.

Методом интегральных уравнений теории жидкостей установлено, что в сильнонеидеальных бинарных смесях леннард-джонсовских флюидов выполняется закон Холлерана, т.е. изолиния фактора сжимаемости $Z = 1$ является прямой в координатах плотность n –температура T . Изучено влияние различных факторов, обуславливающих отклонение системы от состояния идеального раствора, на геометрические свойства поверхности Холлерана. Установлено, что плотность Бойля не зависит от глубин ям потенциалов ($\epsilon_{\alpha\beta}$), соответствующих трем типам взаимодействий молекул системы, а зависит только от расстояний, при которых эти потенциалы равны нулю ($\sigma_{\alpha\beta}$). Показано, что температура Бойля является сложной функцией $\sigma_{\alpha\beta}$ и $\epsilon_{\alpha\beta}$. В качестве приложения полученных результатов рассмотрен способ определения параметров потенциала перекрестного взаимодействия по экспериментальным данным о поверхности Холлерана смеси и сформулированы принципы построения модели эквивалентного флюида для раствора.

В 1906 г. Бачинский, анализируя данные Амага для этиленгликоля, показал, что изолиния фактора сжимаемости $Z = 1$ в координатах плотность n –температура T является идеальной прямой [1]. Прямая $Z = 1$ берет начало при температуре Бойля $T_{\text{Бл}}$, которая определяется из условия равенства нулю второго вириального коэффициента

$$B^{(2)}(T_{\text{Бл}}) = 0, \quad (1)$$

а заканчивается при плотности Бойля $n_{\text{Бл}}$, удовлетворяющей соотношению

$$n_{\text{Бл}} = T_{\text{Бл}} \frac{dB^{(2)}(T_{\text{Бл}})}{dT} / B^{(3)}(T_{\text{Бл}}), \quad (2)$$

где $B^{(3)}$ – третий вириальный коэффициент.

Этот результат был вскоре забыт и лишь полвека спустя получен заново, причем сразу несколькими группами исследователей [2 - 6]. В литературе используется ряд названий эффекта (прямая идеального газа, прямая единичной сжимаемости, линия Зено и т.д.). Мы, однако, как и ранее [7, 8], будем называть его законом Холлерана в честь исследователя, посвятившего много сил его изучению и получившего немало интересных результатов [9 - 14].

Закон Холлерана до сих пор не получил сколько-нибудь разумного теоретического объяснения. Несмотря на это, эффект (особенно в последнее время) широко используется для решения различных задач, и уже отмечалось его несколько полезных приложений. Так, он позволил установить ряд ранее неизвестных соотношений между вириальными коэффициентами и их производными [10], постулировать ряд принципов построения и тестирования уравнений состояния [7 - 9].

Обнаружена корреляция координат прямой Холлерана с ацентрическим фактором [15] и т.д.

Очевидно, что если аналогичный эффект существует в смесях (растворах), то он играет в физике многокомпонентных систем не меньшую (а может быть и большую) роль, чем в физике чистых флюидов. К сожалению, информация о справедливости закона Холлерана в бинарных смесях ограничена, с одной стороны, единственной найденной нами экспериментальной работой [11], где анализируются данные [16] для системы метан–перфторметан при малой плотности; с другой – результатами наших расчетов координат изолинии $Z = 1$ слабонеидеальных смесей Лоренца–Бергло с близкими значениями параметров потенциалов компонентов [8].

Настоящая работа посвящена исследованию сильнонеидеальных надкритических бинарных смесей леннард-джонсовских флюидов. Методом интегральных уравнений статистической механики мы установим, что в этих системах закон Холлерана выполняется с высокой степенью точности; исследуем влияние различных факторов, обуславливающих отклонения системы от идеальной, на геометрические свойства поверхности Холлерана и обсудим возможные приложения полученных результатов.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМОЙ
СИСТЕМЫ

Во всех расчетах мы полагали, что взаимодействие молекул сорта α с молекулами сорта β

является центральным и описывается потенциалом Леннарда-Джонса (ЛД)

$$\Phi_{\alpha\beta} = -4\epsilon_{\alpha\beta} [(\sigma_{\alpha\beta}/r)^{12} - (\sigma_{\alpha\beta}/r)^6]. \quad (3)$$

Параметры потенциала для взаимодействий между молекулами разного сорта рассчитывались исходя из заданных параметров потенциала взаимодействий между молекулами одного сорта (однотипных) с помощью правил

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}}{2} (1 + \Delta_\sigma), \quad (4)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_{\alpha\alpha}\epsilon_{\beta\beta})^{1/2}(1 + \Delta_\epsilon), \quad (5)$$

являющихся обобщением хорошо известных правил Лоренца-Бертло (ЛБ) комбинирования силовых постоянных. Здесь Δ_σ и Δ_ϵ – так называемые параметры неаддитивности, т.е. поправки на отклонение соответственно $\sigma_{\alpha\beta}$ от среднего арифметического и $\epsilon_{\alpha\beta}$ от среднего геометрического.

Заметим теперь, что если смесь образована (различимыми) молекулами с одинаковыми параметрами потенциала и параметры неаддитивности равны нулю, то система представляет собой идеальный¹ раствор [18]. Следовательно, отклонения системы от поведения идеального раствора могут быть вызваны большим различием параметров компонентов или же влиянием параметров неаддитивности.

Параметры потенциала компонентов нами варьировались в пределах

$$1 \leq (\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\beta\beta})^3 \leq 8, \\ 1 \leq \epsilon_{\alpha\alpha}/\epsilon_{\beta\beta} \leq 4.$$

Параметры неаддитивности изменялись в интервалах

$$-0.2 \leq \Delta_\sigma \leq 0.2, \\ -0.5 \leq \Delta_\epsilon \leq 0.5.$$

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТИ ХОЛЛЕРАНА

В случае двухкомпонентной системы фактор сжимаемости зависит от трех переменных: плот-

ности $n = \sum_{\gamma=1}^2 n_\gamma$, температуры T и мольной доли

v . Поэтому множество значений $Z = \text{const}$ будет представлять собой некоторую поверхность в трехмерном пространстве. В том случае, если мы зафиксируем мольную долю одного из веществ v , можно говорить об изолиниях фактора сжимаемости в плоскости n - T . Проверить, действительно ли такая изолиния для смеси двух компонентов является прямой, можно, используя метод интег-

¹ В русскоязычной литературе термин “идеальный” обозначает как идеальный разбавленный раствор (“ideal”), так и совершенный (“perfect”), т.е. удовлетворяющий определенным термодинамическим условиям [17] раствор. Здесь и далее мы употребляем понятие “идеальный” в смысле “perfect”.

ральных уравнений. Это предполагает, что для системы, состоящей из двух сортов молекул, мы должны произвести многократное решение системы трех уравнений Орнштейна-Цернике (ОЦ)

$$h_{\alpha\beta}(r_{12}) = C_{\alpha\beta}(r_{12}) + \sum_{\gamma=1}^2 n_\gamma \int C_{\alpha\gamma}(r_{13}) h_{\beta\gamma}(r_{23}) dV,$$

где $h_{\alpha\beta}(r)$ – полные, а $C_{\alpha\beta}(r)$ – прямые корреляционные функции, n_γ – число частиц сорта $\gamma = 1, 2$ в единице объема. При этом систему уравнений необходимо сделать замкнутой тем или иным способом. Затем вычисленные корреляционные функции следует подставить в выражение для фактора сжимаемости. Так как нам известны лишь приближенные значения корреляционных функций и каждый из способов связи этих функций с фактором сжимаемости дает свою вычислительную погрешность, значения Z оказываются разными. Возникает вопрос: каким замыканием и каким выражением для Z следует пользоваться? В настоящее время известен ряд способов получения самосогласованных решений уравнения ОЦ [19–22], дающих практически точные значения давления, сжимаемости, внутренней энергии и структуры. Однако для надкритических температур результаты этих методов очень близки к получаемым по уравнениям для внутренней энергии и сжимаемости² [23–25] с использованием “простых” замыканий:

Перкуса-Йевики (ПЙ) [26]

$$C_{\alpha\beta}(r) = (\gamma_{\alpha\beta} + 1) [\exp(-\Phi_{\alpha\beta}/kT) - 1],$$

Мартынова-Саркисова (МС) [23]

$$C_{\alpha\beta}(r) = \exp \left[-\frac{\Phi_{\alpha\beta}}{kT} + (1 + 2\gamma_{\alpha\beta})^{1/2} - 1 \right] - \gamma_{\alpha\beta} - 1$$

и гиперцепного (HNC) [27]

$$C_{\alpha\beta}(r) = \exp(\gamma_{\alpha\beta} - \Phi_{\alpha\beta}/kT) - \gamma_{\alpha\beta} - 1,$$

где $\gamma_{\alpha\beta}(r) = h_{\alpha\beta}(r) - C_{\alpha\beta}(r)$.

Мы использовали для расчетов выражение, полученное из формулы для полной изотермической сжимаемости, приведенной в [28]

$$Z = 1 - \frac{1}{n} \int_0^n \left[\sum_{\alpha\beta} v_\alpha v_\beta \int_0^\infty C_{\alpha\beta}(r) 4\pi r^2 dr \right] dn \quad (6)$$

как требующее более простой вычислительной процедуры по сравнению с формулой для внутренней энергии. При выборе замыкания мы решили, что для наших целей лучше всего подходит то, которое в случае чистой жидкости обеспечивает наилучшее согласие с экспериментом, т.е. приводит к таким значениям фактора сжимаемости, которые в плоскости n - T для изолинии $Z = 1$, дают, во-первых, кривую, наиболее близкую к прямой, а во-вторых, наиболее близкие к экспе-

² Вириальное уравнение менее устойчиво к погрешностям определения радиальной функции распределения.

риментальным значения температуры и плотности Бойля или наклон прямой Холлерана, что то же самое³ (при заданных температуре и мольных долях плотность, соответствующая искомому Z , находилась с точностью 10^{-3}). Решение уравнений ОЦ строилось на основе метода [28]. Наивысшую точность из всех замыканий дают МС и ПЙ, что хорошо видно из рис. 1 и табл. 1, где приведены коэффициенты аппроксимирующего полинома при учете 20 точек изолинии $Z = 1$, а также наклон прямой. Наилучшая прямая получена в приближении МС, а более точный наклон – в приближении ПЙ. В то же время, различие в наклонах для замыканий МС и ПЙ находится в пределах погрешности расчетов, поэтому мы выбрали для всех дальнейших вычислений приближение МС. Корректность выбора подтверждается совпадением полученных данных с результатами расчета с использованием самосогласованного метода [22].

Проведенные расчеты показали, что при $v = \text{const}$ изолиния $Z = 1$ остается прямой во всех случаях. Будем, как и в [8], называть поверхность, образованную прямыми $Z = 1$ в фазовом объеме n - T - v , поверхностью Холлерана. Форма линий пересечения плоскостей температур и плотностей поверхностью Холлерана, т.е. зависимость $T_{\text{В1}}(v)$ и $n_{\text{В1}}(v)$ для различных смесей оказалась различной. Так, например, для идеальной системы поверхность Холлерана вырождается в плоскость, и искомые зависимости представляют собой прямые линии. В слабонеидеальных системах $T_{\text{В1}}(v)$ и $n_{\text{В1}}(v)$ также близки к прямым. Обсудим возможные варианты этих зависимостей и влияние на них различных факторов, вызывающих отклонения раствора от идеального.

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ХОЛЛЕРАНА

Основные тенденции влияния факторов различия объемов и энергетических характеристик молекул компонентов можно суммировать в следующих правилах.

1. Различия в глубине минимума потенциалов, описывающих однотипные взаимодействия компонентов смеси, не влияют на плотность Бойля смеси ($\rho_{\text{В1}}$), а влияют только на ее температуру Бойля ($T_{\text{В1}}$), которая становится вогнутой функцией мольной доли (рис. 2).

³ В безразмерных переменных истинный наклон есть $K = n_{\text{В1}}^*/T_{\text{В1}}^*$. Безразмерная температура Бойля определяется из условия (1) $T_{\text{В1}}^* = kT_{\text{В1}}/\epsilon \cong 3.418$, а плотность – из соотношения (2), что дает $n_{\text{В1}}^* = n_{\text{В1}}\sigma^3 = N\sigma^3\rho_{\text{В1}}/M \cong 1.145$. Соответственно, истинный наклон $K \cong 0.335$.

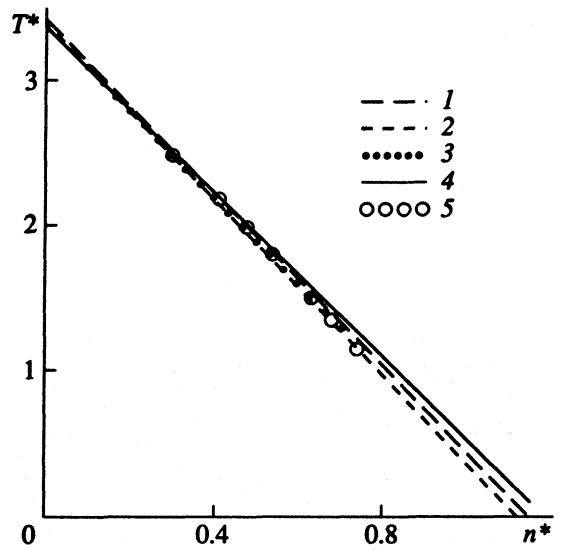


Рис. 1. Прямые Холлерана с истинным наклоном (1), рассчитанные в приближениях МС (2), ПЙ (3), ННС (4), а также с использованием самосогласованного метода [22] (5).

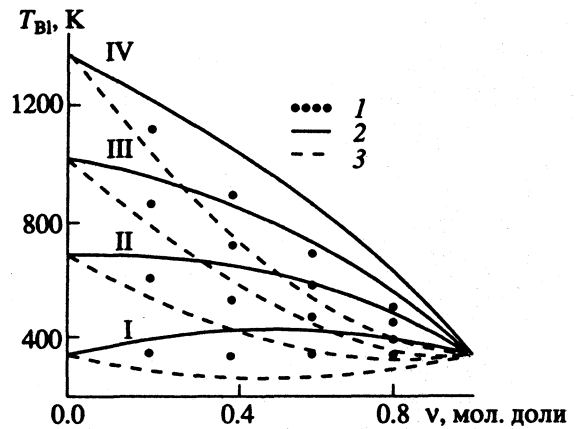


Рис. 2. Температура Бойля бинарной смеси ЛД-флюидов при $\epsilon_{\alpha\alpha}/k = 100$ К и $\epsilon_{\beta\beta}/k = 100$ (I), 200 (II), 300 (III), 400 К (IV); $\Delta_\epsilon = 0.0$ (1), 0.5 (2), -0.5 (3).

2. Различия в размерах молекул компонентов, составляющих смесь, влияют как на $T_{\text{В1}}$, так и на $\rho_{\text{В1}}$. Плотность Бойля становится вогнутой функцией мольной доли (рис. 3).

Результаты исследования влияния знака и величины параметров неаддитивности на опорные

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимирующего полинома $T^* - T_{\text{В1}}^* = a_1 n^* + a_2 n^{*2} + a_3 n^{*3}$ изолинии $Z = 1$, рассчитанной по (6)

Приближение	$T_{\text{В1}}^*$	$n_{\text{В1}}^*$	$-a_1$	a_2	a_3	k
ННС	3.395	1.120	3.044	0.513	-0.394	0.330
МС	3.393	1.123	3.020	-	-	0.331
ПЙ	3.391	1.139	2.985	-0.159	0.201	0.336

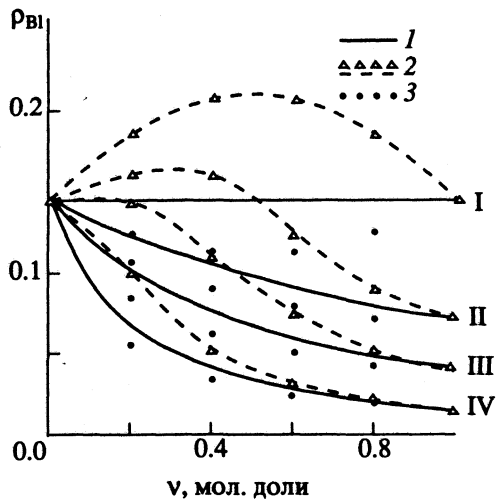


Рис. 3. Плотность Бойля бинарной смеси ЛЛД-флюидов при $\sigma_{\alpha\alpha} = 2 \text{ \AA}$ и $\sigma_{\beta\beta} = 2$ (I), 2.5 (II), 3 (III), 4 \AA (IV); $\Delta\sigma = 0.0$ (I), -0.2 (2), 0.2 (3).

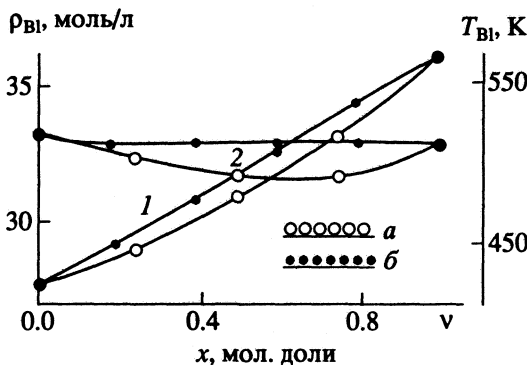


Рис. 4. Плотность (1) и температура (2) Бойля для системы метан-перфторметан; а – экспериментальные данные [11], б – расчеты по (6).

линии поверхности Холлераана позволяют сформулировать дополнительные правила.

3. Параметр неаддитивности Δ_ϵ не влияет на плотность Бойля смеси, а влияет, только на ее температуру Бойля. Влияние Δ_ϵ на $T_{В1}$ (рис. 2) зависит от знака ($\Delta_\epsilon < 0$ уменьшает, а $\Delta_\epsilon > 0$ увеличивает $T_{В1}$) и величины (чем меньше Δ_ϵ , тем более вогнута кривая, а чем больше, тем более выпукла).

4. Параметр неаддитивности Δ_σ влияет как на $T_{В1}$, так и на $\rho_{В1}$. Влияние Δ_σ на плотность Бойля (рис. 3) зависит от знака ($\Delta_\sigma < 0$ увеличивает, а $\Delta_\sigma > 0$ уменьшает $\rho_{В1}$) и величины (влияет на выпуклость/вогнутость $\rho_{В1}$).

Таким образом, плотность Бойля совершенно не чувствительна к глубине ям потенциалов ($\epsilon_{\alpha\beta}$), описывающих три типа взаимодействия молекул смеси. Ее величина определяется исключительно

расстояниями, на которых кривые $\Phi_{\alpha\beta}(r)$ пересекают ось абсцисс ($\sigma_{\alpha\beta}$). Температура же Бойля является сложной функцией⁴ как $\sigma_{\alpha\beta}$, так и $\epsilon_{\alpha\beta}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсудим полученные результаты с точки зрения новых возможностей, открываемых для физики растворов. Конечно, все известные для чистых веществ приложения эффекта Холлераана [7, 9, 10, 15] теперь могут быть распространены на случай смесей. Такое обобщение является достаточно тривиальным, поэтому здесь мы его не будем рассматривать. Для смесей, однако, появляются и новые пути использования эффекта, для чистых веществ не характерные. На наш взгляд, к ним относятся, прежде всего, способ определения характеристик смешанного взаимодействия и принципы построения модели эквивалентного флюида для раствора.

Определение характеристик смешанного взаимодействия

Заметим, что полученные результаты позволяют решать задачу, обратную рассмотренной выше, т.е. по экспериментальным данным о свойствах поверхности Холлераана смесей находить параметры (3). Если молекулы компонентов какой-либо смеси могут рассматриваться как сферически симметричные, а взаимодействие между ними – как центральное, то для определения параметров потенциала смешанных взаимодействий может быть рекомендован следующий алгоритм.

Этап 1. Нахождение параметров потенциала однотипных взаимодействий из данных о координатах прямых Холлераана чистых веществ.

Этап 2. Нахождение перекрестного параметра $\sigma_{\alpha\beta}$ (при произвольном $\epsilon_{\alpha\beta}$), при котором экспериментально определенная плотность Бойля совпадает с рассчитанной по интегральным уравнениям.

Этап 3. Нахождение перекрестного параметра $\epsilon_{\alpha\beta}$, при котором экспериментально определенная температура Бойля совпадает с полученной путем многократного решения интегральных уравнений, либо, что несравненно проще, с найденной из условия равенства нулю второго вирального коэффициента смеси.

Здесь, конечно, важно понимать следующее. Хотя правила (4) и (5) следуют из теории межмолекулярных сил, они получены при таких сильных допущениях, что их можно в лучшем случае рассматривать как полуэмпирические. В принципе, функциональная зависимость параметров потенциала перекрестного взаимодействия от

⁴ Более детально эту зависимость мы проанализируем в одном из следующих сообщений.

параметров потенциалов компонентов и параметров неаддитивности может быть другой. Поэтому в приведенном алгоритме мы находим $\epsilon_{\alpha\beta}$ и $\sigma_{\alpha\beta}$, но не Δ_ϵ и Δ_σ , так как использование подгоночных параметров неаддитивности не всегда может обеспечить совпадение результатов теории и эксперимента. Однако, в любом случае, используя этот алгоритм, можно получить надежную информацию о знаках Δ_ϵ и Δ_σ . Уже это представляет интерес, так как знак Δ_σ коррелирует с вероятностью фазовых переходов жидкость/жидкость [30].

В качестве иллюстрации проанализируем результаты работы [11]. Из данных о прямых Холлера для метана и перфторметана рассчитаны параметры потенциала ЛД для них (табл. 2), которые оказались близки к определенным с помощью других методов. Затем была рассчитана поверхность Холлера в предположении, что смесь $\text{CH}_4\text{--CF}_4$ является смесью ЛБ. Из сравнения теоретически рассчитанных и экспериментально определенных температуры и плотности Бойля (рис. 4) заключаем, что $\Delta_\epsilon < 0$, а $\Delta_\sigma > 0$. Подтверждение корректности найденного знака Δ_ϵ можно найти в [18], где приводятся значения этого параметра, определенные другим методом. В пользу справедливости найденного знака Δ_σ косвенно свидетельствует хорошо известная информация об ограниченной взаимной растворимости систем алкан–перфторалкан [18]. Полученный результат легко понять. При $\Delta_\sigma > 0$ с увеличением давления компоненты стремятся разделиться, чтобы минимизировать объем, исключенный их взаимодействием [30].

Модель эквивалентного флюида

Вторым возможным приложением полученных результатов может быть их использование для построения модели эквивалентного флюида для раствора. Предпринималось несколько попыток построения таких моделей [8, 32, 33]. Их краткий обзор и анализ даны в [8, 18]. Суть подхода состоит в следующем. Предполагается, что каждой бинарной системе можно поставить в соответствие некоторый флюид с потенциалом Φ_m , полностью тождественный по своим термодинамическим свойствам исходной смеси. Предполагается также, что потенциал Φ_m конформен всем видам взаимодействия молекул смеси (т.е. в нашем случае это ЛД-потенциал), а его параметры (σ_m и ϵ_m) зависят от состава.

Существование такого флюида далеко не очевидно. Если же он существует, то необходимо и достаточно, чтобы его прямая Холлера совпала с поверхностью Холлера исходной смеси⁵.

⁵ Необходимость этого связана с тем, что совмещение прямых Холлера для различных веществ обеспечивает подобие изолиний фактора сжимаемости [7, 8]. Достаточность же вытекает из предполагаемой конформности потенциалов и принципа соответственных состояний.

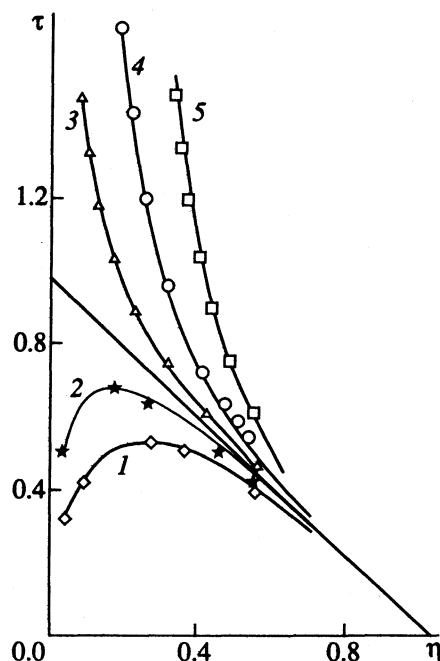


Рис. 5. Изолинии фактора сжимаемости Z (1 – 0.7; 2 – 0.9; 3 – 1.1; 4 – 1.3, 5 – 1.7) в безразмерных координатах ($\tau = T/T_B$, $\eta = \rho/\rho_B$), линии – расчет по (6) для чистого вещества, точки – расчет для смесей при значениях параметров, приведенных в табл. 3.

Проверим, так ли это для смесей ЛД-флюидов. Для этого нанесем результаты расчетов координат изолиний Z (нормированных на плотность и температуру Бойля) на фазовую диаграмму ЛД-флюида (рис. 5). Совпадение изолиний является практически полным, что служит доказательством того, что предположение о существовании эквивалентного флюида для раствора корректно.

Таблица 2. Параметры ЛД-потенциала

Газ	I		II		III		IV	
	$\epsilon/k, K$	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k, K$	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k, K$	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k, K$	$\sigma, \text{Å}$
CH_4	148.98	3.76	148	3.82	144	3.80	148	3.76
CF_4	152.43	4.09	151.1	4.74	–	–	–	–

Примечание. I – расчет из координат прямой Холлера, II – из $B^{(2)}$ [31], III – из вязкости [31], IV – из данных о свойствах кристаллов [31].

Таблица 3

Точки	ν	$\sigma_{\alpha\alpha}$	$\sigma_{\beta\beta}$	$\epsilon_{\alpha\alpha}$	$\epsilon_{\beta\beta}$	Δ_ϵ	Δ_σ
1	0.2	4	2	300	100	0.2	0.2
2	0.8	2	3	100	100	-0.2	0.2
3	0.8	4	2	100	100	0	0
4	0.6	3	3	100	200	-0.2	0
5	0.4	3	2	100	100	0	-0.2

Нахождение аналитических выражений для параметров потенциала эквивалентного флюида – самостоятельная проблема, которая в данной работе не рассматривается. Отметим лишь, что из геометрических свойств поверхности Холлерана однозначно следует, что для этого флюида параметр σ_m является функцией только $\sigma_{\alpha\beta}^3$; параметр ϵ_m является функцией как $\epsilon_{\alpha\beta}$, так и $\sigma_{\alpha\beta}$. Из известных моделей этим требованиям удовлетворяет только [33], однако эта модель неточна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы рассмотрели сильнонеидеальную бинарную смесь, компоненты которой взаимодействуют между собой по закону ЛД. Наши расчеты показали, что закон Холлерана справедлив и в этих системах. Мы также убедились в том, что влияние каждого фактора, обуславливающего отклонение системы от поведения идеального раствора, на геометрические свойства поверхности Холлерана сугубо индивидуально. Кратко рассмотрев приложения полученных результатов к конкретным задачам физики смесей, мы увидели, что они открывают достаточно широкие возможности и позволяют по-новому взглянуть на ряд старых проблем. Все это свидетельствует о том, что мы имеем дело с одним из важных законов природы, который требует как дальнейшего исследования, так и широкого использования.

Выражаю искреннюю признательность Г.А. Мартынову, дискуссии с которым в немалой степени способствовали формированию моей точки зрения на рассматриваемую проблему. Я также благодарна А.Г. Вомпе за любезно предоставленную программу для нахождения термодинамически самосогласованного решения уравнения ОЦ и критический анализ рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bachinskii A.J.* // *Ann. der Phys.* 1906. В. 19. С. 307.
2. *Holleran E.M.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. P. 5318.
3. *Brande H.* // *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*. 1979. В. 260. С. 174.
4. *Morsy T.E.* Dissertation. Tech. Hoch. Karlsruhe, 1963.
5. *Powles J.G.* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1983. V. 16. P. 503.
6. *Stephenson J., Leung H.K.* // *Phys. Chem. Liq.* 1979. V. 8. P. 249.
7. *Виноградова О.И., Мартынов Г.А.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 5. С. 918.
8. *Виноградова О.И., Мартынов Г.А.* // Там же. 1994. Т. 68. № 3. С. 420.
9. *Holleran E.M.* // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. P. 39.
10. *Holleran E.M.* // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. P. 1230.
11. *Holleran E.M., Gerardi G.L.* // *Ibid.* 1969. V. 73. P. 525.
12. *Holleran E.M.* // *Ibid.* 1969. V. 73. P. 167.
13. *Holleran E.M., Sinka J.V.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. P. 4260.
14. *Holleran E.M.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 8568.
15. *Xu J., Herschbach D.R.* // *Ibid.* 1992. V. 96. P. 2307.
16. *Doulin D.R., Harrison R.H., Moore R.T.* // *Ibid.* 1967. V. 71. P. 3477.
17. *Пригожин И., Дефэй Р.* *Химическая термодинамика.* Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
18. *Смирнова Н.А.* *Молекулярные теории растворов.* Л.: Химия, 1987. 336 с.
19. *Rosenfeld J., Ashcroft N.W.* // *Phys. Rev.* 1979. V. A20. P. 1208.
20. *Lado F., Foiles S.M., Ashcroft N.W.* // *Ibid.* 1983. V. A28. P. 2374.
21. *Zerah J., Hansen J.P.* // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. P. 2336.
22. *Вомпе А.Г., Мартынов Г.А.* // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. № 3. С. 433.
23. *Martynov G.A., Sarkisov G.N.* // *Mol. Phys.* 1983. V. 49. P. 1495.
24. *Мартынов Г.А., Саркисов Г.Н.* // *Докл. АН СССР.* 1981. Т. 260. С. 1348.
25. *Мартынов Г.А., Саркисов Г.Н.* // *Журн. структур. химии.* 1988. Т. 29. С. 77.
26. *Percus J.K., Yevick G.J.* // *Phys. Rev.* 1958. V. 110. P. 1.
27. *Martynov G.A.* *Fundamental Theory of Liquids: Method of Distribution Function.* Bristol; N.Y.: Adam Hilder, 1992.
28. *van Beijeren H., Felderhof B.U.* // *Mol. Phys.* 1979. V. 38. P. 1179.
29. *Labic S., Malijevsky A., Vonka P.* // *Ibid.* 1985. V. 56. P. 709.
30. *Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера.* М.: Мир, 1982. 400 с.
31. *Мейсон Э., Сперлинг Т.* *Вириальное уравнение состояния.* М.: Мир, 1972. 280 с.
32. *Prigogine I.* *The Molecular Theory of Solutions.* Amsterdam: North. Holland. Publ. Co., 1957. 448 p.
33. *Leland T.W., Rowlinson J.S., Sather G.A.* // *Trans. Faraday Soc.* 1968. V. 6. P. 1447.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.124.2'541.183.5'543.272.35

ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К АММИАКУ
СЕНСОРОВ, СОЗДАНЫХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

© 1994 г. Л. П. Маслов*, С. И. Сорокин**, О. М. Иванова*, С. А. Крутоверцев**

*Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

**Малое государственное предприятие "Практик-Научный центр"

Поступила в редакцию 12.10.93 г.

Рассмотрены возможные механизмы действия газовых химических сенсоров аммиака, имеющие в качестве материала чувствительного элемента сенсора соединения поливалентных элементов-комплексообразователей. Показана многоступенчатость и взаимообусловленность протекающих в тонком слое чувствительного элемента процессов, которые для работоспособного сенсора должны включать стадии, обеспечивающие селективность, чувствительность и обратимость прибора. На примере перената кобальта выделены промежуточные соединения, образующиеся в процессе взаимодействия, исследована обратимость процесса.

Идентификация и определение содержания соединений, присутствующих в газовой среде сложного состава (например, в воздухе) является важнейшей задачей не только экологов, технологов или аналитиков, но и конструкторов соответствующих устройств (аналитических приборов 5-го поколения) – химических газовых сенсоров (ГС), для создания которых необходима простая физическая модель распознавания химического образа соединений – сенсорного действия (аналога биологического процесса восприятия запахов).

Эта модель должна, хотя бы в первом приближении, объяснить влияние природы материала чувствительного элемента ГС на его способность различать вид газа, реагировать на изменение его содержания, на наличие (или отсутствие) сопутствующих газов, время отклика химического сенсора, его способность возвращаться в исходное состояние и другие технические параметры.

Перспективный путь создания избирательных и чувствительных ГС, наиболее близких к биологическим системам – исследование избирательных химических реакций, протекающих в системе: поверхность твердого тела–газ [1]. Для успешного функционирования чувствительного элемента таких ГС необходимо выбирать химические системы с обратимыми реакциями, полнота протекания которых зависит от концентрации определяемого газообразного компонента. Однако, если константа равновесия такой реакции невелика – обратимость системы достаточна, то чувствительность ГС будет весьма невысокой. Напротив, при увеличении константы равновесия реакции возвращение физико-химических параметров материала чувствительного слоя ГС в исходное состояние требует либо специального дополнительного воздействия (нагревание, облучение, электролиз),

либо ГС будет являться только прибором однократного действия ("индикаторная трубка"), что приводит к необходимости постоянной или периодической замены материала чувствительного слоя ГС, например, с помощью лентопротяжного механизма.

Более интересной является система, в которой реакция определяемого газа с газочувствительным материалом сенсора инициирует какие-нибудь вторичные реакции, существенно изменяющие электрофизические свойства системы. Аналогичное действие наблюдается у сенсоров полевого типа, например, в МОП-структурах [2], в которых первичная сорбция газа на поверхности металла вызывает изменение электрического поля, запирающего через слой диэлектрика-оксида полупроводниковый слой ГС.

В данной работе изучено влияние комплексообразования ионов ряда поливалентных элементов с газообразным аммиаком в поверхностном слое материала чувствительного слоя ГС на возможность инициирования вторичных реакций и на их характер (внутрисферный гидролиз, окисление–восстановление, перестройка координационной сферы комплексов и т.п.), приводящих к изменению электрофизических свойств чувствительного слоя ГС, являющихся функцией исходной концентрации аммиака в газовой среде.

Необходимым условием для этого является значительное различие в константах устойчивости аммиакатов, гидроксокомплексов или других образующихся при воздействии аммиака частиц, включающих выбранный элемент в различных степенях окисления.

Например, для ионов кобальта II и III различия в константах устойчивости гексаминов, составляющие около 31 логарифмических единиц [3],

приводят к сдвигу редокс-потенциала на 1.85 В [4]. Для пентаминовых комплексов кобальта аналогичный сдвиг составляет 1.58 В [4]. Для гидроксокомплексов поливалентных элементов, образующихся в результате внутрисферного депротонирования аквалигандов под действием газообразного аммиака, сдвиг редокс-потенциалов также может достигать значительных величин: стандартные потенциалы редокс-пар $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{OH})_2^-$, $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}(\text{OH})_2^-$, $\text{CeO}_2/\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}/\text{HSnO}_2^-$ равны +0.17, +0.1, -0.7, -0.93 В и т.д., что в значительной степени отличается от потенциалов соответствующих аквакомплексов [4].

Таким образом, имея в качестве материала чувствительного слоя ГС соединения такого элемента в сочетании с соединениями элементов – акцепторов электронов, аммиак в результате первичной реакции комплексообразования, внутрисферного гидролиза и т.п. может вызвать цепочку реакций окисления–восстановления, существенно меняющих электрофизические характеристики газочувствительного слоя ГС. Это возможно вследствие изменения числа и вида носителей заряда, поляризуемости образующихся комплексов, диэлектрической проницаемости среды и других факторов [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материала чувствительного элемента ГС выбирали соединения поливалентных элементов, в которых в катионной части (или в комплексном анионе), предназначенной для комплексообразования с аммиаком, содержались бы элементы, способные к дальнейшему окислению: $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Sn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{Rh}(\text{III})$, $\text{Ru}(\text{IV})$ и т.д., а в анионной части соединения – элементы, которые могли быть восстановлены: $\text{Re}(\text{VII})$, $\text{Mo}(\text{VI})$, $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{As}(\text{V})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Eu}(\text{III})$ или которые сами, не участвуя в процессе ему бы способствовали (Cl^- , NO_3^- , дибензотетрааза-лиганд и т.д.). Для этого синтезировали по известным методикам или брали в готовом виде: $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$, CoCrO_4 , $\text{Co}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$, $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, дибензотетраазааннулен кобальта, аналогичные соединения $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{Rh}(\text{III})$, эквимольярную смесь SnCl_2 и EuCl_3 и т.д.

Чувствительный элемент ГС готовили либо пропитыванием пористого ленточного материала (целлюлоза), либо на основе смеси растворимых в воде или в этаноле соединений с тетраоксисиланом: на поверхность электрода наносили пленку смеси, после термической обработки которой образуется слой SiO_2 с распределенными в нем изучаемыми соединениями. В случае нерастворимых соединений их синтезировали непосредственно на пористом слое, который в дальнейшем

включали в измерительную электрохимическую ячейку.

Измерения электрофизических свойств газочувствительного слоя (импеданс или обратная ему величина) подготовленных таким образом образцов проводили на переменном токе частотой 1 кГц с помощью цифрового измерителя типа E7-8 (изменение частоты измерений в диапазоне $10^1 - 10^8$ Гц показало, что максимум сигнала достигается в диапазоне $10^3 - 10^6$ Гц).

Необходимый уровень концентрации аммиака в закрытой камере создавали методом динамического смешения с использованием образцовых газовых смесей или путем пропускания через нее влажного воздуха, полученного барботированием воздуха через растворы аммиака разных концентраций. При этом зависимость содержания аммиака в газовой фазе (c_r) от его содержания в растворе (c_p) определялась уравнением: $c_r = ac_p^b$. Предварительно определенные потенциометрическим методом значения коэффициентов a и b при 18°C равны соответственно 6.1×10^{-4} и 1.8.

Масс-спектры соединений снимали на лазерном спектрометре ЛАММА-1000 (фирма "Leibold-Heraeus", Германия) на длине волны излучения лазера 265 нм, длительность импульса 15 пс, энергия импульса 2 мкДж с диаметром фокального пятна 10 мкм.

Рентгеноэлектронные спектры соединений получали на спектрометре "Escalab" (фирма "VG Scientific", Англия), ИК-спектры – на спектрофотометре модели 257 ("Perkin-Elmer", Германия), термический анализ проводили на дериватографе Q-1500Д (Венгрия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединения переходных элементов и их смеси, соответствующие выбранному принципу, как и предполагалось, изменяют комплекс своих электрофизических свойств под воздействием газообразного аммиака. При этом изменяется активная и реактивная составляющие проводимости, что свидетельствует об изменении как числа носителей заряда, так и их электрофизических свойств (поляризуемость и диэлектрическая проницаемость пленки рабочего тела ГС). Это проявляется также и в частотной зависимости сигнала при постоянной концентрации аммиака в газовой фазе.

Для окрашенных соединений по мере увеличения содержания c_r наблюдалось изменение цвета пленки на поверхности чувствительного слоя ГС: соединения марганца становились коричневыми, соединения кобальта – голубыми, зелеными, коричневыми, молибдена – синими и т.д. Причем в одних случаях изменение окраски пленки сохранялось при последующем снижении c_r , в других – цвет пленки либо возвращался к исходному, либо – к какому-то другому постоянному виду.

Очевидно, в этом проявляется существование обратимых, необратимых процессов и их сочетаний.

Примером необратимого процесса является окисление $MnCl_2$ воздухом до коричневых соединений $Mn(IV)$. Обратимый процесс, по-видимому, имеет место при действии аммиака на дибензотетраазааннулен кобальта. И в первом, и во втором случае наблюдается монотонное, близкое к линейному, возрастание проводимости при увеличении c_r . В первом из них происходит необратимое окисление активного компонента чувствительного слоя до полного израсходования активного вещества, во втором – псевдоодноступенчатый обратимый процесс.

Более сложно протекает процесс в случае соединений $Co(II)$ с $Mo(VI)$ -содержащим анионом. При действии NH_3 пленка синее, интенсивность окраски при снижении c_r постепенно ослабляется и исчезает. Это возможно как вследствие протекания обратимой реакции между $Co(III)$ и молибденовой синью, так и в результате ее окисления кислородом воздуха.

Наложение параллельно протекающих процессов приводит к усложнению функции проводимости пленки от c_r (нарушается ее линейность, появляется максимум). Аналогичное усложнение процесса наблюдается и для других соединений кобальта (рис. 1), что свидетельствует о многоступенчатом характере процесса и о возможном вовлечении в него кислорода воздуха.

Удобным объектом для изучения последовательности проходящих при воздействии на чувствительный элемент ГС процессов является перренат кобальта, так как при увеличении c_r цвет пленки последовательно изменяется с красного на голубовато-зеленый, малиновый, коричневый. Кроме того, степени окисления рения могут быть легко идентифицированы, а исходный препарат $Co(ReO_4)_2$ просто синтезируется, легко растворим в кислородсодержащих растворителях и может быть легко нанесен как на пористую подложку, так и введен в матрицу SiO_2 .

При идентификации промежуточных стадий процесса реагирования $Co(ReO_4)_2$ с NH_3 зафиксированы значения c_r , при которых происходит изменение окраски пленки. Затем порошкообразный $Co(ReO_4)_2$ подвергали действию NH_3 при фиксированных значениях c_r , соответствующих областям существования различно окрашенных пленок. Цвет полученных таким образом фаз полностью соответствовал цветам пленки чувствительного материала ГС.

Методами ТГА, ДТГ, ИКС, РЭФС, масс-спектрометрии установлен состав этих фаз. Показано, что они являются индивидуальными соединениями, степень окисления рения в них не меняется, но они различаются содержанием воды и аммиака, а в последней (коричневой) фазе содержится молекула присоединенного кислорода.

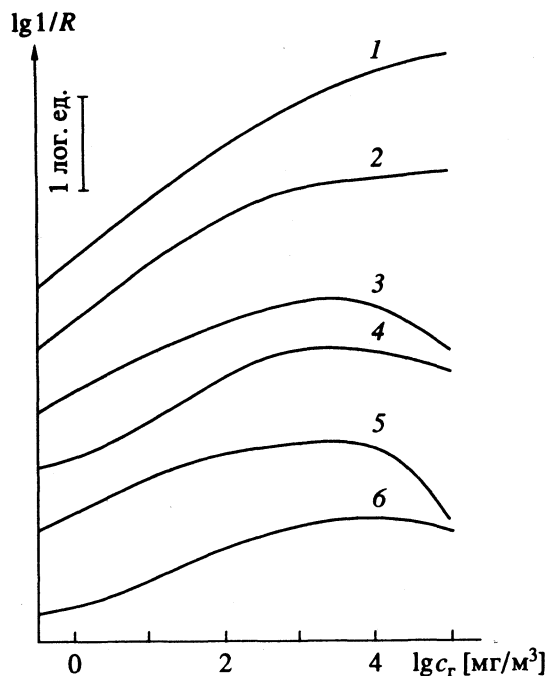


Рис. 1. Зависимости проводимости соединений на пористом носителе от содержания NH_3 в воздухе: 1 – $MnCl_2$, 2 – $Co_3(AsO_4)_2$, 3 – $Co_3[Fe(CN)_6]_2$, 4 – $CoCrO_4$, 5 – $Co(NO_3)_2$, 6 – $EuCl_3 + SnCl_2$ (1 : 1).

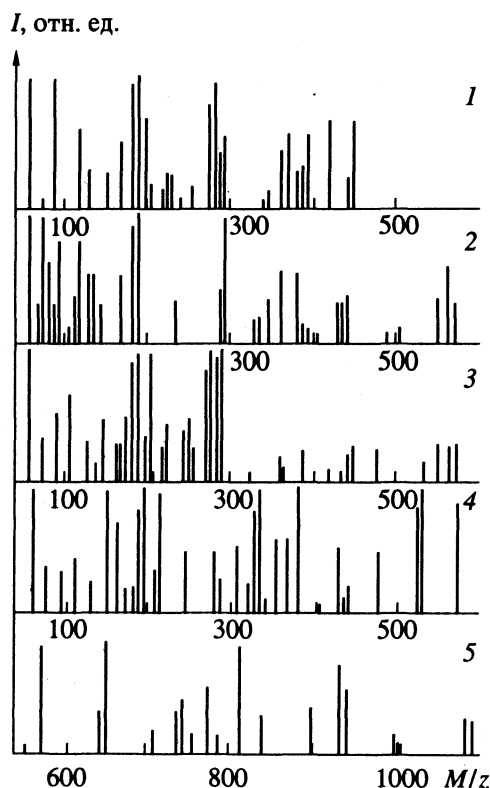


Рис. 2. Масс-спектры перрената кобальта, подвергнутого воздействию различных концентраций газообразного аммиака: 1 – $Co(ReO_4)_2 \cdot 5H_2O$, 2 – $Co(ReO_4)_2 \cdot 2NH_3 \cdot 2H_2O$, 3 – $Co(ReO_4)_2 \cdot 4NH_3$, 4, 5 – $Co(ReO_4)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 0.5O_2$.

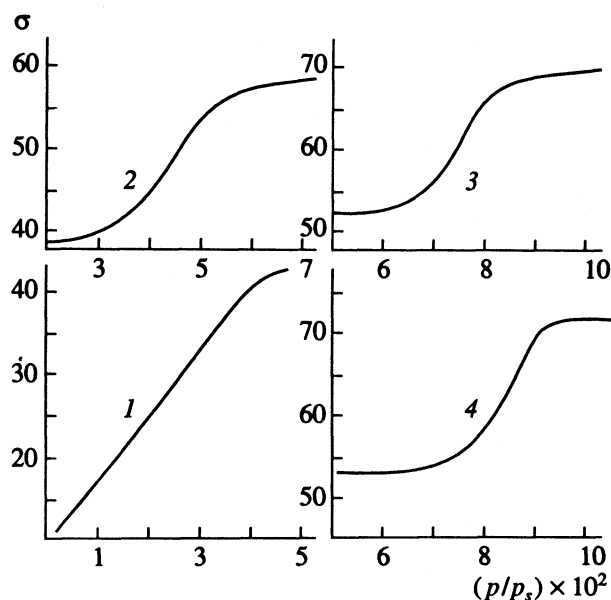


Рис. 3. Проводимость (σ , нСм,) пленок SiO_2 с распределенными в них соединениями при разных содержаниях NH_3 в газовой фазе. Обозначения те же, что и на рис. 2.

То есть при действии аммиака состав исходного вещества меняется в ряду: $\text{Co}(\text{ReO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (красный)– $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ (зеленый)– $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (малиновый)– $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_4 \cdot 0.5\text{O}_2$ (коричневый).

В этих соединениях молекула аммиака довольно прочно связана с центральным ионом кобальта, о чем свидетельствует существование в масс-спектрах (рис. 2) соединений $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^+$, $\text{Co}(\text{ReO}_4)(\text{NH}_3)_n^+$, $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2(\text{NH}_3)_n^+$ ($n = 1 - 4$) и др. аммиаксодержащих фрагментов.

Кроме того, в масс-спектре коричневой фазы зафиксированы ион-молекулярные комплексы с $M/z = 810, 860, 895, 930, 940, 990, 1060, 1070$ и др., свидетельствующие об образовании в исходном веществе соединения с двойной мольной массой: $2\text{Co}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 8\text{NH}_3 \cdot \text{O}_2$. По-видимому, коричневая фаза представляет собой соединение, в котором атомы кобальта связаны дикислородным мостиком.

Образование прочных (с высокой константой образования) аминоккомплексов кобальта должно свидетельствовать о необратимости проходящих в слое чувствительного элемента процессов: исходный комплекс необратимо превращается в

зеленый, а тот в свою очередь – в малиновый. Действительно, снижение величины σ_r , слабое нагревание или воздействие тока измерения в случае этих комплексов не возвращают материал чувствительного слоя ГС в исходное состояние.

Напротив, малиновый и коричневый комплексы обратимо переходят друг в друга: малиновый в коричневый (под действием NH_3), а коричневый в малиновый (при слабом нагреве и отщеплении молекулы O_2). Для этих комплексов также и в матрице SiO_2 при воздействии NH_3 наблюдается своеобразная “петля гистерезиса” обратимого взаимопревращения (рис. 3, кривые 3 и 4).

Возможно, что образование коричневого комплекса с мостиком дикислорода происходит в результате *цис*-влияния нескольких молекул NH_3 промежуточного более богатого аммиаком комплекса. Вероятна аналогия таких взаимопревращений комплексов с процессами, происходящими при восприятии запахов в биологических системах [6] не только для аммиака, но и других летучих или газообразных веществ.

Сходный характер зависимости выходного сигнала ГС от величины σ_r , наблюдающийся и во многих других случаях, позволяет предположить, что первичное взаимодействие с NH_3 поливалентного элемента-комплексобразователя инициирует цепочку реакций (обратимых и необратимых), существенно влияющих на величину сигнала.

Вероятно, среди большого числа комплексных ионогенных соединений рассматриваемого типа найдутся такие, зона обратимых превращений которых лежит в области концентраций газообразных веществ, интересующих технологов и специалистов в области охраны окружающей среды и экологического мониторинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Janata J. // Anal. Chem. 1990. V. 62. № 12. P. 33.
2. Hauptmann P. // Wiss. und Forsch. 1988. B. 38. № 6. S. 159.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
4. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 248 с.
5. Корзо В.Ф., Черняев В.И. Диэлектрические пленки в микроэлектронике. М.: Энергия, 1977. 367 с.
6. Касиваянги М., Курихара К. // Kagaku koge-Chem. Ind. (Japan). 1989. V. 40. № 11. P. 971.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 54.123.21

КИНЕТИКА УДАЛЕНИЯ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ
ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫХ ПЛЕНОК

© 1994 г. А. А. Остроушко, С. В. Антропова

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 09.11.93 г.

Методами гравиметрии и измерения электросопротивления в изотермических условиях изучены кинетические особенности удаления воды в процессе формирования полимерно-солевых пленок из композиций, содержащих поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, а также нитраты иттрия, бария, меди, формиат меди. Показано, что данный процесс может быть описан в рамках принятой теории сушки, однако скорость его существенно зависит от природы полимера и солей. Установлено, что ступенчатое увеличение электросопротивления пленок, определяемое последовательным связыванием ионов-носителей тока, протекает значительно медленнее испарения растворителя, наблюдается в основном после его удаления и может быть объяснено процессом конформационных перестроек макромолекул в ксерогеле.

Полимерно-солевые композиции были использованы для получения сложнооксидных материалов различного функционального назначения [1, 2], например, купратов, обладающих свойствами высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП), катализаторов на основе кобальтитов лантана-стронция и др. Физико-химические аспекты процессов формирования пленок из таких композиций изучались ранее [3, 4]. Проводимые в данном направлении исследования позволили как найти алгоритмы целенаправленного влияния на характеристики получаемых материалов [1], так и давали информацию о разнообразных явлениях и взаимодействиях, протекающих в полимерно-солевых композициях [3, 4].

Одним из существенных моментов в ходе получения пленок, судя по результатам предыдущих работ, является содержание в композициях воды и скорость ее удаления при сушке. Содержанием влаги, в частности, определяется подвижность ионов, образующих солевые компоненты [5], а также способность к кристаллизации и рекристаллизации солей [4]. Зависят от количества воды и термомеханические процессы в пленках [3] и т.д. Настоящая работа посвящена изучению особенностей изотермической кинетики удаления воды из полимерно-солевых композиций. Такие исследования представляют интерес и с точки зрения фазового состояния вышеназванных композиций, так как в процессе сушки они проходят состояние от гомогенного раствора через ряд метастабильных промежуточных состояний до ксерогеля, гетерогенного, например, в случае реализации кристаллических форм солевых компонентов.

Для получения полимерно-солевых композиций готовили водные растворы нитратов иттрия, бария, меди с использованием азотной кислоты

квалификации "х. ч.", а также формиата меди. В качестве исходных веществ брали карбонат бария BaCO_3 квалификации "х. ч.", оксиды меди CuO ("ос. ч."), иттрия Y_2O_3 , ("х. ч."), формиат меди $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ("х. ч."). Для моделирования пленкообразования при синтезе иттрий-бариевого купрата растворы нитратов иттрия, бария, меди(II) смешивали в мольных соотношениях 1 : 2 : 3. Все исследуемые солевые растворы смешивали далее с отдельно приготовленными растворами поливинилового спирта (ПВС) марки 16/1 молекулярной массы 55000 со степенью гидролиза ацетатных групп 98 - 99% или поливинилпирролидона (ПВПД), К25 (производство Fluka, Chemika) молекулярной массы 24000. Содержание солевой и полимерной частей водных рабочих растворов составляло соответственно 2 и 7 мас. %.

Полимерно-солевые пленки получали на подложках из стекла марки К8, которые предварительно очищали кипячением в хромовой смеси, промывкой в дистиллированной воде и 10%-м растворе аммиака. На подложках после их высушивания закрепляли на расстоянии 1 см друг от друга проволочные платиновые электроды и наносили заданное количество раствора. Сушку полимерно-солевой композиции проводили при комнатной температуре ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) и относительной влажности воздуха $43 \pm 1\%$, осуществляя несколько параллельных опытов. В процессе высушивания контролировали на аналитических весах массу образцов и их электросопротивление двухконтактным методом при помощи измерителя иммитанса Е7-16 на частоте 1 кГц.

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 1 и в таблице. В качестве примера представлены данные для растворов ПВС, в том числе с нитратами иттрия, бария и раствора ПВПД. Анализ гравиметрических

Таблица

Образец	$W_{уд}$, мг/(ч см ²)	Образец	$W_{уд}$, мг/(ч см ²)
I	30.9 ± 2.2	VI	28.7 ± 3.0
II	34.8 ± 2.2	VII	23.6 ± 3.6
III	27.2 ± 4.2	VIII	22.0 ± 2.2
IV	37.8 ± 4.1	IX	27.8 ± 3.9
V	25.8 ± 4.3	X	31.2 ± 3.9

Обозначения: I – ПВС (7%); II – ПВС + нитрат иттрия; III – ПВС + нитрат бария; IV – ПВС + нитрат меди; V – ПВС + нитраты иттрия, бария, меди; VI – ПВС + формиат меди; VII – ПВПД (7%); VIII – ПВПД + нитрат меди; IX – ПВПД + формиат меди; X – вода.

кривых показал, что процесс сушки полимерно-солевых растворов может быть описан в рамках принятой теории сушки [6], кривые могли иметь три основных участка. На первом участке удельная скорость удаления растворителя $W_{уд}$ практически не зависела от влагосодержания в полимерно-солевой композиции и оставалась постоянной. При этом происходило уменьшение площади испарения воды. Кинетические кривые в целом хорошо описывались уравнением сжимающейся сферы

$$l - (l - \alpha)^{1/3} = \text{const} \cdot \tau,$$

где α – степень удаления растворителя, τ – время, а постоянная определяется удельной скоростью испарения растворителя в данной системе. Вместе с тем наблюдалось ощутимое различие в скоростях сушки для композиций разного состава, определенных по максимальному углу наклона экспериментальных кривых. Таким образом, уже на этом этапе на скорость испарения оказывала влияние природа содержащихся в растворах компонентов.

Скорости испарения чистой воды и раствора ПВС совпадали в пределах точности эксперимента. Для растворов, содержащих ПВПД, как более гидрофильный полимер, скорость сушки была в целом несколько ниже, чем у растворов с ПВС. Скорость сушки композиций на основе последнего определялась, по-видимому, во многом наличием комплексобразующих солей. В частности, вода испарялась быстрее в присутствии нитратов иттрия и меди, обладающих хорошими способностями к образованию комплексов с ПВС [7, 8]. В случае образования прочных комплексов активные гидроксильные группы полимеров могли блокироваться катионами, что и облегчало удаление воды.

На втором участке кривых могло наблюдаться замедление испарения воды с уменьшением ее содержания в материале, что указало на удаление на данном этапе растворителя более прочно ассоциированного. Подобное замедление процесса сушки наблюдалось для растворов ПВС, содержащих гигроскопичные соли, такие как нитраты иттрия и меди, где вода оказывалась связанной в наибольшей степени. На этом этапе, следует полагать, начинался переход полимерно-солевой композиции в состояние ксерогеля и частичная кристаллизация солей в тех случаях, когда это было возможно [4].

Третий, горизонтальный участок кривых соответствовал динамическому равновесию между образовавшейся полимерно-солевой и окружающей атмосферой.

Обработка кривых по методу приведенного времени (рис. 2) показала, что процесс сушки полимерно-солевых композиций протекал в кинетическом режиме по отношению к убыли массы образца. В данном случае скорость сушки не лимитировалась диффузией воды из глубины образца

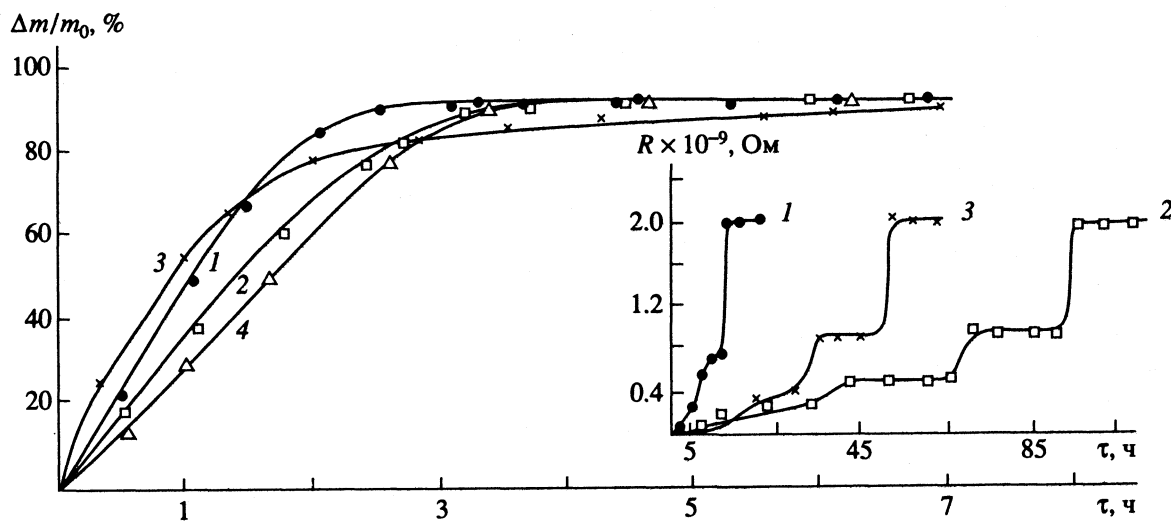


Рис. 1. Гравиметрические кривые и зависимости электросопротивления композиций от времени сушки: 1 – ПВС; 2 – ПВС + нитрат бария; 3 – ПВС + нитрат иттрия; 4 – ПВПД.

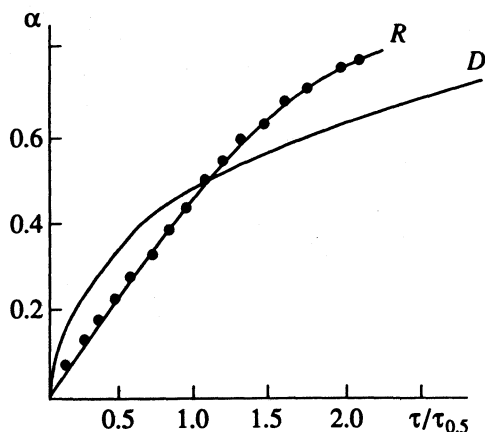


Рис. 2. Обработка гравиметрических кривых сушки по методу приведенного времени (экспериментальные данные отмечены точками): *R* — теоретическая кривая для кинетического режима; *D* — для диффузионного режима.

к его поверхности, а определялась собственно скоростью отрыва молекул воды от этой поверхности. Существует в принципе и возможность внешнедиффузионного режима сушки, лимитируемого диффузией воды от поверхности в газовой фазе [9]. Однако в реальной ситуации это менее вероятно, так как не предпринимались специальные меры по обеспечению условий, устраняющих конвекцию и перемешивание воздуха в процессе сушки.

Электросопротивление полимерно-солевых композиций увеличивалось с течением времени ступенчато, как мы отмечали ранее [5], что свидетельствовало о стадийности процессов образования ассоциатов, связывающих ионы-носители тока. При этом завершающие этапы увеличения сопротивления происходили значительно медленнее удаления основной массы влаги. Дискретность хода увеличения сопротивления могла указывать на то, что образовывались ассоциаты с определенной стехиометрией связей. С другой стороны, его довольно высокая длительность

скорее всего свидетельствовала о том, что окончательно процесс образования ассоциатов определялся необходимостью конформационных перестроек макромолекул в образовавшемся ксерогеле. Наиболее медленно росло сопротивление композиций ПВС, содержавших как чистый нитрат бария, так и в смеси с другими солями, что можно объяснить более слабой способностью к комплексообразованию бария, дольше сохранявшего свою подвижность.

Использованная комплексная методика изучения кинетики удаления воды при формировании полимерно-солевых пленок и сопутствующих процессов обеспечила при простоте ее реализации получение важной информации и может быть рекомендована для исследования других систем, содержащих электролиты и высокомолекулярные соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Остроушко А.А., Журавлева Л.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 10. С. 87.
2. *Старостина Г.А., Сюткина О.П., Рыбакова Л.Ф. и др.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 11. С. 2402.
3. *Остроушко А.А., Портнова С.М., Красилов Ю.И. и др.* // Там же. 1991. Т. 36. № 4. С. 823.
4. *Остроушко А.А., Миронова Н.В., Остроушко И.П. и др.* // Там же. 1992. Т. 37. № 12. С. 2627.
5. *Остроушко А.А., Слинкина М.В., Волосенцева Л.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2267.
6. *Ефимов М.Г.* // Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1965. Т. 4. С. 1136 - 1144.
7. *Помогайло А.Д.* Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
8. *Остроушко А.А., Юшкова С.М., Коридзе Н.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 6. С. 1081.
9. *Берман Л.Д.* // Химическая энциклопедия. М.: Российская энциклопедия, 1992. Т. 2. С. 274 - 276.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 536.7

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ GaCl₃
В ИНТЕРВАЛЕ 5.8 - 302 К**

© 1994 г. Е. Б. Амитин, Ю. Ф. Миненков, И. Е. Пауков, Ю. Г. Стенин

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 13.04.93 г.

В вакуумном адиабатическом калориметре измерены теплоемкости GaCl₃ в интервале 5.85 - 302 К. По полученным данным определены значения энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

Трихлорид галлия синтезировали из металлического галлия (марки Ga 99.9997) и дополнительно осушенного и перегнанного хлора, который получали в результате реакции соляной кислоты (марки "ос. ч.") и перманганата калия (марки "х. ч."). Взаимодействие галлия с потоком хлора происходило при температуре 400 К в трехсекционной ампуле из кварцевого стекла. В этой же ампуле сразу после окончания синтеза проводили вакуумную перегонку полученного продукта из первой секции (с температурой 360 К) во вторую ($T = 290$ К). Для осаждения легколетучих

примесей и возможного избытка хлора третью секцию помещали в жидкий азот.

По данным рентгеновского, химического и спектрального анализов перегнаный продукт представлял собой индивидуальную фазу стехиометрического состава GaCl₃. Сумма примесей не превышала 0.01 мас. %.

Образец GaCl₃ массой 9.876 г загружали в никелевую калориметрическую ампулу (конструкция ампулы подобна той, которая описана в работе [1]). Загрузку ампулы веществом проводили в условиях, исключающих контакт с атмосферой.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости GaCl₃ (T , К; C_p° , Дж/(моль К))

T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°
5.86	0.9747	46.34	39.77	118.56	70.84	211.84	90.12
6.88	1.417	47.51	40.56	122.48	71.93	217.42	90.88
8.83	2.662	49.28	41.82	123.14	72.12	223.07	91.62
11.06	4.606	52.47	43.88	124.45	72.76	228.48	92.45
13.66	7.682	56.18	46.14	128.86	73.63	228.65	92.41
15.61	10.12	59.56	48.04	132.75	74.66	234.01	93.20
18.11	13.10	63.14	49.92	136.85	75.70	239.49	93.87
21.05	16.48	67.76	52.19	140.88	76.70	244.93	94.55
23.41	19.13	72.87	54.54	145.80	77.85	250.09	95.01
25.43	21.31	77.56	56.59	151.59	79.19	250.32	95.19
25.90	21.78	82.02	58.41	157.60	80.49	255.45	95.68
27.22	23.16	82.40	58.54	163.84	81.81	260.77	96.32
28.34	24.27	85.68	59.82	169.95	83.02	266.05	96.90
28.83	24.78	86.15	60.04	170.92	83.21	271.29	97.60
30.47	26.39	89.67	61.31	176.91	84.34	276.49	98.15
32.39	28.24	90.07	61.50	182.80	85.38	281.66	98.72
34.74	30.50	94.40	63.00	188.61	86.37	286.79	99.30
37.46	32.88	99.38	64.88	194.34	87.27	291.89	99.92
39.88	34.87	104.16	66.42	199.99	88.20	296.96	100.5
42.09	36.61	108.97	67.94	200.74	88.34	301.99	101.0
44.64	38.53	113.85	69.45	206.32	89.29		

Таблица 2. Термодинамические функции трихлорида галлия (T , К; $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль К); $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль)

T	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\Phi^\circ(T)$	T	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\Phi^\circ(T)$
6	1.034	0.6710	2.369	0.2762	150	78.83	99.66	7370	50.53
10	3.645	1.707	10.92	0.6150	160	81.00	104.8	8169	53.76
15	9.294	4.199	42.60	1.359	170	83.02	109.8	8990	56.91
20	15.29	7.714	104.4	2.494	180	84.88	114.6	9829	59.98
25	20.83	11.73	194.9	3.934	190	86.62	119.2	10687	62.98
30	25.96	15.99	312.0	5.585	200	88.24	123.7	11561	65.90
35	30.67	20.35	453.8	7.382	210	89.78	128.1	12451	68.76
40	34.95	24.73	618.0	9.277	220	91.25	132.3	13356	71.55
45	38.82	29.07	802.6	11.24	230	92.63	136.4	14276	74.28
50	42.29	33.34	1006	13.23	240	93.92	140.3	15209	76.95
60	48.26	41.60	1495	17.28	250	95.11	144.2	16154	79.56
70	53.25	49.42	1968	21.32	260	96.23	147.9	17111	82.12
80	57.58	56.82	2522	25.30	270	97.37	151.6	18079	84.63
90	61.47	63.83	3118	29.19	273.15	97.74	152.7	18386	85.40
100	65.02	70.50	3750	32.99	280	98.55	155.2	19058	87.08
110	68.26	76.85	4417	36.69	290	99.71	158.6	20050	89.49
120	71.24	82.92	5115	40.29	298.15	100.6	161.4	20866	91.42
130	73.97	88.73	5841	43.80	300	100.8	162.0	21052	91.85
140	76.49	94.30	6593	47.21					

Измерения теплоемкости GaCl₃ проводили в вакуумном адиабатическом калориметре методом ступенчатого нагрева. Всего было получено 83 экспериментальных значения $C_p(T)$. Абсолютная погрешность в определении теплоемкости, полученная из измерений величин $C_p(T)$ бензойной кислоты, составляла $\pm 1.26\%$ в интервале 7 - 20 К, $\pm 0.26\%$ - 20 - 30 К и $\pm 0.09\%$ - 30 - 270 К.

Полученные экспериментальные значения теплоемкости GaCl₃ представлены в табл. 1. Для расчета энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса кривая $C_p(T)$ графически экстраполировалась к нулю температур. Сглаженные значения $C_p(T)$ и рассчитанные по ним термодинамические функции приведены в табл. 2. Средние

отклонения экспериментальных значений $C_p(T)$ от сглаженной кривой составили $\pm 1.09\%$ в интервале 7 - 20 К и $\pm 0.04\%$ в интервале 20 - 302 К.

Значения термодинамических величин при стандартных условиях составляют:

$$C_p^\circ(298.15 \text{ К}) = 100.6 \pm 0.15 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$S^\circ(298.15 \text{ К}) = 161.4 \pm 0.42 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$\Phi^\circ(298.15 \text{ К}) = 91.42 \pm 0.53 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0 \text{ К}) = 20866 \pm 34 \text{ Дж/моль}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амитин Е.Б., Миненков Ю.Ф., Набутовская О.А. и др. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2611.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ Nb_3I_8 В ИНТЕРВАЛЕ 8.5 - 300.6 К

© 1994 г. Е. Б. Амитин, Ю. Ф. Миненков, И. Е. Пауков, С. В. Сысоев, А. Н. Голубенко

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 19.04.93 г.

В вакуумном адиабатическом калориметре измерены теплоемкости Nb_3I_8 в интервале 8.5 - 300.6 К. По полученным данным определены значения энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

Кристаллический $Nb_3I_8(NbI_{2.67})$ синтезировали из элементов в вакуумированной запаянной кварцевой ампуле по методу [1, 2]. Для синтеза использовали иод (марки "ос. ч." 20-4), предварительно очищенный перегонкой в вакууме, и металлический ниобий (марки НБШ-00). Все операции по загрузке и разгрузке ампул проводили в сухой камере в атмосфере аргона. Синтез осуществляли при небольшом избытке металла в четырехзонной ампуле. Перед отпайкой ампулы проводили очистку поверхности металла нагреванием его в токе газообразного иода при откачке. На первом этапе синтезировали высшие иодиды ниобия (NbI_5 , NbI_4) при температуре ниобия 450°C и температуре части ампулы с иодом 200°C.

Затем проводили гомогенизацию при 550°C в течение 50 ч. Окончательная очистка достигалась химическим транспортом вещества в более холодную чистую зону ампулы при градиенте температур 800 → 750°C в течение пяти суток. Полученное поликристаллическое черное вещество прогревали при 550°C для удаления в холодную зону возможных примесей летучих иодидов и иода.

Рентгенофазовый анализ показал присутствие одной фазы, соответствующей ромбоэдрическому $\beta-Nb_3I_8$ [2]. Состав синтезированного иодиды ниобия определяли по массовому содержанию металла. Для этого растертую в сухой камере навеску вещества окисляли раствором HNO_3

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости Nb_3I_8 (T , К; C_p° , Дж/(моль К))

T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°	T	C_p°
8.53	2.481	51.33	124.8	130.08	233.2	214.94	266.3
10.47	4.380	55.23	133.9	135.22	236.8	220.89	268.4
12.47	7.329	59.27	143.3	140.24	239.8	226.77	269.0
12.51	7.049	63.47	152.6	145.39	242.3	232.60	270.2
13.04	8.421	67.25	160.2	150.66	246.0	238.37	271.4
17.04	17.02	71.27	167.9	151.40	246.8	244.09	272.5
20.62	26.47	75.52	175.2	158.32	248.5	249.77	273.7
23.10	33.98	80.37	183.0	165.09	251.6	255.40	274.6
25.05	40.39	85.12	189.8	171.71	254.3	260.99	275.4
25.99	43.48	85.76	191.3	178.20	256.8	266.68	276.4
27.99	50.28	89.35	195.1	181.73	257.4	272.33	277.2
29.70	56.06	90.77	197.5	184.59	258.8	272.47	277.4
31.20	61.28	94.06	201.3	188.07	259.6	278.11	278.8
32.90	67.24	99.05	207.0	194.32	261.6	278.22	279.1
34.70	73.37	104.32	212.7	197.99	262.9	283.85	279.5
36.66	79.66	109.34	217.8	200.48	262.7	289.35	279.8
39.10	87.66	114.16	222.6	204.10	264.3	295.01	279.9
42.30	97.63	119.31	225.9	208.93	265.4	300.64	280.9
46.71	110.9	124.78	229.7	210.13	265.4		

Таблица 2. Термодинамические функции Nb₃I₈ (T, К; C_p^o(T), Ф^o(T), S^o(T), Дж/(моль К); H^o(T) – H^o(0), Дж/моль)

T	C _p ^o (T)	S ^o (T)	H ^o (T) – H ^o (0)	Ф ^o (T)	T	C _p ^o (T)	S ^o (T)	H ^o (T) – H ^o (0)	Ф ^o (T)
9	2.816	1.657	8.481	0.7143	150	245.1	278.1	22350	129.1
10	3.833	2.004	11.79	0.8253	160	249.6	294.0	24824	138.9
15	12.13	4.957	49.59	1.651	170	253.6	309.3	27341	148.5
20	24.72	10.08	140.2	3.074	180	257.2	323.9	29895	157.8
25	40.20	17.22	301.6	5.158	190	260.3	337.9	32482	166.9
30	57.13	26.04	544.6	7.883	200	263.1	351.3	35100	175.8
35	74.24	36.14	873.4	11.19	210	265.6	364.2	37743	184.5
40	90.64	47.13	1286	14.99	220	267.8	376.6	40410	192.9
45	106.10	58.71	1778	19.20	230	269.8	388.5	43097	201.2
50	120.3	70.63	2345	23.74	240	271.6	400.1	45804	209.2
60	145.2	94.84	3676	33.57	250	273.5	411.2	48530	217.1
70	165.6	118.8	5233	44.04	260	275.4	422.0	51275	224.7
80	182.4	142.1	6976	54.85	270	277.2	432.4	54038	232.2
90	196.4	164.4	8872	65.79	273.15	277.8	435.6	54912	234.6
100	208.1	185.7	10897	76.72	280	278.8	442.5	56818	239.6
110	218.1	206.0	13029	87.56	290	279.9	452.3	59612	246.7
120	226.5	225.4	15253	98.24	298.15	280.5	460.1	61896	252.5
130	233.7	243.8	17556	108.7	300	280.7	461.8	62415	253.8
140	239.8	261.3	19924	119.0					

и прокаливали сухой остаток при 800°C до образования Nb₂O₅. Состав синтезированного иодида NbI_{2.64 ± 0.05} (из 8 определений).

Образец Nb₃I₈ массой 9.13 г загружался в никелевую калориметрическую ампулу в сухой атмосфере (конструкция ампулы подобна той, которая описана в работе [3]) и затем измерения теплоемкости Nb₃I₈ проводились в вакуумном адиабатическом калориметре методом ступенчатого нагрева. Было получено 75 экспериментальных значений C_p(T). Абсолютная погрешность эксперимента, полученная из измерений величин C_p(T) бензойной кислоты, составляла ±1.26% в интервале 7 - 20 К, ±0.26% – 20 - 30 К, ±0.09% – 30 - 270 К.

Полученные экспериментальные значения теплоемкости Nb₃I₈ представлены в табл. 1. Для расчета энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса кривая C_p(T) графически экстраполировалась к нулю температур. Сглаженные значения C_p(T) и рассчитанные по ним величины

энтропии, энтальпии и энергии Гиббса приведены в табл. 2. Средние отклонения экспериментальных значений C_p(T) от сглаженной кривой составили ±1.7% в интервале 8.5 - 20 К и ±0.12% в интервале 20 - 300 К.

Значения термодинамических величин при стандартных условиях составляют

$$C_p^o(298.15 \text{ К}) = 280.5 \pm 0.34 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$S^o(298.15 \text{ К}) = 460.1 \pm 1.3 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$\Phi^o(298.15 \text{ К}) = 252.5 \pm 1.8 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$H^o(298.15 \text{ К}) - H^o(0 \text{ К}) = 61896 \pm 140 \text{ Дж/моль}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seabaugh P.W., Corbett J.D. // J. Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 2. P. 176.
2. Simon A., Von Schnering H.G. // J. Less-Common Metals. 1966. V. 11. P. 31.
3. Амитин Е.Б., Миненков Ю.Ф., Набутковская О.А. и др. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2611.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 532.783

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ АЛКИЛОКСИЦИАНОБИФЕНИЛЫ-*n*-НИТРОАНИЛИН© 1994 г. В. В. Александрыйский, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров,
А. Г. Крестов, О. И. Койфман*Ивановская государственная химико-технологическая академия*

Поступила в редакцию 22.04.93 г.

Для бинарных систем нематические алкилоксицианобифенилы-*n*-нитроанилин (*n*-нитроанилин (D₂)) получены коэффициенты преломления в мезоморфном и изотропножидком состояниях. Рассчитаны температурные зависимости анизотропии двулучепреломления $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$. Показано наличие изотопного эффекта для растворов *n*-нитроанилина (D₂), проявляющегося в величинах коэффициентов преломления и анизотропии Δn . Проанализировано влияние образования Н-комплексов мезоген-немезоген на ассоциативное состояние жидкокристаллической матрицы.

Проблема влияния специфических межмолекулярных взаимодействий на физические свойства жидкокристаллических систем остается до настоящего времени малоисследованной. Между тем поведение многокомпонентных мезоморфных материалов в электрических и магнитных полях, а также в других случаях при их практическом применении очень сильно зависит от характера межмолекулярных взаимодействий, в особенности таких, как донорно-акцепторные, диполь-дипольные, водородные связи [1 - 3].

В предыдущих работах [4, 5] нами было показано влияние образования Н-комплексов на термостабильность, ориентационное состояние и диэлектрические свойства бинарных систем, состоящих из нематических жидкокристаллических растворителей - 4-алкилокси-4'-цианобифенилов и протонодонорного дихроичного красителя *n*-нитроанилина (ПНА).

В данной работе исследованы оптические свойства двух индивидуальных жидких кристаллов 4-гексилокси-4'-цианобифенила (60СВ) и 4-гептилокси-4'-цианобифенила (70СВ), а также их смесей с ПНА и его дейтероаналогом ПНА (D₂), у которого протоны аминогруппы замещены на дейтерий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жидкие кристаллы (ЖК) очищали перекристаллизацией из этанола с последующим вакуумированием до постоянства температур фазовых переходов

60СВ: $T_{CN} = 58^{\circ}\text{C}$; $T_{NI} = 77.5^{\circ}\text{C}$;70СВ: $T_{CN} = 53.5^{\circ}\text{C}$; $T_{NI} = 75^{\circ}\text{C}$.

Дейтерированный ПНА (D₂) получали обработкой тяжелой водой ПНА при 100°C. Степень замещения (96%) контролировали методом

ЯМР ¹H. Концентрация добавок в ЖК составляла 0.059 мол. доли.

Показатели преломления измеряли на термостатируемом рефрактометре ИРФ-22 на длине волны 589 нм с использованием плоскополяризованного света. Непосредственно получали значения показателя преломления обыкновенного луча n_o , характеризующего распространение световой волны перпендикулярно оптической оси ЖК ($n_o = n_{\perp}$), а также значения n_{iso} - для изотропножидкой фазы. При экстраполяции n_{iso} в область нематической фазы были получены значения среднего показателя преломления (\bar{n}).

На основании выражения

$$\bar{n}^2 = \frac{1}{3} (n_e^2 + 2n_o^2)$$

были рассчитаны величины показателя преломления необыкновенного луча (вдоль оптической оси мезогена) $n_e = n_{\parallel}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициентов преломления исследуемых растворов в нематической (N) и изотропножидкой (I) фазах, анализ которых показывает, что введение *n*-нитроанилина вызывает уменьшение продольных коэффициентов преломления. Это связано, по-видимому, с разрушающим воздействием немезогена на жидкокристаллическую матрицу и уменьшением эффективной поляризуемости мезофазы в направлении, параллельном директору. Сравнительный анализ растворов ПНА и его дейтероаналога ПНА (D₂) показал наличие изотопного эффекта, проявляющегося как для коэффициентов преломления, так и для анизотропии (Δn) (рис. 2). Как видно из рис. 1, 2, для ПНА (D₂) коэффициенты преломления n_e , а также

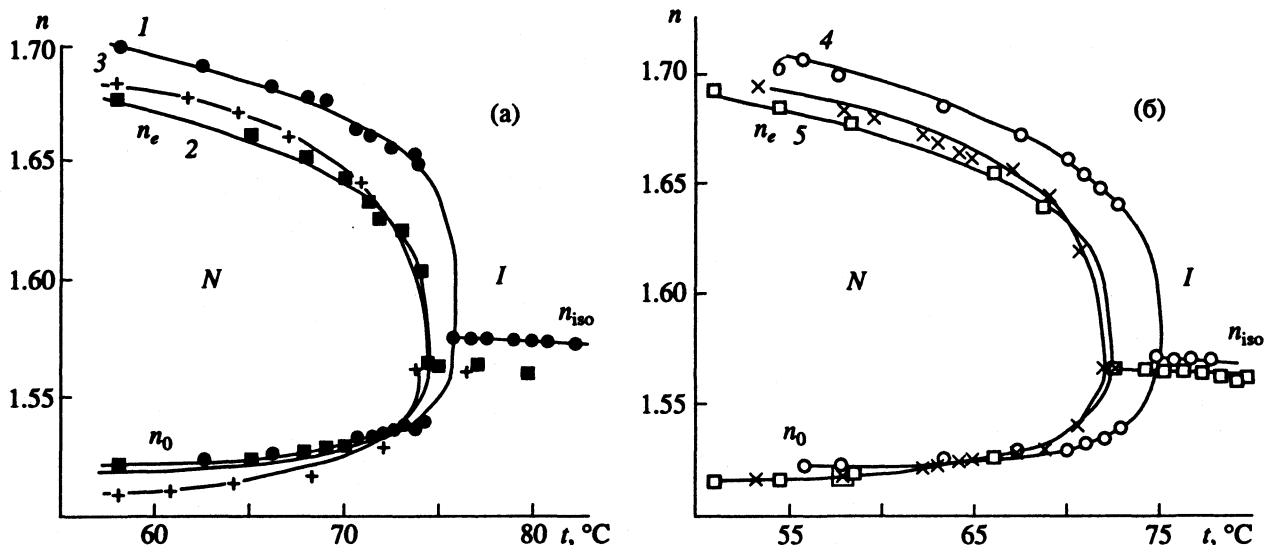


Рис. 1. Коэффициенты преломления бинарных систем в нематической (N) и изотропножидкой (I) фазах: 1 – 60СВ, 2 – 60СВ + ПНА, 3 – 60СВ + ПНА (D₂); 4 – 70СВ, 5 – 70СВ + ПНА, 6 – 70СВ + ПНА (D₂).

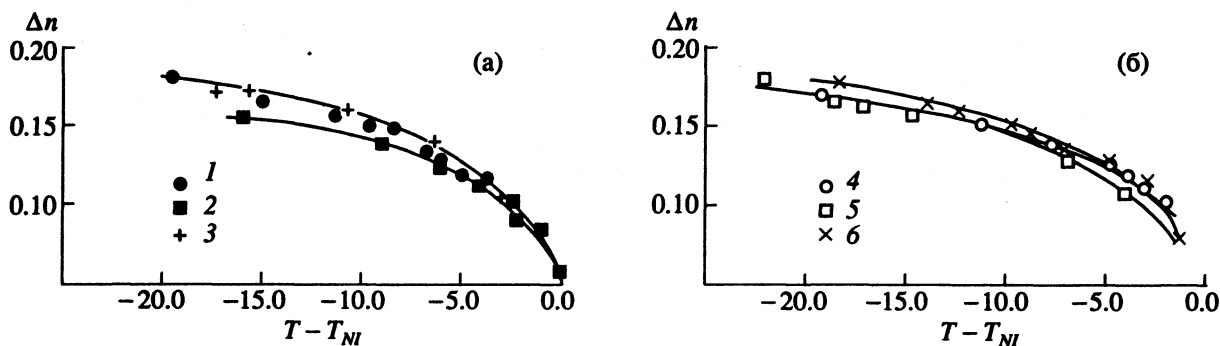


Рис. 2. Температурные зависимости анизотропии двулучепреломления в системах на основе 60СВ (а) и на основе 70СВ (б): 1 – 6 – см. рис. 1.

величины Δn несколько выше, чем для обычного ПНА, что свидетельствует о более сильной ориентационной корреляции дейтероаналога с молекулами растворителя. Этот факт является еще одним экспериментальным доказательством, наряду с известными ранее [4, 5], образования достаточно прочных водородных связей ЖК–ПНА, поскольку ПНА (D₂) отличается от обычного *n*-нитроанилина, по-видимому, только способностью к более сильным межмолекулярным специфическим взаимодействиям [6].

Образование Н-комплексов мезоген–немезоген вызывает изменения в надмолекулярной упаковке цианобифенилов, характеризующихся антипараллельной диполь-дипольной ассоциацией, степень которой зависит в основном от молекулярной структуры цианпроизводных жидких кристаллов [7, 8] и может быть оценена соотношением эффективного дипольного момента образца μ_{eff} и дипольного момента отдельной молекулы μ

$$g = \mu_{\text{eff}}^2 / \mu^2.$$

Корреляционный фактор (g) был рассчитан на основании данных по диэлектрической проницаемости, полученных ранее [5], и коэффициентам преломления по уравнению [7, 8]

$$g = \frac{1}{\mu^2} \frac{9kT (\epsilon - \epsilon_\infty) (2\epsilon + \epsilon_\infty)}{4\pi N \epsilon (\epsilon_\infty + 2)^2},$$

где μ – дипольный момент молекул, определяемый либо экспериментально, либо рассчитываемый по групповым моментам [8, 9], N – число молекул в единице объема, k – постоянная Больцмана, T – температура, ϵ – средняя диэлектрическая проницаемость, $\epsilon_\infty = 1.05n^2$ – для полярных молекул [8], n – средний коэффициент преломления.

Величина g для цианпроизводных ЖК как правило меньше единицы за счет антипараллельной диполь-дипольной корреляции [7, 8]. Для исследуемых нами цианобифенилов этот параметр при $T - T_{NI} = 20$ К равен 0.48 и 0.50 соответственно для 60СВ и 70СВ. Введение *n*-нитроанилина в ЖК приводит к увеличению g до значений:

для 60СВ–ПНА – 0.58, 60СВ–ПНА (D₂) – 0.61, 70СВ–ПНА – 0.60, 70СВ–ПНА (D₂) – 0.64. Эти данные свидетельствуют о частичном разрушении ассоциатов за счет образования Н-комплексов.

Диполь-дипольные взаимодействия мезоген–немезоген оказывают, на наш взгляд, незначительное влияние на ассоциативное состояние ЖК, так как в противоположном случае следовало ожидать менее высокой ориентационной корреляции компонентов, которая для данных систем составляет 0.6 - 0.7 [4].

Кроме того, необходимо отметить увеличение изотопного эффекта с уменьшением температуры, что может быть вызвано наличием субтактических групп с локальным смектическим порядком, вероятность образования которых уменьшается с ростом температуры. По-видимому, взаимодействие ПНА с мезогеном препятствует существованию подобных групп наряду с разрушением диполь-дипольных ассоциатов, что и отражается на температурных зависимостях коэффициентов преломления и оптической анизотропии. В то же время отсутствие изотопного эффекта в изотропножидкой фазе свидетельствует о том, что определяющее условие его проявления в оптических характеристиках – ориентационная упорядоченность мезофазы. Это подтверждается более сильным изотопным эффектом для раство-

ров ПНА в 60СВ по сравнению с системами на основе 70СВ, что связано, на наш взгляд, с большей степенью упорядоченности 60СВ [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
2. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982. 152 с.
3. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.
4. Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Койфман О.И. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 3. С. 694.
5. Александрийский В.В., Новиков И.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И. // Там же. 1992. Т. 66. № 6. С. 1688.
6. Рабинович И.В. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968. 308 с.
7. Dalmolen L.G., Picken S.J., de Jong A.F., de Jeu W.H. // J. Physique. 1985. Т. 46. № 8. Р. 1443.
8. Schad Hр., Osman M. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 2. Р. 880.
9. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. М.: Химия, 1968. 246 с.
10. Bunning J.D., Crellin D.A., Faber T.E. // Liq. Crystals. 1986. V. 1. № 1. Р. 37.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128:66.097.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ
ЦИРКОНИЙСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 1994 г. В. Б. Мельников, Н. П. Макарова

Государственная академия нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

Поступила в редакцию 23.11.93 г.

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) исследованы цеолитсодержащие цирконийсиликатные катализаторы, различающиеся составом и методом приготовления. По изменению кривых ДТА, величин и температур тепловых эффектов показано протекание физико-химического взаимодействия при синтезе цеолитсодержащих цирконийсиликатных катализаторов между цеолитом и цирконийсиликатной основой.

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) изучают термофазовые превращения в цеолитах и цеолитсодержащих катализаторах. С помощью ДТА изучена термостабильность кристаллохимической структуры цеолитов, их дегидратация [1, 2]. Цеолитсодержащие катализаторы указанным методом исследованы в значительно меньшей степени.

В данной работе с целью выявления происходящих термофазовых превращений в цеолитах и цеолитсодержащих металлосиликатах при повышении температуры нагревания образцов с помощью метода ДТА исследованы механические смеси цирконийсиликата и цеолита NH_4NaY различного состава, цеолитсодержащие цирконийсиликатные катализаторы с различным количеством NH_4NaY .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифференциально-термический анализ осуществляли на приборе "Дериватограф-Q-1500" при одинаковых условиях проведения экспериментов. Навеска образцов была равна 800 мг, скорость нагрева составляла 10 К/мин. На рис. 1 - 5 представлены дифференциальные термограммы (кривые ДТА) исходных рентгеноаморфной цирконийсиликатной фазы (основы) и кристаллической фазы - цеолита NH_4NaY , входящей в состав цеолитсодержащих катализаторов; механических смесей цирконийсиликата и цеолита NH_4NaY различного состава; цеолитсодержащих цирконийсиликатных катализаторов с различным содержанием цеолита NH_4NaY и приготовленных смешением кристаллов цеолита с цирконийсиликатной основой в состоянии гидрогеля и гидрозоля; а также зависимости относительной теплоты разрушения кристаллической решетки

цеолита и относительного количества выделившейся H_2O от содержания цеолита в механической смеси с цирконийсиликатом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматривая кривую ДТА цирконийсиликатной основы (рис. 1) (при совместном анализе кривых изменения массы, скорости изменения массы при нагревании образца и известных данных [1, 2]), можно отнести эндотермический эффект при 150°C к удалению физически адсорбированных молекул воды из структуры цирконийсиликата; экзотермический эффект при 390°C связан с разрушением и удалением ионообменных NH_4 -групп (деаммонизация) в структуре цирконийсиликата. Аналогичным образом для цеолита NH_4NaY : эндотермические эффекты при 245 и 355°C связаны с десорбцией физически адсорбированных молекул воды из больших и малых полостей цеолита, экзотермические эффекты при 550 и 960°C соответственно возникают за счет процессов деаммонизации и разрушения кристаллической решетки цеолита.

Из кривых ДТА (рис. 1 - 3) можно заметить существенное отклонение значений температур эндо- и экзотермических эффектов, относительного количества теплоты разрушения кристаллической решетки цеолита. Характер кривых ДТА для механических смесей изменяется и образуются новые тепловые эффекты для смесей с содержанием цеолита до 40 мас. %. Так, например, для механической смеси, содержащей 15 мас. % цеолита, на кривой ДТА имеются эндотермические эффекты при 135 и 250°C (дегидратация) и экзотермические эффекты при 320 , 410 , 590 , 700 , 790 и 950°C . Экзотермические эффекты при 320 и 410°C связаны с деаммонизацией, а при 950°C - с разрушением кристаллической решетки цеолита. Экзотермические эффекты при 590 , 700 и 790°C , вероятно, связаны с образованием новых структур

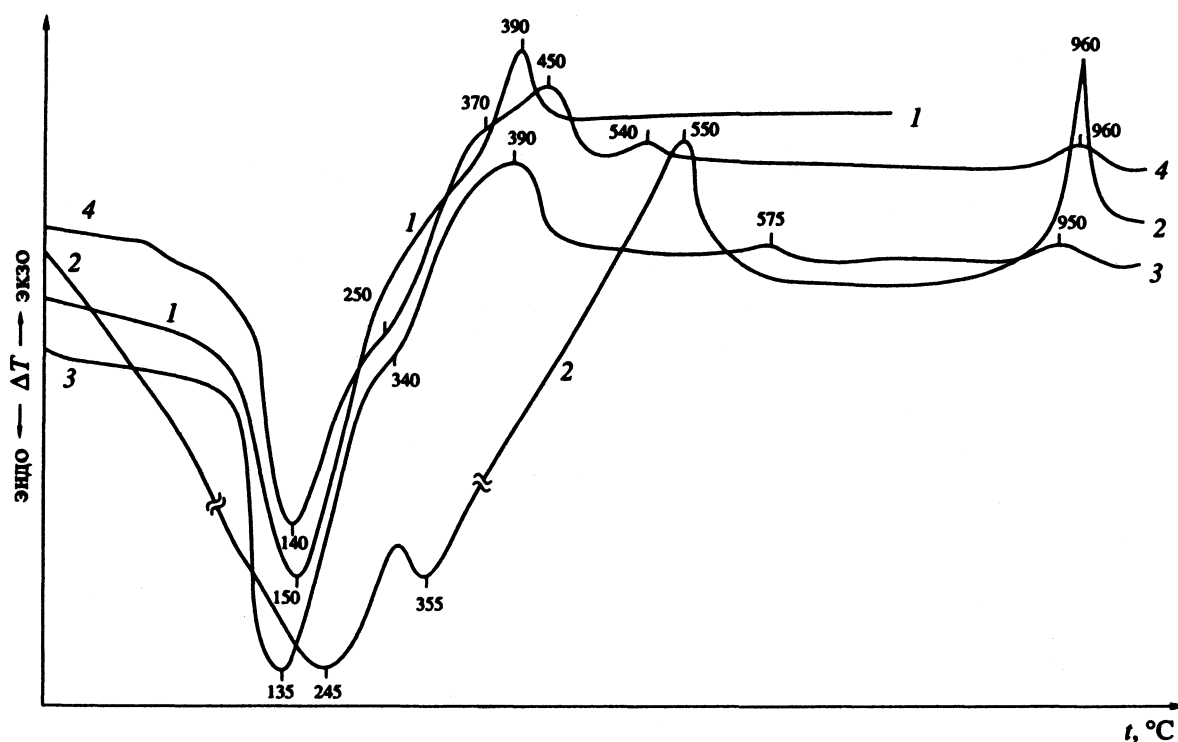


Рис. 1. Кривые ДТА рентгеноаморфного цирконийсиликата (1), цеолита NH_4NaY (2) и механических смесей рентгеноаморфного цирконийсиликата с 5 (3), 10% цеолита NH_4NaY (4).

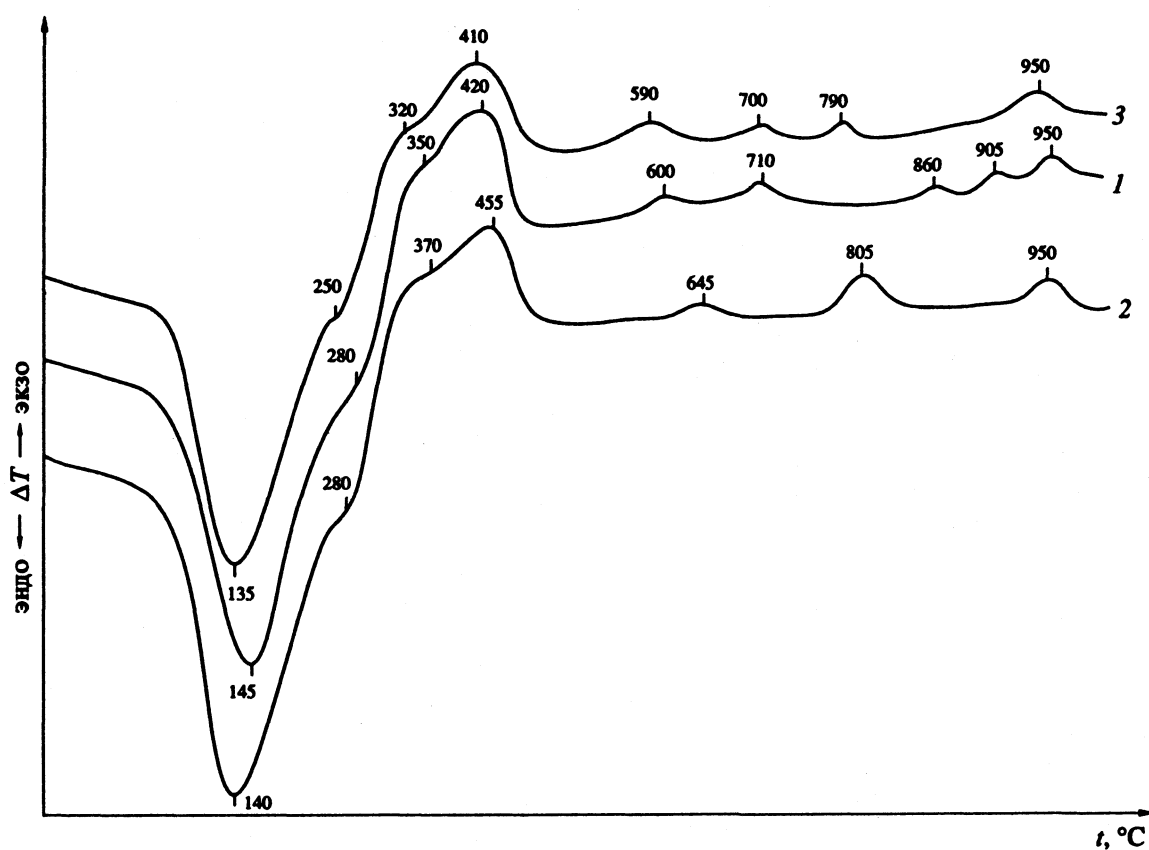


Рис. 2. Кривые ДТА механических смесей рентгеноаморфного цирконийсиликата с 25 (1), 20 (2), 15% цеолита NH_4NaY (3).

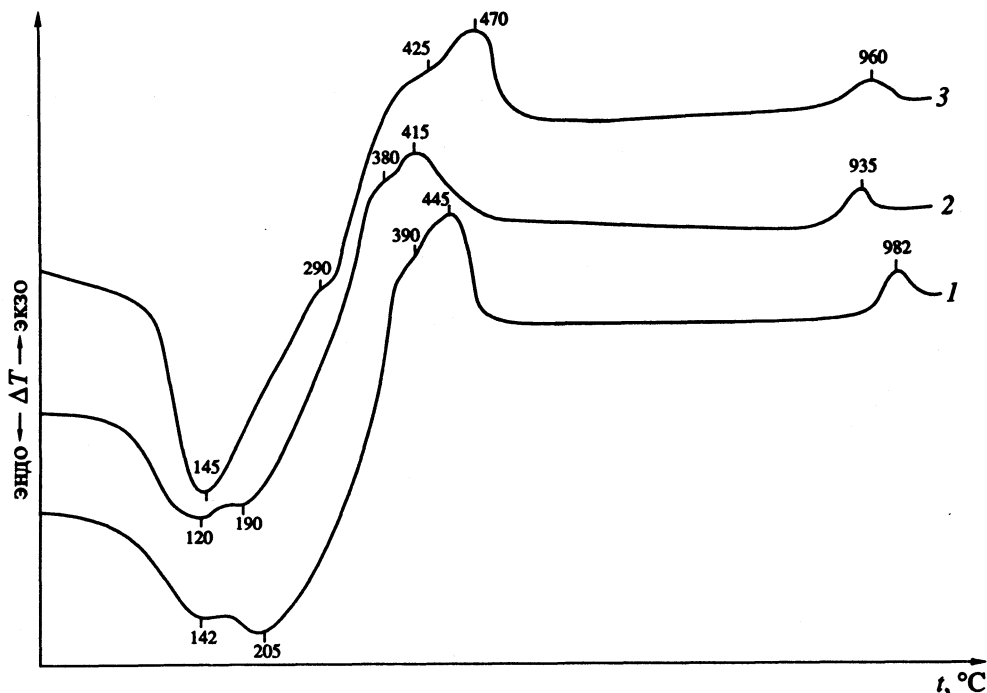


Рис. 3. Кривые ДТА механических смесей рентгеноаморфного цирконийсиликата с 80 (1), 60 (2), 40% цеолита NH_4NaY (3).

за счет протекания топохимических реакций в механической смеси между рентгеноаморфной цирконийсиликатной и кристаллической цеолитной фазами.

Из рис. 4 можно заметить наибольшее отклонение экспериментальных величин относительного количества теплового эффекта разрушения кристаллической решетки цеолита от значений соответствующих величин эффектов на прямой аддитивной зависимости в интервале изменения содержания цеолита в смеси от 5 до 40 мас. %. Так, например, экспериментальное значение относительной величины экзотермического эффекта разрушения кристаллической решетки цеолита для механической смеси, содержащей 15 мас. % цеолита, равно 0.35, что в 2.33 раза больше соответствующего значения на прямой аддитивной зависимости. Это также указывает на более высокую термическую устойчивость кристаллической решетки цеолита в механической смеси цеолита и рентгеноаморфного цирконийсиликата.

Проведенные исследования механических смесей цирконийсиликата и цеолита указывают на протекание в них при нагревании топохимических реакций, физико-химического взаимодействия рентгеноаморфной цирконийсиликатной и кристаллической цеолитной фаз, которое приводит как к образованию новых структурных фаз, так и к большей термоустойчивости кристаллической решетки цеолита.

Были также исследованы цеолитсодержащие цирконийсиликатные катализаторы с различным

содержанием NH_4NaY и приготовленные смешением кристаллов цеолита с цирконийсиликатной дисперсной фазой в состояниях гидрозоля и гидрогеля. Полученные экспериментальные данные (рис. 5) свидетельствуют о физико-химическом

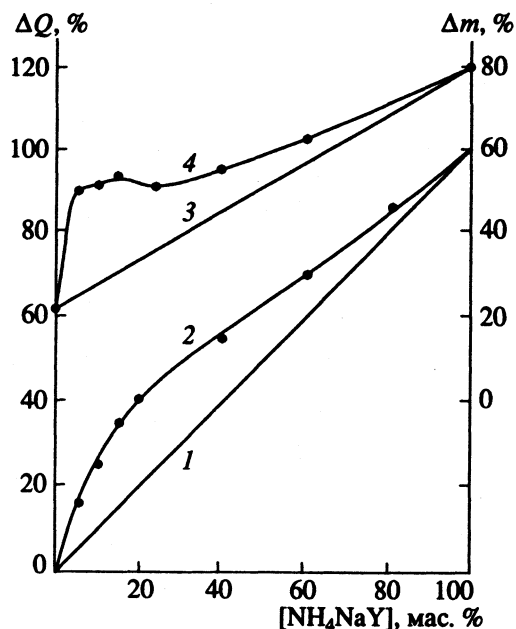


Рис. 4. Зависимости относительной теплоты разрушения кристаллической решетки цеолита (1, 2) и относительного количества выделившейся H_2O (3, 4) от содержания цеолита в механической смеси с цирконийсиликатом: 1, 3 – построены по расчету аддитивной зависимости; 2, 4 – экспериментальные кривые.

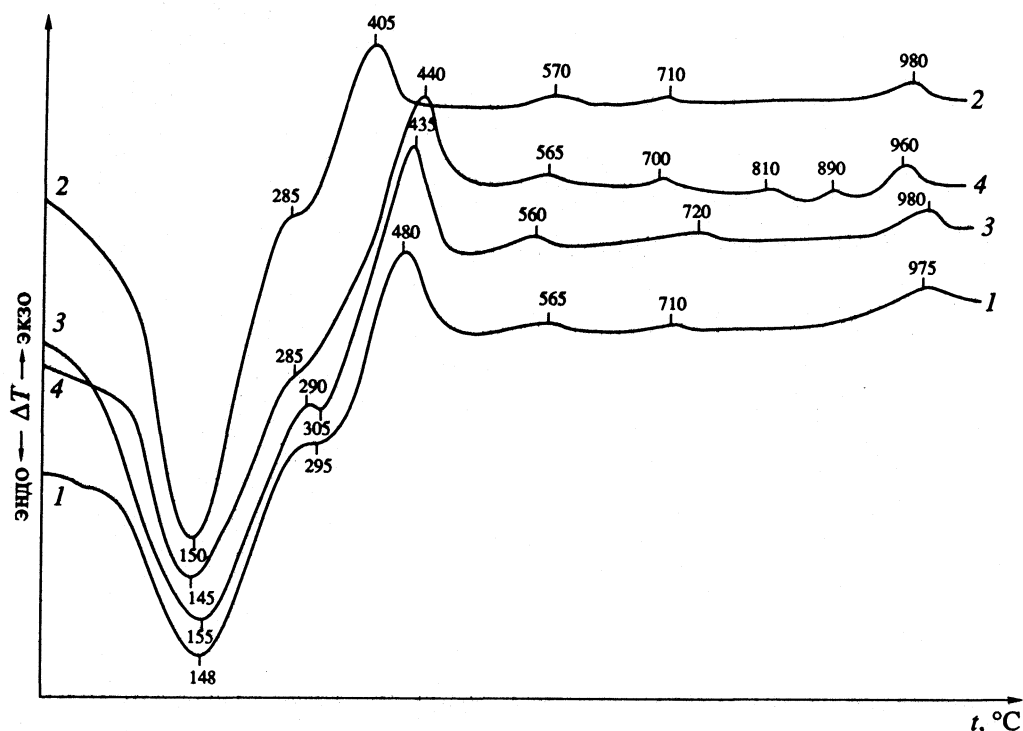


Рис. 5. Кривые ДТА цирконийсиликатов с 5 (1), 10 (2), 25% NaY (3), введенного в гидрозоль, и 25% NH_4NaY , введенного в гидрогель (4).

взаимодействии кристаллов цеолита и рентгено-аморфной цирконийсиликатной фазы при приготовлении цеолитсодержащих катализаторов. Так, у данных катализаторов изменяются температуры эндо- и экзотермических эффектов и относительная величина теплового эффекта разрушения кристаллической решетки цеолита, в сравнении с исходным цеолитом, а также с соответствующим составом механической смеси. Как и у механических смесей, имеются экзотермические эффекты в диапазоне 500 - 900°C, отсутствующие у цеолита и цирконийсиликата. Сравнение данных также показывает, что температуры экзотермических эффектов разрушения кристаллической решетки цеолита для цеолитсодержащих катализаторов, полученных введением кристаллов цеолита в дисперсные цирконийсиликатные фазы в состояниях гидрогеля и гидрозоль, более высокие, а величины относительных количеств данного теплового эффекта меньше, чем у цеолита и механической смеси цеолита и цирконийсиликата такого же состава.

Следует обратить особое внимание на существенное различие данных ДТА для цеолитсодержащих катализаторов, полученных разными методами введения цеолита в цирконийсиликатную основу. У катализатора, приготовленного введением кристаллов цеолита в гидрозоль цирконийсиликата, в сравнении с катализатором,

полученным введением кристаллов цеолита в гидрогель цирконийсиликата, более высокие температуры тепловых эффектов дегидратации и разрушения кристаллической решетки цеолита. У катализатора, приготовленного введением кристаллов цеолита в гидрогель цирконийсиликата, проявляются, как и в случае соответствующей по составу механической смеси, экзотермические эффекты в диапазоне температур нагревания 800 - 900°C. Эти тепловые эффекты отсутствуют у образца катализатора такого же состава, полученного введением кристаллов цеолита в гидрозоль цирконийсиликата (рис. 5).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии методов получения цеолитсодержащего цирконийсиликатного катализатора на процессы физико-химического взаимодействия цеолитной фазы и цирконийсиликатной основы при синтезе катализаторов, термоустойчивость кристаллической решетки цеолита к разрушению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 781.
2. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах: Пер. с англ. под ред. Х.М. Миначева. М.: Мир, 1980. Т. 1. С. 506; Т. 2. С. 422.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ
β-ГАЛАКТОЗИДАЗЫ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ

© 1994 г. Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай

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

Поступила в редакцию 24.11.93 г.

Установлено, что длительное хранение образцов биокатализатора, приготовленного иммобилизацией β-галактозидазы на поверхности силикагеля в присутствии полисахаридов крахмала, приводит как к обратимым, так и к необратимым изменениям их свойств. Показано, что измеренная в одинаковых условиях константа скорости инактивации при длительном хранении образца возрастает почти на порядок, хотя соотношение констант, измеренных при различных pH, не изменяется. Сделан вывод, что лаг-период на кинетических кривых термоинактивации образцов после длительного хранения появляется вследствие обратимых изменений конформации макромолекулы.

β-Галактозидаза (КФ 3.2.1.23), катализирующая разрыв гликозидной связи в лактозе, применяется в производстве безлактозных смесей для детского и диетического питания. Исследование влияния различных факторов на свойства фермента актуально для получения высокоэффективных и стабильных биокатализаторов. Как было показано нами ранее [1], хранение неочищенных препаратов β-галактозидазы приводит к отклонению кинетических кривых термоинактивации от кривых, соответствующих уравнению первого порядка и частичной потере активности фермента. Стабилизирующее влияние на свойства иммобилизованной β-галактозидазы оказывают полисахариды крахмала [2]. Данная работа посвящена исследованию влияния длительного хранения образцов β-галактозидазы, иммобилизованной на силикагеле в присутствии крахмала, на свойства фермента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали β-галактозидазу из *Penicillium Canescens*, иммобилизованную на поверхности широкопористого силикагеля ($s_{уд} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$) в присутствии полисахаридов крахмала. Исследовали две серии образцов, приготовленных совместной (образцы I) или последовательной (образцы II) адсорбцией. Полученные образцы, как было показано ранее [2], имели несколько отличные каталитические свойства. Приготовленный образец биокатализатора тщательно промывали и хранили в холодильнике при 4°C в водной среде либо в фосфат-цитратном буфере. Определение активности проводили с использованием синтетического субстрата – 2-нитрофенил-β-D-галакто-

пиранозида в фосфат-цитратном буфере при pH 4.2 (оптимум активности) и комнатной температуре. Термоинактивацию образцов проводили при 60.5°C в фосфат-цитратном буфере в интервале pH 4.0 - 6.0. Из экспериментальных кинетических кривых, обрабатывая их в координатах уравнения первого порядка, рассчитывали эффективные константы скорости инактивации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование свойств иммобилизованной β-галактозидазы показало, что при длительном хранении фермент претерпевает изменения. На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые накопления *n*-нитрофенола (продукт гидролиза субстрата) при проведении реакции. Для свежеприготовленного образца во всех случаях получали

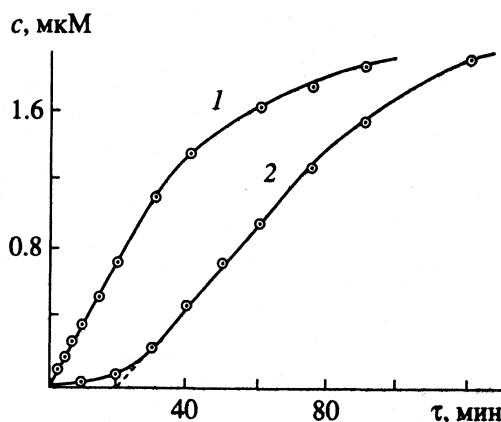


Рис. 1. Кинетические кривые накопления продукта гидролиза при использовании свежеприготовленного образца иммобилизованной β-галактозидазы (1) и образца, хранившегося 1.5 года при 4°C (2).

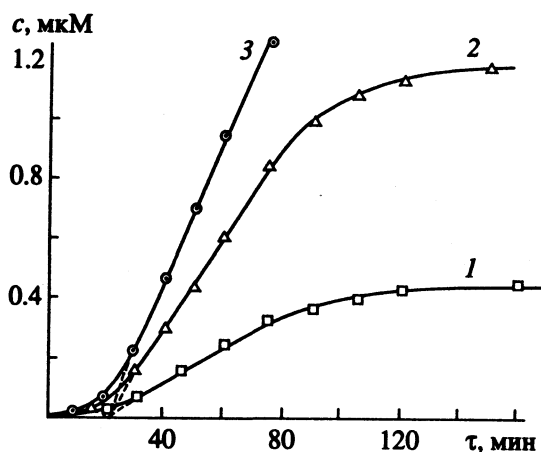


Рис. 2. Кинетические кривые накопления продукта гидролиза при использовании образца иммобилизованной β -галактозидазы после длительного хранения. Концентрация субстрата: 1 – 0.1, 2 – 0.05, 3 – 0.01 М.

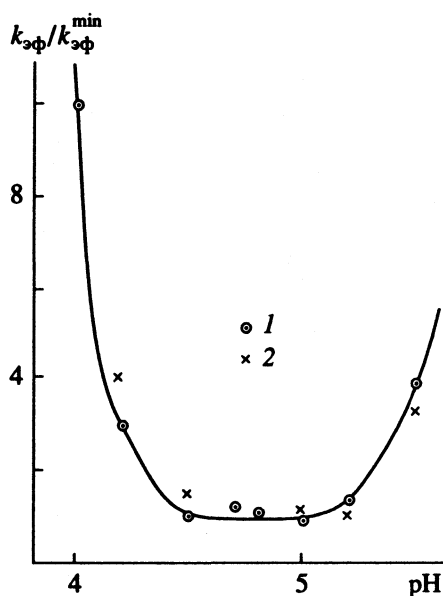


Рис. 3. Зависимость отношения эффективной константы скорости инактивации к ее минимальному значению для свежеприготовленного образца (1) и образца после длительного хранения (2) от pH среды. Образец получен совместной адсорбцией β -галактозидазы и крахмала на силикагеле.

кинетические кривые, аналогичные кривой 1 на рис. 1: на начальном участке концентрация продукта реакции возрастает линейно с увеличением продолжительности опыта. Линейность сохраняется приблизительно до половинной степени превращения субстрата, что используется обычно для нахождения начальной скорости реакции, применяемой в качестве количественной характеристики процесса. После того, как образцы хранились при 4 - 5°C в течение 1.5 лет, на кинетических кривых появляются индукционные участки, когда скорость реакции незначительна, т.е.

фермент не проявляет своих первоначальных свойств. Постепенно скорость реакции возрастает и при временах, превышающих 20 - 30 мин, кинетические кривые накопления продукта реакции становятся линейными. Кинетические кривые имеют лаг-период, величина которого (20 мин) не зависит от начальной концентрации субстрата (рис. 2). Обнаруженная закономерность сохраняется во всем изученном интервале концентраций субстрата для всех образцов биокатализатора. Начальную скорость реакции для этих образцов также рассчитывали по линейному участку кинетических кривых.

Установлено, что константа Михаэлиса составляет 5.0×10^{-3} М как для свежеприготовленного образца, так и для образцов, хранившихся в течение 1.5 лет. В то же время максимальная скорость для обоих образцов в результате хранения уменьшается в ~ 2 раза:

Образец	I		II	
	свежеприготовленный	1.5 года	при 4 - 5°C	
v_{\max} , мкМ/мин	0.110	0.067	0.050	0.032

Полученные результаты кинетических измерений указывают на то, что фермент, иммобилизованный на твердой поверхности, – система лабильная, в которой происходят процессы, сопровождающиеся изменением конформации макромолекулы. Эти процессы обратимы, о чем свидетельствует восстановление каталитической активности катализатора в среде субстрата через 20 - 30 мин (см. рис. 1 и 2). В то же время иммобилизованный фермент претерпевает и необратимые изменения, сопровождающиеся некоторой потерей активности. Константа скорости инактивации первого порядка очень мала ($1.7 \times 10^{-8} \text{ с}^{-1}$), следовательно, иммобилизованный фермент при длительном хранении устойчив. Фермент в растворе в аналогичных условиях теряет активность полностью. Необратимые изменения, происходящие при длительном хранении (1.5 года) иммобилизованной β -галактозидазы, приводят к тому, что эффективная константа скорости инактивации, измеренная при 60.5°C ($k'_{эф}$), выше, чем для свежеприготовленного образца ($k_{эф}$):

pH	4.2	4.5	5.0	5.2	5.5
$k_{эф} \times 10^3, \text{ с}^{-1}$	0.52	0.18	0.17	0.24	0.71
$k'_{эф} \times 10^3, \text{ с}^{-1}$	3.0	1.1	1.0	1.5	3.5

Как видно из приведенных данных, измеренная в одинаковых условиях константа скорости инактивации иммобилизованной β -галактозидазы при длительном хранении образца возрастает почти на порядок. В то же время следует отметить, что

отношение констант, измеренных при различных значениях рН среды, не изменяется (см. рис. 3). Зная константы скорости инактивации при 4 и 60.5°C, можно приблизительно оценить величину энергии активации процесса, используя уравнение Аррениуса (~9 ккал/моль). Поскольку полученное значение в ~10 раз меньше, чем энергия активации для стадии потери активности [3, 4], то можно предположить, что оно соответствует процессам диссоциации комплекса фермента с полисахаридами либо диссоциации олигомерных форм фермента [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атякшева Л.Ф., Чухрай Е.С., Полторак О.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1496.
2. Зайцева Е.А., Атякшева Л.Ф., Чухрай Е.С., Полторак О.М. // Там же. 1992. Т. 66. № 11. С. 3123.
3. Шишкин А.А., Полторак О.М., Чухрай Е.С., Нахпетян Л.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1989. Т. 30. № 6. С. 548.
4. Шишкин А.А., Чухрай Е.С., Полторак О.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2647.

РЕЦЕНЗИЯ

на книгу “Контроль перспективных полупроводниковых материалов с помощью электронной микроскопии”

(Evaluation of Advanced Semiconductor Materials by Electron Microscopy / Ed. by D. Cherns. NATO ASI Series. Ser. B: Physics. V. 203. N.Y.; L.: Plenum Press, 1989. 412 p.)

Рецензируемая книга содержит результаты исследований, спонсируемых Научным Комитетом НАТО с целью распространения перспективных научных и технологических знаний для укрепления связей между научными организациями. Кроме того, материалы данного тома являются составной частью специальной программы НАТО по исследованию конденсированных систем низкой размерности, финансировавшейся с 1983 по 1988 гг. в пределах глобальной научной программы Научного Комитета НАТО.

В книге содержатся материалы проходившей 12 - 17 сентября 1988 г. в Бристоле (Великобритания) рабочей встречи по проблемам контроля перспективных полупроводниковых материалов с помощью электронно-микроскопических методов.

Книга состоит из введения, написанного редактором Д. Чернсом, основной части, включающей в себя лекции и доклады, представленные на совещании, а также заключения, написанного д-ром Дж. Гибсоном (AT&T Bell Laboratories), подводящего итоги дискуссии по трем основным темам: 1) приборы для исследования поверхности *in situ*, 2) финансирование приборного парка электронных микроскопов в Европе, 3) перспективные направления в электронной микроскопии.

Основная часть книги тематически разделена на девять глав: электронная микроскопия высокого разрешения (HREM), электронная дифракция в сходящемся пучке (CBED), рентгеноспектральный микроанализ и спектроскопия характери-

стических потерь электронов (EELS), катодолюминесценция и микроскопия наведенного в образце тока (EBIC), барьеры Шоттки, анализ границ раздела (интерфейсов), анализ атомного упорядочения и локальных деформаций, микроскопия и дифракция на отражение с поверхности, протяженные дефекты в полупроводниковых материалах при гетероэпитаксии. Всего в книге представлено 29 оригинальных работ, выполненных на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

Несмотря на то, что представленные работы отражают направление исследований конца 80-х годов, книга не потеряла своей актуальности и сегодня, а некоторые ее разделы, такие, как “Применение дифракции в сходящемся пучке”, “Применение метода колец Френеля для характеристики интерфейсов”, могут служить прекрасным руководством по соответствующим электронно-микроскопическим методикам. Ввиду отсутствия в отечественной литературе соответствующей емкой и в то же время целенаправленной монографии, целесообразен перевод книги на русский язык. По-видимому, имеет смысл рецензирование и остальных томов серии В, выпускаемой NATO ASI.

Данная книга может быть рекомендована научным работникам и аспирантам, специализирующимся в области физической химии, материаловедения и электроники.

В.И. Путляев

Сдано в набор 30.01.94 г.

Подписано к печати 25.04.94 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 179 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 735 экз.

Зак. 1176