

ISSN 0044-4537

Том 80, Номер 7

Июль 2006



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 80 № 7 2006 Июль

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

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

*Главный редактор
В.В. Лунин*

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов,
Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский,
Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*),
С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чижков, В.Д. Ягодковский

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство “Наука”»

© Российская академия наук, 2006 г.
© Редакция “Журнала физической химии” (составитель), 2006 г.

Вниманию авторов и читателей

“Журнал физической химии” вводит новую рубрику “Физическая химия нанокластеров и наноматериалов”, в которой будут публиковаться статьи, посвященные физико-химическим аспектам бурно развивающегося направления современной химии – нанохимии.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 80, номер 7, 2006

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Особенности преобразования теплоты в работу при переизлучении энергии в солнечных элементах
В. И. Лантнев 1159
- Эффект Керра в окрестности перехода из изотропной в смектическую А-фазу
С. Г. Полушин, В. Б. Рогожин, Е. И. Рюмцев, А. В. Лезов 1164
- Энтальпии образования природного и синтезированного нанотрубчатого хризотила
Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Э. Н. Корыткова, В. В. Гусаров 1170
- О сплайн-аппроксимации данных низкотемпературной калориметрии
В. А. Титов, Л. И. Чернявский, И. А. Воронин, А. Н. Корнилов 1174

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Kinetics and Mechanism of Ruthenium(III) Catalyzed Oxidation of L-proline by Copper(III): A Free Radical Intervention and Decarboxylation
M. I. Hiremath, S. T. Nandibewoor 1178
- Kinetics of the Exothermic Decomposition of 1-Nitro-3-(β,β,β -trinitroethyl)-4,5-dinitroiminoimidazolidine-2-one
Zhao Fengqi, Hu Rongzu, Song Jirong, Gao Hongxi 1183
- Теплота смачивания гидроксиоксида алюминия, полученного путем термической активации гидраргиллита
Ю. Д. Панкратьев, Ю. Ю. Танаишев, Е. В. Кулько, А. С. Иванова, Э. М. Мороз, В. Н. Пармон 1186
- Роль цепной лавины в развившемся горении смесей водорода с кислородом и воздухом при атмосферном давлении
В. В. Азатян, З. С. Андрианова, А. Н. Иванова 1194

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Образование комплексов включения итраконазола с β - и 2-гидроксипропил- β -циклодекстринами в водных растворах
М. И. Эль-Баргхаути, Н. А. Масауд, Дж. К. Аль-Кафавейн, А. А. Абдох 1200
- Акустическое исследование шиффовых оснований в 1,4-диоксане и диметилформамиде при 318.15 К
Шипра Балуйя, Анжана Шах 1206

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Theoretical Study of Vitamin Properties from Combined QM/MM Methods: Comparison of Chemical Shifts and Energy
М. Monajjemi, М. Heshmat, Н. Н. Haeri, F. Kaveh 1211

Фемтосекундная динамика переноса электрона в модифицированном реакционном центре фотосинтеза: квантовый, классический и кинетический анализы <i>В. В. Еремин, И. О. Глебов, С. С. Разоренова, А. С. Белов, И. И. Юрков</i>	1219
Структурные превращения соединений железа в глинистых материалах по данным мессбауэровской спектроскопии <i>Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов</i>	1227
Молекулярная и электронная структура макромолекулы $Mo_{12}S_{24}$ как модель активного компонента катализатора гидрообессеривания <i>И. И. Захаров, О. В. Ворошина, А. Н. Старцев</i>	1233
Использование анион-радикалов O_2^- в качестве спиновых зондов для тестирования наноструктурированных материалов на основе оксида циркония <i>Н. В. Мезенцева, А. Ф. Бедило, А. М. Володин, В. А. Садыков, В. В. Лунин</i>	1239
Колесательные спектры и устойчивость гидробромидов дипирролилметенов, их окса- и тиазамещенных <i>Е. В. Румянцев, Е. В. Антина, М. Б. Березин</i>	1244

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция бутана, пропана, этана, метана и диоксида углерода на асфальтене <i>А. Н. Дмитриевский, А. А. Прибылов, Н. А. Скибицкая, Л. А. Зекель, А. П. Кубышкин, М. Я. Шпирт</i>	1250
Адсорбция хлорной кислоты на поверхности органокремнезема с химически закрепленными четвертичными аммониевыми группами <i>Н. В. Роик, Л. А. Беякова</i>	1257
Проникновение компонентов индий-галлиевого сплава в алюминий <i>М. В. Тренихин, А. В. Бубнов, А. Г. Козлов, А. И. Низовский, В. К. Дулякин</i>	1262
Адсорбция органических соединений на модифицированном углеродном адсорбенте Carborack B <i>С. Ю. Кудряшов, Ю. Г. Кураева, Л. А. Онучак</i>	1268
Плотность силанольных групп на поверхности кремнезема, осажденного из гидротермального раствора <i>Л. Т. Журавлев, В. В. Потапов</i>	1272
Захват диффундирующих частиц поглощающими центрами на поверхности <i>Ю. А. Махновский, А. М. Бережковский, В. Ю. Цицерман</i>	1283

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние природы газа-носителя на хроматографические свойства монолитных силикагельных капиллярных колонок <i>А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов</i>	1290
--	------

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Влияние добавок CrO_3 на электрические и диэлектрические характеристики ZrO_2 <i>Саба Бег, Афак Ахмад, Сарита, Пуджа Варини</i>	1297
Стандартные характеристики термодиффузии хлорида водорода в системе вода-2-пропанол при 298.15 К <i>В. Н. Соколов, В. А. Кобенин, Л. П. Сафонова, А. А. Прибченко</i>	1302

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Закономерности формирования продуктов фотолиза смесей азидов свинца с кадмием <i>Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, С. В. Расматова</i>	1308
Ассоциация молекул трифенилметановых красителей в поли-N-эпоксипропилкарбазоле и ее влияние на сенсбилизирующие свойства красителей <i>Н. С. Коботаева</i>	1314

Влияние полярности микроокружения пирена на интенсивность его твердофазной люминесценции <i>Г. В. Мельников, Т. И. Губина, О. А. Дячук</i>	1319
---	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Взаимосвязь между адсорбционно-структурными свойствами фитоадсорбента СВ-1 и его основных компонентов <i>В. А. Лапина, Г. С. Ахремкова</i>	1324
---	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Эффективность образования пероксонитрита при фотолизе нитрата калия, легированного ионами таллия <i>В. А. Ананьев, М. Б. Миклин, В. А. Невоструев</i>	1327
О термодинамической и кинетической устойчивости неравновесных систем <i>М. Б. Сайханов</i>	1330
Метод относительного анализа удерживания в ВЭЖХ. Термодинамический подход к интерпретации корреляционных уравнений <i>В. И. Дейнека</i>	1333
Взаимодействие водорастворимых витаминов с новой для ВЭЖХ неподвижной фазой на основе фталоцианата цинка <i>С. М. Матусова, Г. Д. Брыкина, О. А. Шнигун</i>	1336
Термостимулируемая релаксация пластической деформации стеклообразных систем в модели возбужденного состояния <i>Д. С. Сандитов, Ш. Б. Цыдыпов</i>	1339
К сведению читателей и авторов	1342

**The Russian Journal of Physical Chemistry opens a new heading called
“Physical Chemistry of Nanoclusters and Nanomaterials”
which will be devoted to physico-chemical aspects of the explosively
developing branch of modern chemistry, nanochemistry.**

Contents

Vol. 80, No. 7, 2006

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Inc.
Distributed worldwide by Springer. *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Special Features of Heat Conversion into Work in Solar Cell Energy Reemission
V. I. Laptev 1159
- The Kerr Effect in the Vicinity of the Transition from the Isotropic to Smectic-A Phase
S. G. Polushin, V. B. Rogozhin, E. I. Ryumtsev, and A. V. Lezov 1164
- The Enthalpies of Formation of Natural and Synthetic Nanotubular Chrysotile
L. P. Ogorodova, I. A. Kiseleva, E. N. Korytkova, and V. V. Gusarov 1170
- On the Spline Approximation of Low-Temperature Calorimetry Data
V. A. Titov, L. I. Chernyavskii, I. A. Voronin, and A. N. Kornilov 1174
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- Kinetics and Mechanism of Ruthenium (III) Catalyzed Oxidation of L-proline by Copper (III):
A Free Radical Intervention and Decarboxylation
M. I. Hiremath and S. T. Nandibewoor 1178
- Kinetics of the Exothermic Decomposition
of 1-Nitro-3-(β,β,β -trinitroethyl)-4,5-dinitroiminoimidazolidine-2-one
Z. Fengqi, H. Rongzu, S. Jirong, and G. Hongxu 1183
- The Heat of Wetting of Aluminum Hydroxyoxide Obtained
by the Thermal Activation of Hydrargillite
*Yu. D. Pankrat'ev, Yu. Yu. Tanashev, E. V. Kul'ko,
A. S. Ivanova, E. M. Moroz, and V. N. Parmon* 1186
- The Role Played by Chain Avalanches in the Developed Burning
of Hydrogen Mixtures with Oxygen and Air at Atmospheric Pressure
V. V. Azatyan, Z. S. Andrianova, and A. N. Ivanova 1194
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Inclusion Complexation of Itraconazole with β -
and 2 Hydroxypropyl- β -Cyclodextrins in Aqueous Solutions
M. I. El-Barghouthi, N. A. Masoud, J. K. Al-Kafawein, and A. A. Abdoh 1200
- Acoustical Studies of Schiff Bases in 1,4-Dioxane and Dimethylformamide at 318.15 K
Sh. Baluja and A. Shah 1206
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- Theoretical Study of Vitamin Properties from Combined QM-MM Methods:
Comparison of Chemical Shifts and Energy
M. Monajjemi, M. Heshmat, H. H. Haeri, and F. Kaveh 1211
- The Femtosecond Dynamics of Electron Transfer in a Modified Photosynthesis Reaction Center:
Quantum, Classical, and Kinetic Analyses
V. V. Eremin, I. O. Glebov, S. S. Razorenova, A. S. Belov, and I. I. Yurkov 1219

A Mössbauer Spectroscopy Study of the Transformation of Iron Compounds in Clay Materials <i>E. S. Abdrakhimova and V. Z. Abdrakhimov</i>	1227
The Molecular and Electronic Structure of the Mo ₁₂ S ₂₄ Macromolecule as a Model of the Active Component of a Hydrodesulfurization Catalyst <i>I. I. Zakharov, O. V. Voroshina, and A. N. Startsev</i>	1233
The Use of O ₂ ⁻ Radical Anions as Spin Probes for Testing Nanostructured Materials Based on Zirconium Oxide <i>N. V. Mezentsseva, A. F. Bedilo, A. M. Volodin, V. A. Sadykov, and V. V. Lunin</i>	1239
The Vibrational Spectra and Stability of Dipyrrolylmethene Hydrobromides and Their Oxa and Thia Derivatives <i>E. V. Rumyantsev, E. V. Antina, and M. B. Berezin</i>	1244

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Sorption of Butane, Propane, Ethane, Methane, and Carbon Dioxide on Asphaltene <i>A. N. Dmitrievski, A. A. Pribylov, N. A. Skibitskaya, L. A. Zekel', A. P. Kubyskhin, and M. Ya. Shpirt</i>	1250
Adsorption of Cholic Acid on Surface of Organosilicas Containing Chemically Bound Quaternary Ammonium Groups <i>N. V. Roik and L. A. Belyakova</i>	1257
The Penetration of Indium–Gallium Melt Components into Aluminum <i>M. V. Trenikhin, A. V. Bubnov, A. G. Kozlov, A. I. Nizovskii, and V. K. Duplyakin</i>	1262
The Adsorption of Organic Compounds on a Modified Carbon Adsorbent Carbo-pack B <i>S. Yu. Kudryashov, Yu. G. Kuraeva, and L. A. Onuchak</i>	1268
Density of Silanol Groups on the Surface of Silica Precipitated from a Hydrothermal Solution <i>L. T. Zhuravlev and V. V. Potapov</i>	1272
The Trapping of Diffusing Particles by Absorbing Surface Centers <i>Yu. A. Makhnovskii, A. M. Berezhkovskii, and V. Yu. Zitserman</i>	1283

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Effect of the Nature of the Carrier Gas on the Chromatographic Characteristics of Monolithic Silica Capillary Columns <i>A. A. Korolev, V. E. Shiryayeva, T. P. Popova, and A. A. Kurganov</i>	1290
---	------

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Effect of CrO ₃ addition in ZrO ₂ : Electric and Dielectric Behavior <i>A. Ahmad, S. Beg, Sarita, and P. Varshney</i>	1297
Standard Characteristics of Thermodiffusion of Hydrogen Chloride in the Water–2-Propanol System at 298.15 K <i>V. N. Sokolov, V. A. Kobenin, L. P. Safonova, and A. A. Pribochenko</i>	1302

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Regularities of the Formation of the Photolysis Products in the Lead Azide–Cadmium System <i>E. P. Surovoi, L. N. Bugerko, and S. V. Rasmatova</i>	1308
Association of Molecules of Triphenylmethane Dyes in Poly(<i>N</i> -Epoxypropyl Carbazole) and Its Effect on the Sensitizing Properties of Dyes <i>N. S. Kobotaeva</i>	1314
Influence of the Polarity of the Microenvironment of Pyrene on the Intensity of Its Solid-Phase Luminescence <i>G. V. Mel'nikov, T. I. Gubina, and O. A. Dyachuk</i>	1319

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Correlations between the Adsorption and Structural Properties
of SV-1 Phytoadsorbent and Its Main Components

V. A. Lapina and G. S. Akhremkova

1324

SHORT COMMUNICATIONS

Efficiency of the Formation of Peroxonitrite during the Photolysis
of Potassium Nitrate Doped with Thallium Ions

V. A. Anan'ev, M. B. Miklin, and V. A. Nevostruev

1327

On the Thermodynamic and Kinetic Stability of Nonequilibrium Systems

M. B. Saikhanov

1330

Comparative Analysis of HPLC Retention: A Thermodynamic Approach
to the Interpretation of Correlation Equations

V. I. Deineka

1333

Interaction of Water-soluble Vitamins with a New HPLC Stationary Phase
Based on Zinc Phthalocyanate

S. M. Matusova, G. D. Brykina, and O. A. Shpigun

1336

Thermally Induced Relaxation after Plastic Deformation of Glassy Systems
in the Excited State Model

D. S. Sanditov and Sh. B. Tsydygov

1339

Rules to the Authors

1342

ОСОБЕННОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛОТЫ В РАБОТУ ПРИ ПЕРЕИЗЛУЧЕНИИ ЭНЕРГИИ В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

© 2006 г. В. И. Лаптев

Institute of Physical Electronics, University of Stuttgart, Germany

E-mail: Viktor.Laptev@ipe.uni-stuttgart.de

Поступила в редакцию 24.05.2005 г.

Поглощение лучистой энергии в солнечных батареях разделено на обратимые и необратимые круговые процессы, происходящие параллельно. Найдено, что их доли коррелируют с известными термодинамическими пределами эффективностей преобразования теплоты в работу, если преобразование солнечной энергии делить на антенные и рабочие процессы (аналогом антенных процессов служит избирательное поглощение солнечного света пигментными молекулами растительных клеток, а рабочих процессов – совершение работы молекулами хлорофилла в фотосинтезе растений). Показано, что без обратимых антенных процессов невозможно достигнуть эффективности солнечной батареи, близкой к предельной.

Модели солнечных элементов строятся на понятиях зонной теории и принципах термодинамики. Первые получили к настоящему времени наибольшее распространение в расчетах эффективностей солнечных элементов [1–7]. Термодинамическое описание проводится двумя способами. В одном из них составляется баланс потоков энергии и энтропии, во втором – методе циклов – решаются уравнения баланса [7–10]. Ищутся пути, на которых обмен энергией между излучением и веществом происходит с совершением как можно большей работы. Работа максимальна, когда совершается квазистатический процесс. Однако равновесие вещества и излучений в солнечных батареях не достигается. В этой связи автор данной работы считает актуальным поиск в целом неквазистатичном преобразовании солнечной энергии непрерывных последовательностей равновесных состояний, рассмотрение их как отдельных процессов и повышение за этот счет эффективности солнечной батареи. Примеры такого использования принципа максимальной работы в литературе о преобразовании лучистой энергии [1–11] не найдены.

Теплоприемник 4 с температурой $T_0 < T_A$ имеет контакт с черным телом.

Заполнение полости 2 солнечным излучением регулируется движением зеркала 5. Если зеркало находится в положении, изображенном на рис. 1, то в полости находятся два излучения с температурами T_A и T_S . Если зеркало исключает доступ в нее солнечного света, то в полости будет находиться только излучение от черного тела 1. Излучения, представляющие собой избыток над ними, не рассматриваются. В данной модели преобразо-

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Модель преобразования лучистой энергии в работу

В данной работе использована известная модель преобразования солнечной энергии [5], которая представлена на рис. 1. Поглотителем теплового излучения служит абсолютно черное тело 1 с температурой T_A . Оно помещается в центр сферической полости 2 с зеркальной стенкой и линзой 3 для того, чтобы оптическими методами достичь на черной поверхности наибольшей concentra-

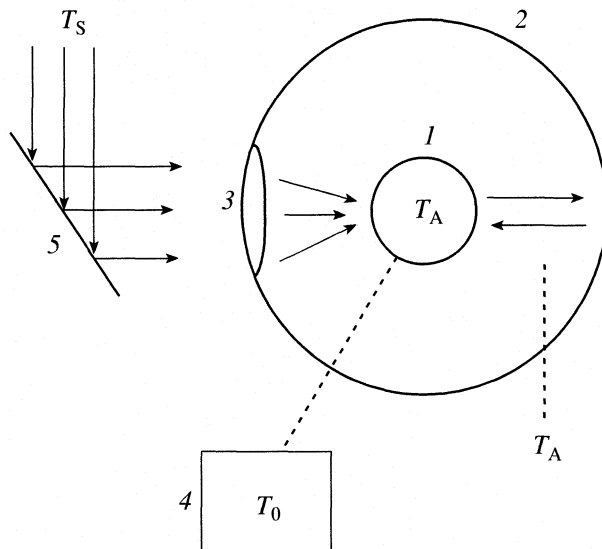


Рис. 1. Модель преобразования солнечной энергии [5]; 1 – черное тело, 2 – сферическая полость, 3 – линза, 4 – теплоприемник, 5 – подвижное зеркало; T_S и T_A – температуры солнечного света и излучения поглотителя.

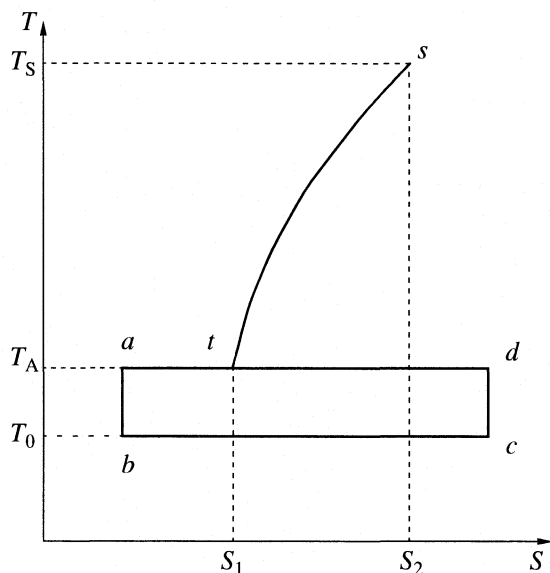


Рис. 2. Диаграмма излучения, иллюстрирующая изохорное охлаждение по линии st и работу за цикл Карно $abcd$.

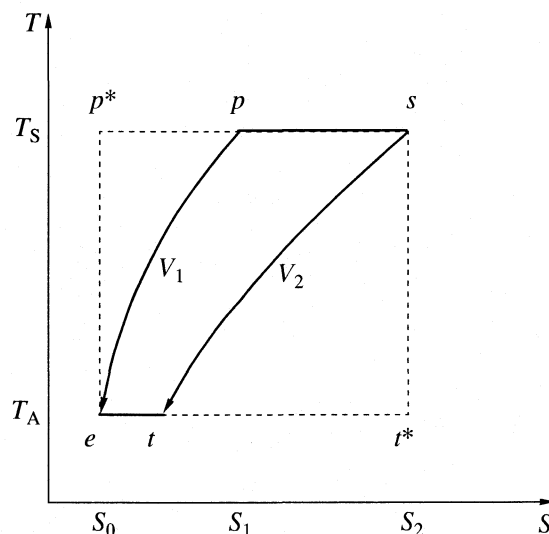


Рис. 3. Диаграмма, иллюстрирующая изохорное по линиям st , pe и адиабатное по линиям p^*e , st^* охлаждение излучения.

вание лучистой энергии совершается при $T_0 = 300$ К и $T_S = 5800$ К. Температура черного тела $T_A = 320$ К.

Теплообмен между излучением и веществом

Солнечное излучение в полости 2 объема V имеет энергию $U_S = \sigma VT_S^4$ и энтропию $S_S = 4\sigma VT_S^3/3$, где σ – постоянная Стефана–Больцмана. Черное тело поглощает его и генерирует в полость 2 излучение с энергией $U_A = \sigma VT_A^4$. При $T_A = 320$ К отношение плотностей лучистой энергии $U_S/U_A \approx 10^6$, а $S_S/S_A \approx 6 \times 10^3$. Так как объемы излучений равны, то количество выделенной теплоты ΔQ пропорционально разности $T_A^4 - T_S^4$ и измеряется площадью под изохорой st энтропийной диаграммы на плоскости с осями координат температура T –энтропия S (рис. 2). Теплота ΔQ составляет долю

$$\eta_U = (U_S - U_A)/U_S = 1 - (T_A/T_S)^4 \quad (1)$$

от поступившей в полость солнечной энергии U_S . Величина η_U в нашей модели близка к единице: $(T_A/T_S)^4 \sim 10^{-5}$.

Работа излучения и вещества за циклы Карно

Теплота, отданная излучением, может превращаться в работу за циклы Карно с участием вещества и излучения. Первый изображен на рис. 2 прямоугольником $abcd$. Работа за этот цикл совершается с эффективностью

$$\eta_0 = 1 - T_0/T_A = 0.0625 \quad (2)$$

в интервале температур $T_0 = 300$ К и $T_A = 320$ К. Излучение совершает работу за цикл Карно с большей эффективностью, чем η_0 . Изобразим поглощение излучения как изотермическое уменьшение излучения из объема полости V_2 (состояние s) в объем черного тела V_1 (состояние p); можно дальше уменьшать излучение до состояния p^* (рис. 3). Мы не будем здесь обсуждать свойства точек p и p^* . Условимся лишь, что излучение может достичь теплового равновесия с черным телом (состояние e) из этих точек либо за адиабатический процесс p^*e , либо за изохорный процесс pe .

Испускание излучения представим как его увеличение из объема черного тела (состояние e) в объем полости V_2 по изотерме T_A (состояние t). При этом излучение совершает работу, равную разности отданной и полученной теплот. Излучение совершит большую работу, достигнув состояния t^* на рис. 3. Возвращение излучения в исходное состояние по адиабате t^*s происходит без совершения работы. Поэтому эффективность совершения работы за путь sp^*et^* равна эффективности цикла Карно

$$\eta_C = 1 - T_A/T_S = 0.945 \quad (3)$$

с предельными температурами $T_A = 320$ К и $T_S = 5800$ К.

Эффективность параллельного совершения работы излучением за цикл Карно sp^*et^*s (рис. 3) и веществом за цикл Карно $abcd$ (рис. 2) равна $\eta_0\eta_C = 0.0591$. Из соотношений (2),(3) следует, что

$$\eta_0\eta_C = \eta_0 + \eta_C - \eta_{0S} \quad (4)$$

где η_{0S} – эффективность цикла Карно, в котором изотерма T_S относится к излучению, а изотерма

T_0 – к веществу. Такой цикл Карно позволяет рассматривать получение и отдачу лучистой теплоты как изотермический процесс, совершаемый веществом.

Пределы эффективности преобразования солнечной энергии в работу за обратимые процессы, отличные от цикла Карно

Преобразование солнечной энергии – комбинация процессов, отличных от цикла Карно. Пути их в общем случае неизвестны и предельную эффективность комбинированного процесса отыскивают из баланса потоков энергии и энтропии. Для обратимого процесса ее записывают в виде [10]

$$\eta_{AS} = 1 - 4T_A/3T_S + T_A^4/3T_S^4. \quad (5)$$

Например, $\eta_{AS} = 0.926$ при $T_A = 320$ К. Эффективность преобразования солнечной энергии за обратимый процесс, в котором и излучение, и вещество совершают работу, равна [5]

$$\eta_L = 1 - (T_A/T_S)^4 - 4T_0[1 - (T_A/T_S)^3]/3T_S. \quad (6)$$

Например, $\eta_L = 0.931$ при $T_A = 320$ К и $T_0 = 300$ К.

Диаграмма эффективности солнечных элементов как диаграмма их обратимости

Согласно выражениям (2)–(6), для каждой из пар предельных температур T_0 , T_S и T_A , T_S имеются два предела эффективности преобразования солнечной энергии за обратимые процессы: η_{OS} , η_L и η_{AS} , η_C соответственно. По мнению автора, могут протекать процессы, эффективность которых находится между этими пределами. В силу второго начала термодинамики они не могут быть обратимыми. Так, преобразование лучистой энергии, совершаемое с эффективностью $\eta_{OS}\eta_U$, необратимо, поскольку излучение совершает по линии st на рис. 2 необратимый процесс с эффективностью η_U . Из рис. 4 видно, что значения $\eta_{OS}\eta_U$ (линия AD) при температурах $T_A \ll T_S$ действительно больше значений η_L (линия CD) и меньше η_{OS} (линия AB).

Эффективности необратимых процессов, элементами которых являются циклы Карно с эффективностями η_C и η_0 , показаны на рис. 4 линиями EE^*D и EFD . Они располагаются ниже линии CD , каждая точка которой представляет собой эффективность η_L обратимого процесса по определению. Поэтому можно рассчитать вклад цикла Карно в эффективности $\eta_C\eta_U$, $\eta_0\eta_U$ и $\eta_0\eta_C\eta_U$ процессов, если эффективность η_L (η -координаты точек линий CD) принимать за единицу.

Рассмотрим с этой позиции известный [12] предел эффективности солнечных элементов, равный 30% и не достигнутый к настоящему времени. Обозначим его на рис. 4 точкой a на линии EE^* .

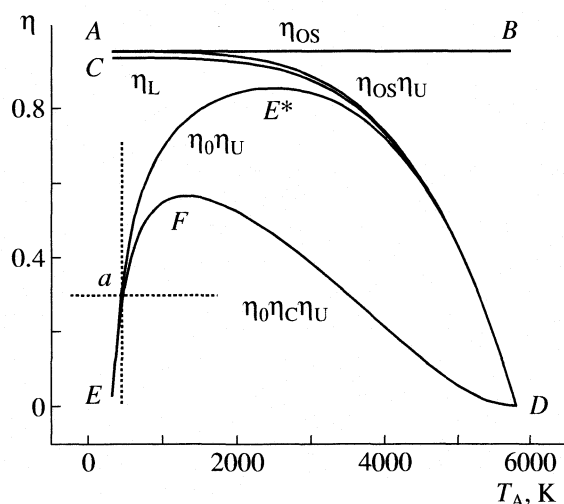


Рис. 4. Сравнение предельных эффективностей $\eta_{OS}\eta_U$, $\eta_0\eta_U$ и $\eta_0\eta_C\eta_U$ комбинаций обратимых рабочих процессов с необратимым антенным (линии AD , EE^*D и EFD) с эффективностью η_{OS} обратимого рабочего процесса (линия AB) и эффективностью η_L комбинации обратимых рабочего и антенного процессов (линия CD).

Через точку a проведем изотерму, точка пересечения которой с линией CD и осью абсцисс даст нам значения $\eta_L = 0.93$ и $T_A = 430$ К. Тогда точке a соответствует эффективность процесса, которая на $(\eta_L - 30)100/\eta_L = 68\%$ обусловлена необратимыми процессами и на 32% – обратимыми. Таким образом, к настоящему времени в приборах реализуются процессы, в которых вклад обратимых процессов меньше вклада необратимых. Согласно принципу максимальной работы, повышение их эффективности возможно по пути увеличения доли обратимых процессов в поглотителе солнечной энергии. Автор предлагает следующий путь достижения этой цели.

Антенный процесс в поглотителе фотонов

Поглощение и генерация фотонов за процессы $abcd$ на рис. 2 и $spet$ на рис. 3 сопровождаются получением работы. За процесс st работа не производится. Разделим по этому признаку все процессы с поглощением и генерацией фотонов на два вида. К первому отнесем те процессы, в которых вещество и излучение совершают работу, т.е. участвуют в рабочем процессе. К другому виду отнесем те процессы, в которых вещество поглощает и испускает лучистую энергию без совершения работы, т.е. участвует в антенном процессе. Самопроизвольное выравнивание температур вещества и излучения является примером антенного процесса, преобразование лучистой энергии в солнечном элементе – их комбинацией.

Максимальная эффективность комбинации рабочего и антенного процессов описывается линией CD на рис. 4. Линия EE^* показывает эффективность комбинации рабочего процесса за цикл Карно с эффективностью η_0 на фоне антенного процесса с эффективностью η_U . Тогда η -координаты точек линии EE^* , деленные на η_L , означают максимальный вклад рабочего процесса как цикла Карно в эффективность преобразования солнечной энергии, если η_L принять за единицу. Вклад антенного процесса при этом равен $1 - \eta/\eta_L$.

С этой точки зрения, достигнуть эффективности преобразования, большей, чем $\eta_0\eta_U$ (область между линиями CD и EE^* рис. 4), можно, совершенствуя только антенный процесс. Его максимальная эффективность на фоне цикла Карно составит η_L/η_0 , когда антенный процесс обратим. Величине $1 - \eta/\eta_L$ по линии EE^* отвечает необратимый антенный процесс. Тогда η -координаты точек между линиями EE^* и CD пропорциональны доле обратимых процессов при разбиении антенного процесса на части. Сейчас мы не будем обсуждать характер этой зависимости. Отметим лишь, что с помощью рис. 4 можно рассчитать доли рабочих и антенных процессов, обратимых и необратимых антенных процессов, если экспериментально получена температурная зависимость эффективности солнечного элемента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В термодинамике квантовых процессов не найдено примеров деления поглощения и генерации фотонов на обратимые и необратимые. Поэтому напомним определение обратимости термодинамического процесса. Процесс перехода системы из равновесного состояния 1 в равновесное состояние 2 считается обратимым, т.е. безразличным к его направлению, если возвращение в исходное состояние 1 из состояния 2 можно осуществить без каких-либо изменений во внешней среде, т.е. компенсаций. Процесс перехода системы из состояния 1 в состояние 2 считается необратимым, если обратный переход из состояния 2 в исходное состояние 1 нельзя осуществить без компенсаций [13–15].

Рассмотрим излучение как внешнюю среду для поглотителя, в котором происходит переизлучение лучистой энергии. Согласно этим определениям, поглощение и испускание фотонов могут быть обратимыми квантовыми процессами в следующих случаях. Например, последовательность квантовых переходов как переизлучение вида (1231) изменит распределение фотонов в полности по энергиям, если состояния 2 и 3 энергетически различимы. Поэтому процесс, составленный из элементов (1231), необратим согласно данному выше определению. Излучение не изменит своего состояния, если оно вызывает переиз-

лучение (12131) или (12321). Квантовый процесс из таких переизлучений будет обратим, если состояния вещества 2 и 3 равновесны.

Обратимый процесс является квазистатическим. Могут ли быстротекающие поглощение и испускание фотонов составить квазистатический процесс, т.е. бесконечно медленный? Для простоты расположим частицы в пространстве через 2 \AA в ряд, например, длиной 2 мкм. Интервал времени, в котором солнечное излучение возбудит в цепочке только первую частицу, а последующие будут возбуждаться только испускаемыми фотонами, составит 10^{-4} с, если время жизни возбужденного состояния $\sim 10^{-8}$ с. Интервал времени, за который волна пройдет сквозь цепочку и возбудит в ней только последнюю частицу, составит $\sim 10^{-14}$ с. Эти интервалы времени относятся друг к другу как 320 лет к одной секунде. Поэтому обмен энергией в цепочке частиц в форме переизлучений является бесконечно медленным процессом по отношению к распространению в ней электромагнитного возмущения. Даже повторение переизлучения (121) одной частицей в течение 10^{-6} с можно считать квазистатическим процессом, так как эти переизлучения будут совершаться за время, которое в 100 раз превышает время жизни возбужденного состояния.

Итак, переизлучение лучистой энергии частицами поглотителя в солнечных элементах можно рассматривать как квазистатический процесс. Поэтому можно надеяться, что понятие об антенном процессе, который представляет собой поглощение и генерацию фотонов, позволит найти пути достижения эффективности преобразователя солнечной энергии, близкой к предельной, без привлечения понятий зонной теории.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор данных о термодинамических пределах эффективности солнечных элементов приведен в [10]. От внимания исследователей ускользнула принадлежность одной изотермы к разным формам материи – излучению и веществу. В данной работе этот аспект преобразования солнечной энергии в работу позволил впервые показать, что невозможно достигнуть эффективности преобразователя, близкой к предельной, без совершенствования процессов, за которые работа не производится. Названы они антенными процессами.

Антенные процессы протекают на фоне преобразования солнечной энергии в работу. Согласно второму началу термодинамики, они разделены на обратимые и необратимые. Показано, что антенные процессы могут отвечать условиям квазистатичности. Согласно принципу максимальной работы и максимального поглощения тепла, увеличение доли квазистатических антенных и рабо-

чих процессов должно привести к получению дополнительной работы. Из диаграммы обратимости преобразования солнечного излучения в работу (рис. 4) следует, что нет принципиальных затруднений для достижения очень высокой эффективности получения работы в солнечных элементах.

Отметим, что преобразование солнечной энергии с участием антенных молекул известно в биологии из описания фотосинтеза. В растительных клетках молекула хлорофилла как непосредственный преобразователь солнечной энергии в работу окружена антенным комплексом из 250–400 пигментных молекул [16]. В работах [10, 17] рассмотрены термодинамические аспекты фотосинтеза в растениях, но идея антенн для солнечных элементов не была предложена. Можно надеяться, что понятие об антенных и рабочих состояниях поглотителя позволит решить задачи достижения новых рубежей в технологии преобразователей лучистой энергии, особенно в тех случаях, когда мощность солнечного излучения недостаточна для эффективной работы солнечных элементов, но достаточна для фотосинтеза в растениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / Ed. by A. Luque, S. Hegedus. John Wiley & Sons Ltd, 2003.
2. Trupke T., Green M.A., Würfel P. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 3. P. 1668.
3. Trupke T., Green M.A., Würfel P. // Ibid. 2002. V. 92. № 7. P. 4117.
4. Luque A., Marti A. // Phys. Rev. Lett. 1997. V.78. № 26. P. 5014.
5. Würfel P. Physik der Solarzellen. Heidelberg; Berlin; Oxford: Spektrum, Akad. Verl., 1995.
6. Green M.A. Solar Cells. Kensington, Australia: The University of New South Wales, 1992.
7. Fahrenbruch A.L., Bube R.H. Fundamentals of Solar Cells. Photovoltaic Solar Energy Conversion. N.Y.: Acad. Press, 1983.
8. Mueser H. // Z. Phys. 1957. B.148. S. 380.
9. Rose A. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 9. P. 1640.
10. Landsberg P.T., Tonge G. // Ibid. 1980. V. 51. № 7. P. 3996. R1.
11. Landsberg P.T. Thermodynamics and Statistical Mechanics. Oxford: Oxford University Press, 1978.
12. Shockley W., Queisser H. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 3. P. 510.
13. Базаров И.П. Термодинамика. 4-е изд., перераб. и доп. М: Высш. школа, 1991.
14. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. Т. 1: Термодинамика. М.: Изд-во УРСС, 2002.
15. Базаров И.П. Заблуждения и ошибки в термодинамике. М.: Изд-во УРСС, 2003.
16. Raven P.H., Evert R.F., Eichhorn S.E. Biology of Plants. 6 Ed. Worth Publis. Inc., 1999.
17. Landsberg P.T. // Photochemistry and Photobiology. 1997. V. 26. P. 313.

ЭФФЕКТ КЕРРА В ОКРЕСТНОСТИ ПЕРЕХОДА ИЗ ИЗОТРОПНОЙ В СМЕКТИЧЕСКУЮ А-ФАЗУ

© 2006 г. С. Г. Полушин, В. Б. Рогожин, Е. И. Рюмцев, А. В. Лезов

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
E-mail: polushin@paloma.spbu.ru*

Поступила в редакцию 06.09.2005г.

Исследовано равновесное электрическое двойное лучепреломление в изотропной фазе семи жидкокристаллических веществ: 4-*n*-децилокси-4'-цианбифенила, карбосиланового дендримера четвертой генерации с концевыми цианобифенильными фрагментами, а также четвертого, пятого, шестого, седьмого и десятого членов гомологического ряда 4-*n*-ацилфениленовых эфиров 4'-*n*-алкоксибензойных кислот. Показано, что у смектиков А расходимость постоянной Керра вблизи температуры T_c фазового перехода изотропный расплав–жидкий кристалл слабее, чем у нематиков. Установлено, что разность между T_c и температурой T^* мнимого фазового перехода второго рода варьируется для смектиков А от 3.2 до 19.0 К, что существенно превосходит величину $(T_c - T^*) \leq 1$ К для нематиков. В работе развита теория электрооптических свойств изотропных расплавов веществ в окрестности температуры T_c фазового перехода из изотропной в смектическую А-фазу. Получено соотношение, связывающее разность $T_c - T^*$ с феноменологическими коэффициентами разложения энергии Гельмгольца изотропного расплава в ряд по координационному и ориентационному параметрам порядка.

Исследования электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ) изотропных расплавов нематических и смектических жидких кристаллов (ЖК) направлены на развитие представлений о фазовых переходах в веществе, структуре и свойствах анизотропных жидкостей [1–3]. К настоящему времени достаточно подробно изучены электрооптические свойства изотропных расплавов низкомолекулярных [4–9] и полимерных веществ [10, 11] в окрестности температуры T_c перехода из изотропной в нематическую фазу. Обнаружена расходимость величины постоянной Керра (K) и времени релаксации ориентационного параметра порядка при приближении к критической температуре T_c .

Немногочисленные исследования электрического двойного лучепреломления расплавов веществ в окрестности фазового перехода из изотропного в смектическое А-состояние [12, 13] показали, что несмотря на общий с нематиками вид температурной зависимости постоянной Керра, электрооптические свойства смектиков А имеют ряд характерных особенностей. Возрастание величины постоянной Керра при приближении к температуре фазового перехода T_c в изотропных расплавах смектических А-ЖК выражено гораздо слабее, чем в расплавах нематиков. При этом разность между T_c и температурой T^* мнимого фазового перехода второго рода

[1] составляет несколько градусов, что существенно превосходит величину $(T_c - T^*) \leq 1$ К для нематиков.

Для объяснения этих фактов необходимо разработать последовательный теоретический подход к анализу электрооптических свойств изотропных расплавов смектических А-ЖК. Достижение ясного понимания фазового поведения смектиков и их электрооптических свойств представляется весьма важным, так как число известных сегодня смектиков заметно больше, чем нематиков. Более того, в последние годы синтезирован ряд новых соединений, образующих только смектические мезофазы. К ним относятся металломезогенные комплексы и карбосилановые дендримеры с мезогенными концевыми группами [14–17], которые представляют значительный практический интерес и служат основой для создания новых наноматериалов. Все это диктует необходимость развития подхода к анализу электрооптических свойств вещества в области фазового перехода из изотропного в смектическое состояние.

В настоящей работе изучены электрооптические свойства изотропных расплавов смектического А-ЖК карбосиланового дендримера с мезогенными концевыми группами, а также ряда низкомолекулярных соединений, образующих нематические и смектические А-мезофазы. Развита теория электрооптических свойств изотропных расплавов веществ в окрестности температуры фазового пере-

Термодинамические и электрооптические характеристики исследованных веществ

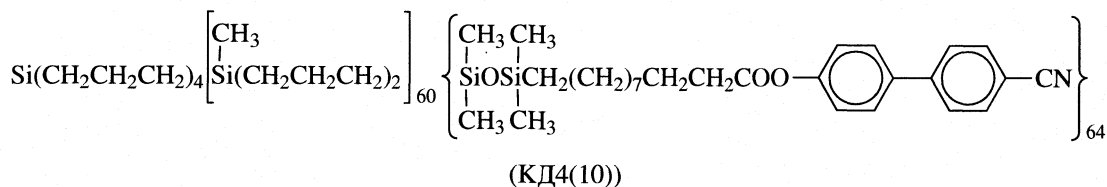
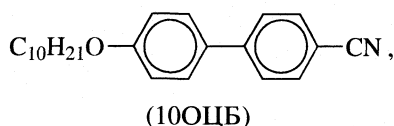
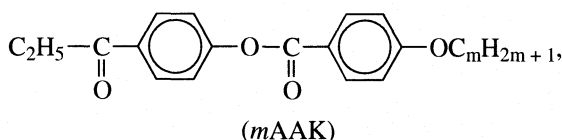
Образцы	T_c^S , К	Q_c , кДж/моль	T_c^N , К	Q_N , кДж/моль	$T_c - T^*$, К	$K(T - T^*) \times 10^8$, (см/300 В) ² К	$K_c \times 10^8$, (см/300 В) ²
4ААК	374.4	1.3	394.5	0.84	1.2	6.5	5.4
5ААК	383.9	2.5	390.9	0.75	0.7	4.3	2.5
6ААК	391.6	3.1	394.4	1.0	1.1	2.2	2.0
7ААК	394.3	5.4	—	—	3.2	2.8	0.87
10ААК	399.6	7.2	—	—	5.3	1.4	0.26
10ОЦБ	363.4	3.3 [19]	—	—	7.4	7.3	0.99
КД4(10)	382.2	3.5 [15]	—	—	19.0	1.2	0.063

Примечание. Температуры и теплоты фазовых переходов веществ ряда *m*ААК приведены по [13].

хода из изотропной в смектическую А-фазу. Получено соотношение, связывающее разность $T_c - T^*$ с феноменологическими коэффициентами разложения энергии Гельмгольца изотропного расплава в ряд по координационному и ориентационному параметрам порядка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены пять членов гомологического ряда 4-*n*-ацилфениленовых эфиров 4'-*n*-алкоксибензойных кислот (*m*ААК) с $m = 4, 5, 6, 7, 10$, где m — число углеродных атомов в алкокси-группе:



Гомологи с $m = 4, 5, 6$ имеют нематическую и смектическую А-фазы. Гомологи с $m = 7$ и 10 являются смектиками-А. Вещества ряда *m*ААК синтезированы в Институте нефтехимического синтеза Российской академии наук И.И. Константиновым. Кроме того, изучено электрическое двойное лучепреломление в изотропных расплавах еще двух смектиков А: карбосиланового дендримера четвертой генерации КД4(10), молекулы которого содержали 64 концевых мезогенных цианобифенильных фрагмента, а также низкомолекулярного соединения 4-*n*-децилкси-4'-цианбифенила (10ОЦБ), являющегося структурным аналогом концевых групп этого дендримера (см. выше). Синтез КД4(10) описан в [15, 16], а жидкий кристалл 10ОЦБ — продукт фирмы Merck. Молекулярные характеристики КД4(10) в разбавленном растворе изучены в работе [18]. Удельная посто-

янная Керра дендримера оказалась меньше, чем у 10ОЦБ. Температуры T_c и теплоты Q_c фазовых переходов для всех веществ приведены в таблице.

Электрическое двойное лучепреломление измеряли нулевым компенсационным методом с применением модуляции эллиптичности поляризации света [20] и гелий-неонового лазера с длиной волны 633 нм. Применяли прямоугольные импульсы электрического напряжения длительностью от 100 мкс до 10 мс и частотой следования 1–5 Гц. Использовали разборную ячейку Керра, рассчитанную на работу с небольшим количеством (~30 мг) вещества, в том числе и очень вязкого. Ячейка имела плоские алюминиевые электроды длиной 0.4 см и межэлектродный зазор 0.03 см. Исследования выполняли в изотропных расплавах мезогенов в интервале температур от T_c до

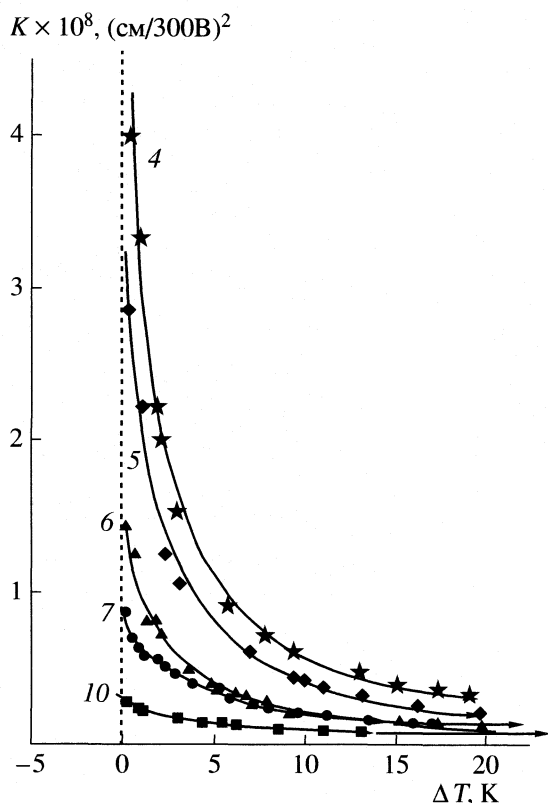


Рис. 1. Зависимости постоянной Керра (K) от относительной температуры ($\Delta T = T - T_c$) изотропной фазы гомологов m ААК. Цифры у кривых соответствуют номеру гомолога m .

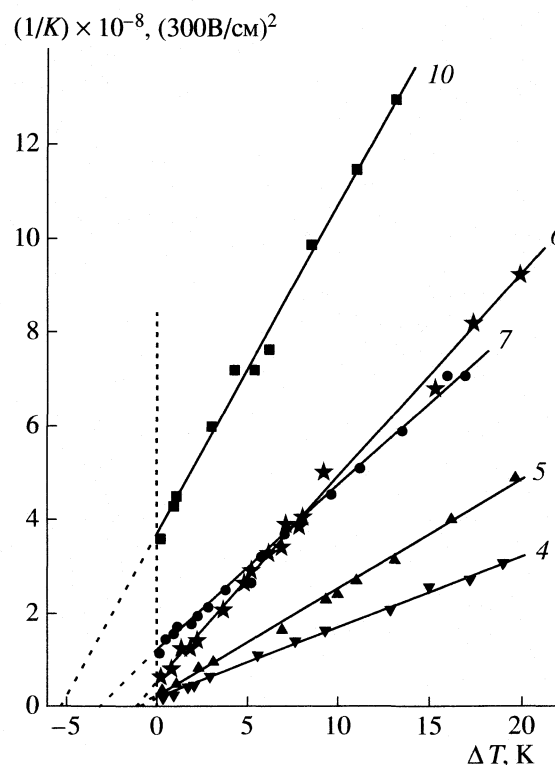


Рис. 2. Зависимости обратной постоянной Керра ($1/K$) от относительной температуры (ΔT) изотропной фазы гомологов m ААК. Цифры у прямых соответствуют номеру гомолога m .

$T_c + 60$ К, температуру образца поддерживали с точностью 0.05 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Постоянные Керра $K = \Delta n/E^2$ для всех исследованных образцов m ААК, КД4(10) и 10ОЦБ при различной температуре расплава определяли из наклона линейной зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E .

Зависимости постоянной Керра и ее обратной величины ($1/K$) от температуры для m ААК, 10ОЦБ и КД4(10) приведены на рис. 1–3. Для всех соединений обнаружена линейная температурная зависимость обратной постоянной Керра, экстраполяция которой до пересечения с осью абсцисс позволила определить температуру T^* мнимого фазового перехода второго рода (таблица).

Постоянная Керра изотропного расплава определяется соотношением [1, 2]:

$$K = \Delta n_0 S / E^2, \quad (1)$$

где S – величина индуцированного полем ориентационного параметра порядка, Δn_0 – двойное лу-

чепреломление жидкокристаллического расплава при $S = 1$.

Для установления температурной зависимости постоянной Керра в области перехода из изотропной в жидкокристаллическую фазу необходимо рассчитать величину ориентационного параметра порядка S . При вычислении S следует учесть, что образование смектической-А фазы в веществе обусловлено установлением не только ориентационного, но и координационного (ϕ) параметров порядка [1–3].

Феноменологическая теория, описывающая фазовый переход из изотропного в смектическое А-состояние, развита в работе [21]. Предполагается, что в окрестности температуры фазового перехода энергию Гельмгольца (F) расплава можно разложить в ряд по степеням S и ϕ :

$$F = F_0 + \alpha \phi^2 + \beta \phi^4 + \delta \phi^2 S^2 + \frac{3}{4} A S^2 - \frac{1}{4} B S^3 + \frac{9}{16} C S^4 + \dots, \quad (2)$$

где α , β , A , B и C – коэффициенты при соответствующих степенях координационного и ориентационного параметров порядка, δ – коэффициент,

характеризующий взаимодействие между двумя параметрами порядка.

Величину координационного параметра порядка ϕ можно найти, приравняв производную от F по ϕ к нулю. После подстановки выражения $\phi^2 = -(1/\beta)(\alpha + (3/2)\delta S^2)$ в уравнение (2), энергию Гельмгольца изотропного расплава F можно представить как функцию ориентационного параметра порядка S [21]. В присутствии электрического поля разложение F по S имеет следующий вид:

$$F = F_0 - \frac{\alpha^2}{4\beta} + \frac{3}{4}A'S^2 - \frac{1}{4}BS^3 + \frac{9}{16}C'S^4 - WS, \quad (3)$$

где $A' = A - \delta\alpha/\beta$ и $C' = C - \delta^2/\beta$. Величина $W = (1/12\pi)\Delta\varepsilon_0 E^2$ определяется произведением квадрата напряженности электрического поля E на анизотропию диэлектрической проницаемости жидкокристаллической фазы $\Delta\varepsilon_0$ при $S = 1$ [2].

Для нахождения величины ориентационного параметра порядка в разложении (3) можно ограничиться квадратичным по S слагаемым. Приравняв производную от F по S к нулю, получаем:

$$S = \frac{2W}{3(A - \delta\alpha/\beta)}. \quad (4)$$

Подстановка соотношения (4) в (1) приводит к следующему выражению для константы Керра изотропного расплава:

$$K = \frac{1}{18\pi} \frac{\Delta\varepsilon_0 \Delta n_0}{(A - \delta\alpha/\beta)}. \quad (5)$$

Поведение постоянной Керра в окрестности точки фазового перехода определяется температурной зависимостью коэффициентов $A = A_0(T - T^*)$ и $\alpha = \alpha_0(T - T^*)$ [1, 21]. Окончательно, зависимость K от температуры в окрестности фазового перехода изотропная жидкость–сметический А-ЖК может быть описана следующим соотношением:

$$K = \frac{1}{18\pi} \frac{\Delta\varepsilon_0 \Delta n_0}{(A_0 - \delta\alpha_0/\beta)(T - T^*)}. \quad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что постоянная Керра и расплава изменяется пропорционально $1/(T - T^*)$ независимо от того, происходит переход в нематическую или в сметическую А-фазу. Необходимо отметить, что характер температурной зависимости K соответствует предсказанному в работе [22] на основе расчетов, выполненных с использованием теории Мак-Миллана [23]. Схожий характер температурных зависимостей обратных постоянных Керра для 10ОЦБ, КД4(10) и всего ряда m ААК в окрестности перехода из изотропной в нематическую или сметическую А-фазы (рис. 2, 3), подтверждает результаты теоретических расчетов.

Величина K в окрестности фазового перехода зависит не только от химической структуры мо-

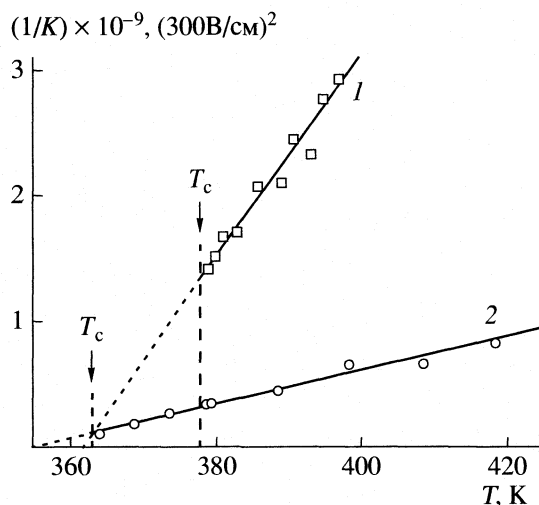


Рис. 3. Зависимости обратной постоянной Керра от температуры для изотропной фазы сметиков А КД4(10) (1) и 10ОЦБ (2).

лекул, но и от разности температур $T_c - T^*$, которая может быть рассчитана в рамках теории [21]. Используя разложение (3), для $T_c - T^*$ получаем:

$$T_c - T^* = \frac{B^2}{27(C - \delta^2/\beta)(A_0 - \alpha_0\delta/\beta)}. \quad (7)$$

Исходя из уравнений (6) и (7), можно рассмотреть два случая, соответствующих отсутствию и наличию корреляции между ориентационным и координационным параметрами порядка.

В отсутствие корреляции ($\delta = 0$) между ориентационным S и координационным ϕ параметрами порядка разность температур $T_c - T^* = B^2/27CA_0$ зависит только от коэффициентов, определяющих ориентационную упорядоченность в веществе, что характерно для фазовых переходов изотропная жидкость–нематик [1, 2, 21].

Результаты измерений ЭДЛ в изотропных расплавах образцов 4ААК – 6ААК, в которых наблюдается переход в нематическую, а затем в сметическую А-фазу, показывают, что разность температур $T_c - T^*$ практически не зависит от интервала существования нематической фазы и близка к 1 К (таблица). Причиной этого, согласно (6) и (7), является отсутствие корреляции между ориентационным и координационным параметрами порядка. Постоянство разности $T_c - T^*$ для нематических гомологов m ААК может свидетельствовать о том, что изменение длины алифатической цепи не влияет на величину коэффициентов B , C и A_0 .

Температурная зависимость постоянной Керра расплавов 4ААК – 6ААК в окрестности фазового перехода описывается уравнением (6), которое в этом случае совпадает с полученным в рам-

ках теории Ландау–Де Жена для нематиков [1, 2]. Уменьшение величины $K(T - T^*)$ при возрастании номера гомолога m (таблица) согласуется с результатами исследования ЭДЛ в изотропных расплавах других низкомолекулярных ЖК и вызвано изменением величины $\Delta\epsilon_0$ и Δn_0 в гомологическом ряду [6, 10, 24].

Наличие корреляции между ориентационным и координационным параметрами порядка ($\delta \neq 0$) является необходимым условием для образования смектической фазы. При этом разность температур $T_c - T^*$ определяется произведением двух сомножителей $(A_0 - \alpha_0\delta/\beta)$ и $(C - \delta^2/\beta)$, стоящих в знаменателе правой части уравнения (7). Поскольку коэффициенты C , A_0 , α_0 и β имеют положительный знак, а $\delta < 0$, что следует из условия устойчивости смектической фазы, то разность $(A_0 - \alpha_0\delta/\beta)$ всегда больше нуля [21]. Величина второго сомножителя может изменяться от значения коэффициента C до нуля.

Таким образом, можно предположить, что большая по сравнению с переходом изотропная жидкость – нематик разности температур $T_c - T^*$, обнаруженная для гомологов 7ААК и 10ААК, а также КД4(10) и 10ОСВ (таблица), обусловлена малой величиной второго сомножителя в знаменателе уравнения (7). По-видимому, присоединение мезогенных фрагментов к карбосилановому ядру дендримера приводит к усилению взаимодействия между ориентационным и координационным параметрами порядка. Это является причиной уменьшения величины сомножителя $(C - \delta^2/\beta)$ и, тем самым, рекордного возрастания разности $T_c - T^*$ для КД4(10).

Как видно из данных таблицы, возрастание разности температур $T_c - T^*$ коррелирует с увеличением теплоты перехода Q_c внутри гомологического ряда m ААК. В то же время сопоставление этих физических характеристик для веществ с существенно разной химической структурой такой корреляции не выявляет. Например, Q_c для дендримера КД4(10) почти в два раза меньше, чем для 10ААК, а разность $T_c - T^*$ для дендримера напротив, более чем в три раза превосходит разность $T_c - T^*$ для 10ААК. Теплоты перехода Q_c для КД4(10) и 10ОСВ [19] практически совпадают, а разность температур $T_c - T^*$ для дендримера в 2.5 раза больше, чем для низкомолекулярного децилоксианиобифенила.

Большая по сравнению с нематиками разность $T_c - T^*$ у смектиков А существенно уменьшает величину K (рис. 1). В таблице приведены значения постоянных Керра (K_c), рассчитанных для температуры T_c как $K(T - T^*)/(T_c - T^*)$. Видно резкое падение K_c у смектиков – седьмого и десятого членов гомологического ряда. Более того, различие в K_c между КД4(10) и любым нематиком из ряда m ААК достигает двух порядков, тогда как вели-

чина $K(T - T^*)$ для них же отличается всего в несколько раз. Необходимо отметить, что падение величины $K(T - T^*)$ при переходе от 7ААК к 10ААК может быть обусловлено не только уменьшением значений $\Delta\epsilon_0$ и Δn_0 , но и возрастанием сомножителя $A_0 - \alpha_0\delta/\beta$ в знаменателе уравнения (6), учитывающем корреляцию ориентационного и координационного параметров порядка при переходе в смектическую А-фазу. Величина $K(T - T^*)$ для КД4(10) оказалась меньше, чем для 10ОСВ – аналога его мезогенных концевых групп (таблица). Это может быть обусловлено уменьшением значений $\Delta\epsilon_0$ и Δn_0 вследствие разной химической структуры молекул 10ОСВ и КД4(10) и числа полярных групп в единице объема расплава, а также отмеченной выше корреляцией ориентационного и координационного параметров порядка. Различия в химической структуре молекул дендримера и 10ОСВ проявляются при изучении их электрооптических свойств в разбавленных растворах [18]. Удельная постоянная Керра КД4(10) в 2.4 раза меньше, чем у 10ОСВ и на порядок превосходит постоянную Керра ядра дендримера.

Проведенные исследования показали, что электрооптические свойства изотропных расплавов как низкомолекулярных, так и сложноразветвленных дендритных систем в окрестности перехода в смектическую А-фазу можно описать в рамках теории Ландау–Де Жена, учитывающей взаимодействие ориентационного и координационного параметров порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32823) и Федеральной Программой “Университеты России” (проект УР06.01.319)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
2. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
3. The Molecular Dynamics of Liquid Crystals / Ed. by G.R. Luckhurst and C.A. Veracini. London: Kluwer Academic Publishers, 1994.
4. Цветков В.Н. // ЖЭТФ. 1944. Вып. 1–2. С. 35.
5. Рюмцев Е.И., Цветков В.Н. // Оптика и спектроскопия. 1969. Т. 26. № 4. С. 607.
6. Coles H.J. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. (Lett.). 1978. V. 49. P. 67.
7. Yamamoto R., Ishihara S., Hayakawa S., Merimoto K. // Phys. Lett. 1978. V. A69. P. 276.
8. Tsvetkov N.V., Rjumysev E.I. // Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1986. V. 133. P. 125.
9. Рюмцев Е.И., Полушин С.Г., Тарасенко К.Н., Ковшик А.П. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 940.

10. *Eich M., Ullrich K., Wendorff J.H., Ringsdorf H.* // *Polymer*. 1984. V. 25. P. 1271.
11. *Полушин С.Г., Мельников А.Б., Полушина Г.Е. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 2001. Т. 43. № 5. С. 817.
12. *Poulligny B., Marcerou J.P., Lalanne J.R., Coles H.J.* // *Mol. Phys.* 1983. V. 49. P. 583.
13. *Агафонов М.А.* // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: Институт физики СПбГУ, 1987.
14. *Binnemans K., Galyametdinov Y.G., Deun R.V. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 4335.
15. *Ponomarenko S.A., Voiko N.I., Shibaev V.P.* // *Polymer science. С.* 2001. V. 43. № 1. P. 1.
16. *Музафаров А.М., Ребров Е.А.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
17. *Schlenk C., Frey H.* // *Monatshefte fur Chemie, Springer-Verlag.* 1999. V. 130. P.3.
18. *Лезов А.В., Полушина Г.Е., Михайлова М.Е. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 6. С. 1050.
19. *Oweimreen G.A., Morsy M.A.* // *Thermochimica Acta.* 2000. V. 346. P. 37.
20. *Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степаченков А.С.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 1983. Т. 25. № 6. С.1327 .
21. *Mukherjee P.K., Pleiner H., Brand H.R.* // *Eur. Phys. J. E.* 2001. V. 4. P. 293.
22. *Attard G.S., Luckhurst G.R.* // *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 117. № 6. P. 523.
23. *McMillan W.L.* // *Phys. Rev. A.* 1971. V. 4. P. 1238.
24. *Де Же В.* *Физические свойства жидкокристаллических веществ.* М.: Мир, 1982.

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО И СИНТЕЗИРОВАННОГО НАНОТРУБЧАТОГО ХРИЗОТИЛА

© 2006 г. Л. П. Огородова*, И. А. Киселева*, Э. Н. Корыткова**, В. В. Гусаров**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет

**Российская академия наук, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова, Москва

E-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 20.09.2005 г.

На высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве проведено термохимическое изучение природного хризотил-асбеста и синтезированного нанотрубчатого хризотила. Методом расплавной калориметрии растворения при 973 К определены энтальпии их образования из элементов при 298.15 К. Полученная величина $\Delta_f H_{el}^\circ$ (298.15 К) природного хризотил-асбеста хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными. Энтальпия образования синтезированного нанотрубчатого хризотила определена впервые. Обсуждена связь микроструктурных особенностей нанотрубок с калориметрическими данными.

Хризотил-асбест является уникальным природным материалом и ценным промышленным сырьем благодаря своим технологическим и физико-химическим свойствам, таким как устойчивость к высоким температурам, химическая инертность, электроизоляционные и другие качества. В литературе имеется большое число публикаций по синтезу гидросиликатов со структурой хризотила [1–7]. В основном, эти исследования ориентированы на получение длиноволокнистых материалов [1, 2]. Имеются работы, посвященные синтезу и тонкостенных нанотрубок различного состава со структурой хризотила [3–5]. В некоторых исследованиях рассматриваются вопросы технологии модифицирования хризотила и создания армированных им композиционных материалов [6, 7]. Таким образом, к настоящему времени известен большой набор веществ со структурой хризотила, как природного происхождения, так и полученных синтетически, различающихся по химическому составу и морфологическим параметрам. Для направленного получения материалов важно знать термодинамические свойства веществ, чтобы иметь представление об их термической и химической устойчивости. В [8–12] приведены некоторые термодинамические параметры хризотил-асбеста природного происхождения, для которых характерны достаточно большая толщина стенок нанотрубок, большая длина волокон и образование пучков из них. Кроме того, природные хризотилы отличаются высокой степенью неоднородности по химическому составу и морфологии нанотрубок. В связи с этим актуальным является определение влияния морфологических характеристик нанотрубок на их термодинамические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика образцов

Природный хризотил-асбест из серпентизированных ультрабазитов Восточных Саян (Россия) представлен тонковолокнистыми шелковистыми агрегатами. По данным электронной микроскопии (ЭМ-125 с $U_{\text{уск}} = 75$ кВ) его трубчатые кристаллы характеризуются многообразием форм: “цилиндр в цилиндре” и “конус в конусе” с переменной величиной наружного диаметра от 20 до 120 нм и длиной до 10–12 см (рис. 1). Удельная поверхность природных хризотил-асбестов составляет обычно от 15 до 40 м²/г [13].

Синтез нанотрубок на основе гидросиликата магния со структурой хризотила осуществлялся в гидротермальных условиях при 523–723 К и дав-



Рис. 1. Природный хризотил-асбест.

лениях 70–100 МПа. В качестве исходных материалов использовались различные соединения: оксиды и гидроксиды магния и кремния, а также силикаты магния, взятые в стехиометрическом соотношении хризотила. Исходные соединения подвергались гидротермальной обработке водой и водными растворами NaOH с концентрацией до 3 мас. % по стандартной методике [5]. Монофазность синтезированного образца контролировалась рентгенофазовым методом (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение) и определением оптических характеристик (микроскоп МИН-8). По данным электронной микроскопии полученные в оптимальных условиях трубки хризотила имеют цилиндрическую форму с практически одинаковым наружным диаметром 20–25 нм, внутренним диаметром 4 нм и длиной 1–5 мкм (рис. 2). Полученный хризотил характеризуется чистотой химического состава, структурной однородностью и единообразием формы трубок. Удельная поверхность синтетического хризотила составляет 85–90 м²/г, что обуславливает его большую сорбционную емкость по сравнению с природным образцом.

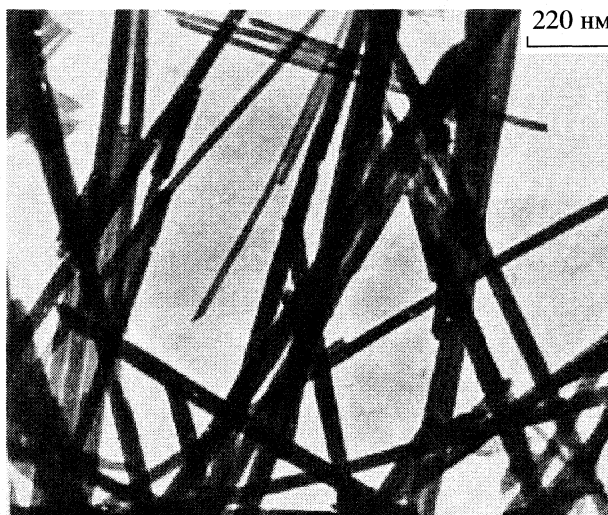


Рис. 2. Синтезированные нанотрубки со структурой хризотила.

$(\text{Mg}_{2.96}\text{Ca}_{0.04})(\text{Al}_{0.05}\text{Si}_{1.94}\text{Fe}_{0.02}^{3+})\text{O}_{5.03}(\text{OH})_{3.91}$ (мол. масса = 277.476 г/моль) и синтезированного нанотрубчатого гидросиликата магния $\text{Mg}_{2.96}\text{Si}_{2.02}\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 0.66\text{H}_2\text{O}$ (мол. масса = 288.593 г/моль).

Методика эксперимента

Для термохимического исследования использовали высокотемпературный (1273 К) теплопроводящий микрокалориметр Кальве (“Setraram”, Франция) [14]. Энтальпии образования определяли методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения. Эксперименты проводили методом “сброса”, позволяющим измерять суммарный тепловой эффект, включающий теплоту растворения образца и энтальпию его растворения $[H^\circ(973 \text{ К}) - H^\circ(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ К})] = \Delta H$. С этой целью термостатированный при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ образец массой 6–17 ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг сбрасывали в расплав–растворитель состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, находящийся в калориметре при $T = 973 \text{ К}$. Калибровку прибора проводили также методом “сброса” эталонного вещества – платины, необходимые термохимические данные по приращению энтальпии платины взяты из справочного издания [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Средняя из шести определений экспериментальная величина ΔH для природного хризотил-асбеста составляет $1527 \pm 59 \text{ Дж/г}$ ($424 \pm 16 \text{ кДж/моль}$), средняя из пяти определений экспериментальная величина ΔH для синтетического нанотрубчатого хризотила составляет $1348 \pm 20 \text{ Дж/г}$ ($3389.2 \pm$

Поведение образцов при нагревании изучали методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) (дериватограф Q-1 500 D, Венгрия) в интервале от $\sim 20^\circ\text{C}$ до 1273 К. На кривых ДТА наблюдались эндотермические эффекты, связанные с выделением конституционной воды (группы OH) и разрушением структуры вещества, в интервале 873–1073 К с максимумом при 1008 К (природный образец) и в интервале 773–1023 К с максимумом при 943 К (синтезированный образец); четко выраженный экзотермический эффект при температуре $\sim 1113 \text{ К}$ в обоих случаях, по-видимому, связан с кристаллизацией форстерита. Удаление основного количества адсорбционной воды у синтезированного трубчатого хризотила происходит в диапазоне температур 333–473 К (температура максимума на кривой ДТА – $T_{\text{max}} = 373 \text{ К}$), далее дегидратация продолжается непрерывно до основного процесса удаления гидроксильной воды. У природного хризотила адсорбционная вода практически отсутствует. Содержание воды в исследуемых веществах определяли также прокаливанием при 423 К и при 1073–1123 К и взвешиванием образцов до и после нагревания с точностью $\pm 2 \times 10^{-3}$ мг. Полученные величины согласуются с данными ТГА. По результатам химического анализа исследуемые образцы имеют следующий состав (мас. %): $\text{Na}_2\text{O} - 0.06$, $\text{K}_2\text{O} - 0.04$, $\text{MgO} - 42.84$, $\text{CaO} - 0.76$, $\text{MnO} - 0.08$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.91$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.64$, $\text{SiO}_2 - 41.89$, $\text{H}_2\text{O} - 12.63$ (природный хризотил) и $\text{MgO} - 42.03$, $\text{SiO}_2 - 41.42$, $\text{H}_2\text{O} - 16.6$ (синтезированные нанотрубки). В соответствии с определенным составом рассчитаны на 14 зарядов химические формулы природного хризотил-асбеста

Таблица 1. Термохимические данные, используемые в расчетах энтальпий образования (кДж/моль)

Вещество	ΔH	$-\Delta_f H_{el}^\circ (298.15 \text{ K})$ [15]
MgO(к)	36.38 ± 0.59 [17]	601.6 ± 0.3
CaO(к)	-21.78 ± 0.29 [14]	635.1 ± 0.9
Fe ₂ O ₃ (к)	171.6 ± 1.9 [18]	826.2 ± 1.3
Al ₂ O ₃ (корунд)	107.38 ± 0.59 [19]	1675.7 ± 1.3
SiO ₂ (кварц)	39.43 ± 0.21 [14]	910.7 ± 1.0
H ₂ O(ж)	40.9 ± 2.5 [16]	285.8 ± 0.1

Примечание. Значение $\Delta H = [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ K})]$ для MgO(к), CaO(к), Fe₂O₃(к), α -Al₂O₃(к), SiO₂(к) рассчитано с использованием справочных данных по $[H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K})]$ [15] и экспериментальных данных по $\Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ K})$ из [17], [14], [18], [19] и [14] соответственно.

Таблица 2. Значения стандартной энтальпии образования Mg₃Si₂O₅(OH)₄ со структурой хризотила из элементов (кДж/моль)

$-\Delta_f H_{el}^\circ (298.15 \text{ K})$	Образец	Метод	Ссылка
4364.1	I	A	[8]
4360.0 ± 3.0	I	B	[9]
4363.35	I	C	[10]
4358.11	I	C	[11]
4358.46 ± 2.50	I	C	[12]
4353 ± 17	†	D	Данная работа
4291 ± 26	II	D	Данная работа

Обозначения: I и II – природный и синтезированный хризотил соответственно, методы исследования: A – калориметрии растворения в кислоте, B – пересчет данных [8], C – изучение равновесий, D – калориметрии растворения в расплаве 2PbO · B₂O₃.

± 5.8 кДж/моль); погрешности выражены 95% доверительным интервалом.

С использованием полученных значений и данных табл. 1 по энтальпии растворения, теплосодержанию и энтальпии образования составляющих оксидов из элементов нами рассчитаны значения стандартной энтальпии образования изученных хризотиллов из соответствующих оксидов и элементов по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{ox}^\circ (298.15 \text{ K})_{\text{хриз}} &= \sum v_i [H^\circ(973 \text{ K}) - \\ &- H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ K})]_{\text{окс}_i} - \\ &- [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ K})]_{\text{хриз}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{el}^\circ (298.15 \text{ K})_{\text{хриз}} &= \Delta_f H_{ox}^\circ (298.15 \text{ K})_{\text{хриз}} + \\ &+ \sum v_i \Delta_f H_{el}^\circ (298.15 \text{ K})_{\text{окс}_i}, \end{aligned}$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении образования хризотила из оксидов.

Полученные значения $\Delta_f H_{ox}^\circ (298.15 \text{ K})$ и $\Delta_f H_{el}^\circ (298.15 \text{ K})$ равны соответственно: -156 ± 17 и -4338 ± 17 для природного хризотила состава $(\text{Mg}_{2.96}\text{Ca}_{0.04})(\text{Al}_{0.05}\text{Si}_{1.94}\text{Fe}_{0.02}^{3+})\text{O}_{5.03}(\text{OH})_{3.91}$ и $-93.1 \pm \pm 9.0$ и -4473.7 ± 9.3 кДж/моль для синтетического нанотрубчатого хризотила $\text{Mg}_{2.96}\text{Si}_{2.02}\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 0.66\text{H}_2\text{O}$.

Полученные величины энтальпии образования изученных хризотиллов пересчитаны на теоретическую формулу Mg₃Si₂O₅(OH)₄, для этого в экспериментальные калориметрические данные введены поправки на отличие реальных составов от теоретических, исходя из соответствующих термохимических данных для составляющих оксидов (табл. 1). Поправка для природного хризотила составляет 2.1 кДж/моль, что существенно ниже погрешности экспериментальных данных. Для синтезированного нанотрубчатого хризотила величина поправки (26.3 кДж/моль) существенно превышает ошибку экспериментальных данных. Большее значение величины поправки для синтезированного нанотрубчатого хризотила по сравнению с природным хризотилом связано с наличием в синтезированном образце большого количества адсорбционной воды. Определенные с учетом указанных поправок значения энтальпии образования из элементов хризотила теоретического состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ для природного и синтезированного образцов приведены в табл. 2.

Величина $\Delta_f H_{el}^\circ (298.15 \text{ K})$ хризотила Mg₃Si₂O₅(OH)₄ была ранее (1967 г.) определена Кингом и др. [8] методом кислотной HF – калориметрии с использованием природного образца и введением соответствующих поправок на отличие реального состава изученного образца и теоретического (табл. 2). Позднее это значение было пересчитано Хемингуэйем и Роби [9] с использованием новых калориметрических данных по растворению кварца и воды и представлено в справочном издании [15] (см. табл. 2). Как можно заключить из сравнения данных, приведенных в табл. 2, полученные нами значения $\Delta_f H_{el}^\circ (298.15 \text{ K})$ для природного образца хорошо согласуются с вышеуказанными результатами калориметрических исследований и с данными, рассчитанными из равновесий [10–12].

Данные по энтальпии образования синтетического нанотрубчатого хризотила в литературе отсутствуют. Полученное нами значение энтальпии образования из элементов для природного хризотила состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄ примерно на 60 кДж/моль более отрицательное, чем эта величина для синтезированных хризотилловых нанотрубок того же

состава (см. табл. 2). Подтверждением большей термодинамической устойчивости природного хризотила могут служить и данные ДТА и ТГА, свидетельствующие о более высокой температуре разложения природного хризотила (873 К) по сравнению с температурой разложения синтезированных нанотрубок (773 К). Таким образом, нанотрубки $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с наружным диаметром около 20–25 нм имеют, по-видимому, еще достаточно большое энтальпийное предпочтение к увеличению радиуса кривизны их боковой поверхности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32293).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roy D.M., Roy R. // Am. Mineral. 1954. V. 39. № 11–12. P. 957.
2. Yang J. // Am. Mineral. 1961. V. 46. № 5–6. P. 748.
3. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. // Сб. науч. тр. “Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем”. 2002. СПб. РИО СПбГИ (ТУ). С. 54.
4. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н. и др. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 72.
5. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. // Сб. тр. “Температурустойчивые функциональные покрытия” 2003. СПб. Т. 1. С. 186.
6. Везенцев А.И., Зубакова Л.Е. // Строительные материалы. 1994. № 6. С. 7.
7. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Добродумов А.В. и др. // Тез. V Межд. Конф. “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии”. Кисловодск. 2005.
8. King E.G., Barany R., Weller W.W., Pankratz L.B. // U.S. Bur. Min. Rep. of Invest. 1967. 1 6962. 19 p.
9. Hemingway B.S., Robie R.A. // J. Research U.S. Geol. Survey. 1977. V. 5. № 4. P. 413.
10. Berman R.G. // J. Petrology. 1988. V. 29. Pt. 2. P. 445.
11. Holland T.J.B., Powell R. // J. Metamorphic. Geol. 1990. V. 8. P. 89.
12. Holland T.J.B., Powell R. // Ibid. 1998. V. 16. P. 309.
13. Минералы (справочник). М.: Наука, 1984. Т. IV. Вып. 1.
14. Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чугарева О.Г. // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811.
15. Robie R.A., Hemingway B.S. // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 461 p.
16. Киселева И.А., Огородова Л.П. // Геохимия. 1983. № 12. С. 1745.
17. Novrotsky A., Coons W.J. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1976. V. 40. P. 1281.
18. Киселева И.А. // Геохимия. 1976. № 6. С. 845.
19. Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. // Thermochim. Acta. 2003. V. 403. P. 251.

О СПЛАЙН-АППРОКСИМАЦИИ ДАННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2006 г. В. А. Титов, Л. И. Чернявский, И. А. Воронин, А. Н. Корнилов

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск
E-mail: tv@che.nsk.su*

Поступила в редакцию 21.09.2005 г.

Разработан алгоритм сплайн-аппроксимации теплоемкости, учитывающий асимптоты Дебая или Тарасова при экстраполяции от первой экспериментальной температуры к 0 К. Рассмотрена возможность применения других граничных условий, не противоречащих современным представлениям о поведении теплоемкости как функции температуры. Предложена процедура выбора параметра сглаживания, основанная на априорном указании количества точек перегиба в сглаживающей зависимости. Обсуждены возможности оценки точности аппроксимации с использованием ортогональных функций.

В ранних статьях и термодинамических справочниках сведения о температурных зависимостях теплоемкости, энтропии и энтальпии представлялись в виде таблиц, либо в компактной форме, использующей различные аппроксимирующие уравнения. Каждый из упомянутых подходов имеет свои преимущества, однако присущие им недостатки делают их практически непригодными для использования в развитой системе хранения калорических данных.

Табличный подход обладает рядом важных достоинств:

позволяет учесть требование согласованности информации;

он универсален;

допускает пополнение и корректировку таблиц без переработки данных, не подлежащих изменению;

дает возможность хранить погрешности термодинамических величин путем простого указания доверительных интервалов.

Недостаток традиционного подхода очевиден: табличная форма представления данных требует указания закона интерполяции между узлами таблицы, наиболее простая и наглядная линейная интерполяция приводит к необходимости существенно увеличить число узловых точек таблицы, предотвращая тем самым возможность выхода оценки искомой величины за пределы коридора погрешностей. Линейная интерполяция также дает большие погрешности при операциях дифференцирования и интегрирования, без которых невозможны термодинамические расчеты. Таким образом, традиционный способ не является ком-

пактным способом представления полной информации.

Способ хранения информации в виде аппроксимирующих выражений (реализован в [1]) напротив компактен, однако здесь, как показано в [2], возможны значительные потери точности при вычислениях производных и интегралов, что может привести к утрате согласованности системы в целом. Так, в частности, рекомендованные аналитические выражения [1], как показано в [3], не позволяют в ряде случаев надежно вычислить энтропию и теплоемкость рассматриваемой фазы. Неоднократно использовавшийся подход, при котором осуществляется хранение аппроксимирующих формул для вторых производных энергии Гиббса и набора констант интегрирования, необходимого для расчета остальных характеристик, к сожалению, исправляет положение лишь отчасти. Дело в том, что в обеих рассматриваемых ситуациях необходим подбор универсального вида аппроксимирующих выражений, способных передавать поведение термодинамических функций, их производных и первообразных в широком интервале значений переменных, а это весьма трудоемкая и в настоящее время нерешенная задача. Здесь же уместно отметить, что непрерывное и гладкое описание калорических данных возможно лишь в температурных интервалах без фазовых переходов.

К настоящему времени во всех авторитетных термодинамических базах, содержащих согласованные данные (Европа – THERMOCALC [4], США – JANAF(NIST) [5], Япония – MALT2 [6], Россия – ИВТАНТЕРМО [7], БНД СМЭТ [8]) используется модифицированный вариант: его этапы – разбивка на температурные области без фазо-

вых превращений, табличное представление калорических свойств с интерполяцией между узлами температура–теплоемкость кубическими сплайнами, остальные функции вычисляются интегрированием этой зависимости в известных пределах, при фазовых переходах добавляются известные константы.

Для представления температурной зависимости теплоемкости кубические сплайны выбраны по следующим соображениям: во-первых, кубический сплайн является простейшей функцией, обеспечивающей дважды непрерывную дифференцируемость описания теплоемкости, что соответствует современным представлениям термодинамики; во-вторых, для самой низкотемпературной фазы при стремлении температуры к 0, можно указать некоторые асимптоты. Асимптотика Дебая:

$$C_p(T) = \frac{12}{5}\pi^4(T/\Theta_D)^3 = \beta T^3 [9],$$

магнитная составляющая теплоемкости антиферромагнетиков также

$$C_p(T) = kT^3 [9].$$

В ряде случаев, для слоистых и цепочечных структур уместно ожидать асимптоты Тарасова [10–12] и Лифшица

$$C_p(T) = \alpha T^3 + \gamma T^2.$$

Как известно [13] любой интерполирующий функцию Y кубический сплайн на отрезке $[x_i, x_{i+1}]$ может быть представлен в виде:

$$\begin{aligned} \text{Sp}(x) = & m_{i+1}(x-x_i)^3/6h_i + m_i(x_{i+1}-x)^3/6h_i + \\ & + (Y_{i+1} - m_{i+1}h_i^2/6)(x-x_i)/h_i + \\ & + (Y_i - m_i h_i^2/6)(x_{i+1}-x)/h_i. \end{aligned}$$

где m_i – вторые производные (моменты) сплайна, $h_i = (x_{i+1} - x_i)$ – шаги сетки узлов, Y_i – значения интерполируемой функции в точке x_i ; $i = 1, \dots, n$, n – общее количество точек.

Требование непрерывности самого сплайна и его первой и второй производных в заданных узлах позволяет записать следующую систему уравнений связи [13]:

$$\begin{aligned} m_{i-1}h_{i-1}/6 + m_i(h_{i-1} + h_i)/3 + m_{i+1}h_i/6 = \\ = (Y_{i+1} - Y_i)/h_i - (Y_i - Y_{i-1})/h_{i-1}, \\ i = 2, \dots, (n-1). \end{aligned}$$

Таким образом, число неизвестных моментов m_i равно n , а число уравнений $(n-2)$, поэтому требуются два граничных условия, которыми могут являться значения первых или вторых производных функции в крайних точках интервала описа-

ния. Обычно, когда согласование уже завершено, эти значения известны, что дает возможность составить систему n уравнений с n неизвестными моментами m_i

$$\mathbf{A}\mathbf{m} = \mathbf{H}\mathbf{Y},$$

где элементы матриц \mathbf{A} и \mathbf{H} определяются лишь значениями x_i , а элементами вектора \mathbf{Y} являются значения Y_i . Решение указанной системы и позволяет построить интерполяционный сплайн.

Другая ситуация возникает, когда сам процесс обработки экспериментальных данных строится на использовании сплайнов. Такой подход очевидно уместен, полезен, правомерен и удобен вследствие принятого представления информации в базах данных. Математически подход разработан [9] и состоит в минимизации целевой функции

$$\Psi = p \sum_{i=1}^n w_i (\text{Sp}(x) - Y_i)^2 + (1-p) \int_{x_1}^{x_n} (\text{Sp}(x))^2 dx,$$

где p – некоторый параметр согласования, определенный на интервале $(0, 1)$, значение которого определяет компромисс между величиной разброса данных и энергией абсолютно жесткой линейки, изогнутой для описания экспериментальной зависимости [14]. При фиксированных значениях p искомые моменты сплайна могут быть получены решением системы уравнений ($p > 0$) [13, 14]:

$$(\mathbf{A} + \mathbf{H}[(1-p)/p]\mathbf{W}^{-1}\mathbf{H}^T)\mathbf{m} = \mathbf{H}\mathbf{Y},$$

$$\mathbf{A}\mathbf{m} = \mathbf{H}\mathbf{F},$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{Y} - [(1-p)/p]\mathbf{W}^{-1}\mathbf{H}^T.$$

Здесь \mathbf{W} – диагональная матрица статистических весов измерений w_i . Следует отметить, что при $p = 0$ весь вектор $\mathbf{m} = \mathbf{0}$. В этом случае данные аппроксимируются прямой линией, которая находится традиционным методом наименьших квадратов (МНК).

При применении данной методики к обработке экспериментальных калорических данных возникает, однако, ряд трудностей.

Как правило, экспериментатору неизвестно поведение измеряемого свойства за пределами интервала измерений, поэтому встает вопрос о граничных условиях (первая и последняя строки матриц \mathbf{A} и \mathbf{H}). Наиболее простой из применяемых способов – использование “естественных граничных условий”, когда вторые производные в первой и последней точках измерений приравниваются нулю. К сожалению, из физического смысла нельзя предполагать перегибы функции теплоемкости в этих произвольных для природы точках. Для других задач авторы [14] предлагают в качестве граничных условий равенство третьих производных во второй и предпоследней точках

слева и справа. Таким образом, первая строка матрицы **A** имеет вид:

$$h_2/6, \quad -(h_1 + h_2)/6, \quad h_1/6,$$

остальные члены нулевые, последняя строка имеет $(n - 3)$ первых нулевых элементов, а последние суть:

$$h_{n-1}/6, \quad -(h_{n-2} + h_{n-1})/6, \quad h_{n-2}/6.$$

В матрице **H** – первая и последняя строки нулевые.

Такие граничные условия не требуют априорных предположений о поведении функции за пределами ее исследования и оказываются весьма полезными при ближних экстраполяциях, необходимых для установления температур и термических характеристик фазовых переходов (экстраполяция от последней точки превращающейся фазы и от первой точки фазы превращения вплоть до пересечения соответствующих линий). Проведенный ряд модельных математических экспериментов показывает существенное увеличение надежности (в вероятностном смысле) таких экстраполяций, в сравнении с использованием “естественных граничных условий”, что, конечно, и следовало ожидать.

Равенство первой и второй производных уравнения Дебая и сплайна в первой точке приводит к уравнению:

$$-y_1/h_1 + y_2/h_1 = (x_2/2 + h_1/6)m_1 + h_1 m_2/6.$$

Таким образом, первая строка матрицы **A** состоит из двух первых ненулевых элементов: $(x_2/2 + h_1/6)$ и $h_1/6$, остальные нули. Первая строка матрицы **H** устроена аналогично: $-1/h_1, 1/h_1$, остальные – нули.

Подобное преобразование с уравнением В.В. Тарасова позволяет получить уравнение:

$$\begin{aligned} (-1/h_1 - 3/2x_1)Y_1 + (1/h_1)Y_2 = \\ = (x_1/4 + h_1/3)m_1 + (h_1/6)m_2 \end{aligned}$$

и первые два члена первой строки матрицы **A** заменяются на $(x_1/4 + h_1/3)$, $h_1/6$, а матрицы **H** – на $(-1/h_1 - 3/2x_1); 1/h_1$.

После построения сплайна появляется возможность рассчитать константы в уравнениях Дебая или Тарасова, необходимые для экстраполяции зависимости к 0 К.

Рассмотренные асимптоты используются только для самой низкотемпературной фазы при температурах меньше 6 К. Для высокотемпературного конца и фаз, уже претерпевавших фазовый переход, используются условия равенства третьих производных в соответствующих точках.

Можно видеть, что применение обсуждаемых граничных условий позволяет легко трансформировать матрицы **A** и **H** к трехдиагональным, таким образом решение задач интерполяции (трехдиагональная матрица) и аппроксимации (пятидиаго-

нальная) осуществляется стандартным методом прогонки [14].

Остановимся на вопросе о выборе параметра сглаживания, который в некотором смысле [15] эквивалентен использованию того или иного регуляризатора по А.Н. Тихонову. В качестве конкретного критерия выбора параметра сглаживания мы предлагаем использовать априорную информацию о количестве точек перегиба искомой функции (экстремумы в данном случае должны отсутствовать), координаты особенностей должны считаться неизвестными.

Искомый “изогеометрический сплайн” считается построенным, когда найдено максимальное значение параметра сглаживания, при котором выполняется требование о количестве перегибов на температурной зависимости теплоемкости. Единственность такого сплайна связана с очень правдоподобным предположением о том, что число экстремумов и точек перегибов не может возрастать с уменьшением значения параметра сглаживания. Хотя строгого доказательства последнего утверждения у нас нет, весьма значительный опыт расчетов свидетельствует в его пользу.

Таким образом, перед началом совместной обработки данных, исследователем должен быть решен вопрос об “изогеометричности” искомого описания, количестве точек перегиба на зависимости теплоемкости от температуры в области отсутствия фазовых переходов. Эта физико-химическая задача может быть решена путем экспертной оценки, опирающейся на использование термодинамических ограничений, анализ моделей статистической физики, сравнении с характеристиками подобных и родственных фаз. В любом случае решение поставленного вопроса значительно менее трудоемко, нежели выбор вида математической зависимости $C_p(T)$, адекватно описывающей объект.

Встает вопрос о характеристиках надежности полученного описания. Предлагается следующий прием. Метод сплайн-аппроксимации представляется одним из вариантов кусочной аппроксимации с определенными ограничениями на равенство функций и двух первых производных в точках сопряжения парабол. При этом куски областей аппроксимации совпадают с сеткой экспериментальных данных. Матрицы при проведении сплайн-аппроксимации имеют большое диагональное преобладание, таким образом решение задачи здесь математически напоминает использование аппарата ортогональных функций. Весьма правдоподобно предположить, что такое же или очень близкое описание можно получить при собственно кусочной аппроксимации с применением ортогональных функций. Действительно, если имеется два разных описания одной и той же

зависимости, разложив обе функции в ряд Тейлора и оценив остатки рядов, начиная с четвертой производной, можно, например, по методике [14], вычислить интервалы кусочной аппроксимации, в которых разность описаний не будет превосходить наперед заданной величины.

В работе [16] предложено решение задачи оценки надежности аппроксимации в случае кусочной аппроксимации. Весьма привлекательно использовать этот прием и здесь, однако корреляционная матрица для всего интервала исследования в данном случае неизвестна. (Хотя именно величина указанного интервала и расположение экспериментальных точек на нем и определяют эту матрицу.) Наиболее просто обсуждаемую матрицу можно получить, обработав методом наименьших квадратов зависимость уклонений от температуры. Дополнительным критерием правильности выбранной физико-математической модели, отсутствием существенных систематических ошибок в эксперименте и корректным проведением сплайн-обработки здесь будет являться статистическая незначимость полученных коэффициентов последней аппроксимации. Определенная таким образом корреляционная матрица может быть использована для оценки погрешностей теплоемкости, энтропии, температурного изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса по методике [16].

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН и УрО РАН (интеграционный проект

№ 171) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32937).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. АСТРА – автоматизированная система термодинамических данных и расчетов равновесий. Реclamное изд. Киев: ИПМ АН УССР, 1980. 7 с.
2. Корнилов А.Н. // Математические вопросы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1984. С. 84.
3. Гольдштейн А.Д. // Разработка и применение диалоговых систем для решения задач на ЭВМ. М.: ИВТ АН СССР, 1981. С. 22.
4. <http://thermodata.online.fr>
5. <http://www.nist.gov/srd/thermo.htm>
6. <http://www.kagaku.com/malt/index.html>
7. <http://thermo.hotbox.ru/thermocenter.htm>
8. Data bases for properties of Electronic Materials//CO-DATA Bulletin Abstracts. № 68. August 1988. P. 9.
9. Петер Дебай. Избранные труды. К теории удельной теплоемкости. Л.: Наука, 1987. С. 436.
10. Тарасов В.В. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 46. С. 22.
11. Тарасов В.В. // Там же. 1947. Т. 58. С. 577.
12. Тарасов В.В. // Там же. 1955. Т. 107. С. 719.
13. Марчук Г.И. Методы вычислительной математики. М.: Наука, 1980. 534 с.
14. Завьялов Ю.С., Квасов Б.И., Мирошниченко В.Л. Методы сплайн-функций. М.: Наука, 1980. 390 с.
15. Василенко В.А. Сплайн-функции: теория, алгоритмы, программы: Наука, 1983, 211 с.
16. Корнилов А.Н., Титов В.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1159.

**KINETICS AND MECHANISM OF RUTHENIUM(III) CATALYZED
OXIDATION OF L-PROLINE BY COPPER(III): A FREE RADICAL
INTERVENTION AND DECARBOXYLATION**

© 2006 M. I. Hiremath, S. T. Nandibewoor

Post-Graduate Department of Studies in Chemistry, Karnatak University,
Dharwad- 580 003, India

E-mail: stnandibewoor@yahoo.com

Received July 18, 2005

Abstract—The kinetics of ruthenium(III) catalysed oxidation of L-proline by diperiodatocuprate(III) (DPC) in alkaline medium at constant ionic strength (0.10 mol dm^{-3}) has been studied spectrophotometrically, using a rapid kinetic accessory. The reaction showed first order kinetics in [DPC] and $[\text{Ru}^{\text{III}}]$ apparent less than unit order dependence each in L-proline and alkali concentrations. A mechanism involving the formation of a complex between the L-proline and the hydroxylated species of ruthenium(III) has been proposed. The active species of oxidant and catalyst were $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_3\text{IO}_6)_2(\text{H}_2\text{IO}_6)_2]^{4-}$ and $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ respectively. The reaction constants involved in the mechanism were evaluated. The activation parameters were computed with respect to slow step of the mechanism, and discussed.

The periodate and tellurate complexes of copper in its trivalent state have been extensively used in the analysis of several organic compounds [1]. The kinetics of self-decomposition of these complexes were studied in some detail [2]. Diperiodatocuprate (III) (DPC) is a versatile one-electron oxidant for various organic compounds in alkaline medium and its use as an analytical reagent is now well recognized and also used in estimation of amino acids [3]. Movius [4] reported the reactivity of some alcohols with DPC. Copper (III) is shown to be an intermediate in the Cu^{II} catalysed oxidation of amino acids by peroxydisulphate [5]. The use of diperiodatocuprate (III) as an oxidant in alkaline medium is new and restricted to a few cases due to the fact of its limited solubility and stability in aqueous medium [6]. Moreover, when the copper(III) periodate complex is an oxidant, since multiple equilibria between the different copper(III) species are involved, it needs to be known which of species is the active oxidant.

Amino acids have been oxidized by a variety of oxidizing agents [7]. The oxidation of amino acids is of interest as the oxidation products differ for different oxidants [8, 9]. The study of amino acids becomes important because of their biological significance and selectivity towards the oxidant to yield different products. L-proline is a non-essential amino acid and is an important constituent of collagen. As per recent report [10], L-proline is considered to be the world's smallest natural enzyme and it is used in catalyzing the aldol condensation of the acetone to various aldehyde with high stereospecificity.

Ruthenium(III) acts as an efficient catalyst in many redox reactions [11] involving different complexities due to formation of different intermediate complexes, free radicals and multiple oxidation states

of ruthenium [12]. The uncatalysed reaction between L-proline and DPC in alkaline medium has been studied previously [13]. A micro amount of ruthenium(III) is sufficient to catalyze the reaction and a variety of mechanisms are possible. Herein, we describe the results of title reaction in order to understand the active species of oxidant, reductant and catalyst in such a medium and to arrive at a plausible mechanism.

EXPERIMENTAL

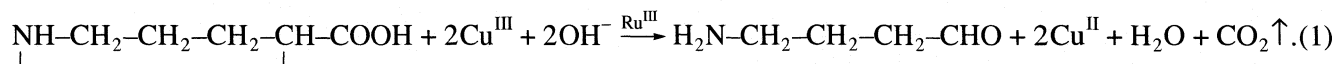
All chemicals used were of reagent grade. Stock solution of L-proline (sd-fine chem) was prepared by dissolving the appropriate amount of recrystallised sample in double distilled water. The copper(III) periodate complex was prepared by standard procedure [14]. The purity of the complex was checked by its UV-Visible spectrum, which showed a broad absorption band at 415 nm. The aqueous solution of copper(III) was standardized by back titration [15] method. The Cu^{II} solution was made by dissolving the known amount of copper sulphate (BDH) in distilled water. Periodate solution was prepared by weighing out the required amount of sample in hot water and kept for 24 hours. Its concentration was ascertained iodometrically [16] at neutral pH by phosphate buffer. The ruthenium(III) solution was prepared by dissolving a known weight of RuCl_3 (sd-fine chem.) in $\text{HCl}(0.20 \text{ mol dm}^{-3})$ and standardized by EDTA titration [17]. All other reagents were of analytical grade and their solutions were prepared by dissolving the requisite amounts of the samples in doubly distilled water. KOH and KNO_3 (BDH, AR)

were employed to maintain the required alkalinity and ionic strength respectively in reaction solutions.

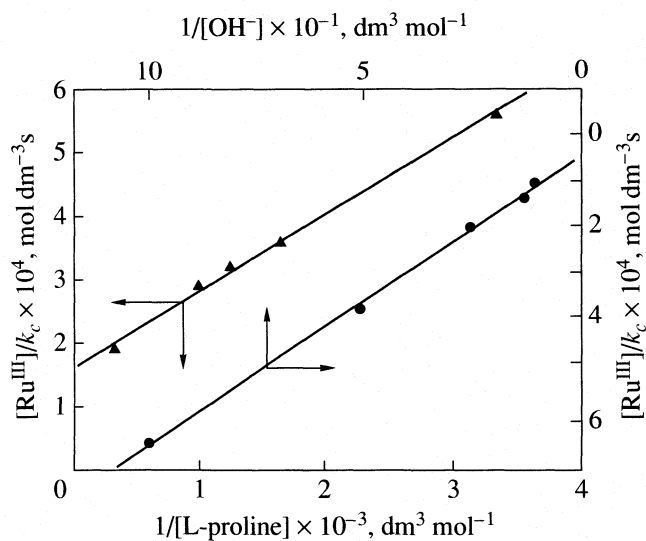
Since the initial reaction was too fast to monitor by the usual method, measurements were made on a Hitachi 150–20 spectrophotometer connected to a rapid kinetic accessory (HI-TECH SFA-12). All kinetic measurements were performed under pseudo-first order conditions with [L-proline] excess over [DPC] at a constant ionic strength (0.10 mol dm⁻³). The reaction was initiated by mixing previously thermostatted solutions of DPC and L-proline, which also contained the necessary quantities of Ru^{III}, KOH and KNO₃. The first order rate constants, (*k_c*) were evaluated by plots of log [Absorbance] versus time. The first order plots in almost all cases were linear upto 80% completion of the reaction and *k_c* were reproducible within ±5% error. Since periodate is present in excess in DPC, the possibility of oxidation of L-proline by periodate in alkaline medium at 25°C was tested. The progress of the reaction was followed iodometrically. However, it was found that there was no significant reaction under the experimental conditions employed compared to the DPC oxidation of L-proline.

RESULTS AND DISCUSSION

The reaction mixtures containing an excess DPC concentration over L-proline, Ru^{III} and 0.02 mol dm⁻³



The main reaction products were identified as the aminobutyaldehyde by spot test [18]. The presence of aldehyde was also confirmed by IR spectrum showed bands at 3443 cm⁻¹ for –NH stretching, 1733 cm⁻¹ for aldehyde >CO stretching, and 2956 cm⁻¹ for aldehyde –CH stretching respectively. However, the other product in alkaline medium is copper(II) hydroxide, identified by spot test [19] and UV-visible spectra. The DPC concentration was varied in the range of 2 × 10⁻⁵ to 2 × 10⁻⁴ mol dm⁻³ and the linearity of plots of log[DPC] versus time (*r* > 0.9985, *S* ≤ 0.027) indicated a reaction order of unity in [DPC]. This was also confirmed by variation of [DPC], which did not result any change in the pseudo first-order rate constants, *k_c* (Table). The reaction order in [L-proline] and [ruthenium(III)] was found to be less than unity and unity, respectively (Table). Initially added reaction products, such as, copper(II)sulphate and aminobutyaldehyde did not show any significant effect on the rate of the reaction. The added periodate has no effect on the rate of reaction. To test the free radical intervention, the reaction mixture containing acrylonitrile was kept for 24 h in an inert atmosphere. On diluting the reaction mixture with methanol, a white precip-



Verification of rate law (3) [Ru^{III}]/*k_c* versus 1/[L-proline] and [Ru^{III}]/*k_c* versus 1/[OH⁻] (Condition as in table).

KOH and adjusted ionic strength (0.10 mol dm⁻³) was allowed to react for 2 hrs at 25 ± 0.1°C. The remaining DPC was then analysed spectrophotometrically. The results showed 2:1 stoichiometry as given in equation:

itate was obtained indicating the presence of free radical intervention in the reaction. The blank experiments of either DPC, or L-proline alone with acrylonitrile did not induce polymerization under the same conditions as those induced with reaction mixtures. Initially added acrylonitrile decreases the rate indicating the free radical intervention, which is the case in earlier work [20]. Value *k_c* increased with decreasing dielectric constant (ϵ_T) of the medium. The plot of log *k_c* versus 1/ ϵ_T was linear (*r* > 0.9985, *S* ≤ 0.027), with a positive slope. The rate constants increased with increasing concentration of KNO₃; the plot of log *k_c* versus *I*^{1/2} was linear with a positive slope (*r* > 0.9978, *S* ≤ 0.018). The title reaction obeys the following experimental law:

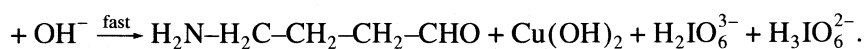
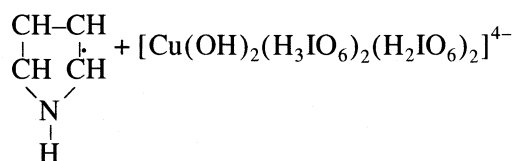
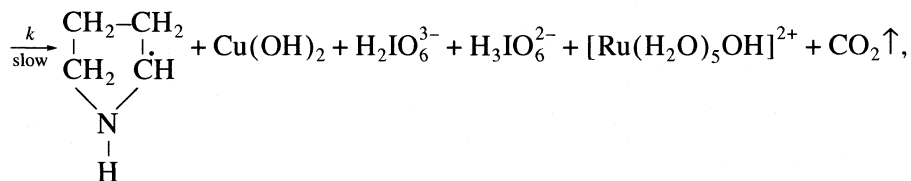
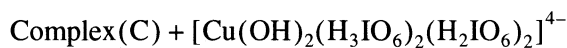
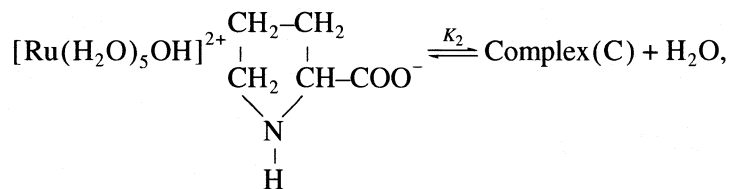
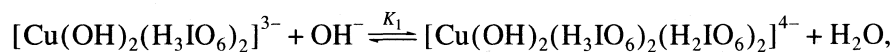
$$-d[\text{DPC}]/dt = k[\text{DPC}][\text{L-Proline}]^{0.46}[\text{OH}]^{0.77}[\text{Ru}^{\text{III}}].$$

These experimentally determined orders and other kinetic parameters can be accommodated in the Scheme 1, which involves free radical intervention.

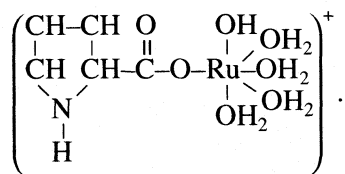
Effect of variation of [DPC], [L-proline], [OH⁻] and [Ru^{III}] on Ru^{III} catalysed oxidation of L-proline by alkaline DPC at 25°C, *l* = 0.10 mol dm⁻³

[DPC ⁻] × 10 ⁴	[L-proline] × 10 ³	[OH ⁻]	[Ru ^{III}] × 10 ⁶	<i>k_t</i> × 10 ² , s ⁻¹	<i>k_u</i> × 10 ² , s ⁻¹	<i>k_c</i> × 10 ² , s ⁻¹	
						experiment	(3)
0.2	0.6	0.02	4.0	1.31	0.24	1.07	1.09
0.4	0.6	0.02	4.0	1.33	0.22	1.11	1.09
0.8	0.6	0.02	4.0	1.33	0.25	1.08	1.09
1.0	0.6	0.02	4.0	1.34	0.25	1.09	1.09
2.0	0.6	0.02	4.0	1.32	0.23	1.09	1.09
1.0	0.3	0.02	4.0	0.91	0.20	0.71	0.70
1.0	0.6	0.02	4.0	1.34	0.25	1.09	1.09
1.0	0.8	0.02	4.0	1.59	0.35	1.24	1.26
1.0	1.0	0.02	4.0	1.98	0.62	1.36	1.40
1.0	3.0	0.02	4.0	2.91	0.81	2.10	1.96
1.0	0.6	0.01	4.0	0.78	0.16	0.62	0.59
1.0	0.6	0.02	4.0	1.34	0.25	1.09	1.09
1.0	0.6	0.04	4.0	2.34	0.29	2.05	1.90
1.0	0.6	0.08	4.0	3.47	0.36	3.11	3.02
1.0	0.6	0.10	4.0	4.08	0.39	3.69	3.42
1.0	0.6	0.02	2.0	0.74	0.25	0.49	0.54
1.0	0.6	0.02	4.0	1.34	0.25	1.09	1.09
1.0	0.6	0.02	8.0	2.44	0.25	2.19	2.18
1.0	0.6	0.02	10.0	3.03	0.25	2.78	2.73
1.0	0.6	0.02	20.0	6.25	0.25	6.00	5.46

Scheme 1



The probable structure of complex (C) is



Spectral evidence for complex formation between catalyst and substrate was obtained from the UV-Vis spectra of the ruthenium(III) species and a mixture of ruthenium(III) and L-proline. A bathochromic shift, λ_{max} , of about 6 nm from 224 to 230 nm is observed, together with hyperchromicity at λ_{max} 230 nm. Analogous effects upon complex formation between a ruthenium(III) and substrate have been observed in other investigations[21]. Furthermore, the formation of the

complex is proved kinetically by the non zero intercept of the plot of $1/k_c$ versus $1/[\text{proline}]$ (Figure) ($r > 0.9935$, $S \leq 0.043$). The observed modest enthalpy of activation, a relatively low value of the entropy of activation indicate that oxidation presumably occurs by an inner-sphere mechanism. This conclusion is supported by earlier work [22]. The DPC oxidation of L-proline in aqueous alkaline medium proceeds at a measurable rate in the absence of Ru^{III} catalyst. Hence, in the presence of catalyst the reaction is understood to occur in parallel paths with contribution from the uncatalysed and catalysed paths. Thus, the total rate constants (k_T) is equal to the sum of the rate constants of the catalysed (k_c) and uncatalysed (k_u) reactions. Scheme 1 leads to the rate law given in equation:

$$W_{\text{cat}} = \frac{k K_1 K_2 [\text{L-proline}] [\text{OH}^-] [\text{DPC}] [\text{Ru}^{\text{III}}]}{1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_2 [\text{L-proline}] + K_1 K_2 [\text{L-proline}] [\text{OH}^-]}, \quad (2)$$

where $W_{\text{cat}} = W_{\text{total}} - W_{\text{uncat}}$, W_i – the rate of the reaction (i). The terms $(1 + K_1[\text{DPC}])$ and $(1 + K_2[\text{Ru}^{\text{III}}])$ also should be in the denominator of equation (1). But in

view of the low concentration of DPC and Ru^{III} used, they approximate to unity. Hence equation (2) becomes the equation:

$$\frac{W_{\text{cat}}}{[\text{DPC}]} = k_{\text{cat}} = k_{\text{total}} - k_{\text{uncat}} = \frac{k K_1 K_2 [\text{L-proline}] [\text{OH}^-] [\text{Ru}^{\text{III}}]}{1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_2 [\text{L-proline}] + K_1 K_2 [\text{L-proline}] [\text{OH}^-]}. \quad (3)$$

The above equation can be rearranged to the following form, which is used for the verification of the rate law

$$\frac{[\text{Ru}^{\text{III}}]}{k_c} = \frac{1}{k K_1 K_2 [\text{L-proline}] [\text{OH}^-]} + \frac{1}{k K_2 [\text{L-proline}]} + \frac{1}{k K_1 [\text{OH}^-]} + \frac{1}{k}. \quad (4)$$

According to equation (4), the plots of $[\text{Ru}^{\text{III}}]/k_{\text{obs}}$ versus $1/[\text{L-proline}]$ ($r > 0.997$, $S \leq 0.050$) and $[\text{Ru}^{\text{III}}]/k_c$ versus $1/[\text{OH}^-]$ are linear ($r > 0.997$, $S \leq 0.050$) which is verified in Figure. The slopes and intercept of plots lead to the values of K_1 , K_2 and k , which were found to be $8.77 \pm 0.50 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $1.30 \pm 0.05 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ and $4.10 \pm 0.2 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. Using these values, the rate constants under different experimental conditions were calculated by equation (3) and compared with experimental data (Table). Experimental and calculated values agreed reasonably well supporting the assumptions of Scheme 1. The value of K_1 is in good agreement with earlier work [23]. The rate constants k , of the slow step of Scheme 1 were obtained from the intercept of the plot of $[\text{Ru}^{\text{III}}]/k_{\text{obs}}$ versus $1/[\text{L-Proline}]$ ($r > 0.997$, $S \leq 0.050$) and $[\text{Ru}^{\text{III}}]/k_c$ versus $1/[\text{OH}^-]$ ($r > 0.997$, $S \leq 0.050$) at different temperatures.

The values of $k \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were 3.60 ± 0.20 , 4.10 ± 0.22 , 4.74 ± 0.28 , and 5.54 ± 0.30 at 20, 25, 30 and 35°C respectively. From these data the values of E_a , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger are obtained as 21.4 ± 1.0 , $18.9 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-92 \pm 4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ respectively; E_a , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger are 30.6 ± 1.5 , $29.5 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-181 \pm 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for the uncatalysed reaction [11]. The difference in the activation parameters for the catalysed and uncatalysed reactions explains the catalytic effect on the reaction. The catalyst Ru^{III} forms the complex with L-proline, which shows a greater reducing property than L-proline itself. Hence the catalyst, Ru^{III} lowers the energy of activation, i.e. it provides an alternative pathway with lower activation parameters for the reaction.

REFERENCES

1. Chandra, S., Yadav, K.L., *Microchem. J.*, 1970, vol. 15(1), 15A, p. 78.; Rozovoskii, G.I., Talaie, D., Jankauskas, R., *Z. Anal. Khim.*, 1974, 29(11), p. 2243.
2. Rozovoskii, G.I., Misyavichyus, A.K., Prokopchik, A.Yu., *Kinetika i kataliz*, 1975, vol. 16(2), p. 402.; Eng. Translation, *Kinetics and Catalysis*, 1975, vol. 16, p. 337.
3. Movius, W.G., *Inorg. Chem.* 1973, vol. 12, p. 31.

4. Beck, G., *Mikrochem.*, 1952, vol. 39, p. 313. ; Kovat, Z., *Acta. chim hung.*, 1959, vol. 21, p. 247.; Kovat, Z., *Acta. chim hung.*, 1960, vol. 22, p. 313.
5. Ram Reddy, M.G., Sethuram, B., Navaneeth Rao, T., *Indian J. Chem.*, 1978, vol. 16A, p. 31.
6. Padmavati, J., Yusiff, K., *Transition Met. Chem.*, 2001, vol. 6, p. 315; Sethuram, B., Navaneeth Rao, T., *Z. phys. Chemie. Leipzig.*, 1987, vol. 268 p. 7065.
7. Mahadevappa, D.S., Rangappa, K.S., Gowda, N.N.M., Thimmegouda, B., *Int. J. Chem. Kinet.*, 1986, vol. 60, p. 589.
8. Mohanti, M.K., Laloo, D., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1990, p. 311; Shanmugam, R.M., Subburamiyar, T.V., *J. Chem. Soc Perkin Trans.*, 1988, vol. 2, p. 341.
9. Balreddy, K., Sethuram, B., Navaneeth Rao, T., *Indian J. Chem.*, 1981, vol. 20A, p. 395; Chougale, R.B., Hiremath, G. A., Nandibewoor. S.T., *Polish J. Chem.*, 1997, vol. 71, p.1471.
10. List, B., Lerner, R.A., Barbas, C.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, p. 2395.
11. Swarnalakshmi, N., Uma,V., Sethuram, B., Rao, T.N., *Indian J. Chem.*, 1987, vol. 26A, p. 592.
12. Veerasomaih, P.K., Balareddy, K., Sethuram, B., Rao, T.N., *Indian J. Chem.*, 1987, vol. 26A, p. 402.
13. Hiremath, M.I., Shettar, R.S., Nandibewoor, S.T., *E. Journal of Chemistry*, 2004. vol. 1, p. 216.
14. Murthy, C.P., Sethuram, B., Navaneeth Rao, T., *Z. Phys. Chem.*, 1981, vol. 262, p. 336.
15. Jeffery, G.H, Bassett, J.M., Mendham, J., Denny, R.C., *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis.*, ELBS, Longman, UK, 1996, 5thedn, p.455.
16. Panigrahi, G.P., Misro, P.K., *Indian J. Chem.*, 1978, vol. 16A, p. 201.
17. Houricichi, Y.C., Osamu, I., *Chem. Abstract.*, 1973, vol. 72, 50 624
18. Feigl, F., Anger' V., *Spot Tests in Organic Analysis.*, Elsevier, New York, 1975.
19. Svehla, G., *Vogel's A.I Qualitative Inorganic Analysis.*, Longman, London, 1998, 7th edn, p. 85.
20. Bhattacharya, S., Banerjee, P., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, vol. 69, p. 3475.
21. Pol, P.D., Mahesh, R.T., Nandibewoor, S. T., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2004, vol. 81, p. 113. ; Devi, J., Kothari, S.K., Banerjee, K., *Indian J Chem.*, 1995, vol. 34A, p. 116.
22. Moore, F.M., Hicks, K.W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, vol. 38, p. 381; Farokhi, S.A., Nandibewoor. S.T., *Tetrahedron.*, 2003, vol. 59, p. 7595.
23. Mulla, R.M., Hiremath, G.C., Nandibewoor, S.T., *Synth. React. Inorg. Chem.*, 2004 (In press).

KINETICS OF THE EXOTHERMIC DECOMPOSITION
OF 1-NITRO-3-(β,β,β -TRINITROETHYL)-4,5-
DINITROIMINOIMIDAZOLIDINE-2-ONE

© 2006 Zhao Fengqi*, Hu Rongzu*, Song Jirong**, Gao Hongxu*

*Xi'an Modern Chemistry Research Institute, China

**Department of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an China

E-mail: npecc@21cn.com

Received August, 23, 2005

Abstract—The kinetic parameters of the exothermic decomposition of the title compound in a temperature-programmed mode have been studied by means of DSC. The DSC data obtained are fitted to the integral, differential and exothermic rate equations by linear least-squares, iterative, combined dichotomous and least-squares methods, respectively. After establishing the most probable general expression of differential and integral mechanism functions by the logical choice method, the corresponding values of the apparent activation energy (E_a), pre-exponential factor (A) and reaction order (n) are obtained by the exothermic rate equation. The results show that the empirical kinetic model function in differential form and the values of E_a and A of this reaction are $(1 - \alpha)^{-4.08}$, $149.95 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $10^{14.06} \text{ s}^{-1}$, respectively. With the help of the heating rate and kinetic parameters obtained, the kinetic equation of the exothermic decomposition of the title compound is proposed. The critical temperature of thermal explosion of the compound is 155.71°C . The above-mentioned kinetic parameters are quite useful for analyzing and evaluating the stability and thermal explosion rule of the title compound.

INTRODUCTION

1-Nitro-3-(β,β,β -trinitroethyl)-4,5-dinitroimino-imidazolidine-2-one (compound 1) is a typical energetic cyclourea nitramine containing six $-\text{NO}_2$ groups. It has good detonating properties and the potential for possible use as igniter powder and high explosive. Thermal behavior is one of the most important aspects of the compound in practical application. However, kinetic parameters of its thermal decomposition have not yet been reported. The aim of this work is to study the kinetic parameters of the exothermic decomposition of the compound by DSC. This is quite useful in the evaluation of its thermal stability under non-isothermal condition and in the study of its thermal changes at high temperature.

EXPERIMENTAL

1-nitro-3-(β,β,β -trinitroethyl)-4,5-dinitroimino-imidazolidine-2-one used in this work was prepared and purified at Xi'an Modern Chemistry Research Institute. The sample was kept in a vacuum desiccator before use.

DSC experiments of the compound were carried out with a model CDR-1 thermal analyzer made in Shanghai Balance Instrument Factory, using Ni/Cr–Ni/Si thermocouple plate and working in static air with heating rates $1\text{--}20 \text{ K min}^{-1}$. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was used as reference substance. The DSC curves were obtained with a cell of aluminium ($5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$), whose side is rolled up. The heating rate was calculated according to the actual

rate of temperature rise from 50°C to the temperature at the end of the decomposition. The amount of sample used was about 0.7 mg . DSC curves obtained under the same conditions overlap with each other, indicating that the reproducibility of tests was satisfactory.

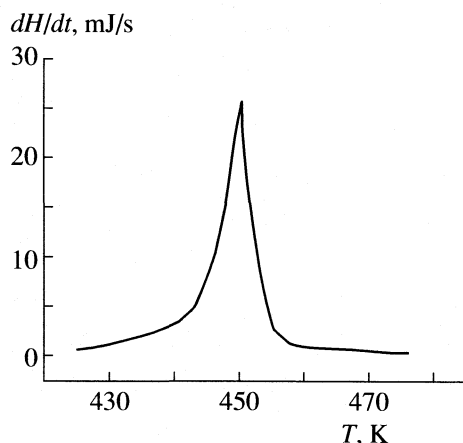
RESULTS AND DISCUSSION

Kinetic equations and analysis of kinetic data

A typical DSC curve of the compound is shown in Figure. The DSC curve shows only one exothermic peak. In order to obtain the kinetic parameters (the apparent activation energy (E_a) and pre-exponential constant (A)) of the exothermic decomposition of compound 1, a multiple heating method [1] (Kissinger's method) was employed. From the original data in Table 1, E_a is determined to be $155.40 \text{ kJ mol}^{-1}$ and A as $10^{16.23} \text{ s}^{-1}$. The linear correlation coefficient (r_k) is 0.9889. The value of E_a and r_o obtained by Ozawa's method [2] are $154.70 \text{ kJ mol}^{-1}$ and 0.9899, respectively.

The integral Eq. (1) [3], differential Eq. (2) [3] and exothermic rate Eq. (3) [3] are cited to obtain the values of E_a , A and the most probable kinetic model function [$f(\alpha)$] from a single non-isothermal DSC curve.

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T - T_0}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E_a}{RT}, \quad (1)$$



DSC curve of the thermal decomposition of compound 1 at a heating rate of 10 K min^{-1} .

$$\ln \left[\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)[E_a(T - T_0)/RT^2 + 1]} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

$$\left(\frac{dH_t}{dt} \right)_i = AH_0 \left\{ f(\alpha) \left[1 + \frac{E_a}{RT_i} \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \right] \right\} \times$$

$$\times \exp \left(-\frac{E_a}{RT_i} \right), \quad (3)$$

where $f(\alpha)$ and $G(\alpha)$ are the differential and integral model function, respectively, T_0 is the initial point at which DSC curve deviates from the baseline, R is the gas constant, dH_t/dt is the exothermic heat flow at time t , H_0 is the total heat effect (corresponding to the global area under the DSC curve), H_t is the reaction heat at a certain time (corresponding to the partial area under the DSC curve), T_i is the temperature (K) at time t , and α is the conversion degree ($\alpha = H_t/H_0$),

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{H_0\beta} \frac{dH}{dt}$$

Thirty types of kinetic model function [4] and the data in Table 2 are put into Eqs. (1) and (2), respectively. The values of E_a , A , linear correlation coefficient (r)

Table 1. The maximum peak temperature (T_p) of the exothermic decomposition for the title compound determined by the DSC curves at various heating rates (β)

β , K min^{-1}	T_p , $^{\circ}\text{C}$
0.4877	150.15
0.9863	151.15
2.083	161.15
5.405	171.15
11.00	176.15
20.75	185.15

and standard mean square deviation (Q) are obtained by the linear least-squares and iterative methods^[5].

The probable kinetic model functions of the integral and differential methods selected by the better values of r and Q and satisfying ordinary range of the thermal decomposition kinetic parameters for energetic materials ($E = 80\text{--}250 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\log A = 7\text{--}30 \text{ s}^{-1}$) and corresponding kinetic parameters are listed in Table 3. It can be seen from Table 3 that their general expression is $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$. Their values of E and A from the same mechanism functions are not very close to each other. We can not obtain the most probable mechanism function and reasonable kinetic parameters. In order to obtain the most probable $f(\alpha)$ and corresponding values of E and A , we substitute $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ into Eq. (3), take logarithm on both sides of Eq. (3)

$$\ln \left(\frac{dH_t}{dt} \right)_i =$$

$$= \ln \left\{ AH_0 \left[(1 - \alpha_i)^n \left[1 + \frac{E_a}{RT_i} \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \right] \right] \right\} - \frac{E_a}{RT_i}$$

and minimize the evaluation function with respect to E_a , A and n

$$\Omega = \sum_{i=1}^m \left\{ \ln \left(\frac{dH_t}{dt} \right)_i - \ln \left\{ AH_0 (1 - \alpha_i)^n \times \left[1 + \frac{E_a}{RT_i} \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \right] \right\} + \frac{E_a}{RT_i} \right\}^2 \quad (4)$$

Equation (4) is satisfied under condition that

$$\begin{cases} \partial\Omega/\partial A = 0, & (5) \\ \partial\Omega/\partial n = 0, & (6) \\ \partial\Omega/\partial E_a = 0. & (7) \end{cases}$$

Once the value of E has been calculated from $\partial\Omega/\partial E = 0$, the corresponding values of A , and n , m and k in the forms of $f(\alpha)$ listed in Ref. [6] can then be obtained from the normal equations, $\partial\Omega/\partial A = 0$, $\partial\Omega/\partial n = 0$, $\partial\Omega/\partial m = 0$ and $\partial\Omega/\partial k = 0$. In the iterative computation process of combined dichotomous and least-squares methods, we take $AA = 10^{-1}$, $BB = 10^{10}$, $H = 50.0$, $E_1 = 10^{-10}$ and $E_2 = 10^{-5}$, where E is the root of the equation $\partial\Omega/\partial E = 0$, $[AA, BB]$ is the root interval of the equation $\partial\Omega/\partial E = 0$, H is the step size, and E_1 and E_2 are two constants of the control precision. When the value of a certain point on the left side of the equation $\partial\Omega/\partial E = 0$ is less than E_1 or half of the small interval length is less than E_2 , this point or the intermediate point of the small interval is the solution of the equation $\partial\Omega/\partial E = 0$. By substitution of the original data in Table 2, and fifteen forms of $f(\alpha)$ in Ref [6] into all the normal equations, the corresponding values of E of $149.95 \text{ kJ mol}^{-1}$

Table 2. Data of the title compound determined by DSC*

Data point	T_i , K	α_i	$(dH_i/dt)_i$, mJ s ⁻¹	$(d\alpha/dT) \times 10^3$, K ⁻¹
1	425.20	0.0176	0.6694	1.2820
2	430.20	0.0240	1.1715	2.2436
3	437.20	0.0369	2.5104	4.8077
4	443.20	0.0705	5.0208	9.6154
5	446.20	0.1058	10.242	19.615
6	448.20	0.1795	21.707	41.571
7	450.20	0.2580	25.589	49.006

* $T_0 = 392.20$ K; $H_0 = 3132.98$ mJ; $\beta = 0.1667$ K s⁻¹.

Table 3. Kinetic parameters obtained by the data in Table 2

$f(\alpha)$	E , kJ mol ⁻¹	$\log A$, s ⁻¹	r	Q
Equation (1)				
$(1 - \alpha)$	136.14	12.56	0.9411	0.5122
$2(1 - \alpha)^{1/2}$	132.58	11.82	0.9435	0.4640
$1/3(1 - \alpha)^{-2}$	115.97	10.57	0.9550	0.2775
$1/2(1 - \alpha)^{-1}$	122.38	11.18	0.9506	0.3421
$1/4(1 - \alpha)^{-3}$	109.87	9.95	0.9593	0.2240
$3(1 - \alpha)^{2/3}$	133.76	11.79	0.9427	0.4796
$4(1 - \alpha)^{3/4}$	134.35	11.74	0.9423	0.4876
$(1 - \alpha)^0$	129.10	11.70	0.9459	0.4197
$(1 - \alpha)^2$	143.49	13.45	0.9361	0.6217
Equation (2)				
$(1 - \alpha)$	221.45	22.65	0.9682	0.7015
$2(1 - \alpha)^{1/2}$	214.37	21.50	0.9709	0.5978
$1/3(1 - \alpha)^{-2}$	179.09	18.04	0.9830	0.2400
$1/2(1 - \alpha)^{-1}$	193.18	19.55	0.9787	0.3509
$1/4(1 - \alpha)^{-3}$	165.04	16.48	0.9856	0.1721
$3(1 - \alpha)^{2/3}$	216.73	21.61	0.9700	0.6311
$4(1 - \alpha)^{3/4}$	217.91	21.62	0.9696	0.6483
$(1 - \alpha)^0$	207.30	20.95	0.9736	0.5047
$(1 - \alpha)^2$	235.62	24.36	0.9626	0.9412
Empirical mechanism function				
$(1 - \alpha)^{-4.08}$	149.95	14.06	–	–

and A of $10^{14.06}$ s⁻¹ and the probable empirical mechanism function $(1 - \alpha)^{-4.08}$ are obtained by the method of logical choices [5]. These values of E_a and A obtained from a single non-isothermal DSC curve are in good agreement with the calculated values obtained by Kissinger's method and Ozawa's method.

Substituting $f(\alpha)$ with $(1 - \alpha)^{-4.08}$, E with 149.95 kJ mol⁻¹, β with 0.1667 K s⁻¹ and A with $10^{14.06}$ s⁻¹ in equation.

$$d\alpha/dT = \frac{A}{\beta} f(\alpha) e^{-E/RT}, \quad (8)$$

we can now establish the kinetic equation of the exothermic decomposition process of compound 1 as follows:

$$d\alpha/dT = 10^{14.84} (1 - \alpha)^{-4.08} e^{-1.798 \times 10^4/T}. \quad (9)$$

Critical temperature of thermal explosion

The value (T_{p0}) of the peak temperature (T_p) corresponding to $\beta \rightarrow 0$ obtained by Eq. (10) from [7] is 145.83°C.

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3, \quad i = 1-6, \quad (10)$$

where b , c and d are coefficients.

The critical temperature of thermal explosion (T_b) obtained by Eq. (11) from [7] is 155.71°C.

$$T_b = [E_0 - (E_0^2 - 4E_0RT_{p0})^{1/2}]/2R, \quad (11)$$

where R is the gas constant (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), E_0 is the value of E obtained by Ozawa's method.

CONCLUSIONS

The kinetics of the exothermic decomposition for the title compound has been investigated. The empirical kinetic model function in differential form, apparent activation energy and pre-exponential constant of this reaction are $(1 - \alpha)^{-4.08}$, 149.95 kJ mol⁻¹ and $10^{14.06}$ s⁻¹, respectively. The critical temperature of thermal explosion of the compound is 155.71°C.

ACKNOWLEDGEMENT

Project supported by the Science and Technology Foundation of the National Defense Key Laboratory of Propellant and Explosive Combustion in China (No. 514550302, 2004).

REFERENCES

1. Kissinger, H.E., *Anal. Chem.*, 1957, vol. 29, no. 11, p. 1702.
2. Ozawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965, vol. 38, no. 11, p. 1881.
3. Yang, Z.Q., Hu, R.Z., Liang, Y.J., Li, X.D., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 1986, vol. 2, no.1, p. 13.
4. Hu, R.Z., Shi, Q.Z., *Thermal Analysis Kinetics*, Beijing: Science Press, 2001, p. 67.
5. Hu, R.Z., Yang, Z.Q., Liang, Y.J., *Thermochim. Acta*, 1988, vol. 123, p. 135.
6. Hu, R.Z., Shi, Q.Z., *Thermal Analysis Kinetics*, Beijing: Science Press, 2001, p. 68.
7. Zhang, T.L., Hu, R.Z., Xie, Y., Li, F.P., *Thermochim. Acta*, 1994, vol. 244, p. 171.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 536.658.2

ТЕПЛОТА СМАЧИВАНИЯ ГИДРОКСИОКСИДА АЛЮМИНИЯ,
ПОЛУЧЕННОГО ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ
ГИДРАРГИЛЛИТА

© 2006 г. Ю. Д. Панкратьев, Ю. Ю. Танашев, Е. В. Кулько,
А. С. Иванова, Э. М. Мороз, В. Н. Пармон

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: tanashev@catalysis.ru

Поступила в редакцию 31.08.2005 г.

Исследовано изменение объемных и поверхностных свойств термоактивированного гидраргиллита – ЦТА-продукта с брутто-составом $Al_2O_3 \cdot 0.85H_2O$ – в процессе его прокаливания на воздухе с постепенным повышением температуры от 90 до 1100°C. На каждом этапе прокаливания препарата определены потеря массы, фазовый состав, текстурные характеристики образцов и теплота их смачивания в воде при 25°C. Измерение теплоты смачивания показало изменение энергетического, а следовательно, и химического состояния поверхности исследуемого вещества в процессе термической обработки. На основе полученных данных рассчитаны теплоты адсорбции ($q_{адс}$) водяного пара образцами ЦТА-продукта с различным содержанием воды; диапазон изменения $q_{адс}$ составил 50–250 кДж/моль. Проведено сопоставление этих величин с имеющимися литературными данными.

Тригидроксид алюминия, промышленно производимый в виде гидраргиллита/гиббсита (технический гидрат глинозема), служит исходным веществом для получения активного оксида алюминия, который широко используется в химической и нефтехимической промышленности в качестве катализатора, носителя, компонента сложных катализаторов, адсорбента, осушителя и т.п. [1]. В зависимости от условий переработки гидраргиллита (растворение в кислотах и щелочах с последующим осаждением, термическое диспергирование и механохимическая активация) получают различные алюмосодержащие продукты. Одним из них является так называемый флэш-продукт (или продукт термохимической активации, ТХА), который синтезируют путем быстрого нагрева порошка исходного гидраргиллита с размером частиц до 200 мкм до температуры дегидратации в противотоке дымовых газов с последующим быстрым охлаждением. В результате термообработки в термодинамически неравновесных условиях исходный кристаллический $Al(OH)_3$ переходит из химически неактивного состояния в метастабильное, характеризующееся высокой удельной поверхностью, рентгеноаморфной структурой и повышенной реакционной способностью по сравнению с исходным веществом. Из продукта ТХА, сохраняющего указанные свойства при длительном хранении, путем регидратации может быть получен активный аморфный или окристаллизованный гидроксид (псевдобемит, байерит), что и обусловило использование метода ТХА для

получения алюмооксидных носителей и катализаторов.

Совершенствование аппаратуры для осуществления быстрой прокалики порошковых материалов привело недавно к созданию так называемого центробежного флэш-реактора (ЦЕФЛАР™) [2], принцип действия которого основан на кратковременном контакте исходного реагента с вращающимся твердым теплоносителем. Установка ЦЕФЛАР обеспечивает контроль температуры обработки в диапазоне 20–700°C, нагрев порошка с размером частиц ~100–150 мкм до требуемой температуры за доли секунды, регулирование с помощью центробежной силы времени термообработки в интервале 0.5–1.5 с, быстрое охлаждение (закалку) продуктов и их отделение от паровоздушной смеси.

Продукты переработки гидраргиллита на установке ЦЕФЛАР, охарактеризованные в работе [3] и получившие наименование “ЦТА-продукты” (от ЦТА – центробежная термоактивация), имеют брутто-состав $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ($x < 1.5$) и высокую величину удельной поверхности – до 250 м²/г, обусловленную формированием разветвленной системы пор в ходе импульсной термообработки тригидроксида за счет частичной дегидратации последнего. Фазовый состав продуктов ЦТА неоднороден и сильно зависит от условий термообработки, регулированием которых можно добиться отсутствия кристаллических компонентов; рентгеноаморфная фаза, как правило, включает гидроксидную и оксидную составляющие. Существенной особенностью получаемых продуктов является

присутствие в их составе определенного количества псевдобемита, что, по-видимому, связано с частичной регидратацией термоактивированного вещества в охлаждающей зоне реактора. Последнее, в свою очередь, обусловлено высокой реакционной способностью ЦТА-продуктов, которые активно поглощают пары воды из воздуха, а также реагируют с жидкой водой, водными растворами кислот или щелочей, выделяя теплоту и образуя в ходе гидратации псевдобемит и байерит [3]. В этой связи существенный интерес представляет изучение взаимодействия ЦТА-продукта с водой с применением калориметрических методов, например, путем измерения теплоты смачивания.

Измерение теплоты смачивания гидрофильного сорбента в воде является достаточно простым, но одновременно информативным инструментом диагностики изменения энергетического, а следовательно, и химического состояния поверхности этого сорбента в процессе его термической и, вероятно, любой другой обработки. Анализ теплоты смачивания разнообразных веществ посвящено множество работ, опубликованных в середине XX века; в настоящее время, к сожалению, этот инструмент изучения поверхности адсорбентов и катализаторов используется довольно редко.

Теплоту смачивания твердого тела водой определяют из соотношения [4]

$$q_{\text{см}} = Q_{\text{адс}} - L + \varepsilon, \quad (1)$$

где $(Q_{\text{адс}} - L)$ – разность между интегральной теплотой адсорбции насыщенного водяного пара и теплотой конденсации водяного пара в расчете на м^2 смачиваемой поверхности, ε – избыточная поверхностная энергия пленки воды, образующейся на поверхности твердого тела при адсорбции насыщенного водяного пара, равная (при 25°C) 0.1185 Дж/м^2 .

“Чистая” теплота адсорбции водяного пара на поверхности смачиваемого твердого тела $(Q_{\text{адс}} - L)$ определяется, следовательно, по разности $q_{\text{см}} - 0.1185 \text{ Дж/м}^2$. Для гидрофильных твердых тел, к которым относятся, в частности, оксиды и гидроксиды алюминия, “чистая” теплота адсорбции всегда положительна и нижним пределом величины $q_{\text{см}}$ для них является значение 0.1185 Дж/м^2 .

Дифференциальную теплоту адсорбции водяного пара $q_{\text{адс}}$ можно вычислить из экспериментальной кривой зависимости теплоты смачивания от количества $a_{\text{п}}$ предварительно адсорбированного пара по формуле [5]

$$q_{\text{адс}} = - \frac{\partial q_{\text{см}}(a_{\text{п}})}{\partial a_{\text{п}}} + L. \quad (2)$$

В настоящей работе предложена простая методика определения теплоты смачивания и выполнены измерения $q_{\text{см}}$ для ЦТА-продукта, под-

вергнутого обработке в атмосфере воздуха при различных температурах. Измеренные теплоты смачивания и рассчитанные из них теплоты адсорбции водяного пара использованы в качестве энергетической характеристики состояния поверхности и сопоставлены с данными по фазовому составу исследуемых образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Исходный гидраргиллит производства Пикалевского объединения “Глинозем” содержит не менее 99.5% $\text{Al}(\text{OH})_3$, 0.22% Na_2O и 0.05% Fe_2O_3 ; удельная поверхность составила $1.5 \text{ м}^2/\text{г}$; преобладающая фракция – 50–100 мкм. Гидраргиллит, высушенный при 120°C , обработан на установке ЦЕФЛАР при следующих условиях: температура теплоносителя $\sim 500^\circ\text{C}$, длительность термообработки ~ 1.5 с, массовый расход реагента 2.5 г/с . Полученный ЦТА-продукт, согласно результатам рентгенофазового и термического анализов [2, 3], практически не содержит хорошо окристаллизованных фаз гидраргиллита, байерита, бемита, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и является композицией рентгеноаморфной фазы (~ 75 мас. %) и псевдобемита. Средний размер частиц порошка ЦТА-продукта близок к 80 мкм. Значительные потери массы при последующем прокаливании ЦТА-продукта (см. ниже) свидетельствуют о присутствии в образце адсорбированной и структурной воды. Выполненные в [3] исследования позволяют в целом охарактеризовать ЦТА-продукт как плохоупорядоченный гидроксид алюминия (III) с дефектной структурой и высокой химической активностью.

Порошок ЦТА-продукта выдерживали в сушильном шкафу при 110°C в течение 8 часов. Высушенный таким образом материал с брутто-составом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.85\text{H}_2\text{O}$ служил исходным для последующих обработок и измерений, являясь эталоном сравнения для всех других полученных из него образцов, исследованных в настоящей работе. Прокаливание навесок (10–15 г) эталонного образца проводили при фиксированной с точностью до $\pm(2-10)^\circ$ температуре в интервале от 130 до 1100°C в течение 2–8 ч. Кроме того, выполнена сушка исходного ЦТА-продукта в более мягких условиях: при 90°C в течение 2–10 ч и при 110°C в течение 2–6 ч. Потерю массы образцов, имеющую место при их сушке и прокаливании, отсчитывали от потери массы эталонного образца, которую принимали за нуль.

Измерение теплоты смачивания и анализ образцов

Измерение теплоты смачивания проводили при 25°C в калориметре типа Тиана–Кальве. Дистиллированная вода, заливаемая в стеклянную

калориметрическую ампулу, интенсивно перемешивалась с помощью стеклянной мешалки, ось которой на выходе из ампулы проходила через цилиндрический шлиф, служа его внутренним стержнем, и присоединялась к электромотору с регулируемым числом оборотов. Через отдельную трубку, выходящую из ампулы за пределы калориметра и имеющую на конце пришлифованную пробку, можно было вводить в ампулу порции адсорбента. Кратковременное открывание пробки для ввода образца не оказывало заметного влияния на нулевой ход калориметра. Теплоделение обычно заканчивалось в течение 15–20 минут. Погрешность измерения теплоты смачивания, как правило, не превышала 4–5%. Исследуемые образцы ЦТА-продукта, предварительно прокаленные при определенной температуре, охлажденные в муфельной печи до 300°C и пересыпанные на воздухе в пробирки с пробками, хранили в эксикаторе, заполненном обезвоженным цеолитом или силикагелем. Такой режим хранения обеспечивал достаточную герметичность образцов в отношении паров воды перед измерением их теплот смачивания.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов ЦТА-продукта проводили на дифрактометре HZG-4C (Германия) в $\text{CuK}\alpha$ -монохроматическом излучении. Размер (D) областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уширению дифракционного пика 4.4.0 с использованием формулы Селякова–Шерера [6]; параметр a элементарной ячейки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ определяли с точностью $\pm 0.005 \text{ \AA}$. Количественный фазовый анализ проводили по градуировочным графикам.

Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) образцов и распределение объема пор по размерам в исследуемых образцах определяли из изотерм низкотемпературной (-196°C) адсорбции азота, полученных на установке ASAP-2400 фирмы Micromeritics. Учитывая, однако, что предварительная тренировка образцов перед измерением $S_{\text{уд}}$ проводится в довольно жестких условиях (150°C , вакуум), наряду с этой методикой для образцов ЦТА-продукта, прокаленных при температурах не выше 200°C , применяли также методику измерения $S_{\text{уд}}$ по термодесорбции аргона [7]. В последнем случае предварительная тренировка образцов проводится в токе аргона при 100°C , что практически исключает риск изменения текстурных характеристик образцов. Во всех сравниваемых случаях оба метода измерения $S_{\text{уд}}$ дали в пределах погрешности одинаковые результаты.

Следует отметить, что использованная нами методика измерения $q_{\text{см}}$ очень проста в сравнении с методиками, ставшими традиционными с 30-х годов XX века и предусматривающими вакуумную обработку исследуемого образца в специальной ампуле, раздавливание которой проводят в

смачивающей жидкости, что требует введения поправок на побочные тепловые эффекты. Наш опыт работы с углеродным сорбентом, силикагелем и оксидом алюминия показал, что значения теплоты смачивания, получаемые по применяемой нами методике, вполне сопоставимы с имеющимися литературными данными, полученными с применением вакуума. Думанский и Чапек [8], а также Киселев с сотр. [5, 9] специально занимались проверкой влияния присутствия сухого очищенного воздуха на теплоты смачивания силикагеля и других адсорбентов и показали, что это влияние мало.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термическая обработка эталонного образца в интервале $110\text{--}300^\circ\text{C}$ не приводит к существенному изменению его фазового состава (табл. 1). Лишь повышение температуры обработки ЦТА-продукта до 400°C способствует началу кристаллизации оксида алюминия, который на данном этапе прокаливания классифицирован нами как “ γ -подобная” модификация. Об этом свидетельствует величина параметра $B = 1.33$ [10], представляющего собой отношение интенсивностей линий 3.1.1 и 2.2.2 (см. примечание к табл. 1). Дальнейшее повышение температуры обработки ЦТА-продукта приводит к постепенному снижению количества рентгеноаморфной фазы; доля высокодисперсного оксида достигает максимума при 800°C . Отметим, что однозначная классификация полученной оксидной фазы затруднена следующим обстоятельством: как установлено в [11, 12], образование различных низкотемпературных форм оксида алюминия связано с габиту-сом (прежде всего, с типом развитой грани) первичных частиц и способами их стыковки друг с другом. Так, хорошо изученные стандартные формы гидроксидов алюминия – бемит и переосажденный псевдобемит – имеют вполне оформленную структуру, благодаря чему данные вещества при прокаливании трансформируются в определенные формы γ -оксида. В случае ЦТА-продукта, полученного в неравновесных (но хорошо воспроизводимых) условиях, строгая структурная упорядоченность отсутствует; поэтому формирующийся из него “низкотемпературный” оксид вряд ли может представлять собой “чистую” фазу. В то же время близость этого оксида к γ -форме и отсутствие в нем $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (по данным РФА) свидетельствуют о весьма специфических структурных изменениях гидраргиллита при неравновесной термообработке, резко отличающихся от таковых при равновесном прокаливании тригидроксида.

Параметр a оксида, образующегося при прокаливании ЦТА-продукта от 400 до 800°C , составляет от 7.913 до 7.922 \AA , что практически совпадает

Таблица 1. Влияние температуры (t) и длительности (τ) прокаливания ЦТА-продукта на фазовый состав образцов (согласно данным РФА)

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	Доля фазы, мас. %	B	$a, \text{Å}$	$D, \text{Å}$
110 (эталон)	8	Пб (~25), АФ (~75)	–	–	–
300	7.5	Пб (~15), АФ (~85)	–	–	–
400	4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~30), АФ (~70)	1.33	7.922	25
500	4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~40), АФ (~60)	1.33	7.916	30
600	4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~50), АФ (~50)	1.40	7.914	35
700	4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~60), АФ (~40)	–	7.913	35
800	4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	7.913	40
900	4	ОФІ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	–	45
1000	4	ОФІІ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	–	70
1000	8	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (следы)	–	–	–
1100	4	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (50), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (50)	–	–	–

Обозначения: Пб – псевдобемит, АФ – аморфная фаза, ОФІ и ОФІІ – плохо и хорошо окристаллизованная фаза соответственно. Значения параметра $B = I_{311}/I_{222}$ для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных термической обработкой при 550–600°C соответственно псевдобемита и байерита, составляют 1.2–1.3 и 1.8–1.9 [10].

ет с табличным значением a для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного прокаливанием псевдобемита [13]. Размер кристаллитов (величина D) по мере повышения температуры увеличивается от 25 до 40 Å. При 900°C формируется недостаточно хорошо окристаллизованный $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и лишь после обработки при 1000°C – чистая фаза $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а при длительной выдержке (8 ч) при этой температуре появляются следы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. После обработки при 1100°C наблюдается образование $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в примерно одинаковых количествах.

Одновременно с изменением фазового состава ЦТА-продукта, прокаленного при 300–1100°C, происходит изменение его текстурных характеристик (рис. 1). Значения $S_{\text{уд}}$ образцов, высушенных и прокаленных в интервале 110–300°C, остаются практически неизменными и составляют ~230 м²/г, что обусловлено отсутствием фазовых превращений в этом интервале температур (табл. 1). Последующее повышение температуры прокаливания сопровождается увеличением $S_{\text{уд}}$ до максимального значения 270 м²/г при 400°C; в интервале 600–800°C происходит монотонное, а выше 800°C – интенсивное снижение $S_{\text{уд}}$, обусловленное кристаллизацией ЦТА-продукта в высокотемпературные модификации δ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и процессом спекания (табл. 1 и 2).

Образцы, прокаленные при температурах до 300°C, обладают однороднопористой текстурой со средним диаметром пор ~35 Å (рис. 1а). По классификации ИЮПАК, это – адсорбент IV текстурного типа с мезопористой структурой. Повышение температуры обработки сопровождается постепенным увеличением объема пор без существенного изменения вида кривой распределения пор по размерам (рис. 1а), однако в области темпера-

тур 900–1100°C характер распределения изменяется (рис. 1б): появляется бипористость и объем пор значительно снижается.

На рис. 2 и в табл. 2 представлены данные по изменению теплоты смачивания ЦТА-продукта по мере уменьшения его массы при прокаливании, т.е. с увеличением количества удаленной из ЦТА-продукта воды. Для эталонного образца, прокаленного при 300°C, потеря массы составила 8.7% (табл. 2), что соответствует 4830 мкмоль H₂O/г образца. Как отмечалось выше, существенных структурных изменений при прокалке ЦТА-продукта до 300°C, по данным РФА, не происходит; $S_{\text{уд}}$ при этом в пределах погрешности измерений остается постоянной. Логично предположить, что вся удаленная вода при обработке до этой температуры находится в поверхностном слое образца, что при потере массы в эталонном образце ЦТА-продукта в 20.7 мкмоль H₂O/м² соответствует примерно двум монослоям воды. При этом, как видно из рис. 2, теплота смачивания эталонного образца линейно возрастает с количеством потерянной им воды как в расчете на единицу массы образца, так и на единицу площади его поверхности. На эту же прямую укладываются и значения теплоты смачивания образцов ЦТА-продукта, прокаленных в более мягких, по сравнению с эталонным образцом, условиях и содержащих большее количество воды на поверхности. Минимально возможного значения ($\epsilon = 0.1185 \text{ Дж/м}^2$) теплота смачивания достигает при содержании воды на поверхности ЦТА-продукта, превышающем ее содержание на поверхности эталонного образца на величину, составляющую ~4% от массы эталонного образца. Это соответствует еще одному

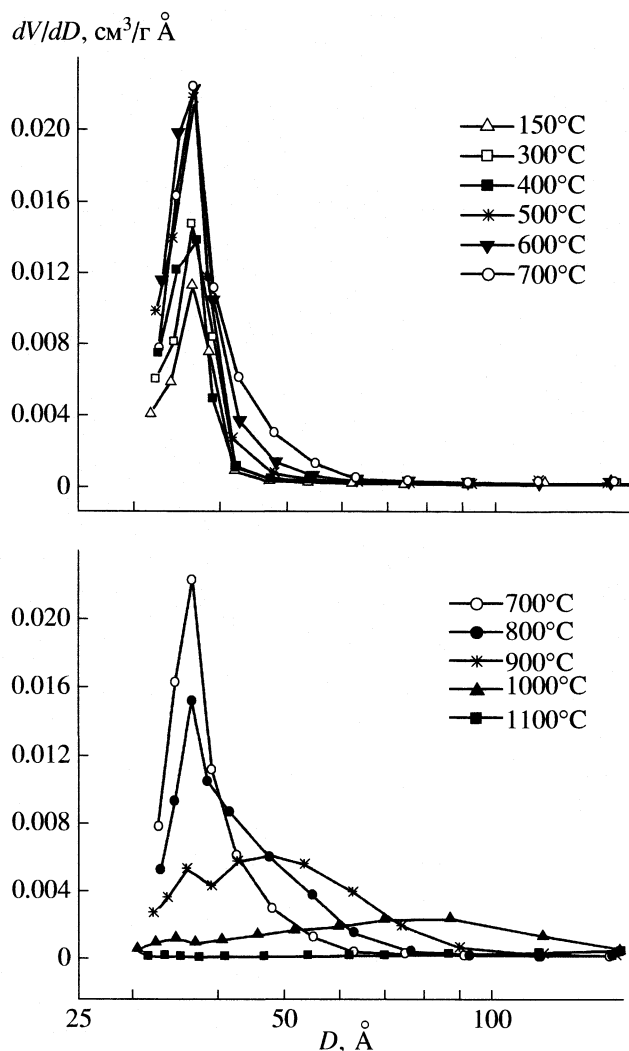


Рис. 1. Распределение объема пор по их размерам для образцов ЦТА-продукта, прокаленных на воздухе при температурах 150–1100°C в течение 4-х ч; D – диаметр пор.

монослою H_2O на поверхности исследуемого гидроксидоксида.

На рис. 3 (кривая 1) приведена зависимость теплоты адсорбции водяного пара от содержания воды на поверхности ЦТА-продукта, рассчитанная по уравнению (2) из кривой 3 рис. 2. Руководствуясь данными табл. 2 и характером кривых на рис. 2, мы условно приняли при расчетах, что максимальная потеря воды эталонным образцом составляет 13% от его массы и что образец при этом полностью теряет как адсорбированную, так и структурную воду. Содержание воды (β , %) в прокаленных образцах рассчитывали по формуле: $\beta = (13 - \alpha) \times 100 / (100 - \alpha)$, где α – потеря массы эталонного образца (%). Теплота адсорбции водяного пара на образцах ЦТА-продукта, прокаленных в интервале 90–300°C, в котором наблюдается линейный рост теплоты смачивания с потерей

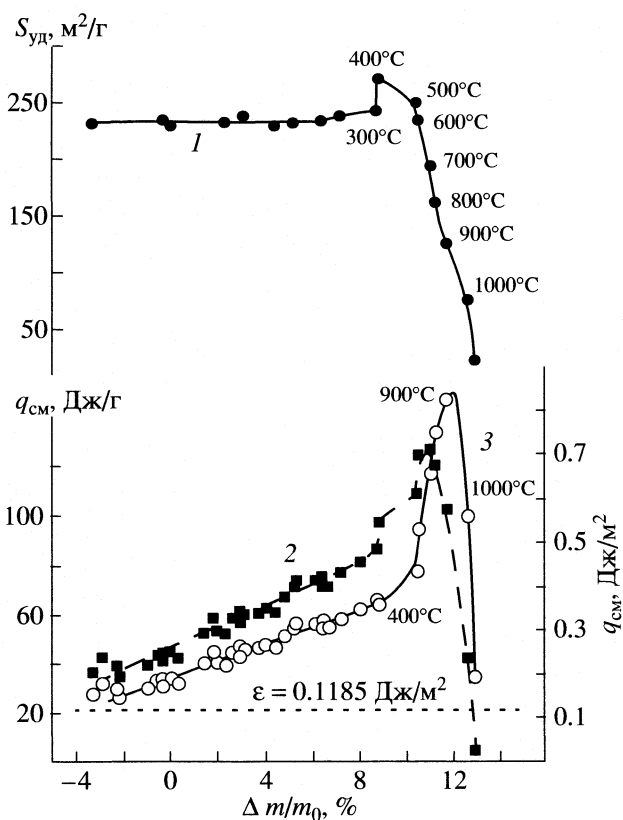


Рис. 2. Удельная поверхность ЦТА-продукта (1) и теплота его смачивания в воде при 25°C в расчете на единицу массы (2) и единицу площади поверхности (3) погружаемого образца в зависимости от потери массы $\Delta m/m_0$ образца при прокаливании; m_0 – масса эталонного образца.

воды, постоянна и составляет 52.5 кДж/моль, что всего лишь на 19% превышает теплоту конденсации водяного пара. Полученное значение теплоты адсорбции типично для молекулярной формы адсорбции воды. Однако обратим внимание на два следующих обстоятельства:

1) теплота адсорбции воды не зависит от степени заполнения поверхности, которая, как было показано выше, меняется в пределах почти трех молекулярных слоев в интервале 90–300°C;

2) теплота смачивания образцов ЦТА-продукта, прокаленных при 90°C, заметно превышает величину ϵ , хотя содержание адсорбированной воды в них достигает почти трех молекулярных слоев.

В литературе различают несколько типов центров адсорбции воды на поверхности оксида алюминия. Основными центрами адсорбции на гидратированной поверхности являются гидроксильные группы, среди которых различают терминальные и мостиковые ОН-группы [14], кислород которых соответственно связан с одним катионом алюминия или расположен между ионами алюми-

ния в различной координации. В работах [11, 15] отмечается высокая термическая устойчивость гидроксильного покрова. Взаимодействие жидкой воды с поверхностью оксида алюминия приводит к образованию поверхностного гидроксида, который устойчив при 100°C и начинает дегидратироваться при 250°C; при этом перестраивается, начиная с поверхности, только небольшая часть гидроксида алюминия [15]. В нашем случае таким поверхностным гидроксидом является, вероятно, псевдобемит, образующийся в поверхностном слое увлажненного ЦТА-продукта и затем, по мере роста температуры прокаливания, постепенно разрушающийся и полностью исчезающий после 300°C (табл. 1). Наличием этого обратимого фазового превращения (постепенного разрушения поверхностного гидроксида при прокалке образцов и его восстановления при погружении их в воду за время калориметрического эксперимента) можно, по-видимому, объяснить линейный рост теплоты смачивания образцов, полученных после прокаливания ЦТА-продукта в интервале 90–300°C, с потерей ими воды и соответствующее постоянство рассчитанных значений теплоты адсорбции водяного пара.

Известно, что пленка воды толщиной в два молекулярных слоя, распределенная на поверхности гидрофильного адсорбента, практически полностью экранирует его силовое поле и теплота смачивания этого адсорбента в воде близка к избыточной поверхностной энергии ϵ нормальной воды. В частности, Рукероль с сотр. [16], проведя исследование возможности применения метода Гаркинса–Юра [17] для измерения величины $S_{уд}$ твердых адсорбентов по теплотам смачивания с помощью калориметра типа Тиана–Кальве, на примере восьми адсорбентов (оксиды алюминия, титана, цинка, гидроксиды галлия и алюминия – гидраргиллит/гиббсит, молотый кварц и два образца каолина) с диапазоном величины $S_{уд}$ от 3 до 100 м²/г показали, что только в случае гидраргиллита требуется 2.4 монослоя воды для полного экранирования силового поля его поверхности, тогда как для всех остальных адсорбентов толщина экранирующей пленки воды не превышала 1.7 монослоя. Для исследуемого нами ЦТА-продукта толщина экранирующей пленки воды, как было показано выше, составляет 3 монослоя. Это дополнительно может указывать на то, что, по крайней мере, часть этой пленки находится в поверхностном слое в составе фазы псевдобемита.

При прокаливании эталонного образца ЦТА-продукта при 400°C происходит существенное повышение его $S_{уд}$ до 270 м²/г без заметного роста потери массы (табл. 2, рис. 2). При этом в образце появляется заметное количество (до 30 мас. %) фазы γ -Al₂O₃ (табл. 1), $q_{см}$, отнесенная к 1 г образца, возрастает пропорционально увеличению $S_{уд}$, а $q_{см}$, отнесенная к единице площади поверхности,

Таблица 2. Влияние температуры (t) и длительности (τ) прокаливания ЦТА-продукта на величину потери массы (Δm), удельную поверхность и теплоту смачивания

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$\Delta m, \%$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$q_{см}$	
				Дж/г	Дж/м ²
110	8	0 (эталон)	230	44.4	0.190
150	2	1.8	238	58.5	0.250
	4	2.6		58.4	0.250
	6	2.9		61.4	0.262
	8	3.1		59.8	0.256
175	2	2.9	229	56.5	0.241
	4	3.7		60.5	0.259
	6	4.0		62.5	0.267
200	8	4.4	231	60.9	0.260
	3	4.8		67.1	0.287
230	6.5	5.2	233	71.2	0.304
	1.75	5.3		73.7	0.315
	4.25	6.1		73.5	0.314
260	7.5	6.4	237	75.0	0.321
	2	6.4		71.0	0.303
	4.75	6.6		70.8	0.303
	7	7.2		76.4	0.326
300	2	8.0	241	81.1	0.347
	7.25	8.7		86.2	0.368
400	4	8.8	270	96.9	0.360
500	4	10.4	249	108.3	0.435
600	4	10.5	233	123.5	0.530
700	4	11.0	193	126.2	0.654
800	4	11.2	160	119.6	0.748
900	4	11.7	124	102.1	0.823
1000	4	12.6	74	41.4	0.559
1100	4	12.9	21	4.0	0.190

остается практически такой же, как для образца, прогретого при 300°C (рис. 2, табл. 2). Эти результаты позволяют предположить, что вновь появившаяся часть поверхности образца образует свой гидроксильный покров за счет гидроксильных групп остатков псевдобемита и, возможно, гидроксильных групп, находившихся при более низких температурах внутри первичных кристаллов.

При температурах прокаливании эталонного образца выше 400°C его $S_{уд}$ с нарастающей скоростью начинает уменьшаться (см. табл. 2) в связи с исчезновением рентгеноаморфной фазы и образованием фазы γ -Al₂O₃ (до 800°C), а также фаз δ - и α -Al₂O₃ (800–1100°C). Теплота смачивания на единицу площади поверхности сначала медленно (до 500°C), а затем резко (500–900°C) повышается

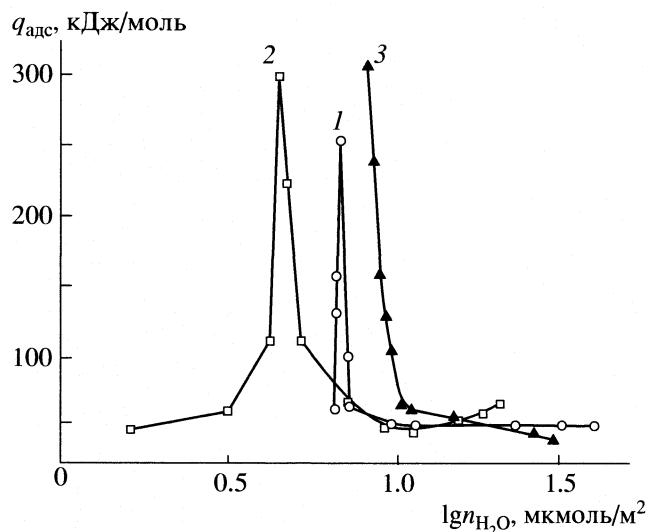


Рис. 3. Зависимости теплоты адсорбции водяного пара на образцах оксида алюминия от содержания воды на их поверхности: 1 – результаты настоящей работы, 2 – кривая рассчитана нами по данным [23] из теплот погружения в воду образцов оксида алюминия различной степени гидратации, 3 – изостерические теплоты адсорбции водяного пара на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [24].

от 0.3 до 0.82 Дж/м² и при дальнейшем увеличении температуры прокаливания (1000–1100°C) столь же резко начинает уменьшаться до 0.19 Дж/м². Теплота смачивания, рассчитанная на единицу массы образцов, прокаленных при 500–700°C, также возрастает с повышением температуры прокаливания, несмотря на значительное снижение $S_{\text{уд}}$: это обеспечивается опережающим, в сравнении со скоростью уменьшения $S_{\text{уд}}$, ростом теплоты смачивания единицы площади поверхности образцов. При дальнейшем повышении температуры прокаливания до 800–1100°C теплота смачивания на единицу массы резко падает почти до нуля: сначала из-за опережающего снижения $S_{\text{уд}}$, а затем и за счет резкого снижения теплоты смачивания единицы площади поверхности образцов (табл. 2).

В образце ЦТА-продукта, прокаленном при 400°C, по всей вероятности, отсутствуют молекулы воды, адсорбированные на гидроксильных группах поверхности [18]. Не остается, по-видимому, в этих условиях и молекул воды, адсорбированных на поверхностных атомах алюминия за счет образования донорно-акцепторных связей [19]. Поэтому можно считать, что в указанных условиях вся оставшаяся в образце вода существует в виде поверхностных гидроксильных групп. Пери [18, 20], выполнивший обстоятельное исследование процессов гидратации и дегидратации поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полагает, что гидроксильная группа занимает на поверхности оксида площадку величиной 8 \AA^2 , т.е. в монослое содержится 12.5 OH-групп на 100 \AA^2 , или 10.4 мкмоль H_2O на 1 м^2 . Вместе с тем Пери

отмечает, что “хотя и существует несколько кристаллографических форм оксида алюминия с высокой поверхностью, имеющаяся информация подтверждает, что их поверхностная гидратация подобна”. Учитывая это замечание, можно принять оценку, сделанную Пери для плотности монослоя OH-групп на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и для рассматриваемых образцов ЦТА-продукта, прокаленных при 400–900°C, у которых $S_{\text{уд}}$ достаточно велика.

Количество воды, оставшейся в этих образцах после прокаливания, составляет 4.6 (400°C), 2.9 (500°C), 2.8 (600°C), 2.2 (700°C), 2.0 (800°C) и 1.5% (900°C), что отвечает следующему содержанию OH-групп на поверхности: 91, 62, 64, 62, 68 и 63% монослоя. Аналогичная оценка для образцов, прокаленных при 1000 и 1100°C, содержащих соответственно 0.46 и 0.115% остаточной воды и имеющих величину $S_{\text{уд}}$, равную 74 и 21 м²/г (табл. 2), дает для заполнения их поверхности OH-группами значения 33 и 29% монослоя.

Из приведенных данных видно, что плотность гидроксильного покрова, оставшегося в образцах после прокаливания в интервале 500–900°C, практически одинакова и колеблется в пределах $(64 \pm 2)\%$ монослоя, а $q_{\text{см}}$ при этом резко возрастает от 0.435 до 0.823 Дж/м². Возможно, что причиной наблюдаемого роста $q_{\text{см}}$ единицы площади поверхности образцов в этом интервале температур может быть появление в них микропористости, доступной для маленьких молекул воды, но недоступной для более крупных молекул азота в условиях определения $S_{\text{уд}}$ образцов [21]. Эта причина весьма вероятна ввиду непрерывных фазовых превращений при прокаливании ЦТА-продукта до 900°C (табл. 1). При дальнейшем повышении температуры начинается интенсивное спекание ЦТА-продукта с необратимой дегидратацией поверхности.

Теплота адсорбции водяного пара, рассчитанная из изменения теплоты смачивания ЦТА-продукта по мере удаления из него влаги путем прокаливания (рис. 3, кривая 1), начинает заметно увеличиваться, когда содержание воды в образце снижается до 7 мкмоль/м², что соответствует температуре прокаливания $400^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$, резко возрастает до 254 кДж/моль при содержании воды на поверхности 6.65 мкмоль/м² (температура прокаливания 600°C) и затем столь же резко падает до 65 кДж/моль при содержании воды 6.4 мкмоль/м² (температура прокаливания 900°C). Таким образом, столь кардинальные изменения с поверхностью ЦТА-продукта происходят в крайне узком интервале изменения содержания воды в образце, но в достаточно широком интервале температур прокаливания, о чем уже говорилось выше. Согласно данным [22], значения теплоты адсорбции (от 60 до 300 кДж/моль H_2O) на поверхности $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ различны на разных гранях его структуры, что обусловлено различной координацией катиона, а

следовательно, и центрами адсорбции. В соответствии с этим, можно предположить, что в процессе термической обработки ЦТА-продукта, сопровождающейся фазовыми превращениями, изменяется структура граней оксида, выходящих на поверхность, что приводит к резкому изменению теплоты адсорбции воды.

Характер изменения теплоты адсорбции водяного пара на образцах ЦТА-продукта от содержания в них воды (рис. 3, 1) оказался близким к таковому, полученному в [23] для образца оксида алюминия, фазовый состав которого аналогичен прокаленному ЦТА-продукту (рис. 3, 2). Образцы исследованного в [23] оксида прокаливали на воздухе в интервале 20–900°C, затем помещали в калориметрические ампулы, откачивали до давления 5×10^{-4} мм рт. ст. и далее отпайвали под вакуумом, т.е. подготовку образцов к измерениям теплоты смачивания проводили по традиционной в то время методике с применением вакуума. Это, по-видимому, и определило меньшее содержание остаточной воды в образцах и большую ширину пика на кривой 2 в сравнении с кривой 1 (рис. 3). Близка к результатам, полученным в настоящей работе, и кривая 3 (рис. 3), описывающая изменение изостерических теплот адсорбции водяного пара на промышленном препарате $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}} = 76 \text{ м}^2/\text{г}$) и полученная обработкой изотерм адсорбции в интервале температур от 32 до 538°C и давлений водяного пара от 0.05 до 300 мм рт. ст. [24]. К сожалению, из-за методических затруднений авторам [24] не удалось измерить значения теплот адсорбции при более низких заполнениях поверхности водой.

В заключение отметим, что описанный в настоящей работе способ измерения $q_{\text{см}}$ в силу своей простоты может быть рекомендован для быстрого определения теплот смачивания адсорбентов и катализаторов, так как он не предусматривает применения вакуума и во многих случаях соответствует условиям получения и эксплуатации тестируемых материалов.

Работа поддержана грантами Президиума СО РАН (интеграционный проект № 176), ОХНМ РАН (в рамках Программы 4.8 “Разработка научных основ новых химических технологий, получение и наработка опытных партий веществ и материалов”) и Программой “Ведущие научные школы” (№ НШ-1484.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дзисько В.А., Иванова А.С. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. № 15. Вып. 5. С. 110.
2. Пинаков В.И., Стояновский О.И., Танашев Ю.Ю. и др. // Катализ в промышленности. 2004. Спецвыпуск. С. 55.
3. Isupova L.A., Tanashev Yu.Yu., Kharina I.V. et al. // Chem. Eng. J. 2005. V. 107. issue 1–3. P. 163.
4. Киселев А.В. // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20. № 3. С. 239.
5. Киселев А.В., Красильников К.Г., Покровский Н.Л. и др. // Там же. 1952. Т. 26. № 7. С. 986.
6. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1970. С. 273.
7. Буянова Н.Е., Карнаухов А.П., Алабужев Ю.А. Определение поверхности дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1978.
8. Dumanskii A., Chapek M. // Kolloid. Z. 1935. V. 72. P. 55.
9. Киселев А.В. // Успехи химии. 1940. Т. 9. № 1. С. 1.
10. Ушаков В.А., Мороз Э.М. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 4. С. 963.
11. Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н. и др. // Там же. 2000. Т. 41. № 1. С. 137.
12. Kryukova G.N., Klenov D.O., Ivanova A.S., Tsybulya S.V. // J. European Ceramic Society. 2000. V. 20. № 8. P. 1187.
13. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein – Leopoldshafen. Germany. 2001.
14. Кулько Е.В., Иванова А.С., Буднева А.А., Паукитис Е.А. // Кинетика и катализ, 2005. Т. 46. № 1. С. 141.
15. Уваров А.В. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 6. С. 1346.
16. Partyka S., Rouquerol F., Rouquerol J. // J. Colloid. and Interface Sci. 1979. V. 68. № 1. P. 21.
17. Harkins W.D., Yura G. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 919. P. 1362.
18. Peri J.B., Hannan R.B. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 10. P. 1526.
19. Филимонов В.Н. Сб. // Основные проблемы теории физической адсорбции. 1970. М.: Наука, С. 116.
20. Peri J.B. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 1. P. 211. P. 220.
21. Taylor J.A.G. “Wetting”. S.C.I. Monograph № 25. London. Soc. Chem. Ind. 1967. P. 380–393.
22. Lodziana Z., Topsoe N.-Yu., Norskov J.K. // Nature materials. 2004. V. 3. № 5. P. 289.
23. Егоров М.М., Игнатьева Л.А., Киселев В.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 9. С. 1882.
24. Cornelius E.B., Milliken T.H., Mills G.A., Oblad A.G. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 809.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.12+541.126+541.11+546.21+621/43.019.2

**РОЛЬ ЦЕПНОЙ ЛАВИНЫ В РАЗВИВШЕМСЯ ГОРЕНИИ
СМЕСЕЙ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ И ВОЗДУХОМ
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

© 2006 г. В. В. Азатыан*, З. С. Андрианова**, А. Н. Иванова**

Российская академия наук

**Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка Московской области*

***Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области*

E-mail: azatyan@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 13.09.2005 г.

Путем математического моделирования горения смесей водорода с воздухом и кислородом при начальном давлении 1 бар изучена роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей на разных стадиях развивающегося горения, сопровождающегося саморазогревом реакционной смеси. Предложен алгоритм, позволяющий в разные моменты времени по ходу счета из реакционной схемы отключать разветвление цепей при сохранении всех остальных, в том числе термических, параметров. Показано, что на любой стадии процесса, при достижении любого саморазогрева реакционной смеси отключение цепной лавины приводит практически к немедленному прекращению горения.

Как известно (см., например, [1–3]), прогрессирующее самоускорение химической реакции, лежащее в основе процессов горения, может быть обусловлено двумя принципиально разными по своей природе факторами. Один из них – положительная обратная связь между скоростью реакции и температурой. Горение, вызванное этим фактором, принято называть тепловым. Для реализации такого воспламенения наряду с саморазогревом реакционной смеси необходимо, чтобы с повышением температуры скорость тепловыделения возрастала сильнее, чем рост теплоотвода из системы. Другой фактор, приводящий к воспламенению и горению, – лавинообразное размножение активных промежуточных частиц – свободных атомов и радикалов – в их быстрых реакциях с исходными молекулярными реагентами и в ряде случаев также между собой. Многократное повторение этих чередующихся реакций образует разветвляющую реакционную цепь. Горение, обусловленное цепной лавиной, называют цепным горением.

Очевидно, что в силу коренного различия факторов, обуславливающих тепловое и цепное самоускорение реакции, принципиально различается также большинство закономерностей, вызванных этими факторами. По той же причине особенности горения, вызванные одновременным действием цепной лавины и саморазогрева, коренным образом отличаются от присущих изотермическому цепному горению и нецепному, т.е. тепловому горению. Выяснение роли цепной лавины в реакциях горения в разных условиях и в том числе при различной величине и интенсивности саморазо-

грева – одна из важнейших проблем теории этих процессов. Актуальность выяснения вклада конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в процессы горения и взрыва при атмосферном и повышенных давлениях непосредственно связана также с важной научно-технической проблемой управления этими процессами, поскольку подходы и методы влияния на характеристики горения определяются в первую очередь относительной ролью цепного и теплового факторов.

Длительное время исследования кинетических закономерностей разветвленно-цепных процессов проводились при давлениях в сотни раз ниже атмосферного, в условиях, в которых практически нет саморазогрева реакционной смеси (см., например, [1]). Для выяснения характера кинетических факторов в цепном горении такой подход оказался плодотворным. Вместе с тем, при более высоких давлениях, при которых реакция сопровождается значительным саморазогревом, роль цепной лавины в горении отрицали, саморазогрев считали единственным фактором, ответственным за горение в этих условиях [1–9]. При численном моделировании процессов горения в кинетическую схему процесса обычно наряду с большим числом всевозможных реакций включают также стадии, которые можно рассматривать как стадии реакционных цепей. Однако роль цепной лавины в горении не исследовалась. Если же давление превышает десятки доли атмосферного давления, воспламенение и горение считают тепловыми [10–12]. Авторы [3–5] отмечают важную роль цепного механизма в горении при наличии

саморазогрева. Однако при обсуждении закономерностей горения химический процесс они записывают в виде одностадийной реакции, т.е. саморазогрев считают единственной причиной самоускорения процесса. В монографиях, энциклопедиях, курсах химической кинетики и физической химии область давлений, соответствующую цепному воспламенению, например, водорода, ограничивают первым и вторым критическими давлениями самовоспламенения [1–15], которые в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления. При рассмотрении развившегося горения область давлений, в которой признается ведущая роль цепной лавины, существенно ниже второго предела. Третий предел самовоспламенения, охватывающий давления $p \geq 300$ Торр, до самого последнего времени считали тепловым [1–18].

Одна из распространенных форм отрицания роли цепной лавины в горении при наличии саморазогрева – утверждение о согласии экспериментальных данных с расчетом, проведенным без учета конкуренции разветвления и обрыва цепей. Очевидно, что такое утверждение равносильно отрицанию роли неучтенного цепного фактора. Отметим, что указанное согласие наблюдается лишь при рассмотрении той или иной частной закономерности, в узкой области условий протекания процесса, особенно когда в расчетах используется параметр, определенный в том же эксперименте, или число входных расчетных параметров очень велико.

В работе [19] отрицается возможность ингибирования распространения пламени, например, смесей водорода с воздухом, что равносильно отрицанию разветвленно-цепного характера этого процесса, поскольку ингибируемость – характерная и неотъемлемая особенность цепного процесса. В [20] решительно отрицается роль ингибирования в описанном в работе [21] подавлении горения водорода малыми примесями углеводородов. Поскольку хорошо известно, что молекулы углеводорода легко реагируют с атомарным водородом и тем самым обрывают реакционные цепи горения водорода [22, 23], то отрицание ингибирования этими соединениями горения H_2 также означает отрицание разветвленно-цепного характера этого процесса. Поэтому гипотеза, выдвинутая автором [20] для объяснения результатов [21], не учитывает цепную природу процесса и находится в противоречии с основными наблюдаемыми закономерностями, описанными в [21], а также в ряде других работ. Анализ данных [19, 20] проведен в [24–26].

Игнорирование роли разветвления цепей выражается также в том, что температурную зависимость удельной скорости реакции горения традиционно представляют аррениусовской функцией, относящейся, как известно, к реакциям простых типов:

$$W/[A][B] = k_0 \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где $[A]$ и $[B]$ – концентрации исходных реагентов, k_0 – предэкспоненциальный множитель. В работе [27] обращено внимание на то, что при такой записи скорости реакций горения величина E обычно сильно зависит от условий протекания процесса, а множитель k_0 нередко на порядки величины превышает число двойных столкновений в явном противоречии физическому смыслу явления.

В качестве мотивировки пренебрежения цепной лавиной в горении при сколько-нибудь значительных давлениях, т.е. в условиях саморазогрева реакционной смеси, утверждают, что скорость реакции зависит от температуры экспоненциально, по закону Аррениуса, в то время как зависимость скорости от концентраций реагентов – лишь степенная функция [3–5]. Между тем, степенная зависимость скорости от концентраций реагентов вовсе не означает, что с повышением температуры разветвленно-цепная реакция в режиме горения ускоряется меньше, чем реакции простых типов. Наоборот, как это было показано в работах [27, 28], разветвленно-цепная реакция в силу своей специфики с ростом температуры ускоряется сильнее. Действительно, в отличие от выражения для скорости простых реакций, содержащего только монотонно уменьшающиеся в ходе реакции концентрации исходных реагентов, в уравнения скорости разветвленно-цепных процессов входят также концентрации активных промежуточных продуктов – носителей реакционных цепей:

$$W = \omega_0 + k_p n [B], \quad (2)$$

где W – скорость цепной реакции в целом, k_p – константа скорости лимитирующей стадии процесса, обычно реакции разветвления, $[B]$ – концентрация исходного молекулярного реагента, n – концентрация носителей цепей (НЦ), ω_0 – скорость зарождения цепей, т.е. возникновения активных промежуточных частиц в реакциях, протекающих при участии только исходных молекул.

Скорость изменения концентрации НЦ находится в обратной связи с n и, например, в модели с одним активным центром определяется известным выражением [1]:

$$dn/dt = \omega_0 + (f - g)n, \quad (3)$$

где f и g – скорости размножения и гибели НЦ соответственно при единичной их концентрации,

$$f = 2k_p [B]. \quad (4)$$

В условиях горения ($f > g$) в силу положительной обратной связи между n и dn/dt величина n и соответственно скорость процесса возрастают экспоненциально, т.е. происходит цепное воспламенение. Величина k_p зависит от температуры экспоненциально. Температурная зависимость g намного слабее. Если же цепи обрываются тримолекулярно, то с повышением температуры значение g умень-

шается, причем приблизительно пропорционально $T^{-1.5}$. Поэтому с ростом температуры в условиях горения резко усиливается положительная обратная связь между dn/dt и n [27, 28]. Соответственно возрастают темпы лавинного размножения активных частиц и ускорения разветвленно-цепного процесса в целом. Вывод о том, что температурная зависимость скорости разветвленно-цепной реакции имеет характер фактически двойной экспоненты и поэтому коренным образом отличается от аррениусовской функции [28], количественно подтвержден экспериментально [29].

В работе [27] показано также, что при разветвленно-цепном механизме воспламенение, обусловленное повышением температуры, является цепным, т.е. вызвано возникновением цепной, а не тепловой лавины. Возрастающий по ходу развития цепного горения саморазогрев усиливает цепную лавину. Для теплового горения, как известно [1], необходимо одновременное выполнение условий:

$$q_+ \geq q_-, \quad (5)$$

$$dq_+/dT \geq dq_-/dT, \quad (6)$$

где q_+ и q_- – скорости тепловыделения и теплоотвода соответственно. Но соотношения (5) и (6) реализуются лишь при определенных условиях развития интенсивного цепного горения, и закономерности возникающего теплового воспламенения зависят от скоростей разветвления и обрыва реакционных цепей [27, 28]. Таким образом, режим теплового взрыва при цепном горении принципиально отличается от теплового взрыва, рассматриваемого в тепловой теории горения на базе одностадийной реакции.

Обратим внимание также на то, что утверждение о степенном характере зависимости скорости реакции горения от концентраций реагентов, приводимое в качестве мотивировки игнорирования цепной лавины, не только не учитывает резкого усиления этой лавины в ходе саморазогрева реакционной смеси, но само является лишь допущением о нецепном характере реакции. Действительно, степенной характер зависимости скорости реакции от концентраций реализуется только в одностадийных реакциях.

Одним из однозначных показателей ведущей роли цепной лавины в горении при атмосферном и повышенных давлениях служат данные по ингибированию и промотированию малыми добавками определенного типа соединений воспламенения, распространения пламени и детонации [21, 25–27, 30]. Однако данные по влиянию таких присадок, полученные с использованием обычной процедуры (введение ингибитора до начала реакции), не позволяют судить о том, в какой мере влияние ингибиторов вызвано подавлением горения в самом его начале и в какой уже развившихся его стадий. На основании этих данных нельзя также судить о том, происходит ли сколько-ни-

будь существенное изменение относительных вкладов цепной лавины и саморазогрева в ходе развития процесса горения.

Цель настоящей работы – на примере горения водорода с кислородом путем математического моделирования процесса выяснить вклад цепной лавины в горение на разных этапах его развития, при разных значениях возрастающей в ходе процесса температуры. Рассматривалось протекание реакции в смесях водорода с кислородом и с воздухом в сферическом реакторе диаметром 7.4 см при начальных значениях давления и температуры, равных 1 бар и 800 К.

Химический механизм процесса включал совокупность элементарных реакций, приведенных в таблице, совместно с рекомендуемыми в справочной литературе [31, 32] кинетическими и термическими параметрами. Константы скорости использовались в следующей форме:

$$k = k^0 T^n \exp(-E/RT).$$

Величины констант скорости бимолекулярных и тримолекулярных реакций приведены в единицах $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$ и $\text{см}^6 \text{моль}^{-2} \text{с}^{-1}$ соответственно. В рамках задачи данной работы дальнейшие реакции адсорбированных частиц (продукты реакций (9) и (16)) несущественны и не рассматриваются. Участие адсорбированных атомов и радикалов в цепных реакциях рассмотрено, например, в работах [33, 34]. Реакции (12) и (13) представляют собой брутто-процессы, и поэтому нарушения правила сохранения мультиплетности в них нет. Кроме того, приведенные их константы скорости являются лишь эффективными величинами. Реакции (17)–(19) в процессах горения при температурах, по крайней мере, ниже 3000 К фактически роли не играют. Их вклад становится заметным лишь при еще более высоких температурах, достигаемых при очень сильном взрыве и детонации, а также в плазмохимии.

В реальных условиях по ходу развивающегося горения возникают значительные градиенты температуры и концентраций. Однако эти градиенты не могут существенно влиять на относительные роли цепной лавины и саморазогрева в горении. Поэтому нами рассматривалась нераспределенная реакционная система, описываемая уравнением теплового баланса и системой кинетических уравнений:

$$\sum_i^N c_i \rho_i \frac{dT}{dt} = \sum_i^N \sum_j^M Q_i (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j - \alpha (T - T_0), \quad (7)$$

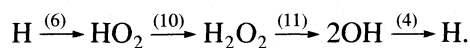
$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j.$$

Здесь c_i – теплоемкости реагентов, кал/(моль К); n_i – концентрации компонентов; α – коэффициент

теплоотода, кал/(К с); Q_i – энтальпии образования компонентов, кДж/моль; W_j – скорость j -й стадии, α_{ij} и β_{ij} – стехиометрические коэффициенты реакций; ρ – плотность газа. Система уравнений, соответствующая приведенной реакционной схеме, решалась численно по неявной разностной схеме с ньютоновскими итерациями. Используемая программа позволяла при достижении определенного значения температуры уменьшить константы скорости тех или иных реакций в заданное число раз.

Рассматривалось горение смесей водорода с кислородом (стехиометрическая смесь) и с воздухом ($H_2 : O_2 : N_2 = 0.5 : 0.1 : 0.4$) при значении параметра теплоотода (α) вблизи критических условий цепно-теплового взрыва. Это значение находилось численно в рассматриваемой модели путем варьирования и заключалось между $\alpha = 2 \times 10^{-4}$ и 2.01×10^{-4} (для смеси с азотом) и $\alpha = 4.6 \times 10^{-4}$ и 4.7×10^{-4} (для смеси без азота). Для изучения роли цепной лавины для каждой совокупности начальных параметров сопоставлялись результаты двух вариантов счета: в одном учитывались все приведенные в таблице реакции до завершения горения, в другом – на определенной стадии развивающегося горения (при достижении определенной температуры) “отключались” отдельные стадии, участвующие в разветвленных циклах. Это достигалось путем уменьшения констант скорости соответствующей стадии на несколько порядков (в зависимости от температуры разогрева). Все остальные входные параметры, в том числе тепловые эффекты, при этом не изменялись.

Реакциями, которые отключались из реакционной схемы на разных стадиях горения, были стадии (1) и (4). В реакции (1) происходит размножение свободных валентностей. Однако эта реакция приводит к возникновению новых ветвей цепи и, значит, к реальному разветвлению цепей, только в том случае, если за ней протекают реакции (3) и (4). Реакция (4) является необходимой стадией также в другом цикле разветвления, реализующегося в последовательности реакций по схеме:



Разветвление по этому пути осуществляется только в таких условиях, в которых характерное время распада H_2O_2 меньше среднего времени жизни реакционной цепи.

Результаты расчетов по полной схеме и при выключении из реакционной схемы реакций (1) и (4) в момент разогрева системы до 500 К приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Представленные данные показывают, что горение (прогрессивно и быстро ускоряющееся расходование исходных реагентов, ускоряющийся рост температуры и концентраций атомов и радикалов) резко прекращается, т.е. скорость расходования O_2 в течение

Константы скорости основных стадий горения водорода

i	Реакция	k_i^0	n	$2E/R$
1	$O_2 + H \rightarrow OH + O$	1.98×10^{14}	0	16.8
2	$OH + O \rightarrow O_2 + H$	1.78×10^{13}	0	0
3	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	1.5×10^7	2	7.55
4	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	1×10^8	1.6	3.3
5	$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$	6×10^{13}	0	42
6	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	2.3×10^{18}	-0.8	0
7	$HO_2 + M \rightarrow H + O_2 + M$	2×10^{17}	0	45
8	$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	2.5×10^{11}	0	-5.2
9	$H \rightarrow H$ (адс.)	9.57×10^{-2}	0.5	0
10	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + H$	3×10^{13}	0	26
11	$H_2O_2 + M \rightarrow 2OH + M$	1.69×10^{24}	-2	48
12	$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2$	8.33×10^{-3}	0.5	0
13	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	2.5×10^{14}	0	1.9
14	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	1.4×10^{13}	0	2.13
15	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	2.5×10^{13}	0	0.7
16	$HO_2 \rightarrow HO$ (адс.)	1.67×10^{-2}	0.5	0
17	$2O + M \rightarrow O_2 + M$	2.1×10^{19}	-1	0
18	$2H + M \rightarrow H_2 + M$	1.98×10^{18}	-0.6	0
19	$OH + H + M \rightarrow H_2 + M$	2.46×10^{24}	-2	0
20	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	3.15×10^{15}	0	0.7
21	$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	2.49×10^{13}	0	0.5
22	$O + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	5.4×10^{12}	0	1
23	$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	5.4×10^{12}	0	1
24	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2 + HO_2$	5.4×10^{12}	0	1

тысячных долей секунды падает в сотни раз. Непосредственно после отключения реакций (1) и (4) температура возрастает еще на ≈ 5 К, а затем резко падает на сотни градусов. При этом концентрации исходных реагентов остаются неизрасходованными. Небольшое догорание исходных реагентов после прекращения разветвления и развития реакционных цепей определяется реакциями с накопившимися к этому моменту атомами и радикалами и прекращается вследствие их гибели в отсутствие разветвления. Очевидно, что чем выше температура, при которой выключаются из схемы акты разветвления цепей, тем больше успевает накопиться свободных атомов и радикалов, т.е. тем позже прекращается горение.

Практически тот же результат получается при отключении только одной реакции (4). Реакционная схема в этом варианте счета отличается тем, что реакционная цепь состоит только из чередующихся реакций (1) и (3). В такой цепи нет разветвления, поскольку реакция радикалов OH с H_2 не учтена, и, значит, OH не образует новую ветвь. В результате этого после отключения реакции (4)

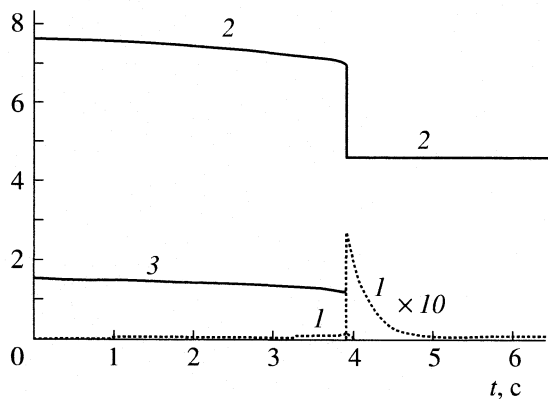


Рис. 1. Изменение саморазогрева системы ($1 - \Delta T \times 10^4$, К) и концентрации реагентов ($2 - [\text{H}_2] \times 10^5$, $3 - [\text{O}_2] \times 10^5$) во времени при $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 800$ К ($\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 0.5 : 0.1 : 0.4$).

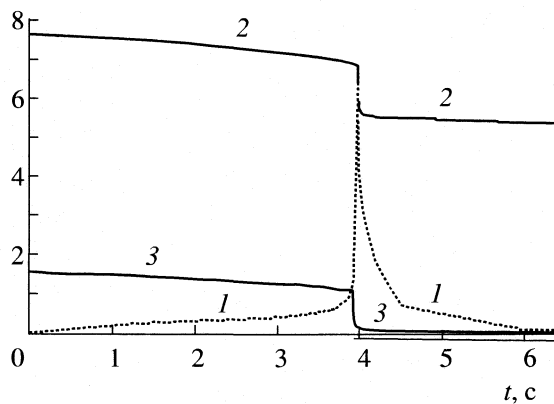
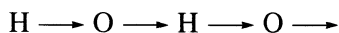


Рис. 2. Изменение саморазогрева системы и концентрации реагентов во времени при отключении реакции (4) в момент достижения разогрева 500 К; $1 - \Delta T \times 10^{-3}$ К; остальные обозначения и условия см. рис. 1.

температура возрастает на 35 К в результате реакций имевшихся к этому времени атомов и радикалов, затем резко падает, показывая, что неразветвляющаяся цепь



даже при 1300 К не способна обеспечить горение. Обратим внимание на то, что обе стадии этой цепи, т.е. реакции (1) и (3), эндотермичны. Однако причина прекращения горения не в этом. Действительно, например, от присутствия ингибиторов процесс не становится эндотермичным, но горение подавляется. Причина прекращения горения при отключении реакции (4) в том, что скорость молекулярной реакции (5) не обеспечивает нужную скорость саморазогрева. И поскольку при чередовании только реакций (1) и (3) без реакции (4) цепи не разветвляются, то прогрессирующего самоускорения процесса не происходит. Поэтому горение прекращается, несмотря на то, что при этом $T = 1300$ К.

Аналогичные результаты были получены для стехиометрической смеси водорода с кислородом. При отключении четвертой стадии при достижении разогрева 500 К глубина превращения была равна $\eta = 20\%$, и далее за время, меньшее миллионной доли секунды, смесь нагревалась еще на 120 К. Затем температура резко падала до начальной температуры, а реакция медленно продолжалась до глубины превращения $\sim 40\%$ за 8 с и прекращалась.

Проведенные в данной работе расчеты показывают, что в той мере, в какой использованные константы скорости реакций образования и распада радикалов HO_2 и молекул H_2O_2 правильны, отключение только одной реакции разветвления (1) при высоких температурах не приводит к прекращению горения, поскольку разветвление цепей протекает по второму, указанному выше

циклу. Результаты расчета системы с отключением одной только реакции (1) показывают, что в этом случае горение не останавливается (данные совпадают с приведенными на рис. 1). Это обусловлено тем, что при 500 К реализуется рассмотренный выше второй путь разветвления, состоящий из стадий (4), (6), (10) и (11). Определяющую роль реакции (4) в разветвлении, включающем стадию распада пероксида водорода, при высоких давлениях и температурах, отмечалась также в работе [35].

Результаты настоящей работы, таким образом, показывают, что цепная лавина в горении водорода при атмосферном давлении, несмотря на интенсивный саморазогрев смеси, доминирует не только в самом начале воспламенения, но также и на всех последующих стадиях развивающегося горения. Роль конкуренции разветвления и обрыва настолько больше роли "чисто" теплового самоускорения, что после "отключения" разветвления цепей процесс горения практически немедленно прекращается на любой стадии развития, при любом саморазогреве. Приведенные данные показывают также, что наличие только одной неразветвленной цепи даже при 1300 К не способно поддерживать горение. Это еще один показатель определяющей роли разветвления цепей.

Из рис. 1, 2 видно, что реакционная смесь в течение сотых долей секунды после отключения разветвления еще разогревается вследствие тепловыделения в реакциях рекомбинации радикалов и затем остывает. Характерное время остывания реакционной смеси после прекращения горения близко к расчетной величине, полученной по формуле Эйнштейна–Смолуховского.

Таким образом, цепная лавина служит определяющим фактором не только в момент возникновения горения, но и на стадиях уже развившегося горения, при наличии бурного саморазогрева

смеси, достигшего много сотен градусов выше начальной температуры (800 К). Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными по ингибированию горения в разных его режимах, в том числе, в развивающемся процессе в условиях саморазогрева [21, 27, 30]. В работе [27] было обращено внимание на то, что для подавления развивающегося горения не обязательно, чтобы скорость ингибирования была близка к скорости разветвления или суммарного обрыва цепей. Необходимо лишь, чтобы скорость реакции ингибитора, приводящей к уничтожению активной промежуточной частицы, была сравнима с разностью скоростей разветвления и обрыва. Эффективное воздействие ингибиторов на интенсивность горения определяется также тем, что скорость разветвленно-цепной реакции зависит от указанной разности фактически экспоненциально, причем в присутствии ингибитора эта разность уменьшается [27].

В той мере, в какой закономерности горения H_2 являются общими для разветвленно-цепных процессов, полученные в настоящем исследовании основные результаты относятся и к другим реакциям этого класса.

Работа выполнена при поддержке Фонда Президиума РАН "Новые подходы к химии топлив и химической электроэнергетике" (7П) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
- Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1984. Т. 1. С. 326, 594.
- Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
- Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968.
- Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y.; L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
- Семюхин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Курс химической кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1995
- Schwenz R.W., Gilbert J.V., Coombe R.D. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 207. P. 526.
- Korzhevskii A.A., Bunev V.A., Babkin V.S. et al. // Gaseous and Heterogeneous Detonations. Science to Applications. Moscow: ENAS Publishers, 1999. P. 255.
- Longning H.E. // Combust. Flame. 1997. V. 108. № 4. P. 401.
- Физическая энциклопедия. М.: Изд-во Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 267.
- Griffin C.J., Wood D.G. // Comb. Flame. 1999. V. 118. № 1/2. P. 3.
- Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
- Химическая энциклопедия. М.: Рос. энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 345.
- Пурмаль А.П. "А, Б, В...химической кинетики". М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. 277 с.
- Ипполитов Е.Г., Артемов А.В., Батраков В.В. Физическая химия. М.: Академия, 2005.
- Maas U., Warnatz J. // Comb. Flame. 1988. V. 74. № 1. 53. P. 102.
- Гонтковская В.Т., Гордополова И.С., Озерковская Н.И. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 1. С. 53.
- Варнатц Ю., Маас У., Дибба Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003.
- Заматицков В.В., Бунев В.А. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 3.
- Гельфанд Б.Е. // Там же. 2002. Т. 38. № 5. С. 101.
- Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г. и др. // Докл. АН. 2001. Т.
- Voevodskii V.V., Kondratyev V.N. // Progress in Chemical Kinetics. N.Y. etc.: Pergamon Press, 1961. V. 1. P. 3.
- Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1988.
- Азатян В.В., Болодьян И.А., Копылов С.Н. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 3. С. 127.
- Азатян В.В., Калачев В.И., Масалова В.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1432.
- Азатян В.В., Борисов А.А., Мержанов А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 1. С. 3.
- Азатян В.В. // Кинетика и катализ 1999. Т. 40. № 6. С. 812.
- Азатян В.В. // Там же. 1976. Т. 17. № 2. С. 533.
- Азатян В.В., Шавард А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 11. С. 2460.
- Азатян В.В., Андреева Н.В., Эльнатов А.И. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 6. С. 821.
- Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al. // Comb. Flame. 1994. V. 98. № 1. P. 59.
- Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. № 2. P. 411.
- Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 2. С. 180.
- Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 397.
- Иванова А.Н., Андрианова З.С., Азатян В.В. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 8. С. 91.

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ИТРАКОНАЗОЛА С β - И 2-ГИДРОКСИПРОПИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2006 г. М. И. Эль-Баргхаути*, Н. А. Масауд*, Дж. К. Аль-Кафавейн*, А. А. Абдох**

*Department of Chemistry, The Hashemite University, Zarqa, Jordan

**Jordanian Pharmaceutical Manufacturing Company, Naor, Jordan

E.mail: musab@hu.edu.jo

Поступила в редакцию 04.07.2005 г.

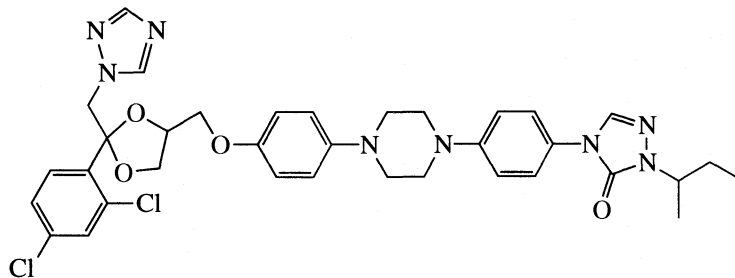
Методами растворимости и молекулярной механики исследованы комплексы включения итраконазола (Itra) с β -циклодекстрином (β -CD) и 2-гидроксипропил- β -циклодекстрином (HP- β -CD). Исследовано также влияние pH и температуры на устойчивость комплекса. Установлено, что растворимость Itra в воде значительно увеличивается с ростом концентрации декстринов. Обнаружено, что Itra образует комплексы 1 : 3 с β - и HP- β -CD при pH \geq 4 и 1 : 2 при pH 2. Показано, что изменение энтальпии определяет образование комплекса 1 : 1 в случае Itra – HP- β -CD в отличие от изменения энтропии; напротив, образование комплексов 1 : 2 и 1 : 3 в основном определяется энтропией вследствие большей десольватации, вызванной полным окружением Itra двумя (или тремя) взаимодействующими молекулами CD. Комплексы включения Itra – β -CD исследованы методом молекулярной механики.

Циклодекстрины (CD) – это олигосахариды, представляющие один-четыре связанных мономера α -4-D-глюкозы. Их молекулы имеют форму тора с гидрофобной полостью и гидрофильной поверхностью снаружи благодаря гидрофильным гидроксильным группам, локализованным на поверхности тора. Благодаря этим структурным особенностям CD могут образовывать комплексы включения с различными органическими соединениями [1–3]. В результате процесса включения растворимость, скорости разложения, стабильность и биологическая значимость молекул-гостей могут изменяться в широких пределах [3]. Информация, полученная при модельном изучении комплексообразования CD, может дать разумное представление о природе молекулярного узнавания, которое также существенно для понимания фермент-субстратных взаимодействий.

Предполагается, что включение субстратов в CD происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса, гидрофобных эффектов, водородных связей, релаксации макроцикла и энергии молекул воды при их удалении из полости.

Итраконазол (Itra) – активное при пероральном введении с широким спектром действия противогрибковое средство [6]. Определено его значение $pK_{a1} = 4$, в то время как оценка величины pK_{a2} – от 1.5 до 2 [7]. Он практически не растворим в воде, что вызывает некоторые трудности при приготовлении лекарственных форм.

В данной работе исследована возможность применения циклодекстринов для увеличения растворимости Itra



(Itra)

При изучении комплексообразования Itra с HP- β -CD в водно-пропиленгликолевом растворе

было выявлено образование комплексов 1 : 2 при pH 2 [8]. Авторы [7] изучали взаимодействие Itra

с HP- β -CD при различных значениях pH и обнаружили комплекс более высокого порядка. Однако термодинамика процесса комплексообразования не исследовалась, не исследовалось также взаимодействие Itra с β -CD. В настоящей работе приведены результаты исследования растворимости Itra в водных растворах β - и HP- β -CD, а также изучено влияние температуры и pH на устойчивость комплексов в водных растворах. Константы образования комплексов оценены методом регрессионного анализа из измеренных зависимостей растворимости от концентрации. Для выяснения возможных мест взаимодействия между Itra и CD были выполнены расчеты с использованием метода молекулярной механики и силового поля MM+ [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Itra, β - и HP- β -CD были предоставлены компанией JPM (The Jordanian Pharmaceutical Manufacturing Company, Naor, Jordan). Использовались реагенты марки “ч.д.а.” и бидистиллированная деионизованная вода.

Изучение растворимости. Избыточное количество Itra помещали в 100 мл колбу. Растворы CD различных концентраций готовили при определенных значениях pH в 0.1 М фосфатном буфере. Постоянные объемы растворов CD затем добавляли в колбы с Itra. Растворы встряхивали в термостатированной водяной бане в течение 48 ч и затем оставляли на 24 ч для достижения равновесия при фиксированной температуре. После этого растворы фильтровали через мембранный фильтр (0.45 мкм) и анализировали на Itra с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Система включала насос Perkin Elmer Series 200 LC, соединенный со 100 мкл герметичной колбой с образцом и детектором Perkin Elmer 785A UV-VIS (260 нм) с интегратором PE NELSON 1022. Образцы элюировали смесью ацетонитрила, метанола и 0.5%-ного ацетата аммония в отношении 51 : 14 : 35 (по объему) на колонке RP 18 Hypersil® ODS (100 мм \times 4.6 мм, размер частиц 5 мкм), используя скорость потока 1.6 мл/мин.

Моделирование. Расчеты выполняли методом молекулярной механики, используя программу Hyperchem® (Release 6/03, Hypercube, Inc. Canada). Минимизацию энергии в воде с периодическими граничными условиями достигали, используя силовое поле MM+ (градиент 0.1 ккал/(моль \AA)). Начальная геометрия молекул β -CD была получена с использованием рентгеноструктурных данных [10]. Геометрия была оптимизирована также с использованием силового поля MM+. Молекула Itra была взята со стандартными длинами связей и углов между ними, затем структура была минимизирована с помощью силового поля MM+.

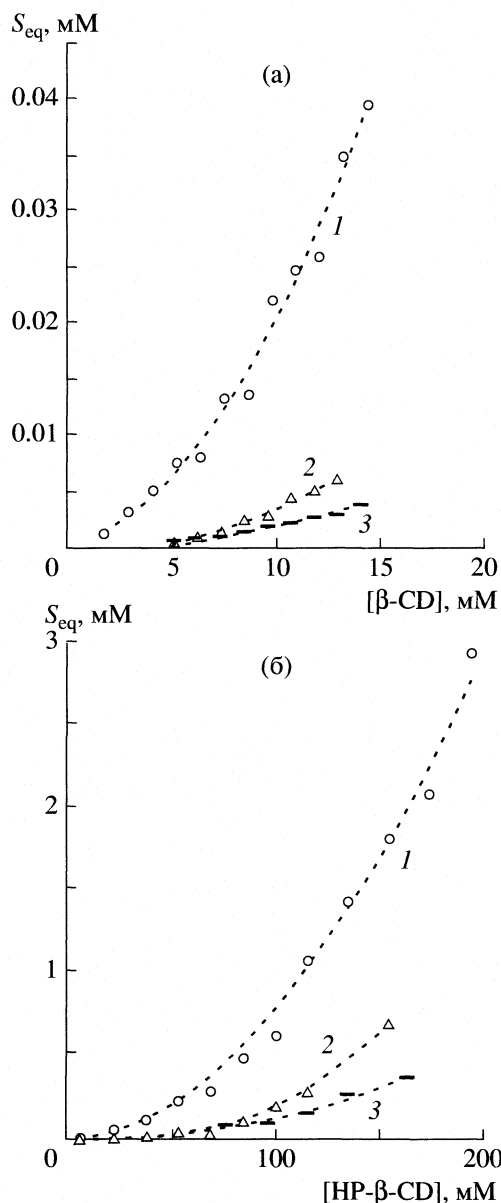


Рис. 1. Зависимости растворимости Itra от концентрации β -CD (а) и HP- β -CD (б) в 0.1 М фосфатном буфере при 30°C и значениях pH, равных 2.0 (1), 4.0 (2) и 7.0 (3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены зависимости растворимости Itra от концентрации CD, полученные при 30°C и pH 2, 4 и 7.0. В исследуемой области pH растворимость Itra существенно увеличивается, что свидетельствует о сильной связи гость – хозяин. Полученные зависимости А-типа указывают на образование комплексов высокого порядка (SL_n -комплексы) [11]. Эти зависимости были обработаны, чтобы оценить константы комплексообразования и стехиометрию растворимых комплексов гость – хозяин SL_n следующим образом.

Таблица 1. Оценки констант образования комплексов Itra – β -CD и Itra – HP- β -CD, полученные методом нелинейной регрессии по фазовой диаграмме растворимости в 0.1 М фосфатном буфере при 30°C

pH	$S_0 \times 10^5$, mM	K_{11} , M ⁻¹	K_{12} , M ⁻¹	K_{13} , M ⁻¹	K_{11} , M ⁻¹	K_{12} , M ⁻¹	K_{13} , M ⁻¹
		β -CD			HP- β -CD		
2.0	10	4630	346	–	2050	425	–
4.0	1.5	2390	352	140	8170	186	4
7.0	1.4	5700	90	50	19500	25	6

Таблица 2. Оценки термодинамических параметров комплексов Itra – HP- β -CD, полученных в 0.1 М фосфатном буфере при 25°C (величины в скобках – доверительный интервал)

Равновесие	Константа равновесия	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль К)
$S(aq) + L(aq) \rightleftharpoons [SL](aq)$	K_{11}	–36.1 (1.7)	–66.4 (3.6)	–102 (8.9)
$SL(aq) + L(aq) \rightleftharpoons [SL_2](aq)$	K_{12}	–15.5 (3.3)	104.1 (6.9)	401 (6)
$S(aq) + 2L(aq) \rightleftharpoons [SL_2](aq)$	β_{12}	–51.7 (5.0)	37.7 (10.5)	299 (14.9)
$SL_2(aq) + L(aq) \rightleftharpoons [SL_3](aq)$	K_{13}	–15.2 (2.0)	–31.9 (1.3)	–56 (5.5)
$S(aq) + 3L(aq) \rightleftharpoons [SL_3](aq)$	β_{13}	–66.9 (7.0)	5.8 (11.8)	244 (20.4)

Равновесная растворимость Itra (S_{eq}) в водных растворах при различных концентрациях CD описывается уравнением

$$S_{eq} = S_0 + [SL] + [SL_2] + \dots + [SL_n] = S_0 + K_{11}S_0[L] + K_{11}K_{12}S_0[L]^2 + \dots + K_{11}K_{12}\dots K_{1n}S_0[L]^n = S_0 + K_{11}S_0[L] + \beta_{12}S_0[L]^2 + \dots + \beta_{1n}S_0[L]^n, \quad (1)$$

где S и L – Itra и CD соответственно, S_0 – растворимость при нулевой концентрации CD, [L] – концентрация свободных молекул CD, SL_n – комплекс 1 : n, K_{1n} и β_{1n} – ступенчатые и общие константы образования SL_n .

Общая концентрация CD в растворе (L_t) для системы SL_n дается выражением

$$L_t = [L] + [SL] + 2[SL_2] + \dots + n[SL_n] = [L] + K_{11}S_0[L] + 2K_{11}K_{12}S_0[L]^2 + \dots + 3K_{11}K_{12}\dots K_{1n}S_0[L]^n = [L] + K_{11}S_0[L] + 2\beta_{12}S_0[L]^2 + \dots + 3\beta_{1n}S_0[L]^n. \quad (2)$$

Можно показать, что

$$[L] = (-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2})/2a. \quad (3)$$

Для SL_2 -системы $a = 2K_{11}K_{12}S_0$, $b = 1 + K_{11}S_0$ и $c = -L_t$, в то время как для SL_3 -системы $a = K_{11}K_{12}S_0$, $b = 2K_{11}S_0 - 1$ и $c = L_t + 3S_0 - 3S_{eq}$.

Методом нелинейной регрессии экспериментальных данных, соответствующих фазовым диа-

граммам, были получены значения S_0 и константы ступенчатого образования комплексов при минимизации суммы квадратов ошибок:

$$SSQ = \sum (S_{eq} - S_{eq}^p)^2, \quad (4)$$

где S_{eq}^p – равновесная растворимость Itra, даваемая уравнением (1). Строгий анализ зависимостей приводит к выводу об образовании стехиометрических комплексов Itra – CD и позволяет оценить константы их образования, которые приведены в табл. 1. Из приведенных данных следует, что и β -CD и HP- β -CD образуют растворимые комплексы 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 при pH 7.0. Как видно из табл. 1, константа образования комплекса 1 : 1 для HP- β -CD выше, чем для β -CD. Это подтверждает, что гидроксипропильные группы на поверхности β -CD взаимодействуют с некоторыми группами Itra, обуславливая процесс комплексообразования. Тем не менее, общая константа комплексообразования выше в случае β -CD. Некоторые исследования других комплексов HP- β -CD показали, что хотя гидроксипропильные группы часто способствуют образованию комплексов включения [12], однако, иногда они могут препятствовать проникновению объемной молекулы гостя в полость [13].

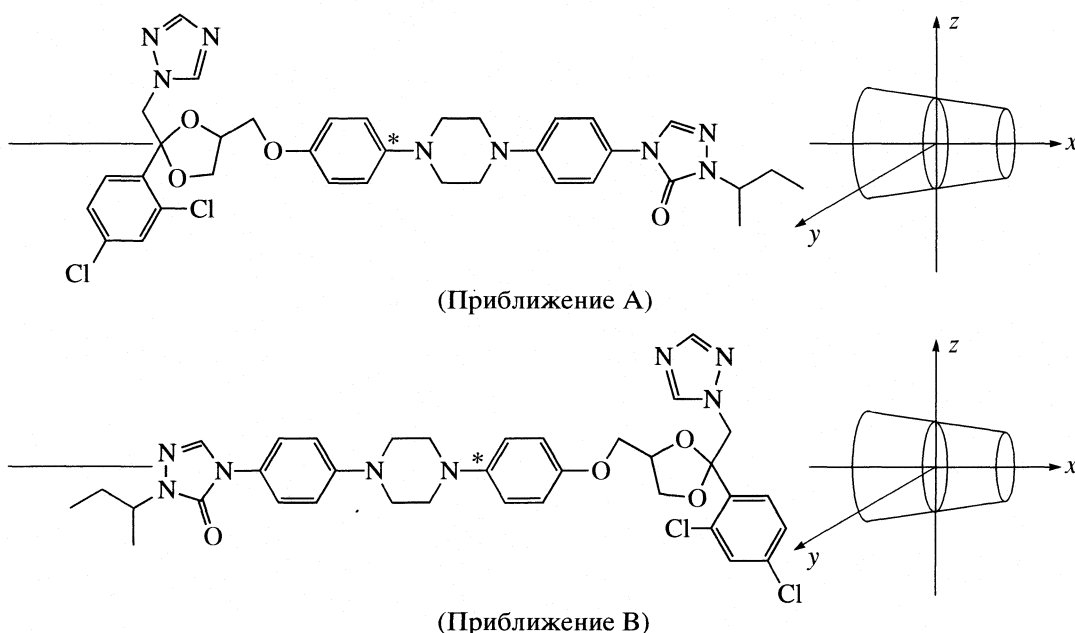
Изменение pH приводит к изменениям констант комплексообразования. Как следует из табл. 1, величина K_{11} комплекса Itra – HP- β -CD в общем случае возрастает с увеличением pH вследствие перехода от катионной к нейтральной форме Itra. Это коррелирует с изменением растворимости Itra (S_0): большей растворимости лекарственных форм в воде соответствует меньшая движущая сила проникновения в полость CD [5]. Однако эта

тенденция не наблюдается для всех комплексов, она отсутствует для комплексов Itra – β -CD. Это довольно неожиданно, если предполагать, что движущая сила включения обусловлена только гидрофобными эффектами. Следовательно, оказывается, что ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия между протонированной формой Itra и CD играют основную роль в стабилизации комплексов в полярном растворителе. Это согласуется с данными авторов [14] о комплексообразовании производных дигидропиридина с HP- β -CD. Следует отметить, что стехиометрия комплекса может меняться с изменением pH раствора. Так, для комплексов β -CD и HP- β -CD с Itra при изменении pH от 7.0 до 2.0 стехиометрия менялась от SL₃ до SL₂.

Влияние температуры на устойчивость комплексов было изучено по данным для системы нейтральная форма Itra – HP- β -CD при pH 7.0 и различных температурах. На рис. 2 приведены зависимости Вант-Гоффа величин $\ln K_{11}^*$, $\ln K_{12}^*$ и $\ln K_{13}^*$ (звездочка указывает на мольную долю стандартного состояния) от $1/T$, а в табл. 2 приве-

дены соответствующие термодинамические параметры для образующихся комплексов. Видно, что образование комплексов 1 : 1 с HP- β -CD обусловлено изменением энтальпии, но не изменением энтропии. Напротив образование комплексов 1 : 2 сопровождается существенным изменением энтропии ($\Delta S^\circ = 299$ Дж/(моль К)). Это указывает, что комплекс 1 : 1 более прочно связан со следующей структурой, в то время как образование комплекса 1 : 2 сопровождается большей десольватацией Itra, т.е. существенным изменением энтропии. Аналогично образование комплекса 1 : 3 обусловлено изменением энтропии с незначительным изменением энтальпии.

Молекулярное моделирование. Изучен только комплекс β -CD – Itra. Молекулярное моделирование для комплекса HP- β -CD невозможно, так как невозможно определить наиболее реальную структуру этого CD, являющегося смесью различных изомеров. Система координат для исследования процесса комплексообразования при двух возможных приближениях – А и В, показана ниже:



Вначале положение β -CD фиксировано, пока гость приближается вдоль оси x по направлению к широкой части CD (или противоположная сторона гостя приближается к узкой части CD). Фиксированный атом в молекуле гостя был определен вблизи центра масс (помечен звездочкой на схеме). Начальное положение при $x = -20$ Å, затем происходит движение через широкую часть гостя вдоль оси x до $+20$ Å с шагом в 1 Å. На каждом шаге структура оптимизировалась, в то время как структура CD была фиксированной. Структуры, полученные при

минимуме поверхностной энергии, затем минимизировались без ограничений на Itra или CD.

Энергия связи определяется согласно уравнению

$$E_{\text{св}} = E_{\text{к}} - (E_{\text{Itra}} + E_{\text{CD}}),$$

где $E_{\text{к}}$ – энергия комплекса, E_{Itra} и E_{CD} – энергии изолированных молекул Itra и CD соответственно. Для высших комплексов молекула β -CD вводится вручную в уже оптимизированный комплекс 1 : 1 в различных возможных ориентациях. Молекула субстрата была оптимизирована от-

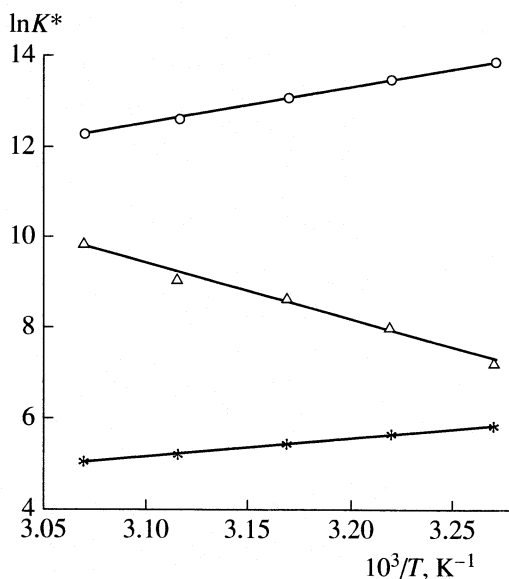


Рис. 2. Зависимости величин $\ln K_{11}^*$, $\ln K_{12}^*$ и $\ln K_{13}^*$ от $1/T$ для комплексов Itra – HP- β -CD в 0.1 М фосфатном буфере при pH 7.0.

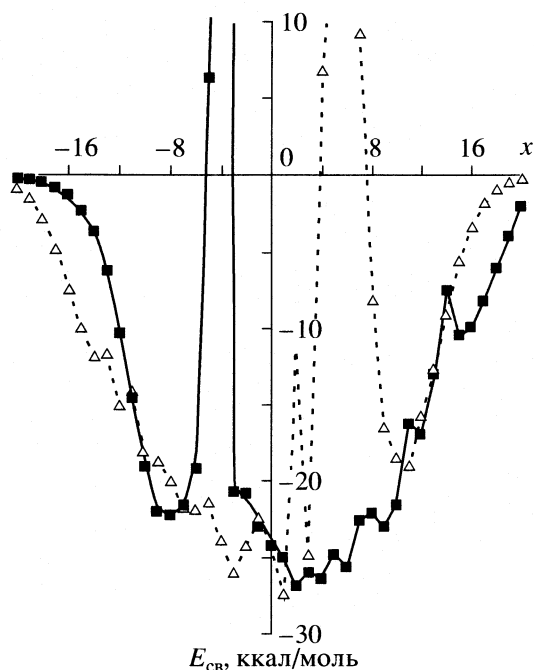


Рис. 3. Зависимости энергии связи в комплексе Itra – CD от x для приближений А и В с использованием силового поля MM+.

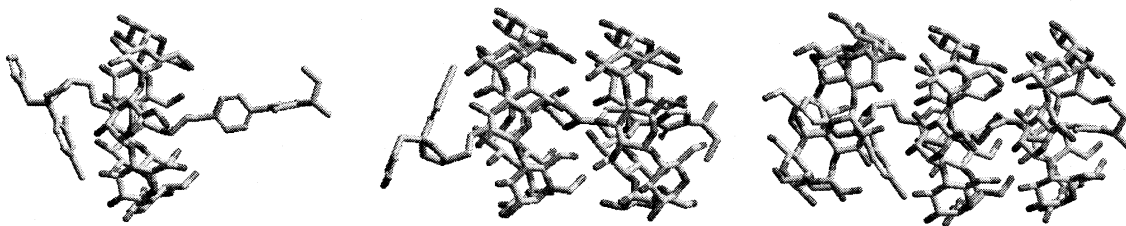


Рис. 4. Виды сбоку оптимальных конфигураций комплексов Itra – CD, полученных с использованием силового поля MM+ для комплексов 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3.

дельно, затем полученный комплекс был оптимизирован без каких-либо ограничений. Зависимости энергии связи от x для приближений А и В показаны на рис. 3. Большие барьеры, показанные на рис. 3 (~30 ккал/моль), свидетельствуют о том, что бицикл Itra не может встроиться в полость ни с узкой, ни с широкой части. После снятия ограничений на взаимодействующие системы в минимуме энергии были определены энергии связи, соответствующие оптимальным конфигурациям для приближений А и В, равные –34.9 и –33.6 ккал/моль соответственно. Это показывает, что приближение А допускает наиболее вероятной геометрию комплекса 1 : 1. Однако различие между двумя приближениями всего 1.3 ккал/моль, таким образом, возможны изомерные конфигурации. Полученная высокая энергия связи может объяснить высокую константу комплексообразования.

На рис. 4 показан вид сбоку оптимальных конфигураций комплексов 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 нейтральной формы Itra в β -CD. Для комплекса 1 : 1 результаты показывают, что оптимальное взаимодействие включает внедрение гидрофобного бензольного кольца (в метоксибензольной группе) и части пиперазиновой группы в полость β -CD. Для комплекса 1 : 2 вторая молекула β -CD взаимодействует с триазоловым кольцом и соседним бензольным. Триазоловое кольцо, по-видимому, взаимодействует с третьей молекулой β -CD.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Hashemite University, The Jordanian Pharmaceutical Manufacturing Company (JPM).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duchene D. Cyclodextrins and Their Industrial Uses. Paris: Editions de Sante, 1987.

2. *Szejtli J.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1743.
3. *Uekama K., Hirayama F., Irie T.* // Ibid. 1998. V. 98. P. 2045.
4. *Tabushi I., Kiyosuke Y., Sugimoto T., Yamamura K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 916.
5. *Rekharsky M.V., Inoue Y.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1875.
6. *Van Cutsem J.* // Mycoses. 1989. V. 32. P. 14.
7. *Peeters J., Neeskens P., Tollenaere J.P. et al.* // J. Pharm. Sci. 2001. V. 91. P. 1414.
8. *Miyake K., Irie T., Arima H. et al.* // Int. J. Pharm. 1999. V. 179. P. 237.
9. *Allinger N.L., Yuh Y.H., Lii J.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8551.
10. *Betzel C., Saenger W., Hingerty B.E., Brown G.M.* // Ibid. 1984. V. 106. P. 7545.
11. *Higuchi T., Connors K.A.* // Adv. Anal. Chem. Instrum. 1965. V. 4. P. 117.
12. *Yoshida A., Yamamoto M., Itoh T. et al.* // Chem. Pharm. Bull. Tokyo. 1990. V. 38. P. 176.
13. *Kopecky F., Kopecky B., Kaclik P.* // J. Incl. Phenom. 2001. V. 39. P. 215.
14. *Muller B.W., Albers E.* // Int. J. Pharm. 1992. V. 79. P. 273.

АКУСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ
В 1,4-ДИОКСАНЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ ПРИ 318.15 К

© 2006 г. Шипра Балуюя, Анжана Шах

Отделение химии, Университет Саураштра, Индия

E-mail: shkunda_adl@sancharnet.in

Поступила в редакцию 11.07.2005 г.

Измерены плотность, вязкость и скорость ультразвука в растворах двух шиффовых оснований в 1,4-диоксане и диметилформамиде при 318.15 К. Вычислены различные акустические свойства такие как удельный импеданс, изоэнтропийная сжимаемость, молярная функция Рао, константа Ван-дер-Ваальса, молярная сжимаемость, длина свободного пробега, релаксационное упрочнение, степень ассоциации, свободный объем и др. Результаты интерпретированы в терминах молекулярных взаимодействий в растворах.

Данные интенсивных исследований шиффовых оснований приведены в работе [1]. Их получение, химические и физические свойства описаны в [2–5]. Шиффовы основания имеют большое значение благодаря их широкому применению при приготовлении красителей, жидких кристаллов и мощных ингибиторов коррозии. Кроме того, они играют ключевую роль во многих биохимических процессах. Указанные применения шиффовых оснований побудили нас к исследованию молекулярных взаимодействий этих оснований в различных растворителях. В настоящей работе изучены акустические свойства двух шиффовых оснований в 1,4-диоксане и диметилформамиде (ДМФ) при 318.15 К. Результаты интерпретированы в терминах молекулярных взаимодействий в растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Производные 6-этилбензол-1,3-диола были синтезированы и очищены в нашей лаборатории. Структуры этих соединений были подтверждены методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

Растворитель 1,4-диоксан (“ч.д.а.”) очищали непосредственно перед использованием по методике [10]. Чистота была лучше, чем 99.8%, проверена методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и по содержанию влаги.

Для каждой бинарной системы были приготовлены растворы различных молярных концентраций (c). Плотность, скорость ультразвука и вязкость чистых растворителей и растворов были измерены при 318.15 К с использованием пикнометра, одноканального интерферометра, работаю-

щего на частоте 2 МГц, и вискозиметра Убеллоде с точностью 0.0001 г/см³, +0.01% и +0.06% соответственно. Неопределенность температуры ± 0.1 К, концентрации 0.0001 моль/дм³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные значения плотности, вязкости и скорости ультразвука в чистых растворителях и растворах шиффовых оснований при 318.15 К приведены в табл. 1. Для изучения молекулярных взаимодействий были оценены различные акустические параметры с использованием следующих стандартных уравнений:

для удельного импеданса (Z)

$$Z = \rho u,$$

где u – скорость звука, ρ – плотность раствора;

для изоэнтропийной сжимаемости (κ_s)

$$\kappa_s = 1/u^2 \rho,$$

для молярной звуковой функции Рао (R_m)

$$R_m = (M/\rho)u^{1/3},$$

где M – молекулярная масса растворенного вещества;

для константы Ван-дер-Ваальса (b)

$$b = (M/\rho)(1 - RT/Mu^2((1 + Mu^2/3RT)^{1/2} - 1)),$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура;

для молярной сжимаемости (W)

$$W = (M/\rho)\kappa_s^{-1/7};$$

для длины свободного пробега (L_f)

$$L_f = K\kappa_s^{1/2},$$

где $K = 6.0816 \times 10^4$ – константа Якобсона;

Таблица 1. Экспериментальные значения плотности (ρ , кг/м³), скорости ультразвука (u , м/с) и вязкости (η , П) растворов шиффовых оснований ADS-1 и ADS-2 в 1,4-диоксане и диметилформамиде при 318.15 К

c , моль/дм ³	Диоксан			Диметилформамид		
	$\rho \times 10^{-3}$	u	$\eta \times 10^2$	$\rho \times 10^{-3}$	u	$\eta \times 10^2$
	ADS-1					
0.00	1.0094	1274.9	0.9050	0.9382	1379.6	0.6291
0.01	1.0098	1268.0	1.0064	0.9398	1388.4	0.6619
0.02	1.0106	1266.0	1.0370	0.9413	1391.6	0.6971
0.04	1.0114	1263.2	1.0968	0.9426	1396.0	0.7212
0.06	1.0127	1260.0	1.1264	0.9437	1401.2	0.7502
0.08	1.0133	1256.8	1.1724	0.9449	1404.8	0.7761
0.10	1.0160	1252.8	1.1931	0.9459	1409.6	0.7996
	ADS-2					
0.01	1.0105	1270.0	1.0650	0.9409	1396.4	0.6876
0.02	1.0113	1267.2	1.1126	0.9432	1401.2	0.7144
0.04	1.0122	1264.4	1.1499	0.9446	1407.6	0.7425
0.06	1.0133	1261.2	1.2088	0.9459	1411.2	0.7907
0.08	1.0143	1257.6	1.2623	0.9471	1414.8	0.8149
0.10	1.0157	1254.0	1.2916	0.9484	1419.6	0.8448

для релаксационного упрочнения (r)

$$r = 1 - (u/u_\infty)^2,$$

где $u_\infty = 1600$ м/с;

для степени ассоциации (R_A)

$$R_A = (\rho/\rho_0)(u_0/u)^{1/3},$$

где ρ_0 и u_0 – плотность и скорость ультразвука в чистом растворителе;

для свободного объема (V_f)

$$V_f = (Mu/K\eta)^{3/2},$$

где $K = 4.28 \times 10^9$ – константа;

для внутреннего давления (π)

$$\pi = bRT(K\eta/u)^{1/2}\rho^{2/3}/M^{1/6},$$

где $b = 2$ – коэффициент упаковки, а другие символы – обычные обозначения. Некоторые из этих параметров приведены в табл. 2. Кроме того, некоторые параметры были скоррелированы с концентрациями, коэффициенты корреляции и уравнения корреляции приведены в табл. 3. Из этих уравнений ясно, что наблюдается отличная линейная корреляция между некоторыми параметрами и концентрациями.

В 1,4-диоксане скорость ультразвука и акустический импеданс уменьшаются с концентрацией, в то время как адиабатическая сжимаемость и длина свободного пробега увеличиваются. Изме-

нение скорости зависит от длины свободного пробега. Увеличение длины свободного пробега вызывает уменьшение скорости u и наоборот. Увеличение длины свободного пробега обусловлено взаимодействиями молекул растворенного вещества, которые вызывают уменьшение скорости. Взаимодействия молекул растворенного вещества, кроме того, обеспечивают увеличение релаксационного упрочнения в 1,4-диоксане.

Однако в ДМФ скорость звука и акустический импеданс увеличиваются с концентрацией растворенного вещества, в то время как адиабатическая сжимаемость и длина свободного пробега – уменьшаются. Уменьшение длины свободного пробега и увеличение скорости звука приводят к выводу о существовании взаимодействий растворенное вещество – растворитель, которое подтверждается уменьшением релаксационного упрочнения. Уменьшение κ_s может быть вызвано агрегацией молекул растворителя вокруг молекул растворенного вещества, свидетельствующей о сильном взаимодействии растворитель – растворенное вещество [11].

Линейные зависимости W , R_m и b от концентрации указывают на отсутствие каких-либо комплексов и в 1,4-диоксане, и в ДМФ.

Наличие взаимодействий растворитель – растворенное вещество и растворенное вещество – растворенное вещество в отдельных растворите-

Таблица 2. Изменение некоторых акустических параметров с концентрацией (c , моль/дм³) шиффовых оснований ADS-1 и ADS-2 в 1,4-диоксане и диметилформамиде при 318.15 К

c	$Z \times 10^{-3}$, кг/(м ² с)	$\kappa_s \times 10^{12}$, Па ⁻¹	$L_f \times 10^2$, нм	r	S_n
ADS-1 (диоксан)					
0.00	1286.9	609.52	0.4748	0.3656	–
0.01	1280.4	615.92	0.4773	0.3719	–1.0438
0.02	1279.4	617.38	0.4779	0.3739	–1.6791
0.04	1277.6	619.63	0.4787	0.3767	–2.5877
0.06	1276.0	621.98	0.4796	0.3798	–3.1349
0.08	1273.5	624.78	0.4807	0.3830	–3.4067
0.10	1272.8	627.11	0.4816	0.3869	–3.6922
ADS-2 (диоксан)					
0.01	1283.3	613.56	0.4764	0.3700	–2.1507
0.02	1281.5	615.79	0.4772	0.3727	–2.6544
0.04	1279.8	617.97	0.4781	0.3755	–3.8792
0.06	1277.9	620.43	0.4790	0.3787	–4.4694
0.08	1275.6	623.37	0.4801	0.3822	–4.6757
0.10	1273.7	626.09	0.4812	0.3858	–4.8832
ADS-1 (ДМФ)					
0.00	1294.3	560.01	0.4551	0.2565	–
0.01	1304.8	551.09	0.4518	0.2470	0.9180
0.02	1309.9	548.58	0.4504	0.2435	1.2899
0.04	1315.8	544.38	0.4487	0.2387	1.8956
0.06	1322.3	539.72	0.4468	0.2331	2.2018
0.08	1327.3	536.27	0.4454	0.2291	2.5229
0.10	1333.3	532.06	0.4436	0.2238	2.6933
ADS-2 (ДМФ)					
0.01	1313.8	545.05	0.4490	0.2383	0.6092
0.02	1321.6	540.00	0.4469	0.2331	0.9121
0.04	1329.6	534.31	0.4445	0.2260	1.4252
0.06	1334.8	530.85	0.4431	0.2221	1.8995
0.08	1339.9	527.49	0.4417	0.2181	2.2840
0.10	1346.3	523.22	0.4399	0.2128	2.5379

лях, кроме того, подтверждается числом сольватации (S_n) растворенного вещества, по которому можно определить тенденцию образования или разрушения структуры. Из табл. 2 видно, что для обоих шиффовых оснований в диоксане число сольватации уменьшается с ростом концентрации, и оно отрицательно для всех концентраций. Отрицательное число сольватации указывает на тенденцию к разрушению структуры растворенного вещества [12]. Оба шиффовых основания в ДМФ имеют положительные величины S_n , которые увеличиваются с ростом концентрации, следовательно, можно предположить тенденцию к образованию структуры.

При постоянных значениях температуры, концентрации и диэлектрической постоянной среды важную роль играют взаимодействия в растворах, которые отражаются в величинах S_n . Вследствие большей полярности ДМФ по сравнению с диоксаном в ДМФ присутствуют взаимодействия растворитель – растворенное вещество. В диоксане благодаря наличию двух атомов кислорода возможно образование структуры в виде линейной цепочки. Диполь-дипольные взаимодействия противоположного типа благоприятствуют ассоциации, в то время как указанный выше тип взаимодействия разрушает структуру, образованную ранее. В данном случае в ДМФ диполь-дипольные взаимодействия противоположного типа могут быть сильнее, что отражается в увеличении сольватного числа.

Адиабатическая сжимаемость растворов соответствует соотношению Бэхема [13]:

$$\kappa_s = \kappa_s^0 + Ac + Bc^{3/2},$$

где c – концентрация. Вычисленные значения констант A и B приведены в табл. 4 для обоих шиффовых оснований в обоих растворителях. Кажущаяся молярная сжимаемость (ϕ_k) растворов описывается соотношением Гукера [14]:

$$\phi_k = \phi_k^0 + S_k c^{1/2}.$$

Из графика зависимости ϕ_k от $c^{1/2}$ были оценены величины ϕ_k^0 и S_k (табл. 4). Кажущиеся молярные объемы (ϕ_v) также были вычислены, и из графика зависимости ϕ_v от концентрации были определены величины ϕ_v^0 и S_v (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что значения ϕ_k^0 и A положительны для диоксановых растворов шиффовых оснований благодаря взаимодействиям молекул растворенного вещества и отрицательны для растворов в ДМФ благодаря взаимодействиям растворитель – растворенное вещество. Положи-

Таблица 3. Коэффициенты γ и коэффициенты корреляционных уравнений между акустическими параметрами (Y) и концентрацией (c) для растворов шиффовых оснований ADS-1 и ADS-2 в 1,4-диоксане и диметилформамиде при 318.15K ($Y = \alpha + \beta c$)

Y	Диоксан			Диметилформамид		
	γ	α	β	γ	α	β
ADS-1						
$u, \text{м/с}$	0.9986	1269.62	-164.27	0.9984	1386.66	231.12
$Z \times 10^{-3}, \text{кг}/(\text{м}^2 \text{с})$	0.9933	1281.17	-87.826	0.9970	1303.01	307.56
$\kappa_s \times 10^{12}, \text{Па}^{-1}$	0.9995	614.7411	123.7433	0.9973	553.33	-216.05
r	0.9987	0.3703	0.1621	0.9986	0.2489	-0.2526
$W \times 10^3, \text{м}^3 \text{Па}/\text{с}^{8/7}$	0.9996	1.8075	1.1090	0.9999	1.6346	1.5869
$R_m \times 10^4, \text{м}^{10/3}/\text{с}^{1/3}$	0.9998	9.4578	5.6024	0.9999	9.3831	5.4291
$b \times 10^5, \text{м}^3/\text{моль}$	0.9997	8.1889	5.3659	0.9999	8.6760	4.0819
$L_f \times 10^4, \text{нм}$	0.9991	47.680	-4.734	0.9975	45.240	8.8570
ADS-2						
$u, \text{м/с}$	0.9973	1271.18	-170.57	0.9878	1395.87	243.84
$Z \times 10^{-3}, \text{кг}/(\text{м}^2 \text{с})$	0.9973	1284.02	-103.909	0.9859	1313.62	337.90
$\kappa_s \times 10^{12}, \text{Па}^{-1}$	0.9980	612.5768	134.6775	0.9954	545.2608	-227.88
r	0.9984	0.3687	0.1697	0.9880	0.2389	-0.2882
$W \times 10^3, \text{м}^3 \text{Па}/\text{с}^{8/7}$	0.9999	1.8069	1.4870	0.9999	1.6357	2.0189
$R_m \times 10^4, \text{м}^{10/3}/\text{с}^{1/3}$	0.9999	9.4527	7.6363	0.9999	86.830	10.679
$b \times 10^5, \text{м}^3/\text{моль}$	0.9999	8.1819	7.1497	0.9999	7.2865	8.7998
$L_f \times 10^4, \text{нм}$	0.9983	47.680	5.1500	0.9951	44.982	9.4822

тельные величины ϕ_k^0 в диоксановых растворах свидетельствуют о том, что молекулы растворителя непрочно прикреплены к ионам, в то время как отрицательные величины в ДМФ – об электрострикционной сольватации ионов [15–17].

Таблица 4. Константы Бэхема (A и B) величины ϕ_k^0 , S_k , ϕ_v^0 и S_v для шиффовых оснований в диоксане и ДМФ при 318.5 K

Параметр	ADS-1	ADS-2	ADS-1	ADS-2
	Диоксан		ДМФ	
$A \times 10^{-10}$	2.75	4.00	-5.20	-7.90
$B \times 10^{-10}$	5.50	15.67	7.40	14.40
ϕ_k^0	3.15	1.95	-6.10	-7.80
$S_k \times 10^{-7}$	7.37	6.32	9.39	9.83
ϕ_v^0	0.93	1.85	-8.60	-12.60
$S_v \times 10^{-5}$	31.67	31.82	8.79	1.37

Таким образом, взаимодействия растворенное вещество – растворенное вещество имеют место в диоксане, в то время как в ДМФ превалируют взаимодействия растворитель – растворенное вещество. Шиффовы основания проявляют тенденцию к разрушению структуры в диоксане и к образованию структуры – в ДМФ. Различное поведение шиффовых оснований в различных растворителях может быть обусловлено различными структурами и дипольными моментами.

Авторы благодарят Руководство Отделения химии за предоставленные возможности при выполнении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bayer E. // Ber. 1975. В. 90. S. 2325.
2. Layer R.W. // Chem. Rev. 1963. V. 63. P. 489.
3. Dwyer F.P., Mellor D.P. Chelating Agents and Metal Chelates. N.Y.: Acad. Press, 1962.
4. Pachhamia V.L., Parikh A.R. // J. Ind. Chem. Soc. 1988. V. 64. P. 357.
5. Yasaka W.I. // Ind. J. Pharma Sci. 1991. V. 53. P. 78.

6. Calvin M., Bailes R.H., Wilmarth W.K. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 2254.
7. Lindoy L.F., Lip H.C., Power L.F., Rea T.H. // Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 1724.
8. Byron D.J., Grey G.W. // Chem. and Indust. (L.) 1959. P. 1021.
9. Dave J.S., Lohar J.M. // Ibid. 1960. P. 494.
10. Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T. Organic Solvents-Physical Properties and Methods of Purification, Fourth Edition., Techniques of Chemistry, V. II. N.Y, etc.: Wiley-Interscience Publication, John Wiley.
11. Pandey J.D., Shukla A., Rai R.D., Mishra K.J. // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. P. 29.
12. Woldan M. // Z. Physik Chemie. 1988. B. 269. S. 628.
13. Bachem C. // Z. Electrochem. 1935. B. 41. S. 570.
14. Gucker F.T. (Jr). // Chem. Rev. 1933. V. 13. P. 111.
15. Korey V.B. // Phys. Rev. 1943. V. 64. P. 350.
16. Nikam P.S., Hiray A.R. // Ind. J. Pure Appl. Phys. 1991. V. 29. P. 601.
17. Nikam P.S., Hiray A.R. // J. Pure Appl. Phys. 1996. V. 18. P. 54.

THEORETICAL STUDY OF VITAMIN PROPERTIES FROM COMBINED QM/MM METHODS: COMPARISON OF CHEMICAL SHIFTS AND ENERGY

© 2006 M. Monajjemi*, M. Heshmat**, H. H. Haeri*, F. Kaveh***

**Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

***Islamshahr Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran*

****Gorgan Branch, Islamic Azad University, Gorgan, Iran*

E-mail: m_monajjemi@yahoo.com

Received July 18, 2005

Abstract—The combination of Quantum Mechanics (QM) and Molecular Mechanics (MM) methods has become alternative tool for many applications that pure QM and MM could not be suitable. The QM/MM method has been used for different type of problems, for example: structural biology, surface phenomena, and liquid phase. In this paper we have performed these methods for vitamins an important kind of biological molecules and then we compare results. The calculations have done by full ab initio method (HF/3–21g and HF/6–31g and QM/MM (ONIOM) method with HF(3–21g)/AM1/UFF and then we find out the geometry that has obtained by QM/MM method is very accurate and we can use this rapid method in place of time consuming ab initio methods for large molecule. The comparison of energy values in QM/MM and QM methods is given. In the present work we compare chemical shifts and conclude that QM/MM method is a perturbed full QM method.

INTRODUCTION

Different computational approaches have strengths and weaknesses. Dramatic progress has been made in the field of computational chemistry in recent years. Molecular mechanics can model very large compounds rapidly. Quantum mechanics is able to compute many properties and model chemical reactions. Of course, QM/MM approaches are different and depend on the methods used for calculations in, i.e. the QM and MM regions. However there are a lot of other attributes characterizing the various published methods. Chemical systems that we are interested in computational biology and reaction catalysis, are systems in condensed phase that consist of thousands participating atoms.

The combination of quantum and molecular mechanics give results that have very high speed were only one part of molecule needs to be modeled quantum mechanically. Today, it is well accepted that the QM method is the ultimate computational tool that can be used successfully in studying the structural aspects and a variety of physical and chemical properties.

Hybrid QM/MM approach splits up the system under study into two parts: the electronically more important one is treated with QM whereas the other part is treated on a classic level (MM system). The division into two subsystems is conventionally used in the case of solvation of organic compound when solvent is treated in the MM system and solute in the QM.

Several approaches have been applied to discuss the division of QM/MM systems, for instance: localized orbitals [1], pseudo potentials [2–5], density matrix,

electron density partitioning [6] and so on. But the simplest and the most commonly chosen solution is to use link atoms [7, 8].

The QM/MM Hamiltonian is used in conjunction with MD (molecular dynamics) for studying the dynamical behavior of matter (formation/breaking of chemical bond into a complex intermolecular environment). The hybrid QM/MM potential was proposed in 1976 by Warshel and Levitt for the study of the catalytic mechanism of lysozyme [9]. Many of basic ideas were formed from their works; the partitioning into QM and MM regions, the construction of the hybrid QM/MM Hamiltonian, the evaluation of the total energy for the mixed system and the treatment of QM/MM boundary. More than a decade later, Field, Bash, and Karplus compared the performance of the QM/MM approach with the full QM and introduced the concept of link atoms for treating the QM/MM boundary [10].

One of the main driving forces in the development of the QM/MM method is the need to investigate the reactivity of enzymes. The benefits for understanding the fine details of the mechanism of enzyme reactions fully justifies the considerable amount of work already invested in the development and refinement of the QM/MM method. The large number of papers published in the last decade shows that the QM/MM approach is by now largely accepted as a valuable research tool, which is well suited for studying bio-molecular and nanoscale systems. This fact is emphasized in Field's recent review on the challenges and perspectives of the simulation of reactions.

The increasing number of publications that present the application of the QM/MM method to a variety of biochemical reactions is a clear evidence of the importance of the QM/MM approach as a theoretical tool for our understanding of the fine details of the structure and function of biological molecules. There is no question that at present the QM/MM method together with the computer simulation methods is the most sophisticated theoretical tool that can be used for determining the reaction mechanism of enzyme catalysis, or in calculation of such quantities as binding constants and pK_a values.

THEORETICAL IMPLEMENTATION

The availability of implementations of commercial packages (e.g. CHARMM and Gaussian 98), and improvements in the available computational resources will doubtless contribute to a continued increase in their popularity. Recent reviews of the subject include those by Gao and Mordasini and Thiel [11].

Before doing the QM calculation the MM system is optimized. In this stage the atoms in the real QM system are kept fixed at their positions and interact with atoms in the MM system through classical MM interaction. During the optimization procedure the charges of the QM system are updated after each QM optimization cycle.

In this paper we benefit from the “our own n -layered integrated MO and MM method” (ONIOM) [12–14] that allows for three or more different techniques to be used in successive layers.

The acronym ONIOM is often used to refer to a generalization of the technique. This technique can be used to model an entire system as a small model system and the rest system. The rest system would be computed using only a classical model (MM) likewise a three-layer system could be broken into small, medium and large regions to be computed with low, medium and high levels of theory (L, M, H respectively). The energy expression would then be:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{low, complete}} + E_{\text{high, model}} - E_{\text{low, model}} \quad (1)$$

(low: MM, high: QM).

The advantage of this model is that it does not require a parameterized expression to describe the interaction of various regions. The geometry of one region will affect geometry of the other, because this is not a systematic effect. Since molecular mechanics methods are defined atom by atom thus having a carbon atom without all of its bonds, does not have a large affect on other atoms in the system. In contrast, quantum mechanical calculation uses a wave function that can incorporate second atom effects. An atom with an in-filled valence will behave differently than with the valence filled. A number of methods fill the valence of the

interface atoms with an extra orbital sometimes entering the connecting MM atoms.

Link atom method

To fill valence of QM part we use a dummy (H) atom. Also for maintenance of QM to MM part we use link atom. Always we must place QM/MM link atom or to have the smallest possible charge distribution at the frontier. In fact the accuracy of ab initio methods is better than that of semiempirical ones but as the former require a much larger computational effort their use is worth only with a QM/MM implementation that preserves the accuracy. The suitability of different QM computational approaches must be considered, e.g. using either plane waves or localized orbitals as basis set. For example, QM implementations using plane waves and pseudopotentials are advantageous because they are able to treat systems up to a size of 1000 atoms fully quantum mechanically. If good quality force fields are available the approach can be very accurate since there are no problems with interactions between the link atom region and the classical environment.

The choice of QM method will not be dealt with in detail here as it does not fundamentally affect the design of a QM/MM scheme and will largely be governed by the same criteria that apply to pure QM calculations. Since the first Warshel and Levitt [9] study, schemes based on semi-empirical methods have dominated the field for biological applications, and for reasons of computational cost such schemes are likely to remain important for applications incorporating molecular dynamics. A large number of ab initio schemes based on Hartree–Fock and density functional approaches have been implemented [15, 16].

Charge equilibration schemes, which determine the MM charges as a function of geometry, have also been employed.

In ab initio schemes it is clear that the electrostatic embedding scheme should be implemented, at least at long range, by adding the contribution of the MM point charges to the 1-electron Hamiltonian. However, within the semiempirical formalism the definition of the electrostatic potential is more ambiguous as a result of the overlap approximations used, and alternative formulations for the 1-electron integral terms have been suggested [17].

Below we review the mathematical basis of QM/MM methods and then we discuss the works had done in this paper.

Mathematical treatment

The Hamiltonian of the QM/MM system is expressed by the formulation:

$$H_{\text{eff}} = H_{qm}^0 + H_{mm} + H_{qm/mm}^{\text{elec}} + H_{qm/mm}^{\text{vdw}} \quad (2)$$

In fact the Hamiltonian of molecular mechanics enters in the form of a perturbation in the Hamiltonian of the fundamental system.

The terms in Eq. (2) are

$$H_{qm/mm}^{vdw} = \sum_{s=1}^s \sum_{m=1}^m 4\epsilon_{sm} [(\sigma_{sm}/R_{sm})^{12} - (\sigma_{sm}/R_{sm})^6], \quad (3)$$

s is the number of atoms in MM part,

m is the number of atoms in QM part,

the σ and ϵ are experimental parameters;

$$H_{qm/mm}^{elec} = \sum_{s=1}^s \sum_{m=1}^m q_s Z_m / R_{sm}, \quad (4)$$

q_s is the atomic charge on MM atom,

Z_m is the atomic charge on QM atom,

R_{sm} is the distances between particles;

$$E_{qm/mm} = \langle \Psi | H_{qm/mm} | \Psi \rangle + E_{qm/mm}^{vdw}. \quad (5)$$

In the MM region we use the total strain energy in the form of:

$$E_{total} = E_b + E_\theta + E_\phi + E_{nb} + E_\epsilon + E_{hb} + E_\delta + \dots \quad (6)$$

Computational details

GAUSSIAN 98 software package [18] is used to perform Hartree-Fock HF, MP3, B3LYP, LSDA calculations on vitamins. The semiempirical calculation is based on AM1 method and because we use Gaussian 98 program we must take UFF force field for molecular mechanics part.

Hybrid QM/MM runs were performed as implemented before by ONIOM method. In many respects the issues governing implementation of QM/MM computer codes are similar to those associated with the individual QM and MM methods. Most of the coupling terms are readily computed using the techniques present in either the QM or MM packages. However, it is worth giving brief consideration to a couple of implementation issues. If the starting point is working in QM and MM codes, QM/MM implementations can fall into three groups:

(I) those based on classical modeling packages, with a QM code integrated as a force field extension;

(II) those based on a QM packages, incorporating the MM environment as a perturbation;

(III) modular schemes in which a central control program is provided and a choice of both QM and MM methods is left open.

Methodology

In a frame of ONIOM method we divided every molecule in three part (L, M, and H) and then optimize

each part. Some of the vitamins can't be optimized by this method, because they have a double bond or aromatic ring in the link part.

The link bonds are a critical aspect of the QM/MM method. Usually, we use a dummy atom to complete the QM subsystem. We must notice that the link part always should be in the form of $C_\alpha-C_\beta$ for two subsystems QM/MM since the relation between link part and MM or QM subsystems must be through one atom.

The separation of the partial atomic driving force is described as follows [19]: in the ONIOM calculation of the total energy, $E_{\text{ONIOM}}^{\text{REAL}}(R_1, \dots, R_N; r_{m+1}, r_{m+2})$, is approximated as $E_{\text{ONIOM}}^{\text{REAL}}(R_1, \dots, R_N; r_{m+1}, r_{m+2}) = E_{\text{MM}}^{\text{REAL}}(R_1, \dots, R_N) + E_{\text{QM}}^{\text{MODEL}}(r_1, \dots, r_m, r_{m+1}, r_{m+2}) - E_{\text{MM}}^{\text{MODEL}}(r_1, \dots, r_m, r_{m+1}, r_{m+2})$ where the REAL system consists of N atoms at R_i ($i = 1, 2, \dots, N$) and the MODEL system consists of $(m+2)$ atoms at r_j ($j = 1, 2, \dots, m+1, m+2$). The expression for the derivatives is given by the following equation:

$$\begin{aligned} \partial E_{\text{ONIOM}}^{\text{REAL}} / \partial R_i &= \partial E_{\text{MM}}^{\text{REAL}} / \partial R_i + \\ &+ \sum_{j=1}^{m+2} \partial E_{\text{QM}}^{\text{MODEL}} / \partial r_j (\partial r_j / \partial R_i) - \\ &- \sum_{j=1}^{m+2} (\partial E_{\text{MM}}^{\text{MODEL}} / \partial r_j) (\partial r_j / \partial R_i). \quad (i = 1, 2, \dots, N). \end{aligned} \quad (7)$$

The non-bonded interactions between the QM region and the MM region can be evaluated by the third term on the right hand side of above equation. The partial atomic driving force can also be calculated using the above equation.

RESULTS AND DISCUSSION

In the present work we compare the result test from pure quantum mechanics (ab initio) calculation of a molecule and QM/MM results. The calculations were performed by GAUSSIAN 98 software package [18]. We conclude that these two data sets are in a good agreement. Then we can use the QM/MM method for vitamins and recognize the active site of these molecules and mechanism of their reactions in the body. In all test examples the results of QM/MM calculations were compared to the corresponding results of full quantum chemical study. The optimized geometries are summarized in Table 1.

In the ab initio quantum chemistry, analytical derivative theories have made possible the calculations of many important molecular properties. It should be pointed out that a direct comparison of the QM/MM predictions to the experimental data available for the same molecular system is complicated by the fact that

Table 1. Geometric data comparison

QM (HF/3-21G)					QM/MM (ONIOM/AM1)			
<i>R</i>	<i>A</i>		<i>D</i>		<i>R</i>	<i>A</i>	<i>D</i>	
Vitamin C								
<i>R</i> (1, 2)	1.3816	A(4, 1, 3)	111.1057	<i>D</i> (1, 4, 8, 5)	-3.8013	1.37531(H)	110.6768	-3.0425
<i>R</i> (1, 4)	1.3122	A(13, 7, 6)	123.8991	<i>D</i> (6, 7, 4, 8)	179.9114	1.3132(H)	123.2899	179.2442
<i>R</i> (3, 5)	1.5179	A(14, 5, 12)	110.1637	<i>D</i> (3, 5, 12, 18)	68.9468	1.5127(M)	109.2405	60.425
<i>R</i> (5, 12)	1.5297	A(5, 11, 3)	106.2457	<i>D</i> (11, 5, 12, 16)	-50.0886	1.5417(M)	109.6989	-57.6097
<i>R</i> (16, 20)	0.9663	A(18, 12, 16)	112.3905	<i>D</i> (18, 12, 16, 20)	38.0644	0.9929(L)	109.6995	47.5355
<i>R</i> (12, 16)	1.4498	A(12, 16, 20)	111.0731	<i>D</i> (5, 12, 16, 20)	-86.0398	1.4022(L)	106.6118	-74.6647
Vitamin PP (nicotinic acid)								
<i>R</i> (9, 5)	1.3285	A(9, 5, 12)	117.2779	<i>D</i> (5, 3, 9, 1)	0.0001	1.3296(H)	116.8618	-0.0206
<i>R</i> (1, 2)	1.3852	A(1, 2, 6)	118.5809	<i>D</i> (2, 6, 9, 5)	-0.0001	1.3859(H)	118.7821	-0.0063
<i>R</i> (3, 7)	1.4688	A(7, 3, 5)	118.8294	<i>D</i> (1, 3, 7, 11)	179.998	1.4601(M)	119.5119	179.9284
<i>R</i> (7, 10)	1.3517	A(7, 10, 14)	113.3603	<i>D</i> (10, 7, 3, 1)	0.0021	1.3673(M)	112.2713	0.0557
<i>R</i> (10, 14)	0.9539	A(11, 7, 3)	125.2126	<i>D</i> (14, 10, 7, 11)	0.0019	1.0143(L)	121.3259	0.0613
Vitamin B (nicotinic amid)								
<i>R</i> (6, 11)	1.3317	A(1, 4, 3)	118.1458	<i>D</i> (15, 11, 6, 4)	-179.8392	1.3307(H)	118.1459	-179.7854
<i>R</i> (1, 4)	1.3863	A(6, 11, 5)	122.5205	<i>D</i> (10, 4, 1, 2)	-0.2963	1.3902(H)	122.4868	0.1336
<i>R</i> (1, 2)	1.4914	A(1, 2, 7)	121.0364	<i>D</i> (2, 1, 3, 9)	-0.8097	1.4632(M)	121.0169	-0.1262
<i>R</i> (2, 8)	1.3547	A(2, 8, 14)	117.6448	<i>D</i> (2, 1, 3, 5)	-179.2764	1.4088(M)	120.2057	-179.5231
<i>R</i> (8, 14)	0.9976	A(14, 13, 8)	118.1665	<i>D</i> (13, 8, 2, 7)	168.9234	1.0443(L)	118.5687	177.7076
<i>R</i> (8, 13)	0.993	A(2, 7, 8)	112.2829			1.0443(L)	119.7286	
Vitamin B6								
<i>R</i> (6, 14)	1.2126	A(9, 8, 3)	104.4162	<i>D</i> (3, 1, 2, 10)	173.2984	1.212(H)	106.8842	176.0137
<i>R</i> (4, 9)	1.8864	A(7, 6, 14)	126.8767	<i>D</i> (8, 9, 4, 13)	153.5011	1.8766(H)	127.0039	156.6553
<i>R</i> (15, 8)	1.5333	A(15, 8, 19)	107.5325	<i>D</i> (8, 15, 18, 22)	-54.9452	1.4897(M)	108.6561	-50.5763
<i>R</i> (15, 18)	1.537	A(15, 18, 20)	109.0694	<i>D</i> (19, 15, 18, 21)	62.3115	1.5415(M)	109.4322	66.7461
<i>R</i> (27, 31)	1.2026	A(31, 30, 27)	122.1328	<i>D</i> (31, 27, 30, 32)	0.4158	1.2221(L)	120.2845	0
<i>R</i> (24, 21)	1.5315	A(27, 30, 32)	111.7642	<i>D</i> (29, 24, 27, 31)	-0.3174	1.5363(L)	112.98	-0.0163
Vitamin B2								
<i>R</i> (7, 2)	1.3762	A(1, 2, 7)	119.4352	<i>D</i> (1, 2, 7, 10)	-179.8536	1.3765(H)	119.5124	-179.9244
<i>R</i> (19, 22)	1.2815	A(10, 18, 12)	120.3268	<i>D</i> (33, 27, 22, 19)	-179.9708	1.2752(H)	120.5583	-179.8956
<i>R</i> (20, 13)	1.478	A(13, 20, 24)	108.742	<i>D</i> (10, 13, 20, 24)	37.8963	1.4571(M)	108.0603	39.7116
<i>R</i> (20, 23)	1.5302	A(20, 23, 28)	105.0153	<i>D</i> (10, 13, 20, 23)	-81.2697	1.5525(M)	108.6775	-80.3923
<i>R</i> (25, 35)	1.5253	A(29, 34, 35)	107.5426	<i>D</i> (20, 23, 28, 36)	178.7476	1.5586(L)	110.68	178.9318
<i>R</i> (23, 28)	1.4397	A(45, 39, 35)	109.3799			1.4033(L)	108.8044	
Vitamin E								
<i>R</i> (1, 30)	1.3814	A(26, 28, 30)	119.4697	<i>D</i> (5, 4, 26, 6)	164.2559	1.3814(H)	119.4387	163.7499
<i>R</i> (1, 4)		A(4, 7, 14)		<i>D</i> (12, 5, 14, 19)				
<i>R</i> (5, 6)	1.4552	A(6, 5, 4)	120.2836	<i>D</i> (25, 23, 24, 6)	62.0159	1.4581(H)	120.1011	59.9185
<i>R</i> (12, 19)		A(12, 19, 5)		<i>D</i> (34, 13, 19, 27)				
<i>R</i> (7, 8)	1.5398	A(7, 6, 23)	112.5452	<i>D</i> (5, 6, 7, 35)	-62.8713	1.5428(M)	111.0211	-63.5962
<i>R</i> (26, 31)		A(26, 19, 27)		<i>D</i> (33, 26, 19, 12)				
<i>R</i> (6, 7)	1.5351	A(7, 8, 38)	108.0207	<i>D</i> (7, 8, 9, 10)	-176.2977	1.5033(M)	107.9848	-171.7505
<i>R</i> (26, 19)		A(26, 31, 32)		<i>D</i> (26, 31, 37, 40)				
<i>R</i> (8, 9)	1.5421	A(10, 11, 12)	111.0577	<i>D</i> (18, 19, 20, 22)	171.5713	1.5379(L)	111.1261	169.3888
<i>R</i> (31, 37)		A(40, 43, 44)		<i>D</i> (6, 67, 70, 74)				
<i>R</i> (21, 20)	1.541	A(20, 21, 22)	109.5977	<i>D</i> (22, 20, 21, 62)	-56.4022	1.5344(L)	109.772	-52.7193
<i>R</i> (74, 70)		A(73, 70, 74)		<i>D</i> (74, 70, 73, 76)				

Note: Bond length (*R*) in Angstrom and angles (*A*) in deg; calculations in QM were performed by 3-21 G basis set except for the vitamin PP (nicotinic acid), which have been done by 6-31 G basis set; H, M, L are related to the level of calculations; *D* – torsion angles. After optimization, the atom number is different in each method, so for vitamin E we wrote the equal positions, the upper is the nomenclature in QM and the lower in QM/MM.

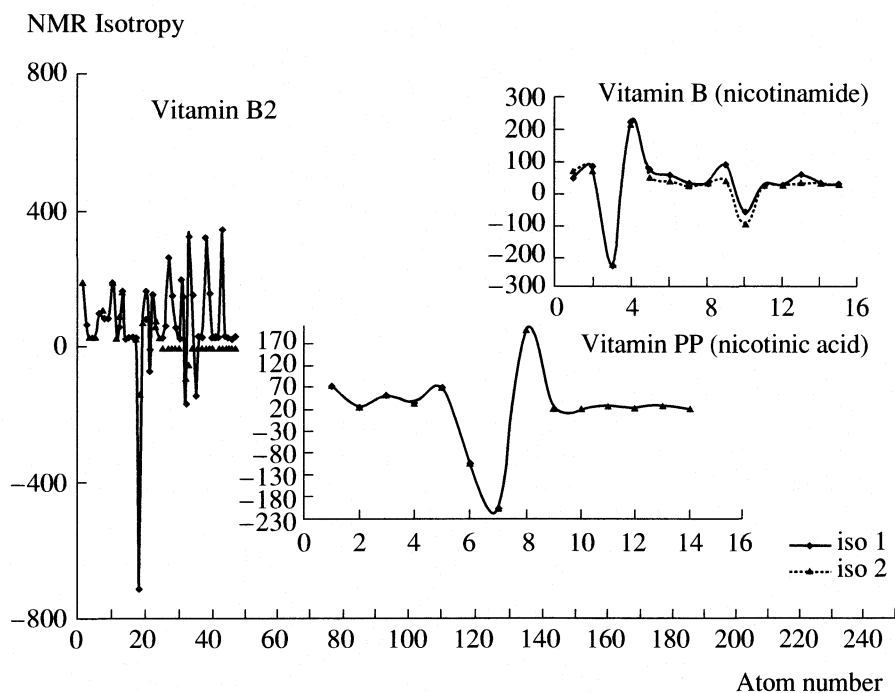


Fig. 1. NMR isotropy diagrams of vitamins for QM method (iso1) and QM/MM method (iso2).

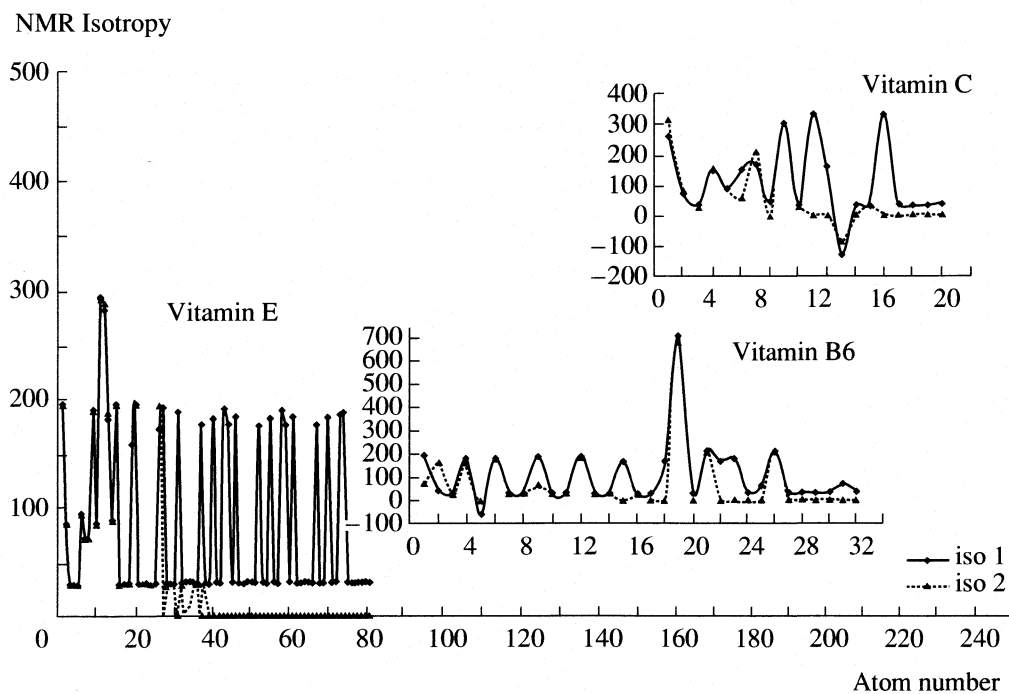


Fig. 2. NMR isotropy diagrams of vitamins for QM method (iso1) and QM/MM method (iso2).

the empirical parameterization contained in the MM force fields is partly responsible either for an excellent agreement (may be due to successful cancellation of errors) or serious disagreement between two

sets of values. In ONIOM method that we use in this work particle exchanges between high-level and low-level subsystems do not disturb the statistical ensemble.

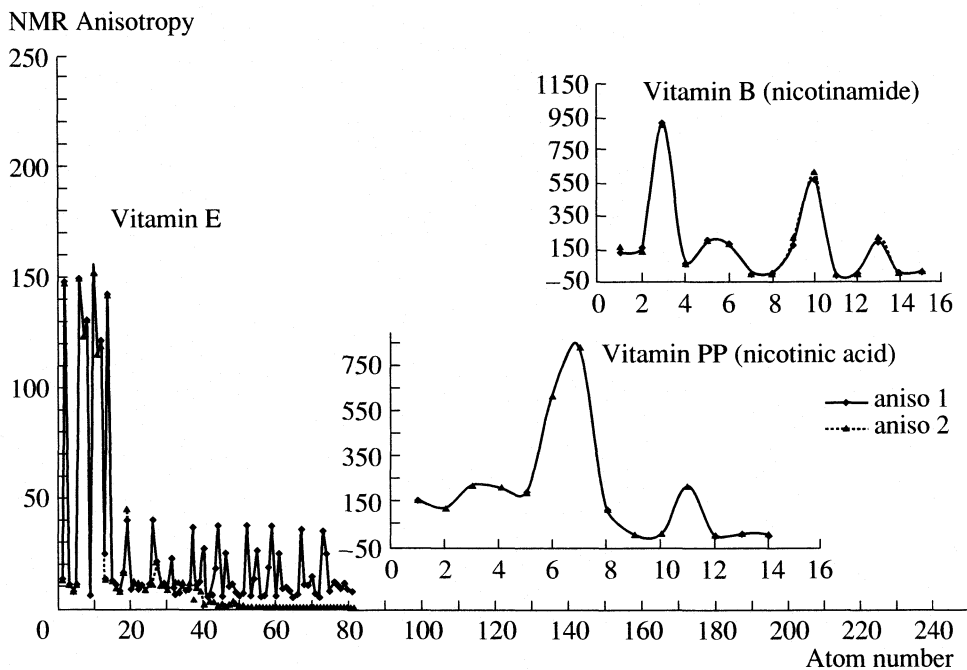


Fig. 3. NMR anisotropy diagrams of vitamins for QM method (aniso 1) and QM/MM method (aniso 2).

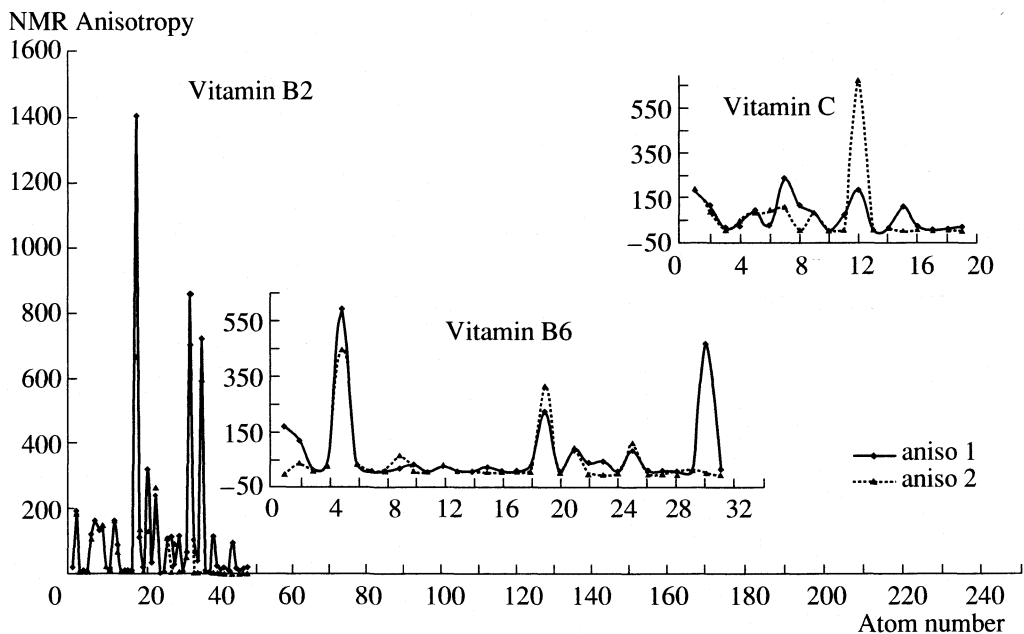


Fig. 4. NMR anisotropy diagrams of vitamins for QM method (aniso1) and QM/MM method (aniso 2).

NMR shielding tensors have been computed with the set of the gauge invariant atomic orbital (GIAO) method [20–23]. The δ values for isotropy and anisotropy are shown in figures 1–4.

As we see in NMR isotropy and anisotropy for all of the molecules, at the high level of calculations a similar

trend has obtained for the QM and QM/MM methods [24]. In the medium and low regions (semiempirical and molecular mechanics parts) some perturbations were observed and this is in agreement with Equation (5). In this part of calculations, two dummy atoms (H) are entered in the molecule and chemical environment of at-

Table 2. Energy values ($-E$, Hartree)

Methods Vitamins	QM(HF)	QM/MM	QM(MP3)	QM/MM
C	677.199766	667.199760	713.6287257	677.1997662
PP (Nicotinic acid)	434.1213417	434.1151957	434.1213418	434.1152216
B (Nicotinamide)	412.1578258	412.1578153	412.1578258	431.8748814
E	1269.996881	1269.977009	–	–
B6	1113.662355	1113.073894	–	–
B2	1315.034385	1314.995636	–	–
Methods Vitamins	DFT(B3LYP)	QM/MM	DFT(LSDA)	QM/MM
C	717.51221	680.9442525	713.948978	677.5082932
PP (Nicotinic acid)	436.716137	436.7155297	434.3644688	434.3644309
B (Nicotinamide)	414.6767787	434.4321184	412.4300262	432.1087647
E	1278.717119	1278.710773	1271.736894	1271.74198
B6	1118.156323	1118.148479	1113.328608	1113.325304
B2	1322.838881	1322.873542	1315.9028	1315.940476

Note: The MP3 calculations were possible just for three vitamins.

oms differ from the primary structure. With the full ab initio method the hydrogen and carbon atoms resemble chemical environment and their chemical shifts are approximately uniform. Therefore, simply we can see the effect of isolation of parts in NMR spectra. Usually the heavy atoms that contain electron pairs have high δ values and display peaks. In small molecules such as nicotinic acid where there is no important difference between QM and QM/MM methods the NMR shifts are completely overlap (fig. 1).

The energy values for some ab initio and DFT methods and the comparison between the QM and QM/MM methods have been given in table 2. From the energy comparison table we see that MP3 method gives the

Table 3. The standard deviation for bond length (ΔR), angle (ΔA) and torsion angle (ΔD) for vitamins

Vitamin	ΔR	ΔA	ΔD
C	0.0177	1.6828	4.5745
PP (Nicotinic acid)	0.0238	1.2707	3.8086
B (Nicotinamide)	0.0249	1.5079	0.0271
B2	0.0143	1.5946	0.7553
B6	0.0159	0.8815	1.8365
E	0.0118	0.5885	1.5947

closest values to full ab initio (HF). Table 3 shows the standard deviation for bond length, angle and torsion angle between the two methods, QM¹ and QM/MM.

As observed geometrical values and their standard deviations are very close in two methods so that when the ab initio calculations are not possible, for example in molecules consist of 100 or greater number of atoms we can use the QM/MM results with completely assurance.

CONCLUSION

This brief review of the QM/MM approach has emphasized the variety of ways that QM and MM calculations can be combined. As may be clear from the number of variations that are possible it will probably be difficult to get exactly the same answer with two separate implementations. Like the force fields themselves the methodology will gradually gain acceptance on the basis of experience.

The QM/MM model still requires further development which will lead to a better integration of the QM and MM formalisms by solving the problem of the QM/MM boundary in a general way. That means it is expected that both the development and the application of QM/MM method will continue to expand strongly in the current decade and that the information obtained from QM/MM calculations will be essential for a deep

¹ In the structures of vitamins the QM part includes only rings and neighbouring atoms.

understanding of biochemical processes. A number of other systems are currently under study with the new QM/MM methods that have been developed recently in this group. Implementations of the algorithm to calculate NMR chemical shielding tensors in the QM/MM framework makes it possible to study the chemical shift of specific group in biomolecules.

REFERENCES

1. Assfeld, X., Ferre, N., Rivail, J.-L., *ACS Symposium series*, 1998, vol. 712, pp. 234–249.
2. Vanderbilt, D., *Phys. Rev. B*, 1990, vol. 41, pp. 7892.
3. Estrin, D.A., Tsou, C.J., Singer, S., *J. Chem. Phys. Lett.*, 1984, vol. 184, pp. 571–578.
4. Bergner, A., Dolg, M., Kuchle, W., Stoll, H., Preuß, H., *Mol. Phys.*, 1998, vol. 80, pp. 1431–1441.
5. Röthlisberger, U., *ACS Symposium series*, 1998, vol. 712, pp. 264–274.
6. *ACS Symposium series 712: Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Methods*, Gao, J. and Thompson, M.A., Eds. Washington DC, 1998.
7. Chandra Singh, U., Kollman, P.A., *J. Comput. Chem.*, 1986, vol. 7, pp. 718–730.
8. Antes, I., Thiel, W., *ACS Symp. Ser.*, 1998, vol. 712, pp. 50–65.
9. Warshel, A., and Levitt, M., *J. Mol. Biol.*, 1978, vol. 103, pp. 227–249.
10. Field, M.J., Bash, P.A., and Karplus, M., *J. Comput. Chem.*, 1990, vol. 11, pp. 700–733.
11. Mordasini, T.Z., and Thiel, W., *Chimia*, 1998, vol. 52(6), pp. 288–291.
12. Dapprich, S., Komaromi, I., Byun, K.S., Morokuma, Frisch, M.J., *J. Mol. Str(THEOCHEM)*, 1999, vol. 461–462, pp. 1–21.
13. Svensson, M., Humbel, S., Froese, R.D.J., Matsubara, T., Sieber, S., Morokuma, K.J., *Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, pp. 19357–19363.
14. Vreven, T., Morokuma, K.J., *Chem. Phys.*, 2000, vol. 113, pp. 2969–2975.
15. Harding, J.H., Harker, A.H., Keegstra, P.B., Pandey, R., Vail, J.M., and Woodward, C., *Physica. B*, 1985, vol. 131(1–3), pp. 151–156.
16. Barandiaran, Z., and Seijo, L., *J. Chem. Phys.*, 1988, vol. 89(9), pp. 5739–5746.
17. Cummins, P.L., and Gready, J.E., *Chem. Phys. Lett.*, 1994, vol. 225, pp. 11–17.
18. *Gaussian 98, Revision A.7*, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
19. Atsushi Yamada, Takakazu Ishikura, and Takahisa Yamato. *Graduate School of Science, Nagoya University, PROTEINS: Structure, Function, and Bioinformatics* 55: 1070 (2004).
20. Ditchfield, R., *Mol. Phys.*, 1994, vol. 27, p. 789.
21. Cheesman, J.R., Frisch, M.J., Devlin, F.J., and Stephens, P.J., *Chem. Phys. Lett.*, 1996, vol. 252, p. 211.
22. Weeny, R.Mac., *Phys. Rev.*, 1962, vol. 126, p. 1028.
23. Wolinsky, K., Hilton, J.F., and Pulay, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, vol. 112, p. 8251.
24. Cui, Q. and Karplus, M., *J. Phys. Chem. B*, 2000, vol. 104, pp. 3721–3743.

**ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ДИНАМИКА ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА
В МОДИФИЦИРОВАННОМ РЕАКЦИОННОМ ЦЕНТРЕ
ФОТОСИНТЕЗА: КВАНТОВЫЙ, КЛАССИЧЕСКИЙ
И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗЫ**

© 2006 г. В. В. Еремин, И. О. Глебов, С. С. Разоренова, А. С. Белов, И. И. Юрков

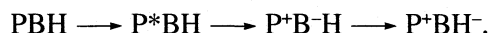
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: vadim@educ.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 31.08.2005 г.

Рассмотрена динамика переноса электрона в модифицированном реакционном центре фотосинтеза, в котором блокирован перенос электрона от мостика к акцептору. Предложена микроскопическая модель процесса, в рамках которой адиабатические электронные состояния донора и мостика описываются одномерными смещенными гармоническими осцилляторами. Для расчета динамики заселенности электронных состояний использованы квантовый метод волновых пакетов, классическое и кинетическое моделирование. На основе предложенной модели исследована качественная зависимость динамики переноса электрона от величины потенциала неадиабатического взаимодействия. Параметры модели определены путем сравнения экспериментального и расчетных спектров поглощения продукта переноса электрона. Показана возможность использования кинетических моделей для приближенного описания динамики переноса электрона в реакционных центрах и определены границы применимости кинетического метода.

Основная функция фотосинтетических белковых систем заключается в превращении световой энергии в химическую. Один из ключевых первичных процессов фотосинтеза – фотоперенос электрона в реакционном центре (РЦ) от димера бактериохлорофилла (донора Р) к бактериофеофитину (акцептору Н) [1]. Эта реакция, приводящая к разделению зарядов и образованию специальной пары, происходит в нативных структурах за время ~4 пс с участием мономера бактериохлорофилла, выполняющего роль мостика (В):



Здесь звездочка обозначает возбужденное состояние донора электрона. Динамика этих процессов в реальном времени проявляется в спектрах поглощения и вынужденного излучения с фемтосекундным разрешением [2, 3]. Осцилляции в спектрах, наблюдаемые на субпикосекундных временах, отражают когерентный характер движения ядер. Для детального изучения механизма переноса электрона и выявления роли отдельных компонентов РЦ их структуру модифицируют методами генной инженерии, что позволяет изменять времена и вероятности отдельных стадий.

В обычных теориях переноса электрона (ЭП) учитывается равновесное распределение по колебательным уровням и предполагается, что колебательная релаксация происходит намного быстрее, чем ЭП [4]. Это несправедливо для сверхбыстрого ЭП. В последнем случае внутримолекулярная ди-

намика рассматривается в терминах волновых пакетов, и рассчитывается динамика заселенности различных электронных состояний [5].

В данной работе рассмотрена динамика ЭП в РЦ с модифицированным феофитином, в котором блокирован перенос с мостика на акцептор [2]: в этой системе исследован первичный ЭП с донора на мостик ($Р^*В \longrightarrow Р^+В^-$). Выбор данного объекта обусловлен тем, что для него имеются надежные данные фемтосекундной спектроскопии, а именно временные спектры поглощения мостика В (1020 нм) и спектры излучения донора Р* (900 и 935 нм) [2]. Перенос электрона рассматривается как неадиабатический переход между электронными состояниями $Р^*ВН$ и $Р^+В^-Н$, движение ядер в каждом из которых описывается потенциалом гармонического осциллятора [3]. В рамках этой модели методами классической динамики, квантовой динамики волновых пакетов и кинетического моделирования исследованы зависимости заселенности электронных состояний донора и мостика от времени. Проведено сравнение расчетных данных, полученных различными методами, и путем сопоставления расчетных результатов с экспериментальными определены параметры модели.

МОДЕЛЬ

Динамика ЭП определяется как высокочастотными внутримолекулярными колебательными

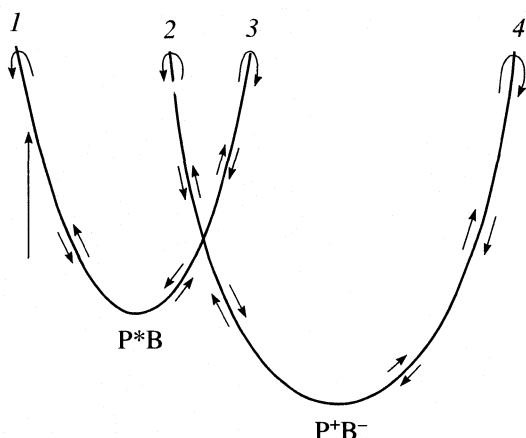


Рис. 1. Адиабатические потенциалы состояний P^*V и P^+V^- , кинетические ветви (1–4) и направления движения волнового пакета.

ми модами, так и низкочастотными модами, отвечающими взаимодействию молекулы со средой [5]. Первые обеспечивают собственно ЭП, а вторые – колебательную релаксацию и диссипацию исходной колебательной энергии в среду. Экспериментальные данные [2, 3] подтверждают, что на малых временах (до 500 фс) ЭП в РЦ имеет когерентный характер. За это время низкочастотные моды, уничтожающие исходную колебательную когерентность, не успевают проявиться в системе, поэтому для описания динамики ЭП мы используем одномерную модель. Электронные состояния P^*V и P^+V^- описываются одномерными адиабатическими потенциалами (рис. 1):

$$U_1(x) = m\omega_1^2 x^2 / 2, \quad (1)$$

$$U_2(x) = m\omega_2^2 (x - R)^2 / 2 - \Delta E,$$

где m – приведенная масса, x – обобщенная координата реакции, ω_1 и ω_2 – частоты, R – расстояние между минимумами потенциальных кривых, ΔE – разность их энергий.

Перенос электрона от донора к мостику происходит следующим образом. Под действием лазерного импульса происходит электронное возбуждение донора ($PV \rightarrow P^*V$), и образуется нестационарное состояние – колебательный волновой пакет. При движении по электронному терму P^*V пакет достигает области квазипересечения, где расщепляется на две части: одна часть с вероятностью p переходит на другой электронный терм, соответствующий разделению зарядов P^+V^- , а другая – с вероятностью $(1 - p)$ продолжает движение по исходному терму. Каждая из частей затем достигает поворотной точки соответствующего потенциала, после чего волновой пакет начинает двигаться в обратном направлении (рис. 1) и может вновь достичь области пересечения, где электронный переход происходит уже в обрат-

ном направлении, поэтому перенос электрона в такой системе в общем случае обратим. Процессы расщепления повторяются до тех пор, пока движение пакета когерентно, а ЭП между донором и акцептором обратим.

В отсутствие механизма релаксации переходы между электронными состояниями будут происходить неограниченно долго. В результате многократных переходов зависимость заселенности электронных состояний от времени может иметь весьма сложный характер.

Классический расчет. Движение волнового пакета рассматривается как классическое движение точечной частицы по электронным термам. Времена движения по отдельным участкам термов рассчитываются по законам классической механики:

$$t = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{[2(E - U(x))/m]^{1/2}}, \quad (2)$$

где E – полная энергия частицы. Вероятности прямого и обратного переходов между адиабатическими термами равны и определяются формулой Ландау–Зинера:

$$p = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi^2 W^2}{hV|s_1 - s_2|}\right), \quad (3)$$

где W – среднее значение энергии взаимодействия между термами, V – скорость классического движения, $|s_1 - s_2| = d|U_1 - U_2|/dx$ – разность углов наклона потенциалов (1) в точке квазипересечения.

Исходя из этих данных, можно определить заселенность отдельных электронных состояний как суммарную вероятность нахождения на соответствующем терме (участки 1, 3 – исходное состояние P^*V , 2, 4 – конечное состояние P^+V^-). Эта процедура осуществляется следующим образом. Определяются все возможные времена достижения точки пересечения:

$$t = t_1 + 2(at_1 + bt_3 + ct_2 + dt_4), \quad (4)$$

где t_1, t_2, t_3, t_4 – времена движения от точки пересечения до соответствующих поворотных точек, a, b, c, d – числа проходов по отдельным участкам (после первого пересечения), которые удовлетворяют условию:

$$a + c = b + d + \delta, \quad \delta = \{0, 1\}. \quad (5)$$

Последнее условие возникает благодаря тому, что число проходов слева направо на единицу больше или равно числу проходов в обратном направлении.

Для каждого времени (4) определяются вероятности подхода частицы к точке пересечения $C_{a,b,c,d}^i$ из первого ($i = 1$) и второго ($i = 2$) состояний по рекуррентным формулам:

$$C_{a,b,c,d}^1 = \delta[(1-p)C_{a,b-1,c,d}^1 + pC_{a,b-1,c,d}^2] + (1-\delta)[pC_{a-1,b,c,d}^1 + (1-p)C_{a-1,b,c,d}^2],$$

$$C_{a,b,c,d}^2 = \delta[(1-p)C_{a,b,c-1,d}^1 + pC_{a,b,c-1,d}^2] + (1-\delta)[pC_{a,b,c,d-1}^1 + (1-p)C_{a,b,c,d-1}^2]$$

с начальными условиями:

$$C_{0,0,0,0}^1 = 1, \quad C_{0,0,0,0}^2 = 0. \quad (7)$$

Зная вероятности (6), можно определить суммарную вероятность нахождения системы в каждом электронном состоянии за время между n и $n + 1$ переходами точки пересечения:

$$P_n^1 = P_{n-1}^1 + p[C_{a,b,c,d}^1 - C_{a,b,c,d}^2],$$

$$P_n^2 = 1 - P_n^1. \quad (8)$$

В начальный момент времени $P_0^1 = 1, P_0^2 = 0$.

Квантовый расчет. Полный электронно-колебательный гамильтониан данной двухуровневой системы с взаимодействием термов может быть представлен в виде [6]:

$$\mathbf{H} = |1\rangle\mathbf{h}_1\langle 1| + |2\rangle\mathbf{h}_2\langle 2| + (|1\rangle W\langle 2| + |2\rangle W\langle 1|), \quad (9)$$

где $|1\rangle, |2\rangle$ – адиабатический электронный базис, \mathbf{h}_i – колебательные гамильтонианы

$$\mathbf{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_i(x), \quad (10)$$

W – потенциал неадиабатического взаимодействия, который предполагается не зависящим от координаты.

Гамильтониан (9) диагонализуют в электронно-колебательном базисе $|1\rangle|n_1\rangle, |2\rangle|n_2\rangle$, где $|n_1\rangle$ и $|n_2\rangle$ – собственные функции гамильтонианов (10) с гармоническими потенциалами (1):

$$|n_1\rangle = \phi_{1,n_1}^{\text{adiaб}}(x) = \left(\frac{\omega_1}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{(2^n n!)^{1/2}} H_n(\omega_1^{1/2} x) \exp\left(-\frac{\omega_1 x^2}{2}\right),$$

$$|n_2\rangle = \phi_{2,n_2}^{\text{adiaб}}(x) = \left(\frac{\omega_2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{(2^n n!)^{1/2}} H_n(\omega_2^{1/2} (x-R)) \exp\left(-\frac{\omega_2 (x-R)^2}{2}\right). \quad (11)$$

В выбранном базисе, ограничиваясь конечным числом базисных функций, матрицу гамильтониана (9) можно разбить на четыре блока:

$$\begin{pmatrix} 11 & 12 \\ 21 & 22 \end{pmatrix}.$$

Матричные элементы представляют собой выражения вида:

$$\langle 1|n_1|\mathbf{H}|m_1|1\rangle = \langle n_1|\mathbf{h}_1|m_1\rangle = E_{m_1} \delta_{m_1 n_1},$$

$$\langle 2|n_2|\mathbf{H}|m_2|2\rangle = \langle n_2|\mathbf{h}_2|m_2\rangle = E_{m_2} \delta_{m_2 n_2}, \quad (12)$$

$$\langle 1|n_1|\mathbf{H}|m_2|2\rangle = \langle n_1|W|m_2\rangle,$$

$$\langle 2|n_2|\mathbf{H}|m_1|1\rangle = \langle n_2|W|m_1\rangle.$$

Собственные значения и собственные функции (как векторы в координатах исходного базиса) гамильтониана (9) находились диагонализацией матрицы (12).

Исходная колебательная волновая функция в возбужденном электронном состоянии P*В была задана в виде гауссовой функции:

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{(\pi\sigma)^{1/4}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma}\right), \quad (13)$$

где σ – пространственная ширина, x_0 – начальное положение волнового пакета.

Для описания временной эволюции волнового пакета использовался оператор $\exp(-i\mathbf{H}t/\hbar)$, действующий в координатном адиабатическом представлении. Для этого исходную волновую функцию (13) представляли в виде разложения по адиабатическому базису (11), а затем переводили в адиабатический базис:

$$\Psi(x, 0) = \sum_i C_i^{\text{adiaб}} \phi_i^{\text{adiaб}}(x) = \sum_i C_i^{\text{adiaб}} \phi_i^{\text{adiaб}}(x),$$

$$\Psi(x, t) = \sum_i C_i^{\text{adiaб}} \phi_i^{\text{adiaб}}(x) \exp\left(-\frac{iE_i^{\text{adiaб}} t}{\hbar}\right), \quad (14)$$

где

$$C_i^{\text{adiaб}} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, 0) \phi_i^{\text{adiaб}}(x) dx,$$

$$\phi_i^{\text{adiaб}} = \sum_{j=1}^{k/2} P_{ij} \phi_j^{\text{adiaб}}|1\rangle + \sum_{j=k/2+1}^k P_{ij} \phi_j^{\text{adiaб}}|2\rangle, \quad (15)$$

k – число базисных функций вида (11), P_{ij} – элементы матрицы перехода между базисами. Подставляя (15) в (14), находим выражение для зависящего от времени волнового пакета:

$$\Psi(x, t) = \sum_{j=1}^{k/2} L_j(t) \phi_j^{\text{adiaб}}(x)|1\rangle + \sum_{j=k/2+1}^k L_j(t) \phi_j^{\text{adiaб}}(x)|2\rangle, \quad (16)$$

где

$$L_j(t) = \sum_i C_i^{\text{адиаб}} P_{ij} \exp\left(-\frac{iE_i^{\text{адиаб}} t}{\hbar}\right). \quad (17)$$

Вероятность нахождения системы в данной области $(x_1; x_2)$ j -го адиабатического состояния ($j = 1, 2$) может быть рассчитана как проекция зависящей от времени волновой функции на соответствующие адиабатические волновые функции:

$$\Theta_j(t) = \int_{x_1}^{x_2} |\Psi_j^{\text{адиаб}}(x, t)|^2 dx, \quad (18)$$

где

$$\Psi_j^{\text{адиаб}}(x, t) = \langle j | \Psi(x, t) \rangle. \quad (19)$$

Суммарные заселенности адиабатических состояний определялись следующим образом:

$$P_j(t) = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi_j^{\text{адиаб}}(x, t)|^2 dx, \quad (20)$$

Кинетическое моделирование впервые было предложено для реакций прямой диссоциации малых молекул в газовой фазе [7]. В наших работах были построены кинетические модели биохимических реакций изомеризации хромофоров в системах родопсина [8] и фотоактивного желтого протеина [9]. В рамках кинетического подхода движение волнового пакета в системе электронных термов представляется как переход между промежуточными состояниями, который описывается серией последовательных и параллельных реакций. Все реакции считаются элементарными и имеющими первый порядок. Каждая элементарная реакция соответствует переходу от одного промежуточного состояния к другому вдоль пути реакции. В области адиабатичности переходы описываются набором последовательных реакций, а в области квазипересечения термов – параллельными реакциями [8].

Положение и число промежуточных состояний считается произвольным, а константы скорости элементарных реакций в пределах одного терма принимаются одинаковыми и равными отношению числа промежуточных состояний $n + 1$ к классическому времени движения по этому терму τ :

$$k = (n + 1)/\tau. \quad (21)$$

Константы скорости параллельных реакций в области квазипересечения определяются вероятностью неадиабатического перехода p : $k_1 = kp$, $k_2 = k(1 - p)$.

Кинетическая модель переноса электрона от донора к мостику в РЦ фотосинтеза включает четыре ветви и одну область квазипересечения (рис. 1). Времена классического движения, необходимые для расчета констант скорости (21), определялись

по формуле (2) с потенциалами (1). В каждой ветви было выбрано по 500 промежуточных состояний. Начальные условия в системе кинетических уравнений, т.е. исходные заселенности промежуточных состояний соответствовали пространственному распределению волнового пакета (13).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для того, чтобы понять качественные особенности ЭП в двухуровневой системе, мы исследовали влияние свойств системы на временные характеристики волнового пакета. Основное влияние на вероятность ЭП оказывает величина потенциала неадиабатического взаимодействия W [10]. Мы изучили характер движения волнового пакета при трех значениях W , соответствующих малой, средней и большой вероятности неадиабатического перехода. Параметры потенциалов (1) подобраны так, что они соответствуют реальной системе – РЦ с модифицированным феофитином (см. далее). Для каждой вероятности перехода расчет заселенности продукта P^+V^- проведен тремя методами – квантовым, классическим и кинетическим. Это позволило сравнить возможности различных подходов к расчету динамики ЭП.

Результаты приведены на рис. 2. Видно, что при малой вероятности перехода (рис. 2а) заселенность мостика монотонно и медленно возрастает. При большой вероятности (рис. 2в) наблюдаются осцилляции заселенности с большой амплитудой. Наиболее сложная картина, отражающая обратимый многоступенчатый ЭП между донором и мостиком, возникает при промежуточном значении вероятности перехода (рис. 2б). Именно такой характер зависимости заселенности от времени и наблюдается в эксперименте [2, 3]. Этот вывод подтверждается расчетом пространственно-временной формы плотности вероятности волнового пакета, который был сделан для вероятности перехода $p = 0.18$ (рис. 3).

Как видно из рис. 3, при промежуточном значении вероятности неадиабатического перехода волновой пакет находится одновременно в двух состояниях в течение всего времени, начиная с 150 фс, что соответствует первому расщеплению в области квазипересечения. При большой вероятности ЭП основная часть пакета находится в одном электронном состоянии – исходном или конечном, в зависимости от времени (рис. 2в).

Другой результат, который следует из рис. 2, касается сопоставления различных методов расчета динамики ЭП. При любых значениях вероятности ЭП классический и кинетический методы дают качественно близкие результаты во всем временном диапазоне вплоть до 1000 фс с тем различием, что функция заселенности, полученная классическим способом, имеет ступенчатый вид,

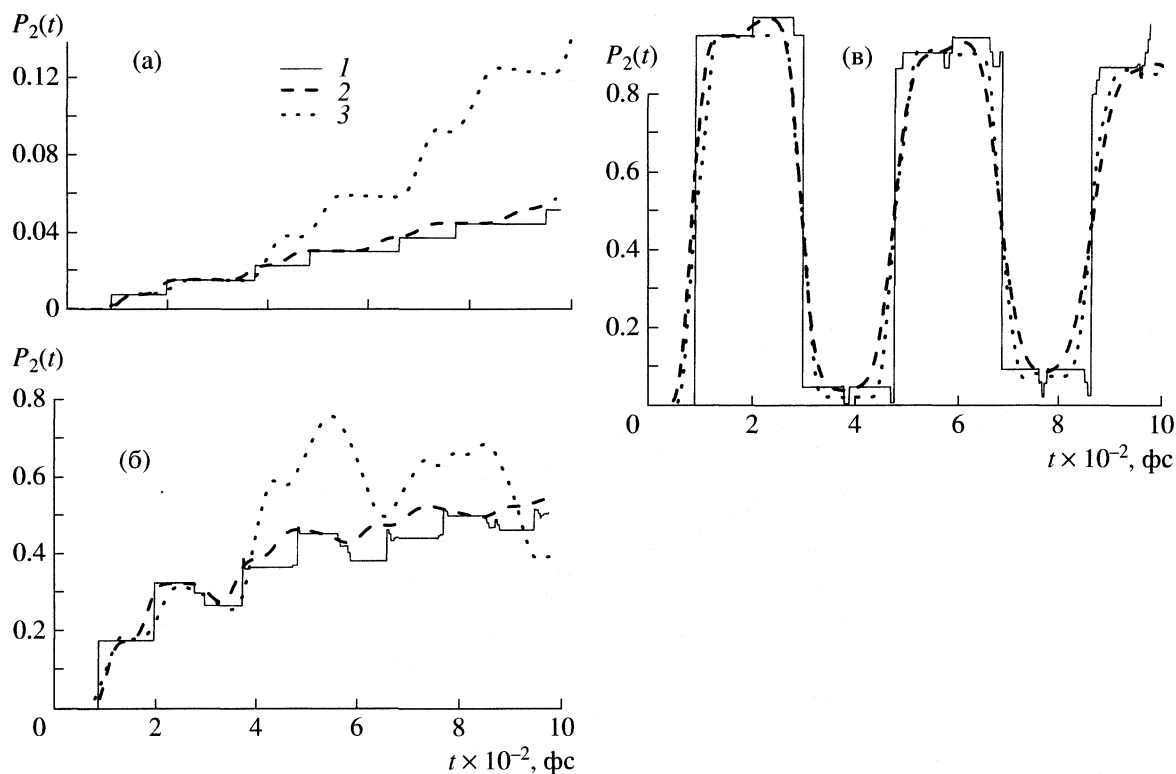


Рис. 2. Зависимость суммарной заселенности продукта от времени в системе “донор–мостик” $P^*V \rightarrow P^+V^-$ при различных вероятностях ЭП: а – 0.078, б – 0.18, в – 0.95; 1 – результат классического расчета, 2 – кинетического, 3 – квантового.

а кинетическим – более гладкий. Это дает основание утверждать, что кинетическое моделирование по своей сути является классическим методом. Сравнение с точным квантовым расчетом показывает, что наилучшее согласие между всеми тремя методами достигается при большой вероятности ЭП (рис. 2в), когда практически не происходит расщепления волнового пакета между двумя электронными состояниями. При малых и промежуточных значениях вероятности ЭП (рис. 2а, б) классический и кинетический методы качественно правильно описывают динамику ЭП до 400 фс, что соответствует трем-четырем прохождениям области квазипересечения электронных термов.

Значение потенциала взаимодействия W – это характеристика самой системы, она не зависит от условий возбуждения волнового пакета. Варьирование параметров светового импульса накачки позволяет управлять пространственной шириной волнового пакета. Наши расчеты показали, что изменение ширины пакета не оказывает качественного влияния на зависимость заселенности электронных состояний от времени.

Экспериментальные данные по динамике первичного переноса электрона в РЦ фотосинтезирующих бактерий были получены как для нативного РЦ, так и для ряда его генетических модификаций.

Для РЦ с модифицированным феофитином, в котором блокирован ЭП с мостика на акцептор, динамику процесса можно определить по временному спектру поглощения мостика В (1020 нм) (рис. 4).

Интенсивность спектров излучения и поглощения определяется не суммарной заселенностью электронного состояния, а плотностью вероятности пакета в некоторых отдельных участках поверхности потенциальной энергии. Связь между динамикой волнового пакета (14) и формой временных спектров можно установить, исходя из следующих соображений. Интенсивность полос в спектре пропорциональна вероятности оптического перехода между электронно-колебательными состояниями, которая определяется матричным элементом электронного момента перехода μ [11]:

$$I \sim \langle \Psi_1 | \mu | \Psi_2 \rangle^2. \tag{22}$$

Если принять приближение Кондона $\mu = \text{const}$, то

$$I \sim \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle^2. \tag{23}$$

В нашем случае Ψ_1 – это волновой пакет (14), а волновая функция возбужденного состояния Ψ_2 неизвестна. Будем предполагать, что эта функция заметно отлична от нуля только в некоторой области $(x_1; x_2)$, из которой и происходит излучение или поглощение. Приняв, что в интервале $(x_1; x_2)$

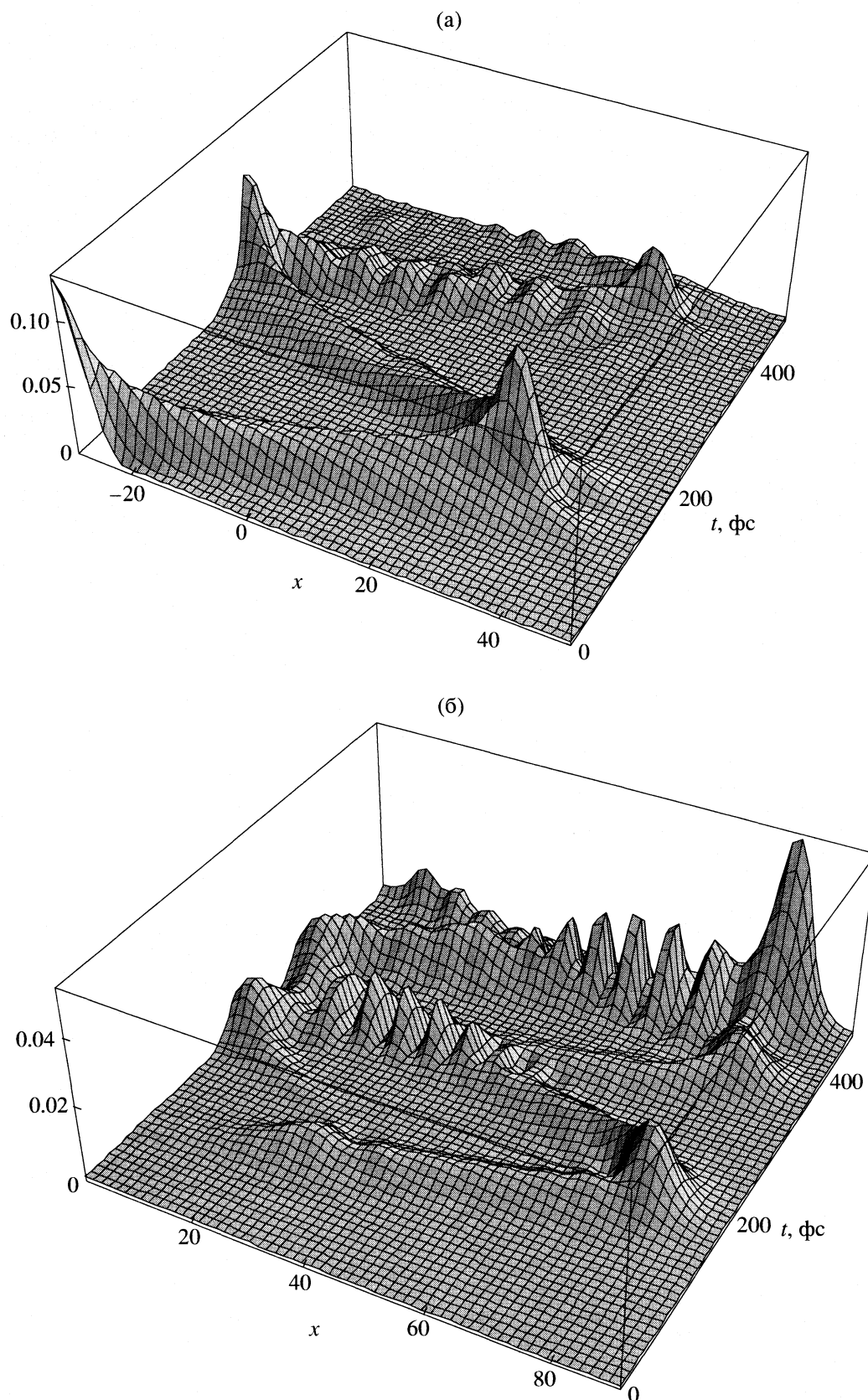


Рис. 3. Пространственно-временная форма плотности вероятности волнового пакета при $p = 0.18$; а – исходное состояние (донор P^*V), б – конечное состояние (мостик P^+V^-).

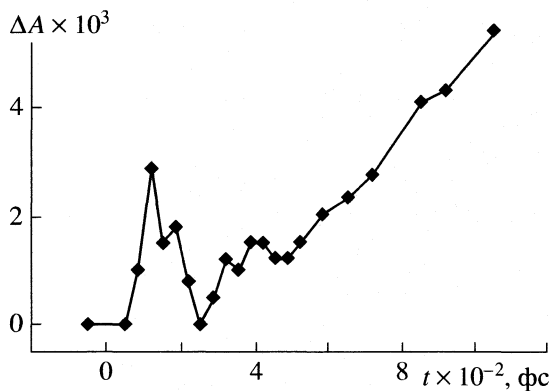


Рис. 4. Кинетика поглощения мостика В в РЦ с модифицированным феофитином [2].

функция Ψ_2 почти постоянна (это можно считать грубым приближением Кондона), получим, что интенсивность спектра в момент времени t определяется заселенностью области $(x_1; x_2)$ в j -м диабатическом состоянии (см. (18), (19)):

$$I \sim \Theta_j(t) = \int_{x_1}^{x_2} |\Psi_j^{\text{диаб}}(x, t)|^2 dx. \quad (24)$$

В рамках кинетической модели принималось, что интенсивность временного спектра пропорциональна сумме заселенностей переходных состояний, отвечающих области, из которой происходит оптический переход.

При расчете динамики ЭП в РЦ с модифицированным феофитином мы использовали следующие параметры модели (1), (13): $\omega_1 = \omega_2 = 0.0138$ эВ, $\Delta E = 0.0558$ эВ, $R = 40$ эВ $^{-1/2}$, $W = 0.01$ эВ, $\sigma = 15$ эВ $^{-1}$, $x_0 = -30$ эВ $^{-1/2}$. Размерность координаты реакции определяли из условия единичной приведенной массы. Значение ΔE рассчитывали по литературным данным [2, 3], частоту ω_1 – по периоду осцилляций в спектре поглощения [2], пространственная ширина исходного волнового пакета соответствовала длительности возбуждающего светового импульса 10 фс. Для остальных параметров оптимальные значения находили путем сопоставления расчетных спектров с экспериментальными (рис. 5а).

При расчете методом волновых пакетов мы предполагали, что поглощение на длине волны 1020 нм происходит из небольшой области вблизи квазипересечения электронных термов. На рис. 5а проведено сравнение экспериментального спектра с результатами квантового расчета. Видно, что простая одномерная модель гармонических осцилляторов со смещением позволяет обеспечить довольно хорошее согласие расчетных данных по заселенности областей и экспериментального спектра при временах до 400 фс. На больших временах наблюдается существенное различие, связанное с

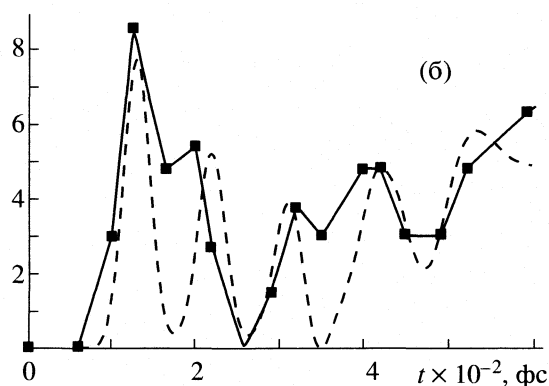
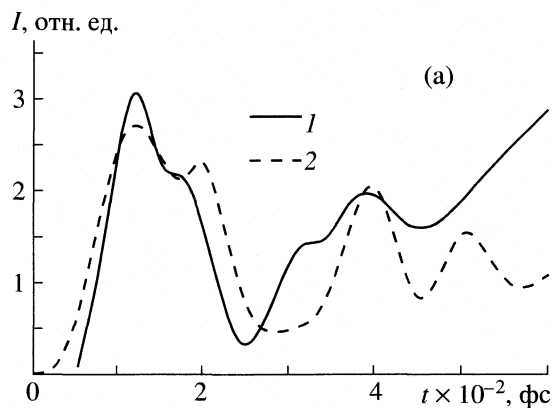


Рис. 5. Сравнение экспериментального [2] (1) и расчетных (2) спектров поглощения P^+V^- ; а – квантовый расчет методом волновых пакетов, б – кинетический расчет.

тем, что меняется характер ЭП – он становится необратимым, что невозможно учесть в рамках одномерной модели без механизма релаксации.

Для кинетического моделирования спектра были рассчитаны времена классического движения по участкам термов:

ветвь	1	2	3	4
τ , фс	88	40	55	105

При расчете спектра предполагали, что поглощение происходит только из ветвей 2 и 4, соответствующих заселенности продукта ЭП – мостика. Областью поглощения были выбраны по 10 ближайших к точке квазипересечения промежуточных состояний. Полученный спектр был сравнен с экспериментальным (рис. 5б). Видно, что качественное согласие между спектрами наблюдается до 600 фс. На больших временах, как и при квантовом расчете, появляются значительные расхождения, связанные с включением дополнительных внутри- и межмолекулярных степеней свободы и изменением характера ЭП.

Таким образом, нами проведено сравнение квантового, классического и кинетического ме-

тодов расчета динамики ЭП в модели смещенных гармонических осцилляторов при различных вероятностях неадиабатического перехода между электронными состояниями. Показано, что при любых значениях вероятности перехода классический и кинетический методы дают качественно близкие результаты во всем временном диапазоне вплоть до 1000 фс. Наилучшее согласие этих методов с квантовым достигается при большой вероятности ЭП (рис. 2в), когда волновой пакет в течение всего времени находится только в одном (исходном или конечном) электронном состоянии. При малых и промежуточных значениях вероятности ЭП, когда происходит расщепление волнового пакета между двумя состояниями, классический и кинетический методы качественно правильно описывают динамику ЭП до 400 фс, что соответствует трем-четырем прохождениям области квазипересечения электронных термов.

Показано, что динамика ЭП в модифицированном реакционном центре фотосинтеза на малых временах хорошо описывается микроскопической моделью, в которой адиабатические электронные состояния донора и мостика описываются одномерными смещенными гармоническими осцилляторами. Параметры модели определены по экспериментальным временным спектрам. При этом качественное согласие между распределением интенсивности в спектре поглощения мостика и функциями заселенности, рассчитанными квантовым методом волновых пакетов и кинетическим методом, наблюдается до 400 фс для квантового расчета (рис. 5а) и 600 фс для кинетического расчета (рис. 5б). На больших временах одномер-

ная модель не работает вследствие изменения характера ЭП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32521) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (грант НШ № 1275.2003.3). Авторы благодарны Н.Е. Кузьменко за инициирование данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sundström V.* // *Progr. Quant. Electron.* 2000, V. 24. P. 187.
2. *Yakovlev A.G., Shkuropatov A.Y., Shuvalov V.A.* // *FEBS Lett.* 2000. V. 466. P. 209.
3. *Shuvalov V.A., Yakovlev A.G.* // *Ibid.* 2003. V. 540. P. 26.
4. *Kestner N., Logan J., Jortner J.* // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 78. P. 2148.
5. *Bixon M., Jortner J.* // *Adv. Chem. Phys.* 1999. V. 106. P. 35.
6. *Domcke W., Stock G.* // *Ibid.* 1997. V. 100. P. 1.
7. *Møller K.B., Zewail A.H.* // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 351. P. 281.
8. *Еремин В.В., Пахомова Ю.Ю., Кузьменко Н.Е.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 5. С. 854.
9. *Юрков И.И., Еремин В.В., Кузьменко Н.Е.* // Там же. 2005. Т. 79. № 12. С. 2270.
10. *Egorova D., Domcke W.* // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2004. V. 166. P. 19.
11. *Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А.* Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука, 1980.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2006 г. Е. С. Абдрахимова*, В. З. Абдрахимов**

*ПК "НАУКА", Усть-Каменогорск, Казахстан

**Самарский государственный архитектурно-строительный университет

Поступила в редакцию 31.08.2005 г.

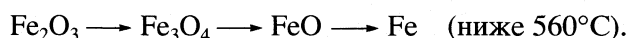
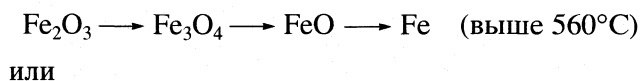
Установлен характер превращений железистых соединений при окислительно-восстановительных процессах, протекающих на поверхности и в центральной части образцов из глинистых материалов, содержащих повышенное количество Fe_2O_3 на различных этапах обжига.

Большинство глинистых материалов содержит Fe_2O_3 (>5%), главным образом, в составе примесей; после обжига он придает керамическому черепку преимущественно красноватый цвет. При содержании оксида железа в сырьевых материалах более 3% в восстановительной среде он снижает температуру обжига изделий, превращаясь в закисные формы [1, 2].

Спекание многих видов керамики идет с участием жидкой фазы, от свойств которой во многом зависит процесс формирования структуры материала. Повышение реакционной способности жидкой фазы по отношению к тугоплавким кристаллическим составляющим позволяет интенсифицировать процесс спекания, т.е. уменьшить расход топлива. Снижение температуры образования и увеличение подвижности жидкой фазы достигаются или вводом в состав керамической массы железосодержащих добавок, или использованием в производстве керамических изделий глинистых компонентов с содержанием $Fe_2O_3 > 3\%$. Оксид железа интенсифицирует растворение кварца в расплаве и повышает механическую прочность изделий [2].

При восстановлении Fe_2O_3 до FeO молекулярная концентрация оксида железа увеличивается в 2 раза, что приводит к существенному снижению температуры плавления системы с одновременным образованием газообразных продуктов реакции [3]. Эти факторы оказывают существенное влияние на процесс формирования прочной и пористой структуры керамики.

В соответствии с диаграммой равновесия, железо образует с кислородом три стабильных оксида: $Fe_{1-x}O$, Fe_3O_4 и Fe_2O_3 [4, 5]. Процесс восстановления железа из оксидов по принципу Байкова о последовательности превращений протекает ступенчато, путем последовательного перехода от высших оксидов к низшим по схемам [4, 5]:



При этом в соответствии с диаграммой Fe–O в системе возникают не только оксиды низшей валентности и металл, но и твердые растворы [4, 5].

Задача настоящей работы – установить с помощью эффекта Мессбауэра распределение ионов железа [6] при обжиге глинистых материалов с различным химико-минералогическим составом. Такая методика позволяет за счет преимущественного окисления железа в какой-то определенной позиции улучшить разрешение линий спектра и тем самым способствовать более точной интерпретации спектроскопических данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованию подвергались глинистая часть "хвостов" гравитации циркон-ильменитовых руд и традиционная тугоплавкая природная глина Жана-Даурского месторождения. Глинистая часть "хвостов" гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ) образуется после дезинтеграции и грохочения руды в виде пульпы влажностью 37–45%, цвет от светло-желтого до розового, плотность 2.36–2.42 г/см³. По существу, ГЦИ представляет собой тугоплавкую глину, но имеет сложный минеральный состав, включающий, в отличие от традиционных тугоплавких глин, восемь минералов, и имеет повышенное содержание оксида железа ($Fe_2O_3 > 5\%$) [7]. Химико-минералогические свойства исследуемых глинистых компонентов приведены в табл. 1.

Работа выполнена по следующей методике. Из проб измельченных и высушенных глинистых материалов сухим способом формовались образцы в виде цилиндров (50 × 50 мм) при удельном

Таблица 1. Химический и минералогический составы (мас. %) глинистой части “хвостов” гравитации (I) и жана-даурской глины (II); Δ – потери при прокаливании

Компонент	I	II	Компонент	I	II
SiO ₂	58.74	67.8	кварц	19	20
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	21.39	18.38	полевоы шпат	21	24
Fe ₂ O ₃	6.21	3.1	монтмориллонит	10	–
CaO	1.7	2.02	циркон	2	–
MgO	1.22	1.42	ильменит	3	–
R ₂ O	1.62	0.2	каолинит	40	50
Δ	7.34	6.08	оксиды железа	3	2
			кальцит	2	4

Таблица 2. Состав газовой среды при обжиге глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд (мас. %)

t _{об.} , °C	H ₂	CO	O ₂	CO ₂	N ₂
250	3.21	28.18	6.78	21.28	40.55
350	4.94	33.60	5.44	17.88	38.4
550	8.88	41.44	1.08	28.88	19.72

давлении 10.0 МПа. Термическая обработка образцов проводилась в лабораторной электропечи с платиновыми нагревателями в интервале температур 550–1150°C с интервалом 100 К с изотермической выдержкой 1 ч.

Определение состава газовой среды проводилось с помощью масс-спектрометра МХ–1323, который был соединен со стеклянным колпаком. Исследования структурных превращений соединений железа в ГЦИ и жана-даурской глине при окислительно-восстановительных процессах на различных этапах обжига проводились методом ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии по методике [6]. Источником γ-излучения служили ⁵⁷Co и Rh. Изомерный сдвиг определялся относительно нитропруссиды натрия. Скорость источника менялась в диапазоне от –10 до +10 мм/с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С началом термической обработки до 180°C из образцов выделяется остаточная влага. Изучение динамики газовой выделенности из глинистых материалов показывает, что в условиях нормального давления, начиная с 250°C, в результате разложения органических веществ наблюдается выделение H₂, CO и CO₂ из керамических образцов. При этом суммарное содержание газов-восстановителей (водорода и угарного газа), как следует из табл. 2, составляет более 30%, что свидетельствует о восстановительном характере газовой среды. В ин-

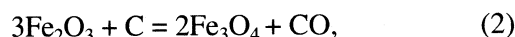
тервале 350–550°C продолжается уменьшение содержания окислителя (кислорода) и нейтрального газа (азота).

Обожженные керамические образцы имеют зональность, которая с повышением температуры обжига становится выразительной. Поверхность образцов из жана-даурской глины светлая, внутренняя часть образцов темнее, из ГЦИ – поверхность светло-вишневого цвета, внутренняя часть также темнее. Для выявления различий превращений железистых соединений по сечению керамики отделялись поверхность и середина образца, из них приготавливались поглотители, в каждом из которых исследовалось состояние и характер распределения ионов железа.

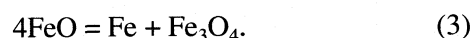
Мессбауэровские спектры исходных глинистых материалов, обожженных при различных температурах, а также магнетита и гематита и их смеси в соотношении соответственно 3 : 1 показаны на рис. 1, 2.

Глубина резонансной линии, ее расположение относительно шкалы скоростей и сверхтонкая структура свидетельствуют о повышенном содержании Fe₂O₃ в исходных глинистых материалах, особенно в ГЦИ (рис. 1а, кривые I, II). По значениям изомерного сдвига и квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра ГЦИ состояние ионов железа в ней возможно отнести к Fe²⁺ и Fe³⁺ в структуре железистого соединения типа нонтронита [2, 3].

Низкотемпературный обжиг (550°C) не оказывает влияния на координационное состояние ионов железа. ЯГР-спектры образцов из исследуемых глинистых материалов аналогичны исходным спектрам. Расчет площадей дублетов спектра показал, что железистые соединения на поверхности (где преобладает окислительная среда) исследуемых образцов в основном представлены гематитом, а в центре (восстановительная среда) – магнетитом. β-Fe₂O₃ образуется при нагревании в окислительной среде при 220°C [8]. Гематит является низкотемпературным оксидом железа и поэтому он может образоваться в области температур ниже 500°C [8]. Магнетит (Fe₃O₄) занимает промежуточное положение и в связи с этим может образоваться в восстановительной среде, которая преобладает во внутренней части образцов, за счет частичного выгорания органических веществ (углерода):



либо в результате разложения или окисления оксида железа (II) при температурах ниже 570°C [4, 5]:



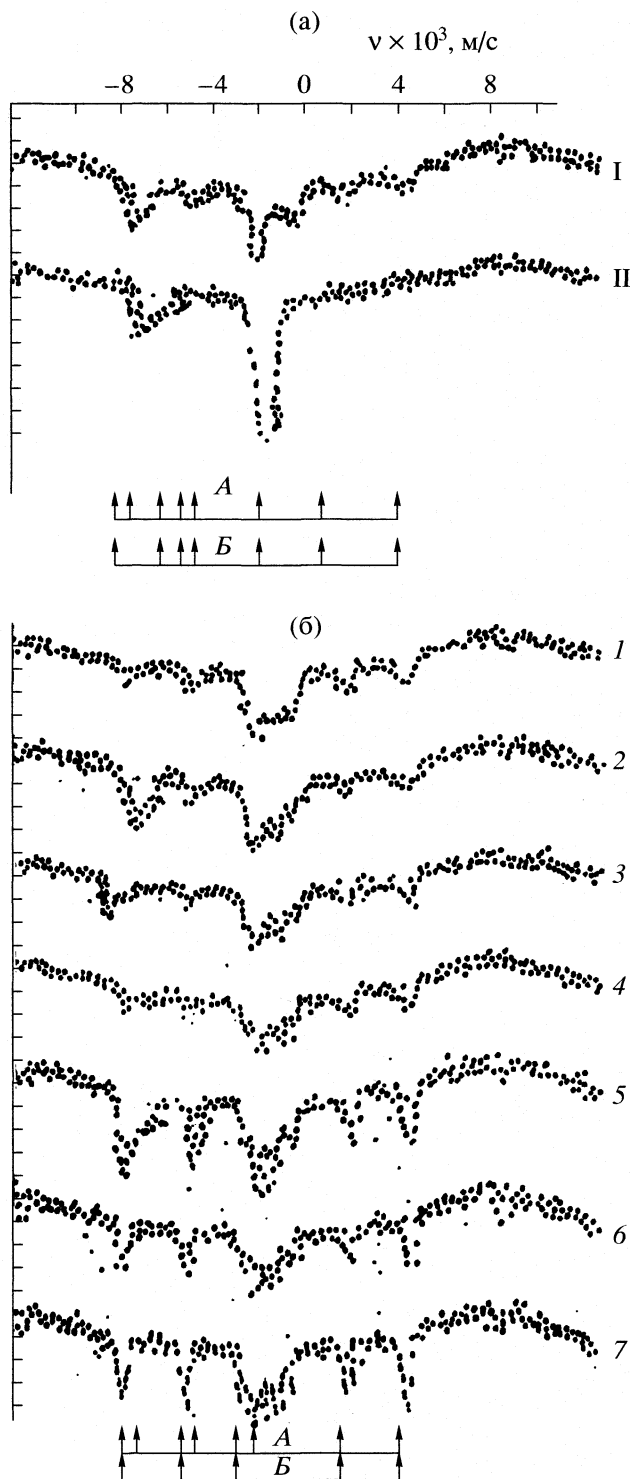


Рис. 1. Мессбауэровские спектры поглощения: а – исходное сырье (необожженное); б – внутренний слой образцов из жана-даурской глины; I – жана-даурская глина; II – глинистая часть “хвостов” гравитации. Температура обжига образцов: 1 – 550, 2 – 650, 3 – 750, 4 – 850, 5 – 950, 6 – 1050, 7 – 1150°C; А – магнетит, Б – гематит.

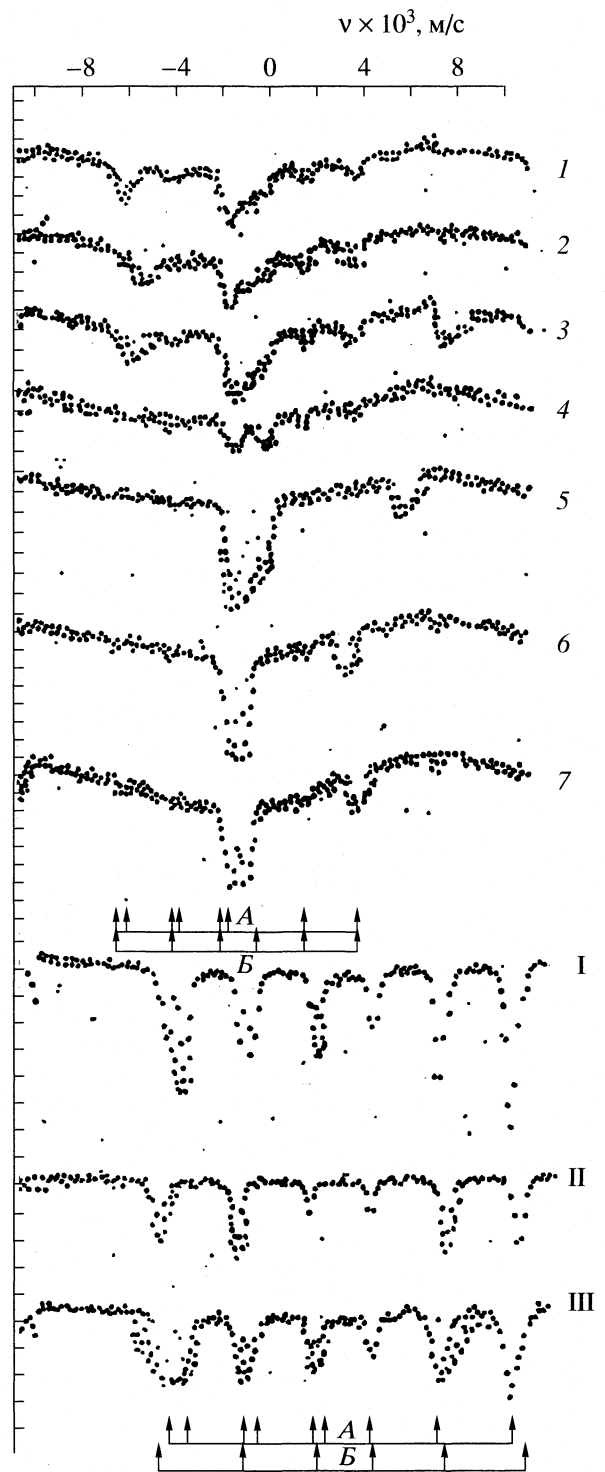


Рис. 2. Мессбауэровские спектры поглощения внутреннего слоя образцов из глинистой части “хвостов” гравитации; 1–7 – см. рис. 1; I – магнетит, II – гематит, III – смесь магнетита и гематита в соотношении 3 : 1; А – магнетит, Б – гематит.

Таблица 3. Содержание Fe_3O_4 (мас. %) в различных слоях (I – наружный, II – средний, III – внутренний) образца ГЦИ в зависимости от среды обжига при 950°C

Среда обжига	I	II	III
Восстановительная	4.44	5.24	6.44
Окислительная	следы	1.02	2.01

Энергию Гиббса ΔG этого процесса можно записать следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G(\text{Fe}) + \Delta G(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 4\Delta G(\text{FeO}),$$

где $\Delta G(\text{Fe})$, $\Delta G(\text{Fe}_3\text{O}_4)$, $\Delta G(\text{FeO})$ – энергия Гиббса Fe, Fe_3O_4 , FeO соответственно [4, 5].

Низкотемпературный обжиг (до 550°C), по мнению авторов работ [4, 5], не влияет на валентно-координационное состояние ионов железа. С повышением температуры обжига на поверхности образцов наблюдается тенденция к увеличению содержания гематита, а во внутренней части – магнетита. Наибольшее изменение спектров происходит при температурах обжига 950°C для ГЦИ и 1050°C для жана-даурской глины. В табл. 3 показано восстановление магнетита в различных слоях образцов из ГЦИ в зависимости от среды обжига.

На содержание магнетита при обжиге влияет и продолжительность выдержки образцов при конечной температуре. Например, содержание магнетита в образцах ГЦИ (внутренняя часть образца) составляет 2.94% без выдержки и 6.44 при выдержке в течение 60 мин. Поэтому изотермическую вы-

держку для всех образцов при конечной температуре обжига проводили в течение 60 мин.

Изменение линий спектров при температурах обжига образцов ГЦИ (950°C) и жана-даурской глины (1050°C), по-видимому, объясняется появлением жидкой фазы в исследуемых материалах [2, 3, 9]. Под микроскопом видны желтоватые и бурые стекла с показателями преломления $n_{\text{ср}}$ от 1.50 до 1.54, образовавшиеся в результате плавления полевых шпатов и смешанно-слоистых образований (рис. 3).

При температуре обжига 950°C в ГЦИ наблюдаются восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} и раннее образование жидкой фазы, в жана-даурской глине восстановление происходит при 1000°C [1].

Изменение спектра при 950°C , по-видимому, объясняется появлением железистого расплава за счет восстановительных процессов, протекающих в связи с недостаточным доступом воздуха в середину образца из ГЦИ. Аналогичные фазовые превращения железистых минералов были выявлены авторами [10] при обжиге золаглопоритового гравия. Они установили, что при температуре обжига $800\text{--}900^\circ\text{C}$ в ядре золаглопоритовой гранулы образуются железистое стекло, оливин и пироксен.

Если в исследуемых глинах содержится даже в небольшом количестве соединения железа в виде оксидных наночастичек, то энергию Гиббса можно записать в следующем виде [5]:

$$G_i^{\text{нк}} = G_i^{\text{мас}} + \sigma_i f_i,$$

где $G_i^{\text{нк}}$ и $G_i^{\text{мас}}$ – энергия Гиббса нанокристаллических и массивных фаз соответственно; σ_i и f_i – поверхностное натяжение и поверхность частиц i -й

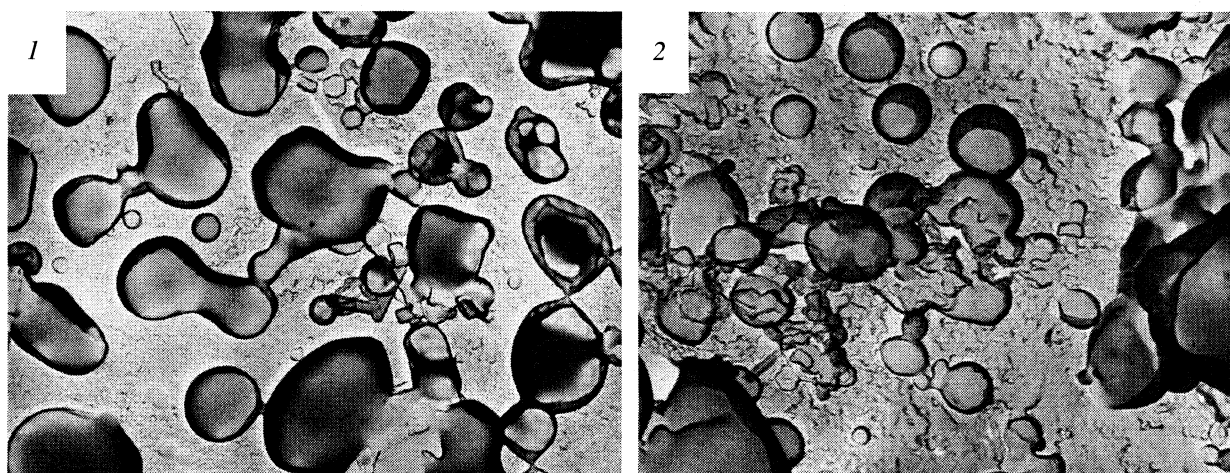


Рис. 3. Микроструктура образцов из глинистой части “хвостов” гравитации (1) и жана-даурской глины (2). Температура обжига: 1 – 950°C , 2 – 1050°C . Увеличение $\times 50000$.

фазы соответственно. Тогда можно получить следующее выражение для реакции (3):

$$\Delta G^{\text{нк}} = \Delta G^{\text{мас}} + \Delta \sigma f,$$

$$\Delta G^{\text{мас}} = \Delta G^{\text{мас}}(\text{Fe}) + \Delta G^{\text{мас}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 4\Delta G^{\text{мас}}(\text{FeO}),$$

$$\Delta \sigma f = \sigma(\text{Fe})f(\text{Fe}) + \sigma(\text{Fe}_3\text{O}_4)f(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 4\sigma(\text{FeO})f(\text{FeO}).$$

В условиях равновесия всех трех фаз можно записать ($\Delta G = 0$):

$$\Delta G^{\text{мас}} = -\Delta \sigma f.$$

Отсюда видно, что в системе появляется еще один независимый параметр – поверхность, а следовательно, появляется дополнительная степень свободы [5]. Таким образом, температура эвтектичного распада нанодисперсных частиц FeO может изменяться. Это подтверждают и результаты работы [5], в которой указывается, что температура распада наночастиц FeO размером ~8 нм на 150 К ниже, чем для макрочастиц. При этом механизм восстановления наночастиц оксидов остается таким же, как и для макрочастиц.

Известно, что свойства наночастиц могут существенно отличаться от свойств массивного материала [5]. Так, наночастицы могут иметь иные фазовое состояние и реакционные свойства и способствовать образованию жидкой фазы на более ранних стадиях.

Дальнейший подъем температуры до 1150°C способствует увеличению в образцах из ГЦИ содержания гематита до 45%, а из жана-даурской глины – до 40% (рис. 4). Одновременно в образцах с повышением температуры обжига содержание магнетита уменьшается, и при 1200°C он полностью исчезает в ГЦИ, и при 1250°C – в жана-даурской глине. Это объясняется тем, что для поверхности образцов характерны реакции окисления под воздействием атмосферного кислорода. Проведенные исследования подтверждают результаты изучения фазовых превращений при обжиге глинистых компонентов в работах [1, 2, 9], где указывалось, что при интенсивном образовании жидкой фазы матрица стекла захватывает в свою структуру часть гематита, а магнетит переходит в расплав.

Во внутренней части керамических образцов протекают противоположные процессы: при 550–850°C наблюдается тенденция к уменьшению содержания гематита и увеличению количества магнетита за счет восстановления оксидов железа оксидами углерода. Восстановительный процесс благоприятствует восстановлению Fe³⁺ (изоморфно замещающему Al³⁺ в решетке каолинита) в Fe²⁺ и раннему образованию жидкой фазы, благоприятствующей протеканию реакций. К числу таких реакций относится образование шпинели Fe₂O₃ · Al₂O₃ (герцинита и муллита) [3]. При дальней-

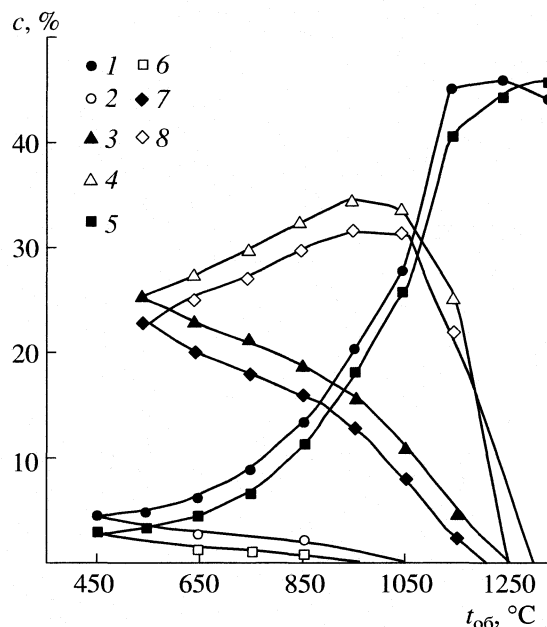


Рис. 4. Изменение содержания (с) гематита и магнетита в зависимости от температуры обжига ($t_{\text{об}}$), 1–4 – глинистая часть “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд; 5–8 – жана-даурская глина; 1, 2, 5 и 8 – гематит; 3, 4, 7 и 8 – магнетит; 1, 3, 5 и 7 – изменение в поверхностном слое; 2, 4, 6 и 8 – во внутреннем слое.

шем нагревании из спектра исчезают линии, соответствующие гематиту и магнетиту, – при 950 и 1200°C для образцов из ГЦИ, а при 1050 и 1250°C – в жана-даурской глине.

Таким образом, изучение изменений структурно-фазовых состояний железистых минералов в образцах из глинистых материалов с повышенным содержанием оксидов железа на различных стадиях обжига методом мессбауэровской спектроскопии позволяет описать превращения при обжиге керамики следующим образом.

На начальных стадиях обжига (до температуры 750–850°C) в исследуемых образцах протекают процессы, обусловленные количественными и качественными превращениями различных состояний ионов железа. При 950°C на поверхности образцов преобладает содержание гематита, что объясняется окислительным процессом обжига, связанного с диффузией кислорода воздуха и, следовательно, диссоциацией и окислением железосодержащих минералов. Дальнейшее повышение температуры обжига (до 1150°C) способствует увеличению содержания гематита, усиливающего красящее действие оксида железа.

Особенность процессов, протекающих в середине образца из ГЦИ при 950°C, заключается в резком изменении спектра с появлением жидкой фазы. При обжиге образцов из ГЦИ с повышенным содержанием оксида железа (более 5% Fe₂O₃)

при температурах более 950°C во внутренней части образцов образуются железистые стекла. При этой температуре выгорание органических веществ в середине образца способствует восстановительному превращению Fe^{3+} (изоморфно замещающему Al^{3+} в решетке каолина) в Fe^{2+} и раннему образованию жидкой фазы, благоприятствующей протеканию реакций образования муллита [2, 3].

В результате этого первичный щелочно-железистый расплав появляется в отдельных локализованных участках, обогащенных оксидами щелочных металлов и железа. Возникающий низкотемпературный расплав обеспечивает физико-химические условия для ускорения процессов спекания продуктов обжига и увеличения количества жидкой фазы. Содержание ее становится незначительным при растворении в щелочно-железистом первичном расплаве стеклофазы и аморфизованных глинистых веществ, которые следует считать основным источником образования жидкой фазы в процессе термической обработки глинистых компонентов в условиях восстановительной среды.

При 1050°C наблюдается существенное изменение спектра центра образцов, что, очевидно, связано с муллитообразованием и изоморфным вхождением ионов железа в структуру муллита. Замещение ионов Al^{3+} ионами Fe^{3+} укрепляет кристаллическую решетку муллита и повышает физико-механические показатели (кроме химической стойкости) изделий на его основе [1]. Петрографические исследования образцов, проведенные нами в работах [1, 11], подтверждают начало кристаллизации муллита в ГЦИ при 1000°C, а в жанадаурской глине – при 1050°C; устойчивая форма образуется соответственно при 1100–1150 и 1150–1200°C.

Таким образом, установлен характер превращений железистых соединений при окислительно-восстановительных процессах, протекающих на поверхности и в середине образцов из глинистых материалов, содержащих повышенное количество Fe_2O_3 , на различных этапах обжига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров СПб.: Недра, 2003. 284 с.
2. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов А.В., Абдрахимов В.З. // *Материаловедение*. 2002. № 12. С. 43.
3. Сулейменов С.Т. Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах из минеральных отходов промышленности. М: Манускрипт, 1996. 298 с.
4. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа / Пер. с англ. М: Metallurgia, 1985. 184 с.
5. Астахов М.В., Памадчик А.Л., Родин А.О. // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2004. № 2. С. 3.
6. Мальшев Г.В. // *Стекло и керамика*. 1980. № 11. С. 10.
7. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов Д.В., Абдрахимов А.В. // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2005. № 5. С. 38.
8. Литвинова Г.И., Пирожкова В.П. Петрография неметаллических включений. М: Metallurgia, 1972. 184 с.
9. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. // *Материаловедение*. 2001. № 11. С. 51.
10. Васильков С.Г., Шойхт Б.М., Вайтковский Ю.Б., Шумейко В.П. // *Строительные материалы*. 1977. № 4. С. 30.
11. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. // *Материаловедение*. 2003. № 4. С. 26.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 539.192+541.128.13

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЫ
Mo₁₂S₂₄ КАК МОДЕЛЬ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА
КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ**

© 2006 г. И. И. Захаров, О. В. Ворошина, А. Н. Старцев

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: startsev@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 02.09.2005 г.

Методом функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом V3P86 рассчитаны молекулярная и электронная структуры макромолекулы Mo₁₂S₂₄ как одиночного пакета слоистой структуры MoS₂. С помощью расчетов оптимизированной геометрии макромолекулы установлена небольшая релаксация координационно-ненасыщенных атомов Mo и S, что соответствует литературным данным, полученным методом DFT с периодическими условиями для одиночного пакета MoS₂. Отмечено соответствие рассчитанной ширины запрещенной зоны (0.85–0.98 эВ), экспериментальной величины (1.30 эВ) и DFT-расчета (0.89 эВ) с периодическими условиями для MoS₂. На основе анализа электронного состояния поверхностных Mo-центров в макромолекуле Mo₁₂S₂₄ показано, что они являются более восстановленными, чем объемные Mo(IV). Для характеристики адсорбционной способности координационно-ненасыщенных Mo-центров проведены расчеты адсорбционного комплекса для макромолекулы Mo₁₂S₂₄ с шестью молекулами H₂S. Показано, что структура и энергетика адсорбционного комплекса характеризуют слабое донорно-акцепторное взаимодействие π-неподеленной пары H₂S с поверхностными (восстановленными) Mo-центрами. Высказано предложение, что активный центр каталитического цикла в процессе гидрообессеривания тиофена должен включать окислительное присоединение H₂ с последующим окклюждением водорода в матрицу MoS₂.

Дисульфид молибдена MoS₂ – структурная основа активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания нефтяных фракций [1]. Согласно общепринятым представлениям, активным компонентом высокодисперсного MoS₂ являются наночастицы в виде одиночного пакета слоистой структуры дисульфида молибдена, размеры которых не превышают 10–20 Å [1, 2]. Одиночный пакет MoS₂ (для наиболее стабильной 2H-модификации) представляет собой “сэндвич” (S–Mo–S), в котором между двумя слоями из атомов серы располагается слой из атомов молибдена. Атомы молибдена находятся в центре тригональной призмы из шести атомов серы, при этом каждая вторая призма остается “пустой”. Пакеты S–Mo–S в поликристаллической структуре MoS₂ связаны между собой за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Впервые одиночный или однослойный пакет S–Mo–S был получен путем интеркаляции лития между слоями поликристаллического MoS₂ (метод эксфолиации) [3]. Таким образом, одиночный пакет слоистой структуры дихалькогенида молибдена обрел другую физическую реальность в виде монослойной дисперсии [4–6]. Одиночный пакет 2H–MoS₂ с тригонально-призматической координацией атомов молибдена имеет точечную группу симметрии D_{3h} и со стороны базальной

плоскости представляет собой регулярный гексагон (рис. 1). Недавно в работе [7] была рассмотрена стехиометрическая молекулярная модель для регулярной гексагональной структуры одиночного пакета MoS₂ различного размера с общей формулой Mo_(3n2)S_(6n2). На наш взгляд, именно такая модель хорошо соответствует каталитически активным высокодисперсным частицам MoS₂, поэтому она в последнее время интенсивно исследуется методами квантовой химии. Так макромолекула Mo₁₂S₂₄ рассмотрена в [8, 9], а макромолекула Mo₂₇S₅₄ – в [10, 11]. Координационно-ненасыщенные поверхностные атомы Mo (Coordinatively Unsaturated Sites – CUS) на боковой грани одиночного пакета обычно рассматриваются как возможные активные центры в процессе гидрообессеривания [8–11]. Общепринято считать, что поверхностные ионы переходного металла в сульфидах (как и в окислах) являются более восстановленными, чем объемные. Однако в DFT расчетах макромолекулы Mo₁₂S₂₄ [8, 9] и макромолекулы Mo₂₇S₅₄ [11] получен неестественный результат о более высокой степени окисления (большой положительный заряд) координационно-ненасыщенных поверхностных ионов Mo на боковой грани гексагона по сравнению с объемным Mo(IV).

В данной работе нами проведены более детальные квантово-химические расчеты методом функци-

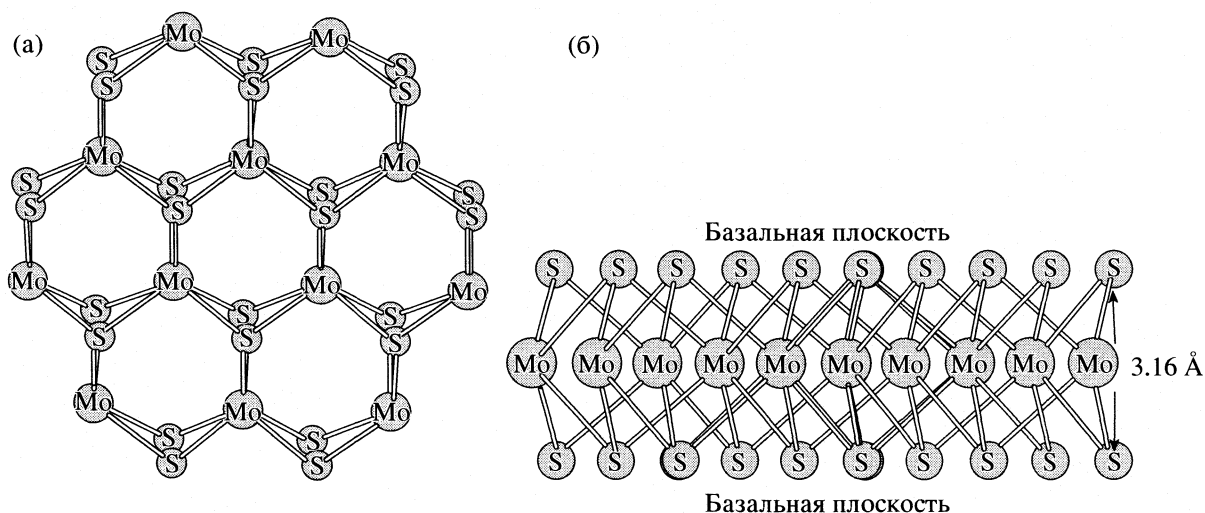


Рис. 1. Молекулярная структура кластера $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ с симметрией D_{3h} (а – вид сверху, б – вид сбоку) со структурными параметрами поликристаллического MoS_2 : $r(\text{Mo}-\text{Mo}) = 3.16 \text{ \AA}$, $(\text{S}-\text{S}) = 3.16 \text{ \AA}$, $(\text{Mo}-\text{S}) = 2.41 \text{ \AA}$.

онала плотности (DFT/LANL1DZ и DFT/LANL2DZ) молекулярной и электронной структуры макромолекулы $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ как структурной основы активного компонента катализатора MoS_2 и рассмотрена возможность молекулярной адсорбции H_2S на поверхностных Mo-центрах боковых граней одиночного пакета MoS_2 .

МЕТОД И СХЕМА РАСЧЕТА

В квантово-химических расчетах использован метод DFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом V3P86 [12, 13]. Оптимизация геометрических параметров молекулярной структуры макромолекулы $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ с замкнутыми оболочками ($S = 0$) проведена с использованием эффективных потенциалов (LANL1 и LANL2) для внутренних оболочек атомов Mo и S. Для валентных орбиталей в расчетах использован расширенный double- ζ -базис (DZ) [14]. Такой вариант расчетов в комплексе программ Gaussian 92 [15] характеризуется аббревиатурой V3P86/LANL1-DZ. Заряды атомов рассчитывались с использованием анализа орбитальных заселенностей по Малликену в минимальном single- ζ -базисе (MB) для оптимизированной структуры в расширенном double- ζ -базисе (DZ). Именно к такой рекомендации приводят результаты нашего исследования [16] по расчету различных степеней окисления для ионов переходного металла, ибо анализ заселенностей в расширенном double- ζ -базисе приводит к артефакту, который нарушает соответствие между рассчитанными зарядами атомов и их степенью окисления (что по существу и зафиксировано в работах [8, 11]). Для дополнительного сравнения степеней окисления “поверхностных” и “объемных” ионов Mo в макромолекуле $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$

нами также использовано энергетическое положение остовных молекулярных уровней для 4s-электронов Mo.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизированная структура макромолекулы $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$

В соответствии с D_{3h} -симметрией макромолекулы $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$, три типа атомов молибдена находятся в макромолекуле: четырехкоординированные атомы Mo^{I} на боковых поверхностных гранях, внешние и внутренние шестикоординированные атомы Mo^{II} , Mo^{III} . Координационно-ненасыщенные атомы Mo^{I} обычно рассматриваются как возможные активные центры в процессе гидрообессеривания [8–11]. Атомы серы в макромолекуле также могут быть классифицированы на три группы: ненасыщенные атомы S^{I} на боковых поверхностных гранях, внешние и внутренние трехкоординированные атомы S^{II} , S^{III} . Рассчитанная молекулярная структура макромолекулы $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ представлена на рис. 2. Геометрические и электронные параметры приведены в таблице.

Отличия молекулярной структуры макромолекулы $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ от структуры одиночного слоя 2H- MoS_2 модификации совсем незначительные и касаются только релаксации поверхностных атомов Mo^{I} и S^{I} на боковых поверхностных гранях гексагона: межатомные расстояния $\text{Mo}^{\text{I}}-\text{Mo}^{\text{I}} = 3.29 \text{ \AA}$ (3.22 \AA) немного удлиняются, а расстояния $\text{S}^{\text{I}}-\text{S}^{\text{I}} = 3.08 \text{ \AA}$ (3.16 \AA) немного укорачиваются по сравнению с внутренними параметрами макромолекулы. DFT-расчеты с периодическими условиями для (1010)-боковой поверхности MoS_2 [17] также подтверждают небольшую релаксацию координационно-ненасыщенных атомов Mo и S.

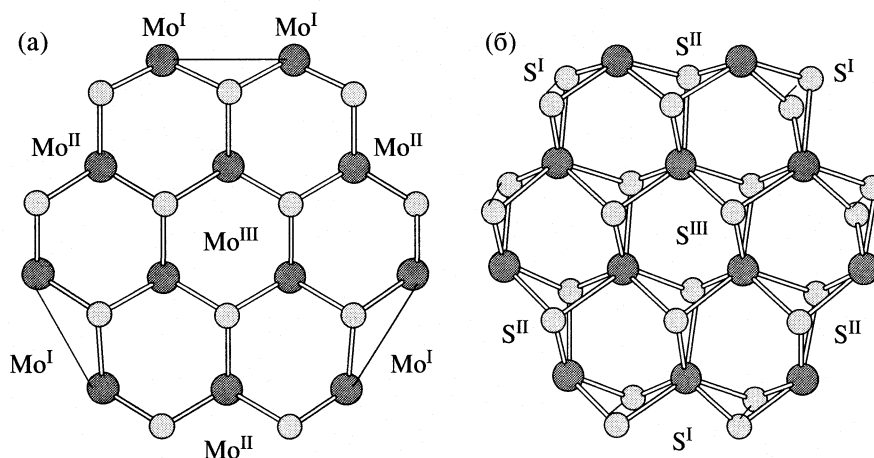


Рис. 2. DFT/LANL1DZ(LANL2DZ)-рассчитанная молекулярная структура кластера Mo₁₂S₂₄ как одиночного пакета полукристаллического MoS₂: а – проекция на базальную плоскость, б – вид сверху. Геометрические характеристики для боковых граней: $r(\text{Mo}^{\text{I}}-\text{Mo}^{\text{I}}) = 3.29 \text{ \AA}$ (3.22 \AA), $r(\text{S}^{\text{I}}-\text{S}^{\text{I}}) = 3.08 \text{ \AA}$ (3.16 \AA). Значения в скобках соответствуют расчету DFT/LANL2DZ.

Как и в работе [17], наши расчеты указывают (таблица), что ненасыщенные S-центры имеют тенденцию к S–S-спариванию, а рассчитанное расстояние S^I–S^I (3.08 \AA) хорошо соответствует расчету Raybaud с сотр. (3.03 \AA) [18]. Наличие таких S–S-пар подтверждается и экспериментально в [19], где в спектрах комбинационного рассеяния катализатора MoS₂ слабая полоса 529 см⁻¹ приписана S–S-колебаниям. Отметим, что в DFT-расче-

тах макромолекулы Mo₁₂S₂₄ [8] и макромолекулы Mo₂₇S₅₄ [11] оптимизация положения атомов S проводилась только в базальной плоскости, поэтому тенденция к S–S-спариванию ненасыщенных S-центров в этих работах не фигурирует. Так в работе [8] приводятся только рассчитанные Mo–S-расстояния (2.32–2.42 \AA). В работе [11] отмечается, что рассчитанные Mo–S-расстояния (2.33–2.46 \AA) сравнимы с расстояниями в кристал-

Данные квантово-химического DFT-расчета (B3P86/LANL1-DZ (B3P86/LANL2-DZ) для кластера Mo₁₂S₂₄ и его адсорбционного комплекса с шестью молекулами H₂S

Молекулярная система	Геометрические характеристики, \AA			Энергетические и электронные характеристики
Mo ₁₂ S ₂₄ (рис. 2)	Mo–Mo Mo ^I –Mo ^I = 3.29 (Mo ^I –Mo ^I = 3.22) Mo ^I –Mo ^{II} = 3.10 (Mo ^I –Mo ^{II} = 3.03) Mo ^I –Mo ^{III} = 3.16 (Mo ^I –Mo ^{III} = 3.03) Mo ^{II} –Mo ^{III} = 3.16 (Mo ^{II} –Mo ^{III} = 3.20)	Mo–S Mo ^I –S ^I = 2.33 Mo ^I –S ^{II} = 2.43 (Mo ^I –S ^{II} = 2.38) Mo ^{II} –S ^I = 2.40 (Mo ^{II} –S ^I = 2.43) Mo ^{II} –S ^{III} = 2.44 (Mo ^{II} –S ^{III} = 2.49) Mo ^{III} –S ^{II} = 2.43 (Mo ^{III} –S ^{II} = 2.47) Mo ^{III} –S ^{III} = 2.41 (Mo ^{III} –S ^{III} = 2.44)	S–S S ^I –S ^I = 3.08 (S ^I –S ^I = 3.16) S ^{II} –S ^{II} = 3.06 (S ^{II} –S ^{II} = 3.33) S ^{III} –S ^{III} = 3.06 (S ^{III} –S ^{III} = 3.19)	E (DFT) = –347.78370 а. е. (–1061.36960 а. е.) $\mu = 0.0$ $q_{\text{Mo}^{\text{I}}} = +0.13$ ($q_{\text{Mo}^{\text{I}}} = +0.30$) $q_{\text{Mo}^{\text{II}}} = +0.44$ ($q_{\text{Mo}^{\text{II}}} = +0.39$) $q_{\text{Mo}^{\text{III}}} = +0.61$ ($q_{\text{Mo}^{\text{III}}} = +0.41$) $\epsilon_i(\text{B3MO}) - \epsilon_i(\text{HCMO}) =$ = 0.98 эВ (0.85 эВ)
6H ₂ S	$r(\text{S–H}) = 1.377$	$\angle \text{HSH} = 94.1$ град		E (DFT) = –11.46285 а. е. $\mu = 1.82$ D
6H ₂ S...Mo ₁₂ S ₂₄ (рис. 4)	$r(\text{Mo–SH}_2) = 2.73$ $r(\text{S–H}) = 1.379$	$\angle \text{HSH} = 94.6$ град $\alpha = 96.3$ град		E (DFT) = –416.74280 а. е. $\mu = 0.0$ $\Delta\rho(\text{SH}_2) = 0.11\text{e}$ $\Delta H = 19.0$ ккал/моль

Примечание. Значения в скобках соответствуют расчету кластера Mo₁₂S₂₄ в базисе LANL2DZ.

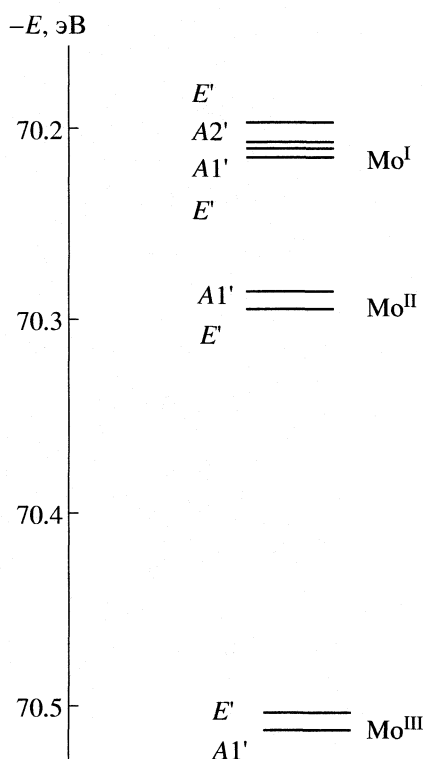


Рис. 3. Энергетическая схема остоновых 4s-уровней молибдена кластера $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ (D_{3h} -симметрия), рассчитанная методом DFT/LANL2DZ. Слева указана симметрия уровней; справа – наибольшие вклады остоновых 4s-электронов для поверхностных (“восстановленных”) Mo^{I} и объемных (“окисленных”) Mo^{III} атомов.

ле MoS_2 , а периферийные расстояния $\text{Mo}^{\text{I}}\text{--}\text{Mo}^{\text{I}}$ немного короче, чем в кристалле.

Электронная структура макромолекулы $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$

Наибольший интерес в электронной структуре одиночного пакета MoS_2 представляют координационно-ненасыщенные Mo -центры, которые согласно результатам работы [17] имеют высокую плотность электронных состояний в запрещенной зоне и могут определять реакционную способность боковой грани во взаимодействии с электронодонорными молекулами – реагентами (тиофен, H_2S). DFT-расчет электронной плотности атомов Mo в макромолекуле $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ [8] и в макромолекуле $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ [11] показал, что координационно-ненасыщенные Mo -центры имеют наибольший положительный заряд, что по мнению авторов [8, 11] и указывает на их возможную реакционную способность как активных центров MoS_2 в реакции гидрогенолиза тиофена. С другой стороны авторы [11] резонно отмечают, что анализ орбитальной заселенности в расчетах существенно зависит от используемого базиса.

Выше мы уже упоминали этот неестественный результат о наивысшей степени окисления поверхностных Mo -центров в макромолекуле $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ [8] и в макромолекуле $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ [11], поэтому для сравнения степени окисления поверхностных и объемных ионов Mo в макромолекуле $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ нами использован анализ орбитальных заселенностей по Малликену в минимальном базисе (таблица) и энергетическое положение остоновых молекулярных уровней для 4s-электронов Mo (рис. 3). Из результатов нашего расчета видно, что наблюдается полное соответствие между рассчитанными зарядами атомов Mo и их степенью окисления по энергетике остоновых уровней. Более глубоко лежащие остоновые уровни объемных Mo^{III} соответствуют их более высокому положительному заряду $q\text{Mo}^{\text{III}} = +0.61$ (+0.41), тогда как поверхностные координационно-ненасыщенные Mo^{I} -центры имеют наименьший положительный заряд $q\text{Mo}^{\text{I}} = +0.13$ (+0.30) и, следовательно, являются более восстановленными, чем объемные Mo^{III} . Эти результаты подтверждают рекомендации в работе [16] по использованию минимального базиса для правильной характеристики различных степеней окисления ионов переходного металла в рамках анализа орбитальных заселенностей по Малликену.

Молекулярная и электронная структура адсорбционного комплекса $6\text{H}_2\text{S}\cdots\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$

Для характеристики адсорбционной способности координационно-ненасыщенных Mo^{I} -центров или их льюисовской кислотности мы провели расчеты адсорбционного комплекса для макромолекулы $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ с шестью молекулами H_2S , чтобы не нарушать симметрию D_{3h} для одиночного пакета MoS_2 . Рассчитанная ширина запрещенной зоны через разницу энергий верхней заполненной и нижней свободной молекулярных орбиталей $\epsilon_i(\text{ВЗМО}) - \epsilon_i(\text{НСМО}) = 0.98$ эВ (0.85 эВ) сравнима с экспериментальной величиной 1.30 эВ и хорошо соответствует DFT-расчету (0.89 эВ) с периодическими условиями для одиночного пакета MoS_2 [17]. Отметим, что в [11] рассчитанная величина $\epsilon_i(\text{ВЗМО}) - \epsilon_i(\text{НСМО})$ для макромолекулы $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ составляет всего 0.15 эВ. DFT/LANL1DZ-рассчитанная молекулярная и электронная структура адсорбционного комплекса для макромолекулы $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ с шестью молекулами H_2S представлена на рис. 4 и в таблице.

Локальная структура адсорбированной молекулы H_2S характеризуется прежде всего донорно-акцепторным взаимодействием π -неподеленной пары H_2S с поверхностными Mo^{I} -центрами, так как рассчитанный угол наклона плоскости молекулы HSH с адсорбционной связью $\text{Mo}^{\text{I}}\text{--}\text{SH}_2$ составляет немного более 90 град (таблица). Это соответствует теоретическим представлениям о большей реакционной способности π -неподелен-

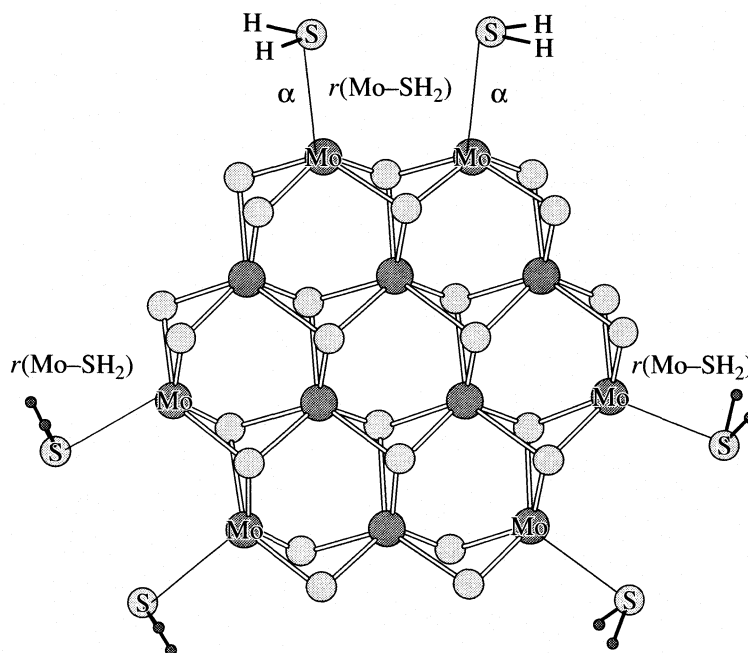


Рис. 4. DFT/LANL1DZ-рассчитанная молекулярная структура (симметрия D_{3h}) адсорбционного комплекса для кластера $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ с шестью молекулами H_2S . Локальная структура адсорбированной молекулы H_2S ($r(\text{Mo}-\text{SH}_2) = 2.73 \text{ \AA}$, $\alpha = 96.3$ град) характеризует слабое донорно-акцепторное взаимодействие π -неподеленной пары H_2S с поверхностными (восстановленными) Mo^{I} -центрами.

ной пары H_2S по сравнению с ее σ -неподеленной парой [20] и экспериментальным данным по “наклонной” координации тиофена в комплексах переходных металлов [21]. Рассчитанная малая величина теплоты адсорбции H_2S ($\Delta H = -19$ ккал/моль) в совокупности с большим равновесным расстоянием $\text{Mo}^{\text{I}}-\text{SH}_2$ ($R_{\text{Mo-S}} = 2.73 \text{ \AA}$) характеризуют слабое донорно-акцепторное взаимодействие π -неподеленной пары H_2S с поверхностными (восстановленными) Mo^{I} -центрами в макромолекуле $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$. На это указывает также малый перенос электронной плотности с молекулы H_2S на макромолекулу MoS_2 ($\Delta\rho = 0.1$ e) и несущественное изменение геометрии адсорбированной H_2S по сравнению с газовой фазой.

Эти результаты по существу подтверждают вывод недавних исследований Сиералта с сотр. [22] о том, что “результаты, полученные оптимизацией геометрии адсорбата на поверхностном металлическом центре, указывают на малый перенос электронной плотности с молекулы H_2S на сульфидный катализатор, и такое взаимодействие следует рассматривать как физическую адсорбцию”. Другими словами, это подразумевает невысокую реакционную способность координационно-ненасыщенных поверхностных Mo^{I} -центров во взаимодействии с электроно-донорными молекулами-реагентами (тиофен, H_2S) и приводит нас к представлениям о том, что активный компонент формируется в результате окисли-

тельного присоединения водорода к поверхностным атомам металла в составе сульфидных катализаторов гидрообессеривания [2].

Как показывают результаты расчета для простейших моделей активного центра сульфидных катализаторов [23], после окклюдирования водорода в матрицу MoS_2 поверхностный центр проявляет существенно большую хемосорбционную активность, чем до присоединения водорода. Такие расчеты для диссоциативной адсорбции H_2 на макромолекуле $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ с последующей хемосорбцией H_2S находятся в процессе исследования и будут представлены в следующем сообщении.

Работа выполнена при поддержке Программы “Ведущие научные школы” (НШ-1140.2003.3 и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32188).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Startsev A.N. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1995. V. 37. № 3. P. 353.
2. Старцев А.Н., Захаров И.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 579.
3. Joensen P., Frindt R.F., Morrison S.R. // Mater. Res. Bull. 1986. V. 21. P. 457.
4. Benavente E., Santa Ana M.A., Mendizabal F., Gonzalez G. // Coord. Chem. Rev., 2002. V. 224. P. 877.
5. Голубь А.С., Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л., Новиков Ю.Н. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 138.

6. Голубь А.С., Зубавичус Я.В., Лененко Н.Д. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. С. 2191.
7. Ma X., Schobert H.H. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2000. V. 160. P. 409.
8. Faye P., Payen E., Bougeard D. // J. Catal. 1998. V. 179. P. 560.
9. Faye P., Payen E., Bougeard D. // Ibid. 1999. V. 183. P. 396.
10. Li Y.-W., Pang X.-Y., Delmon B. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 11375.
11. Orita H., Uchida K., Itoh N. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2003. V. 195. P. 173.
12. Perdew J.P. // Phys. Rev. 1986. V. B33. P. 8822.
13. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372.
14. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 270.
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Wong M.W., Foresman J.B., Robb M.A., Head-Gordon M., Replogle E. S., Gomperts R., Andres J.L., Raghavachari K., Binkley J.S., Gonzalez C., Martin L., Fox D.J., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.J.P., Pople J.A. // Gaussian 92/DFT. Revision G.2, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA. 1993.
16. Zakharov I.I., Startsev A.N., Zhidomirov G.M., Pardon V.N. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 1999. V. 137. P. 101.
17. Raybaud P., Hafner J., Kresse G., Toulhoat H. // Surf. Sci. 1998. V. 407. P. 237.
18. Raybaud P., Hafner J., Kresse G. et al. // J. Catal. 2000. V. 189. P. 129.
19. Polz J., Zeilinger H., Muller B., Knozinger H. // J. Catal. 1989. V. 120. P. 22.
20. Zakharov I.I., Avdeev V.I., Zhidomirov G.M. // Surf. Sci. 1992. V. 227. P. 407.
21. Angelici R.J., Reynolds M.A. // Abstr. Intern. Symp. "Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides" St. Petersburg, Russia, 6–9 october, 1998, Novosibirsk. 1998. OP-2.
22. Sierraalta A., Herize A., Anez R. // J. Phys. Chem. A, 2001. V. 105. P. 6519.
23. Захаров И.И., Старцев А.Н. // Тез. докл. VI Российской конф. "Механизмы каталитических реакций". Москва, 1–5 октября 2002, Новосибирск. 2002. PP-76.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНИОН-РАДИКАЛОВ O_2^- В КАЧЕСТВЕ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2006 г. Н. В. Мезенцева*, А. Ф. Бедило*, А. М. Володин*, В. А. Садыков* В. В. Лунии**

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: mnv@catalysis.nsk.su

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

Поступила в редакцию 12.09.2005 г.

Методом ЭПР исследованы условия образования анион-радикалов O_2^- на поверхности оксидноциркониевых систем, в том числе наноструктурированных столбчатых глин, при взаимодействии с пероксидом водорода и смесью газов $NO + O_2$. Обсуждены особенности формирования этих радикалов в зависимости от фазового состава, структуры и степени гидроксирования поверхности.

В последние годы большой интерес исследователей, в том числе в области катализа, привлекают нанокристаллические и наноструктурированные материалы. Наноструктурированные цирконийсодержащие оксидные системы – так называемые столбчатые глины – содержат в межслоевом пространстве наночастицы диоксида циркония и являются перспективными материалами в качестве носителей и катализаторов для различных процессов нефтепереработки и удаления оксидов азота из выхлопов дизельных двигателей в окислительных условиях в присутствии углеводородов [1, 2]. Каталитические свойства столбчатых глин сильно зависят от размера, формы и структуры наночастиц диоксида циркония, расположенных между алюмосиликатными слоями. Несмотря на многочисленные работы, химия поверхности наноструктурированных материалов на основе диоксида циркония, используемых в качестве катализаторов и носителей, продолжает оставаться одной из малоизученных областей. Поэтому всестороннее изучение активных центров поверхности столбчатых глин различными физическими методами представляет большой интерес.

Один из распространенных методов тестирования активных центров поверхности оксидных катализаторов – спектроскопия ЭПР с использованием адсорбированных спиновых зондов. В качестве таких зондов могут служить анион-радикалы O_2^- , образование и стабилизация которых после адсорбции кислорода возможны на целом ряде оксидных систем. Анализ параметров их спектров ЭПР и условий образования позволяет получать информацию об их структуре, местах ло-

кализации, термической стабильности и поверхностной подвижности [3].

В настоящей работе методом ЭПР изучены условия образования анион-радикалов O_2^- на поверхности оксидноциркониевых систем с использованием двух существенно различных методов генерации этих радикалов (разложение пероксида водорода и адсорбция смеси газов $NO + O_2$). Были исследованы особенности протекания процессов генерации этих радикалов в зависимости от природы центров поверхности, определяемых фазовым составом, реальной структурой и степенью гидроксирования поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ЭПР-спектрометр “ERS-221”, работающий в X-диапазоне ($\nu = 9.3$ ГГц). Управление спектрометром и анализ полученных результатов осуществлялся с использованием IBM-совместимого компьютера и пакета компьютерных программ EPR-CAD.

Все образцы на основе диоксида циркония, используемые в нашем эксперименте, приготовлены различными способами [4–6], в связи с чем имеют различную кристаллическую структуру, текстурные и каталитические свойства. Величину удельной поверхности исследуемых образцов измеряли методом БЭТ с использованием адсорбции азота при 77 К.

Эксперименты по образованию O_2^- из жидкого пероксида водорода проводили в стеклянной

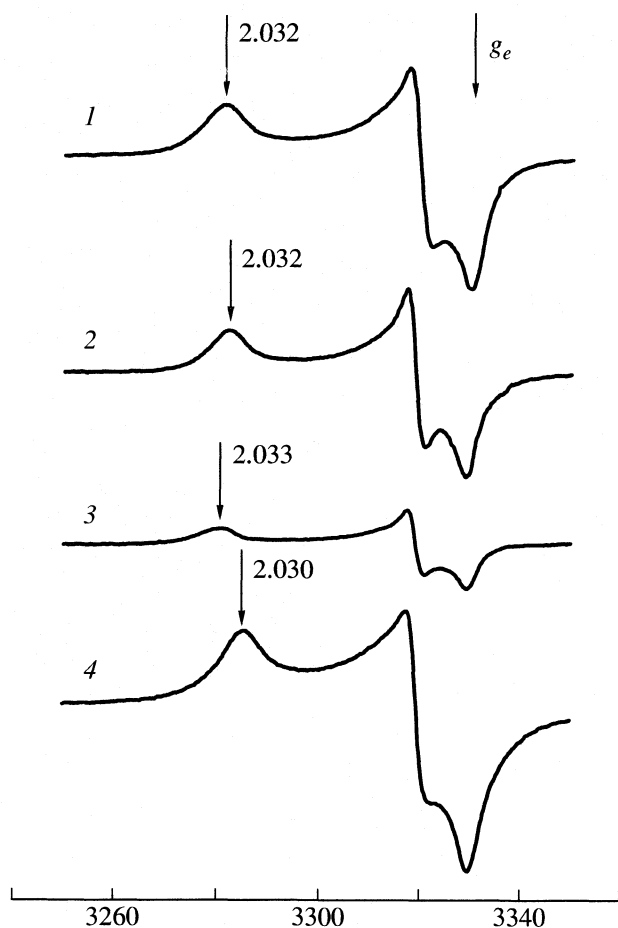


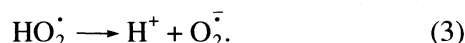
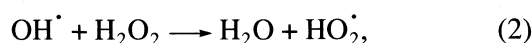
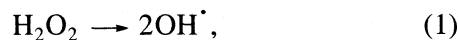
Рис. 1. Спектры ЭПР анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$, наблюдаемые при комнатной температуре после взаимодействия ZrO_2 различных структурных модификаций с H_2O_2 при комнатной температуре с последующей откачкой при комнатной температуре в течение 5 ч: 1 – $Ca-ZrO_2$ (Ca 5%) (кубическая фаза); 2 – ZrO_2 (тетрагональная фаза); 3 – ZrO_2 (моноклинная фаза); 4 – Zr -столбчатая глина (Ba).

ампуле. Методика эксперимента заключалась в том, что образец после взаимодействия с избытком пероксида водорода вакуумировали до 5×10^{-2} Торр в течение 1 ч при $20^\circ C$ и при необходимости 2 ч при $100^\circ C$ или более высокой температуре. Затем ампулу отпайвали под откачкой и проводили регистрацию спектра ЭПР. В экспериментах использовали пероксид водорода (концентрация более 90 мас. %), полученный вакуумной перегонкой исходного 30%-ного водного раствора.

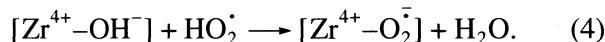
В экспериментах по совместной адсорбции NO и кислорода образец в течение 1 ч вакуумировали при $20^\circ C$, затем 1.5 ч при $500^\circ C$ (5×10^{-2} Торр). Адсорбцию NO (1 Торр) проводили при $20^\circ C$ в течение 3 мин. Затем на образец, содержащий NO при комнатной температуре, напускали O_2 (1 Торр).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Относительно новый способ генерации анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$ на поверхности оксидов, предложенный в [3], состоит в том, что оксид обрабатывается раствором перекиси водорода с последующей сушкой и откачкой при повышенной температуре. Предложенный механизм процесса включает в себя известные стадии разложения пероксида водорода с последующим депротонированием радикала HO_2^{\cdot} на поверхности оксида:



Поскольку анион-радикалы образуются при разложении радикалов HO_2^{\cdot} , образующихся в жидкой фазе, поверхность оксида должна только предоставить центры их разложения и стабилизации образующихся протона и анион-радикала. Такими центрами могут быть основные центры и люисовские кислотные центры соответственно. В то же время в условиях покрытия поверхности водой такие центры будут закрыты гидроксильными группами. В этом случае можно ожидать, что стабильные ион-радикалы из пероксида водорода образуются путем замены стабилизированной на катионе терминальной гидроксильной группы на ион-радикал кислорода с образованием воды:



Было исследовано образование анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$ из пероксида водорода на оксидах различной структурной модификации. На рис. 1 представлены спектры радикала для трех образцов: 1) $Ca-ZrO_2$ (5% Ca), структура кубическая с тетрагональными искажениями от ионов Ca, $s_{уд} = 72$ м²/г; 2) ZrO_2 тетрагональной модификации, $s_{уд} = 196$ м²/г; 3) ZrO_2 моноклинный, $s_{уд} = 91$ м²/г. В табл. 1 приведены параметры спектров ЭПР и концентрации анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$ для этих и других исследованных образцов. Как видно из рис. 1, параметры спектров анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$ практически не зависят от кристаллической структуры ZrO_2 .

Из исследованных образцов ZrO_2 различных модификаций самая высокая удельная концентрация анион-радикалов была зарегистрирована на поверхности диоксида циркония кубической модификации. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными ИК-спектроскопии по адсорбции CO [4], согласно которым, введение в диоксид

Таблица 1. Концентрация радикалов O_2^- , тестируемых методом ЭПР, после адсорбции пероксида водорода на Zr-содержащих носителях при комнатной температуре с последующим прогревом при 100°C в течение 2 ч и вакуумированием

№	Состав	g_z	$s_{уд}, м^2/г$	$c_1 \times 10^{-17}$	$c_2 \times 10^{-15}$	$c_3 \times 10^{-16}$
1	Zr-столбчатая глина	2.031	250	8.1	3.2	1.6
2	Zr-столбчатая глина (Ca)	2.030	458	20.1	4.4	2.2
3	Zr-столбчатая глина (Sr)	2.029	432	15.4	3.6	1.9
4	Zr-столбчатая глина (Ba)	2.030	433	12.7	2.9	1.5
5	5% Ca-ZrO ₂	2.033	72	9.4	13.0	1.3
6	ZrO ₂ (тетрагон.)	2.032	196	6.4	3.2	0.3
7	ZrO ₂ (моноклин.)	2.032	91	4.0	4.4	0.4

Примечание. Образцы 2–4 получены с использованием пилларирующих растворов цирконилхлорида с добавлением соответствующих хлоридных солей щелочно-земельных металлов (после отмывки и прокаливании при 400°C образцы не содержат катионов щелочно-земельных металлов) [5]. Образец 5 получен по методу Пекини [6], $t_{прок} = 600^\circ\text{C}$; образец 6 – методом осаждения (старение в щелочной среде), $t_{прок} = 500^\circ\text{C}$; образец 7 – методом осаждения с использованием мочевины (старение в кислой среде), $t_{прок} = 500^\circ\text{C}$; c_1 , c_2 и c_3 – концентрация O_2^- , выраженная в числе спинов на 1 г, 1 м² и 1 м² ZrO соответственно.

циркония катионов кальция до определенного предела приводит к увеличению концентрации координационно-ненасыщенных центров поверхности (катионов Zr^{4+}), а также вследствие его большего размера – к увеличению параметра решетки.

Были проведены исследования термической стабильности анион-радикалов O_2^- при откачке при разных температурах образца ZrO₂, залитого жидким пероксидом водорода при комнатной температуре. Зависимость концентрации парамагнитных центров от температуры вакуумирования образца представлена на рис. 2. Было установлено, что максимальная концентрация анион-радикалов O_2^- , достигаемая после откачки при 100°C, составляет 1.3×10^{16} спинов/м². Поэтому в последующих экспериментах после взаимодействия образца с пероксидом водорода всегда производили откачку при 100°C. Также заслуживает внимания тот факт, что заметные количества анион-радикалов O_2^- наблюдались даже после откачки при 300°C. Это свидетельствует о том, что анион-радикалы, полученные после взаимодействия образца с пероксидом водорода, обладают весьма высокой термической стабильностью и не разлагаются полностью при этой температуре.

Значительные концентрации анион-радикалов O_2^- были получены после взаимодействия пероксида водорода с глинами, содержащими в межслоевом пространстве наночастицы диоксида циркония (столбики), полученными с использованием пилларирующих растворов цирконилхлорида, модифицированных различными катионами (Ca, Sr, Ba, Ce) (табл. 1, рис. 1, спектр 4). Из табл. 1 видно,

что значение g_z анион-радикалов O_2^- , наблюдаемых после взаимодействия пероксида водорода с пилларированными глинами, несколько меньше, чем в случае образцов ZrO₂. Наблюдаемые различия, по-видимому, связаны с различием структур массивного диоксида циркония и наноразмерных столбиков, что может приводить к некоторому росту эффективного заряда на катионах циркония и соответствующему уменьшению значения g_z .

Из оценки концентраций анион-радикалов кислорода, полученных на различных носителях

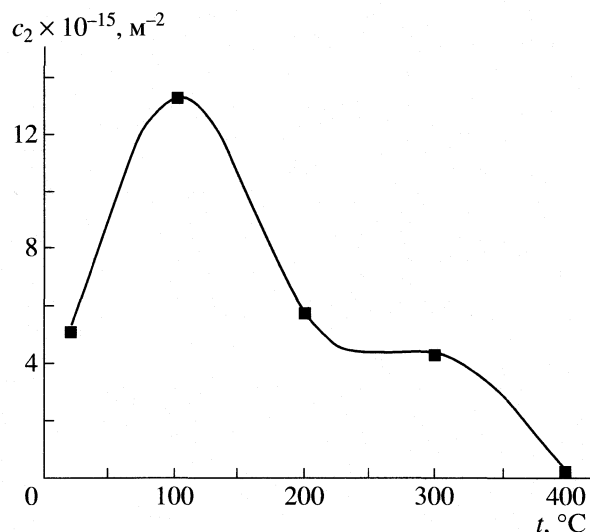


Рис. 2. Зависимость от температуры вакуумирования концентрации анион-радикалов O_2^- , наблюдаемых при комнатной температуре после взаимодействия ZrO₂ (моноклинная фаза) с H₂O₂ при комнатной температуре.

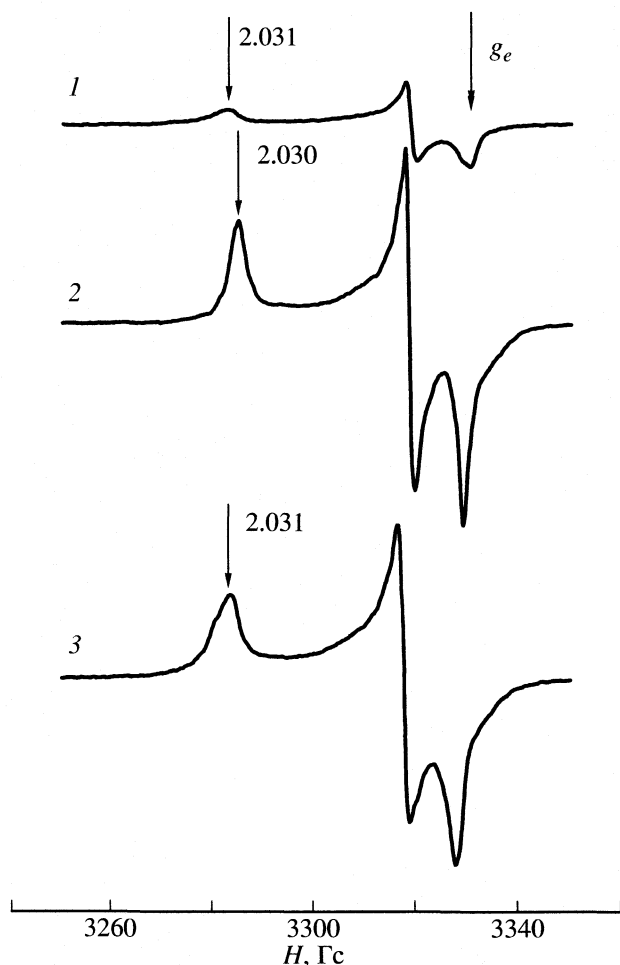
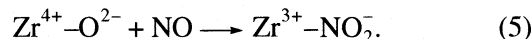


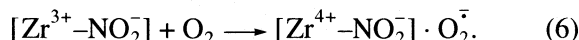
Рис. 3. Спектры ЭПР анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$, полученные в результате адсорбции смеси $NO + O_2$ на образцах диоксида циркония различной кристаллической структуры при комнатной температуре; 1–3 – см. рис. 1.

(табл. 1), видно, что для столбчатых глин, модифицированных различными катионами, концентрация адсорбированных анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$ варьируется в пределах $(1.9 - 4.4) \times 10^{16}$ спинов/м². Согласно этим данным, концентрация анион-радикалов кислорода на образцах столбчатых глин выше, чем на массивных образцах диоксида циркония (в пересчете на поверхность ZrO_2). При этом по данным ИК-спектроскопии при адсорбции CO концентрация координационно-ненасыщенных катионов циркония для столбчатых глин существенно меньше, чем для массивных образцов, в то время как концентрация гидроксильных групп существенно выше [5, 7]. Полученные результаты позволяют полагать, что для наночастиц диоксида циркония в столбчатых глинах стабилизация ион-радикалов кислорода в координационной сфере катионов циркония происходит путем замещения терминальных гидроксильных групп.

Совместная адсорбция кислорода и NO на поверхности ZrO_2 при комнатной температуре является еще одним новым интересным способом получения анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$ [8]. В ряде работ по адсорбции NO_x на поверхности различных оксидов, включая ZrO_2 , предполагается, что в результате реакции NO с низкокоординированными решеточными ионами O^{2-} образуются нитриты [9, 10]:



Образование нитритов сопровождается переносом электрона с молекулы NO на низкокоординированный катион Zr^{4+} . В присутствии кислорода этот электрон может быть захвачен молекулой кислорода, стабилизированной на близлежащем низкокоординированном катионе Zr^{4+} , с образованием анион-радикала кислорода согласно реакции:



На рис. 3 представлены спектры ЭПР анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$, полученные при адсорбции смеси $NO + O_2$ на диоксиде циркония различных структурных модификаций (кубической, тетрагональной и моноклинной). Для образцов моноклинной и тетрагональной модификации значения g -факторов совпадают ($g_z = 2.030$, $g_y = 2.009$, $g_x = 2.002$); для образца $Ca-ZrO_2$ (Ca 5%) кубической модификации $g_z = 2.031$. Полученные значения g_z заметно меньше, чем на тех же образцах после взаимодействия с пероксидом водорода. По-видимому, NO_x выступает в роли электроноакцепторного лиганда, связанного с тем же атомом Zr , что и анион-радикалы $O_2^{\cdot-}$. Это приводит к заметному росту положительного заряда на атоме циркония, что, в свою очередь, сдвигает положение g_z -компоненты спектра ЭПР анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$.

Из рис. 3 видно, что максимальное значение концентрации парамагнитных центров получено на ZrO_2 моноклинной модификации (1.3×10^{16} спинов/м²), что в 2 раза превышает значение для тетрагональной (6.3×10^{15} спинов/м²) и в 3 раза – для кубической модификации (4.6×10^{15} спинов/м²) (см. табл. 2). Хорошо известно, что вакуумирование приводит к дегидроксилированию поверхности, в первую очередь за счет удаления терминальных гидроксильных групп. В то же время для моноклинной модификации диоксида циркония концентрация терминальных гидроксильных групп на поверхности существенно выше, чем для тетрагональной и кубической фаз [12].

Адсорбция смеси $NO + O_2$ на стабилизированные наностолбиками диоксида циркония глины не привела к появлению спектра ЭПР анион-радикалов $O_2^{\cdot-}$. Этот результат указывает на особеннос-

Таблица 2. Концентрация радикалов O_2^- , тестируемых методом ЭПР после адсорбции смеси NO (1 Торр) + O_2 (1 Торр) при комнатной температуре

Образец	g_z	$c_1 \times 10^{-17}$	$c_2 \times 10^{-15}$
5	2.031	3.3	4.6
5'	2.030	4.2	2.5
6	2.030	12.3	6.3
7	2.030	11.8	13.0

Примечание. Образец 5' (2.4%Ca – ZrO₂) приготовлен методом соосаждения с добавлением поливинилового спирта, прокален при 600°C [11], $s_{уд} = 165 \text{ м}^2/\text{г}$; обозначения см. в табл. 1.

ти строения наностолбиков диоксида циркония, входящих в состав столбчатых глин, отличных от массивных образцов диоксида циркония. Согласно данным [8], нитрозильные комплексы наблюдаются в заметном количестве для тех образцов диоксида циркония, на поверхности которых присутствуют сильные координационно-ненасыщенные (льюисовские) центры, которых нет у наноразмерных столбиков. Поэтому для последних систем и не наблюдается образования анион-радикалов кислорода из смеси NO + O_2 .

Таким образом, для характеристики активных центров цирконийсодержащих катализаторов нами использованы две существенно различные методики (разложение H_2O_2 и соадсорбция смеси NO + O_2) генерации анион-радикалов кислорода. Показано, что механизмы протекающих реакций существенно различны и требуют наличия на поверхности различных типов активных центров. При исследовании наноструктурированных столбчатых глин, содержащих наночастицы диоксида циркония, установлено, что высокую концентрацию анион-радикалов кислорода удается получить только при их взаимодействии с пероксидом водорода. Получение анион-радикалов кислорода на поверхности столбчатых глин при совмест-

ной адсорбции NO и кислорода оказалось невозможным, что свидетельствует о существенном различии в свойствах нитрозильных комплексов, образующихся на наностолбиках оксида циркония в составе столбчатых глин по сравнению с аналогичными комплексами на поверхности массивных оксидов циркония.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-33178), Интеграционного проекта Президиума РАН (8.23) и Международного благотворительного научного фонда им. К.И. Замараева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gil A., Gandia L.M. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 2000. № 42. P 146.
2. Yang R.T., Trappiwattanannon N., Long R.Q. // Appl. Catal B: Environment. 1998. № 19. P 289.
3. Anpo M., Che M., Fubini B. et al. // Topics in Catalysis. 1999. № 8. P. 189.
4. Sadykov V.A., Ivanova A.S., Ivanov V.P. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Ser. (Advanced Catalytic Materials). 1997. V. 454. P. 1994.
5. Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Doronin V.P. et al. // Topics in Catalysis. 2005. № 32. P. 29.
6. Clearfield A, Roberts B.D., Subramanian M.A. // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 219.
7. Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Doronin V. P. et al. // Chemistry for Sustainable Development. 2003. № 11. P. 249.
8. Konin G.A., Il'ichev A.N., Matyshak V.A., Korchak V.N. // Mendeleev Commun. 2000. P. 197.
9. Martinez-Arias A., Soria J., Conesa J.C. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1995. № 91. P. 1678.
10. Hadjiivanov K.I. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2000. № 42. P. 71.
11. Sadykov V.A, Bunina R.V., Alikina G.M. et al. // J. Catalysis. 2001. P. 117.
12. Benfer S., Knozinger E. // J. Mater. Chem. 1999. № 9. P. 1203.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОБРОМИДОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ, ИХ ОКСА- И ТИАЗАМЕЩЕННЫХ

© 2006 г. Е. В. Румянцев*, Е. В. Антипа**, М. Б. Березин**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

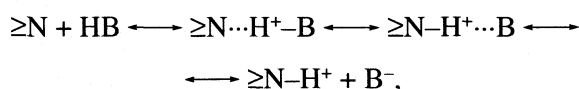
E-mail: evr@isuct.ru

Поступила в редакцию 13.09.2005 г.

Приведены данные ИК-спектроскопического исследования твердых образцов гидробромидов ряда алкилзамещенных α,α -, α,β - и β,β -дипирролилметенов, их окса- и тиазамещенных в таблетках KBr в частотном диапазоне 400–4000 см^{-1} . На основе анализа колебательных спектров сделан вывод об идентичности NH-связей в пиррольных фрагментах α,α -дипирролилметена, в отличие от α,β - и β,β -изомеров. Обсуждено влияние функционального замещения в молекуле дипирролилметена на частоты валентных колебаний NH-связей. Обнаружена удовлетворительная корреляция частот колебаний NH-связей с энтальпиями испарения газообразного бромоводорода из кристаллических образцов при нагревании, что позволяет применять данные ИК-спектроскопии в качестве критериев стабильности солей дипирролилметенов и их окса- и тиазамещенных.

Биологическая значимость и широкие возможности практического применения [1, 2] линейных олигопирролов базируются на уникальном наборе их физико-химических свойств, в том числе: высокой хромофорной активности, способности к кислотно-основным взаимодействиям и селективному связыванию ионов d -металлов, структурно-конформационной инвариантности и др. [3, 4].

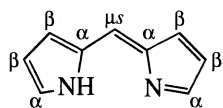
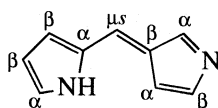
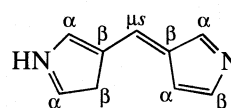
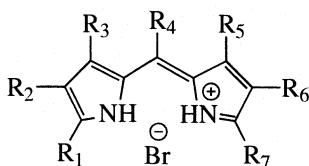
Известно, что под действием кислорода воздуха, света и температуры линейные ди- и тетрапирролы подвергаются окислению с образованием различных продуктов [4]. Дипирролилметены и биладиены- a,c легко образуют соли с неорганическими кислотами, которые традиционно используются в препаративном синтезе порфиринов и характеризуются значительно большей термической устойчивостью к окислению по сравнению со свободными основаниями. Поэтому применение олигопиррольных соединений в препаративной и других областях химии требует четких представлений о влиянии молекулярной структуры на термодинамическую и кинетическую устойчивость различных химических форм пигментов данного класса к окислению. Стабильность протонированных форм дипирролилметенов определяется основностью атома азота одного их гетероколец лиганда и зависит от условий [5] и глубины протекания процесса протонирования:



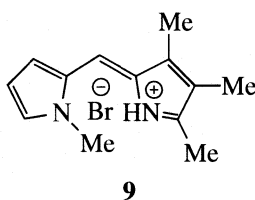
где B – основание, как правило, галогенид – анион.

В работах [6–9] анализируются термодинамические и кинетические характеристики устойчивости гидробромидов ряда алкилзамещенных дипирролилметенов, их окса- и тиазамещенных, а также линейного тетрапиррола – биладиена- a,c в различных агрегатных состояниях в зависимости от строения гетероциклического лиганда, природы среды и температуры. Для оценки термической и кинетической устойчивости солей линейных олигопирролов предложены корреляционные соотношения между параметром основности (средство к протону) лигандов и энтальпиями испарения бромоводорода из их кристаллических солей.

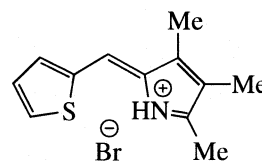
Настоящая работа является продолжением начатых ранее исследований по определению корреляционных критериев устойчивости к окислению линейных ди- и тетрапирролов и их солей. Для установления взаимосвязи между молекулярной структурой и спектральными свойствами протонированных форм линейных дипирролов в данной работе были измерены ИК-спектры кристаллических образцов (таблетки с KBr) гидробромидов широкого ряда алкилзамещенных α,α -, α,β - и β,β -дипирролилметенов (соединения 1–9, 12, 13), их окса- и тиазамещенных форм (соединения 10, 11):

 α, α' -дипирролилметен α, β' -дипирролилметен β, β' -дипирролилметен

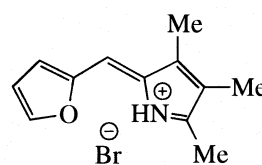
- 1: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H, R_5 = R_6 = R_7 = Me$;
- 2: $R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = Me, R_1 = R_4 = H$;
- 3: $R_1 = R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = Me, R_2 = R_4 = H$;
- 4: $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = Me, R_4 = H$;
- 5: $R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = Me, R_2 = Et, R_4 = R_6 = H$;
- 6: $R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = Me, R_2 = R_6 = Et, R_4 = H$;
- 7: $R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = Me, R_2 = R_6 = Bu, R_4 = H$;
- 8: $R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = Me, R_2 = R_6 = Et, R_4 = Ph$.



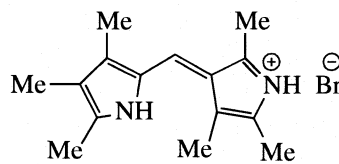
9



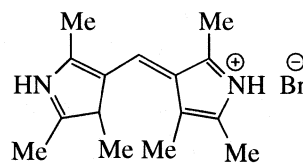
10



11



12



13

Как известно [10, 11], метод ИК-спектроскопии позволяет не только идентифицировать соединения, но и проследить за изменением характеристик отдельных химических связей в молекуле по мере ее структурной модификации. Исследование ряда соединений с закономерно усложняющейся структурой позволяет уточнить отнесение различных колебаний к отдельным фрагментам структурного остова молекулы.

В настоящем исследовании особое внимание уделено изучению колебательных характеристик NH-связи в дипирролилметенах, их окса- и тиазамещенных с целью установления спектральных закономерностей, обусловленных спецификой молекулярной структуры (наличие системы делокализованных π -электронов и гетероатомов) и разработкой критериев оценки устойчивости соединений по данным ИК-спектроскопии, так как известно [12], что сдвиги частот характеристических колебаний NH-связи весьма чувствительны к измене-

ниям электронного состояния гетероциклической молекулы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, очистку и идентификацию исследуемых соединений проводили в соответствии с [13, 14]. ИК-спектры кристаллических образцов соединений 1–13 в таблетках KBr были зарегистрированы на ИК-фурье-спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP в частотном диапазоне 400–4000 cm^{-1} при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Концентрация образцов подбиралась таким образом, чтобы коэффициент пропускания наиболее интенсивной полосы составлял не менее 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектр родоначальника соединений данной группы – пиррола к настоящему времени полностью расшифрован [15]. Известно, что валентные колебания NH-связи пиррола в твердом со-

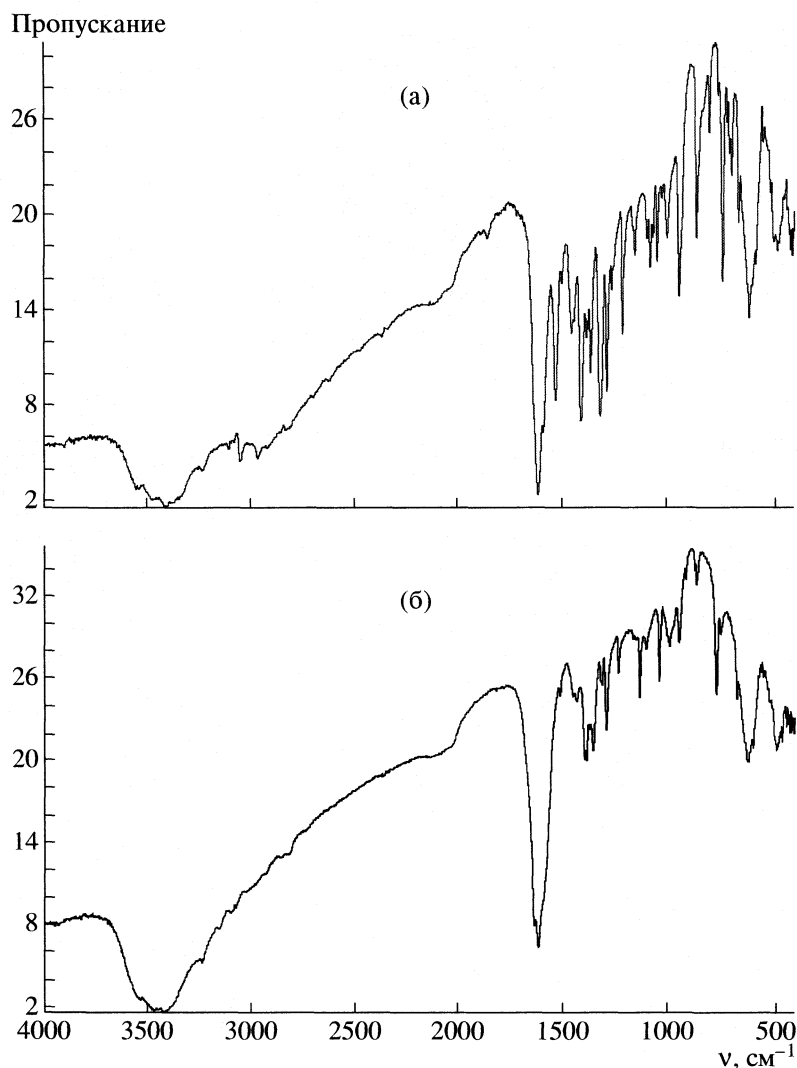


Рис. 1. ИК-спектры соединений 1 (а), 8 (б), 11 (в), 12 (г) (в таблетке KBr).

стоянии проявляются в области $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$, в растворах хлороформа наблюдается расщепление на две компоненты (3400 и 3497 см^{-1}). При разбавлении раствора интенсивность полосы 3497 см^{-1} возрастает, что свидетельствует о том, что полоса 3400 см^{-1} соответствует ассоциированной, а 3497 см^{-1} – мономерной форме пиррола. Теоретические расчеты, проведенные для изолированной молекулы пиррола, показывают для полосы валентных NH-колебаний максимум в области 3491 см^{-1} . К валентным колебаниям C–H-связей пиррола относят две отчетливые полосы при 3100 и 3130 см^{-1} . Полуэмпирический расчет РМЗ [16] показывает, что полоса большей интенсивности (3100 см^{-1}) соответствует колебаниям $\text{C}_\alpha\text{--H}$ -связей, а меньшей интенсивности – колебаниям $\text{C}_\beta\text{--H}$ -связей. К скелетным колебаниям пиррола относят частоты при: 1350 см^{-1} (полоса большей интенсивности) и 1530 см^{-1} (средней интенсивности).

При переходе от пиррола к дипирролилметану происходит низкочастотный сдвиг (приблизительно на 40 см^{-1}) полосы валентных NH-колебаний, а при наличии фенильного заместителя в мезо-положении дипирролилметана эта полоса сдвигается еще на 15 см^{-1} в коротковолновую область спектра. При этом наблюдается смещение полосы валентных колебаний C–H-связи пиррола в высокочастотную область на $\sim 20 \text{ см}^{-1}$.

Представляет особый интерес проследить изменения в ИК-спектрах при алкильном, арильном и гетероатомном замещении в молекулах дипирролилметанов. На рис. 1 приведены ИК-спектры соединений 1, 8, 11 и 13, отнесение полос в которых (табл. 1, 2) проведено с использованием данных [15, 17, 18].

Как следует из анализа полученных результатов, сопряженные гетероциклы дипирролилметанов, как правило, имеют колебательные спек-

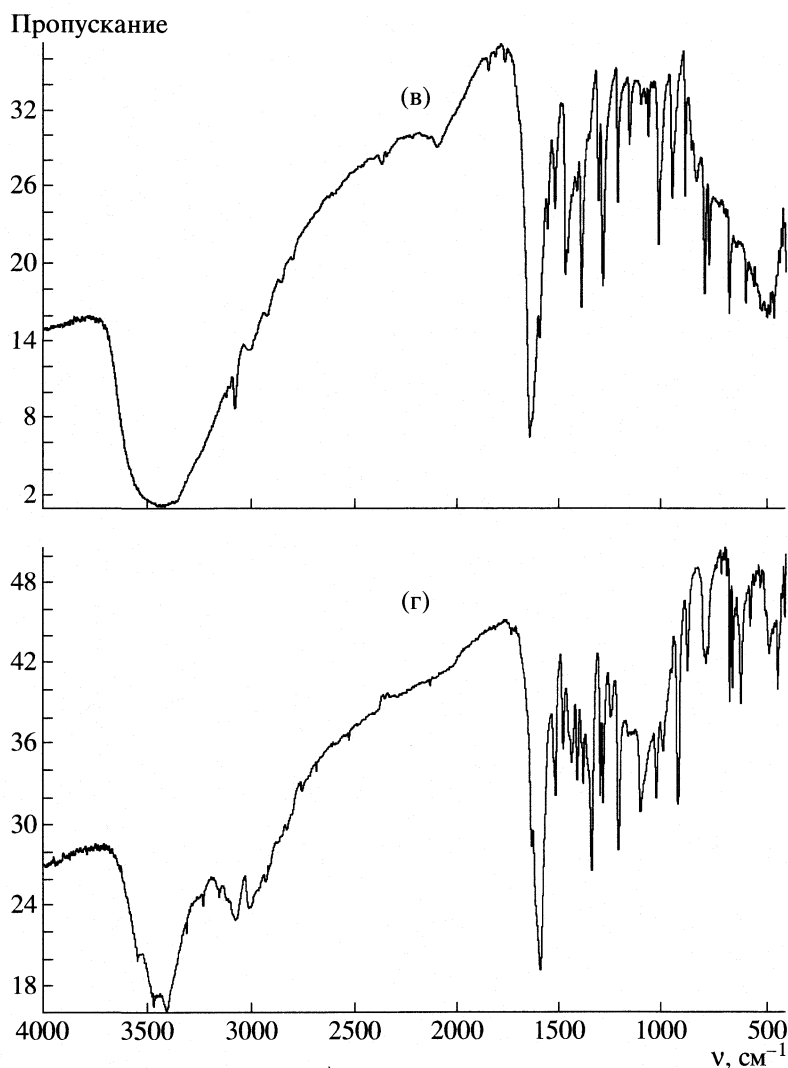


Рис. 1. Окончание.

ры, характерные для вторичных аминов [15]. В спектрах соединений **1–13** присутствуют полосы поглощения вторичных аминов, отличающиеся значительной интенсивностью. Кроме того, присутствуют интенсивные полосы поглощения, соответствующие скелетным и внеплоскостным колебаниям гетероциклических колец. Анализ спектров показывает, что основное аналитическое значение имеет поглощение в области 3400–3500 см^{-1} , соответствующее валентным колебаниям NH-связей. Кроме валентных колебаний, в диапазоне 1590–1650 см^{-1} наблюдаются высокоинтенсивные полосы деформационных колебаний связей N–H.

Отсутствие заметного расщепления полос, соответствующих частотам $\nu_{\text{N-H}}$ и $\delta_{\text{N-H}}$ (рис. 1а, 1б), свидетельствует об одинаковом характере связей N–H в обоих пиррольных фрагментах соединений **1–8**, что позволяет сделать вывод о глубоком про-

тонировании [12] пирроленинового атома азота. Переход от свободного лиганда дипирролилметена **4** к его гидробромиду приводит к низкочастот-

Таблица 1. Валентные и деформационные колебания NH-связей в ИК-спектрах соединений **1–13**

Соединение	Тип колебаний		Соединение	Тип колебаний	
	$\nu_{\text{N-H}}$	$\delta_{\text{N-H}}$		$\nu_{\text{N-H}}$	$\delta_{\text{N-H}}$
1	3404	1619	8	3426	1618
2	3421	1622	9	3415	1614
3	3416	1623	10	3414	1620
4	3415	1601	11	3425	1644
5	3413	1633	12	3414	1593
6	3405	1606	13	3415	1618
7	3408	1608			

Таблица 2. Скелетные ($\nu_{ск}$) и внеплоскостные ($\nu_{вк}$) колебания пиррольных фрагментов в ИК-спектрах соединений 1–8

Соединение	$\nu_{ск}, \text{см}^{-1}$				Внеплоскостные колебания пиррольных колец, $\nu_{вк}, \text{см}^{-1}$	
	1533	1412	1321	1145	838	780
1	1533	1412	1321	1145	838	780
2	1535	1427	1320	1110	851	790
3	1536	1443	1355	1107	863	782
4	1518	1440	1373	1150	841	770
5	1535	1441	1350	1165	837	738
6	1520	1444	1383	1166	926	771
7	1519	1436	1361	1161	884	774
8	1511	1425	1322	1125	853	768
9	1500	1460	1335	1105	859	775
10	1525	1440	1357	1110	851	758
11	1541	1465	1392	1148	825	765
12	1519	1432	1343	1107	877	722
13	1533	1412	1321	1110	863	737

ному сдвигу ν_{N-H} на 40 см^{-1} , что вызвано понижением электронной плотности на N-атомах и усилением делокализации эффективного положительного заряда по всей сопряженной π -системе вследствие увеличения симметрии молекулы [12]. Таким образом, гидробромиды дипирролилметенов можно рассматривать как комплексы с переносом заряда, где роль донора электронной пары выполняет ион Br^- , а роль акцептора – протонированная форма дипирролилметена H_2L^+ . Этот вывод согласуется с данными электронной спектроскопии: в ЭСП растворов гидробромидов дипирролилметенов присутствует полоса переноса заряда, лежащая в ближней УФ-области [13].

Отнесение полос в ИК-спектре соединения 8 (рис. 1б) указывает на наличие валентных колебаний CН-связей бензольного кольца (3065 см^{-1}), “пульсационных” колебаний ароматического кольца (1500 см^{-1}) [19, 20] и появление характеристических колебаний монозамещенных бензолов в области $1667\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$, соответствующих обороту и комбинационным полосам.

N-Метилирование пиррольного кольца (соединение 9) сопровождается появлением в ИК-спектре полосы деформационных колебаний метильной группы, присоединенной к атому азота (1426 см^{-1}).

Замена одного из пиррольных колец на тиофеновое (соединение 10) и фурановое (соединение 11) сопровождается появлением в колебательных спектрах характеристических полос тиофена и фурана. Полоса при 1265 см^{-1} свидетельствует о наличии серы в пятичленном кольце, единичная полоса, присущая тиофену при 847 см^{-1} , перекрывается с внеплоскостными колебаниями пиррольного

кольца соединения 10. В ИК-спектре фуранового производного 11 (рис. 1в) наблюдается расщепление полосы при $1560\text{--}1675 \text{ см}^{-1}$, что может быть связано с перекрыванием частот валентных колебаний фуранового фрагмента и деформационных колебаний связи N–H. Дополнительные полосы в области $3000\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ могут свидетельствовать о возможности образования слабых внутримолекулярных водородных связей: $>\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}\leq$ (соединение 11) и $>\text{S}\cdots\text{H}-\text{N}\leq$ (соединение 10).

В случае соединений 12 и 13 наблюдается незначительное расщепление полос, соответствующих ν_{N-H} и δ_{N-H} , что, по-видимому, связано с неэквивалентностью связей N–H в пиррольных фрагментах α,β - и β,β -изомеров дипирролилметена.

Сопоставление данных по увеличению частоты ν_{N-H} (табл. 1) приводит к следующему ряду соединений:

$$1 < 6 < 7 < 5 < 10 = 12 < 9 = 4 = 13 < 3 < 2 < 11 < 8.$$

На основании выявленной последовательности можно сделать ряд выводов относительно влияния молекулярной структуры дипирролилметенов и их аналогов на состояние единой π -электронной системы их молекул, образованной за счет сопряжения π -систем двух пятичленных гетероциклов.

Во-первых, увеличение степени метилирования различных положений пиррольных колец (соединения 1, 4, 9, 3), сопровождающееся усилением $+I$ -индукционного эффекта замещения, приводит к росту частот ν_{N-H} . Это может свидетельствовать об уменьшении степени вовлечения электронной пары пиррольного атома азота в π -систему, в результате чего ковалентность связи N–H повышается. Следует отметить, что замена метильных на этильные и бутильные группы (соединения 4, 5, 6, 7) приводит к незначительному уменьшению частоты ν_{N-H} , что, очевидно, вызвано понижением основности гетероатомов за счет затухания $+I$ -индукционного эффекта заместителей с ростом длины их алкильной цепи.

Во-вторых, введение фенильного фрагмента в мезо-положение сопровождается максимальным увеличением частоты ν_{N-H} (соединение 8), а, следовательно, и ковалентности NH-связей. Это, по-видимому, может быть вызвано как $+I$ -индукционным эффектом замещения, так и понижением ароматичности сопряженной π -системы молекулы дипирролилметена вследствие нарушения ее плоскостной структуры при введении фенильного заместителя.

В-третьих, замена пиррольного цикла на тиофеновый и фурановый (соединения 1, 10, 11) приводит к заметному увеличению частоты ν_{N-H} , что, очевидно, вызвано ростом основности атомов азота пиррольного фрагмента за счет понижения степени вовлечения электронной пары N-атома в π -сопряженную систему вследствие уменьшения

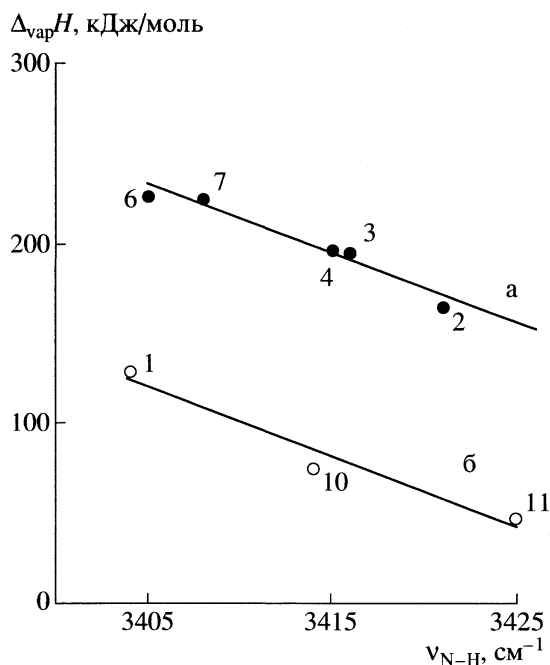


Рис. 2. Зависимости энтальпии испарения НВг ($\Delta_{\text{vap}}H$) из твердых образцов соединений **2, 3, 4, 6, 7** (а) и **1, 10, 11** (б) от частот валентных колебаний NH-связи (ν_{N-H}) в ИК-спектрах их кристаллических образцов.

π -донорности пятичленных гетероциклов в ряду: пиррол > тиофен > фуран [20].

Сравнительный анализ результатов ИК-спектроскопии и данных дифференциального термического анализа [7, 9] позволил обнаружить корреляции между энтальпиями испарения ($\Delta_{\text{vap}}H$) газообразного НВг из кристаллических солей дипирролилметенов (соединения **1, 2, 3, 4, 6, 7, 10** и **11**) в процессе их деструкции при нагревании в атмосфере кислорода воздуха и значениями ν_{N-H} . Как известно [9], величины $\Delta_{\text{vap}}H$ достаточно точно отражают энергию межмолекулярных взаимодействий, в данном случае, связей $\geq N \cdots N \cdots N \cdots N \cdots N$ в солях. Для соединений **2, 3, 4, 6** и **7** корреляция (рис. 2а) описывается уравнением: $\Delta_{\text{vap}}H = -3.7711(\nu_{N-H}) + 13073$, $R^2 = 0.9446$; а для соединений **1, 10** и **11** уравнением: $\Delta_{\text{vap}}H = -3.8338(\nu_{N-H}) + 13174$, $R^2 = 0.9534$ (рис. 2б). Анализ корреляционных уравнений свидетельствует, что уменьшение значений ν_{N-H} сопровождается увеличением величин $\Delta_{\text{vap}}H$, что позволяет сделать следующий важный вывод: при усилении делокализации положительного заряда по π -системе хромофора возрастает вклад ионной составляющей в энергию связи $[H_2L]^+ \cdots Br^-$, что и приводит к повышению величин $\Delta_{\text{vap}}H$ бромоводорода, т.е. увеличению энергетической устойчивости соли. Таким образом, данные колебательной спектроскопии кристаллических образцов солей дипирролилметенов мо-

гут быть использованы для сравнительной оценки их энергетической устойчивости.

Авторы благодарят Б.Д. Березина (Институт химии растворов РАН) за ценные консультации и помощь при обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96341).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. O'Carra. Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Amsterdam, 1975. 123 p.
2. Брумтон Г. Биохимия природных пигментов. М.: Мир, 1986. С. 209.
3. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. The Porphyrin Handbook. N.Y.: Acad. Press, 2003. V. 13. P. 211.
4. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Азотсодержащие гетероциклы / Под ред. П.Г. Сэммса. М.: Химия, 1985. Т. 8. С. 332.
5. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
6. Румянцев Е.В., Шейнин В.Б., Антина Е.В. М., 2003. – Деп. в ВИНТИ 07.07.03. № 1302-B2003.
7. Антина Е.В., Гусева Г.Б., Румянцев Е.В. М., 2003. – Деп. в ВИНТИ 25.07.03. № 1463-B2003.
8. Румянцев Е.В., Антина Е.В. // Тез. докл. VI Школы по химии порфиринов и родственных соединений и конференции “Новые достижения в синтезе тетрапирролов”. 17–22 января 2005 года, НИИ химии СПбГУ, С.-Петербург, 2005. С. 78.
9. Румянцев Е.В., Гусева Г.Б., Антина Е.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 219.
10. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003. 683 с.
11. Прикладная инфракрасная спектроскопия / Под ред. Д. Кендалла. М.: Мир, 1970. 376 с.
12. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
13. Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б. и др. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 1. С. 135.
14. Чернова О.М., Березин М.Б., Антина Е.В., Семейкин А.С. М., 2001. Деп. в ВИНТИ дата № 673-B2001.
15. Большаков Г.Ф., Е.А. Глебовская, Каплан З.Г. Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений. Л.: Химия, 1967. 168 с.
16. Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 656.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. Розенберга Е.Л., Коппеля С.И. М.: Мир, 1976. 544 с.
18. Антина Е.В., Румянцев Е.В., Захарова С.П. М., 2005. –Деп. в ВИНТИ. 20.07.2005. № 1068-B2005.
19. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высш. школа, 1999. 768 с.
20. Пожарский А.Ф. // Пятичленные ароматические гетероциклы. Рига: Зинатне, 1979. С. 25.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**СОРБЦИЯ БУТАНА, ПРОПАНА, ЭТАНА, МЕТАНА
И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА АСФАЛЬТЕНЕ**

© 2006 г. А. Н. Дмитриевский*, А. А. Прибылов**, Н. А. Скибицкая*, Л. А. Зекель****,
А. П. Кубышкин***, М. Я. Шпирт*****

Российская академия наук

**Институт проблем нефти и газа, Москва*

***Институт физической химии, Москва*

****Институт проблем лазерных и информационных технологий, Москва*

*****Институт горючих ископаемых, Москва*

E-mail: pribylov@phycs.ac.ru

Поступила в редакцию 05.07.2005 г.

Измерены изотермы сорбции бутана, пропана, этана, метана и диоксида углерода при температурах 303, 323 и 343 К на асфальтене, элементный состав которого был определен. Рассмотрен характер изменения изотерм сорбции для всех сорбционных систем в зависимости от давления и температуры. Определены из экспериментальных данных начальные теплоты сорбции, которые были сопоставлены с рассчитанными энергиями взаимодействия молекул с асфальтеном. По результатам анализа полученных данных сделан вывод о том, что асфальтен как сорбент относится к классу набухающих аморфных сорбентов.

Вмещающие породы газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений являются природным минерально-органическим полимером, в состав которого входят высокомолекулярные вещества неуглеводородного (смолы, асфальтены) и углеводородного (твердые парафины, масла) состава [1–5]. Имелись большие основания предполагать, что такие высокомолекулярные компоненты могут сорбировать и удерживать в себе большие объемы углеводородных (метан, этан, пропан, бутан) и не углеводородных (CO_2 и др.) газов. При оценке запасов сырья в газоконденсатных месторождениях количества сорбированных газов на асфальтенах и других высокомолекулярных компонентах не учитываются, поскольку неизвестны их сорбционные свойства. Настоящее сообщение посвящено исследованию сорбционных свойств асфальтенов, выделенных из породы Оренбургского газоконденсатного месторождения. В данном сообщении также поднимается вопрос, являются ли асфальтены при сорбции ими таких газов как бутан, пропан, этан, метан и диоксид углерода твердыми сорбентами аналогично углеродным, силикагелям, цеолитам или их можно отнести к особому классу сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов индивидуальных асфальтенов были использованы пробы асфальто-смолопарафиновых солевых отложений (АСПО) Оренбургского газоконденсатного месторожде-

ния, отобранные из аппаратов комплексной подготовки газа, вынесенные из пласта вместе с конденсатом. Схема выделения и разделения высокомолекулярного сырья была аналогична схемам, описанным в литературе [6]. Использованные в экспериментах асфальтены имели рыхлую структуру (насыпная масса – 0.35 г/см^3), размеры частиц от 22 до 60 мкм, плотность – 1.13 г/см^3 . Содержание элементов (мас. %) в асфальтенах приведено ниже: 78.4 (C), 8.2 (H), 9.0 (S), 0.4 (N), 0.12 (V), 0.085 (Ni); зольность – 0.2%.

Для выполнения экспериментальных исследований по сорбции газов использовали объемно-весовую установку [7]. Параметры газовой фазы в системе определялись по уравнению состояния. Для метана, этана и CO_2 использовали многоконстантные уравнения состояния газов [8, 9]. Для бутана и пропана плотности газов для различных температур определяли из зависимости ρ_g от температуры и давления [10].

При выборе диапазона давлений и интервала температур сорбции авторы исходили из необходимости максимального приближения к тем условиям, в которых находятся породы (а в них и высокомолекулярные соединения), при которых осуществляется добыча природного газа (давление до 30 МПа и температура 30–70°C) Оренбургского газоконденсатного месторождения. Измерение изотерм сорбции бутана, пропана, этана, метана и диоксида углерода на асфальтене производилось при 303, 323 и 343 К. Расчет изотерм сорбции вышеуказанных газов на асфальтене при

фиксированной температуре и равновесном давлении происходил по уравнению

$$a, \Gamma(\text{ммоль/г}) = \frac{(m - \rho_{\Gamma} V_{\text{д}}) 1000}{M m_{\text{адс}}}, \quad (1)$$

где m – масса газа, поступившая в адсорбер с сорбентом и фиксируемая весами установки, M – молекулярный вес газа, $m_{\text{адс}}$ – масса асфальтена, $V_{\text{д}}$ – доступный объем для молекул газа. Доступный объем определялся следующим образом: из известного объема пустого адсорбера вычитался объем, занимаемый сорбентом – асфальтеном $m_{\text{адс}}/\rho_{\text{адс}}$. Считается, что значение плотности спеченного асфальтена $\rho_{\text{адс}} = 1.1 \text{ г/см}^3$ соответствует плотности самой асфальтеновой матрицы. В этом случае вычисляемые величины сорбции по (1) являются избыточными величинами сорбции – Γ . Однако почти все теоретические модели сорбции основаны на представлении абсолютной сорбции (а), да и саму промышленность интересуют абсолютные величины сорбции, связь между ними определяется как

$$a = \Gamma + \rho_{\Gamma} W, \quad (2)$$

где W – адсорбционный объем. Под адсорбционным объемом понимается пространство вблизи поверхности сорбента, а также объем микропор (<2 нм), где плотность сорбированного вещества значимо отличается от плотности равновесной газовой фазы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего, необходимо охарактеризовать процесс сорбции газов на асфальтене, т.е. выяснить связан ли он с сорбцией в микропорах – W и на поверхности сорбента – S , как на твердом пористом сорбенте, или с процессом диффузии молекул в матрицу сорбента. Для этой цели рассмотрим, зависят ли W , определенные для асфальтена, от сорбируемого газа и как эти значения соотносятся с величинами сорбции, сравним также вид изотерм сорбции газов на асфальтене в зависимости от давления равновесной газовой фазы с видом изотерм сорбции на других твердых сорбентах. При адсорбции паров или газов на микропористых твердых сорбентах, например на активном угле, значения W , определенные при температурах $\sim 20^\circ\text{C}$, как по парам (бензол), так и по газам (метан), полностью совпадали [7].

Если считать, что асфальтен можно отнести к твердым сорбентам, тогда к сорбционным системам асфальтен – газ можно применять те термодинамические подходы, а также методы структурного анализа, которые разработаны к настоящему времени. Основным методом определения W является метод, основанный на уравнении Дубинина–Радушкевича (ДР) [11] для сорбции ве-

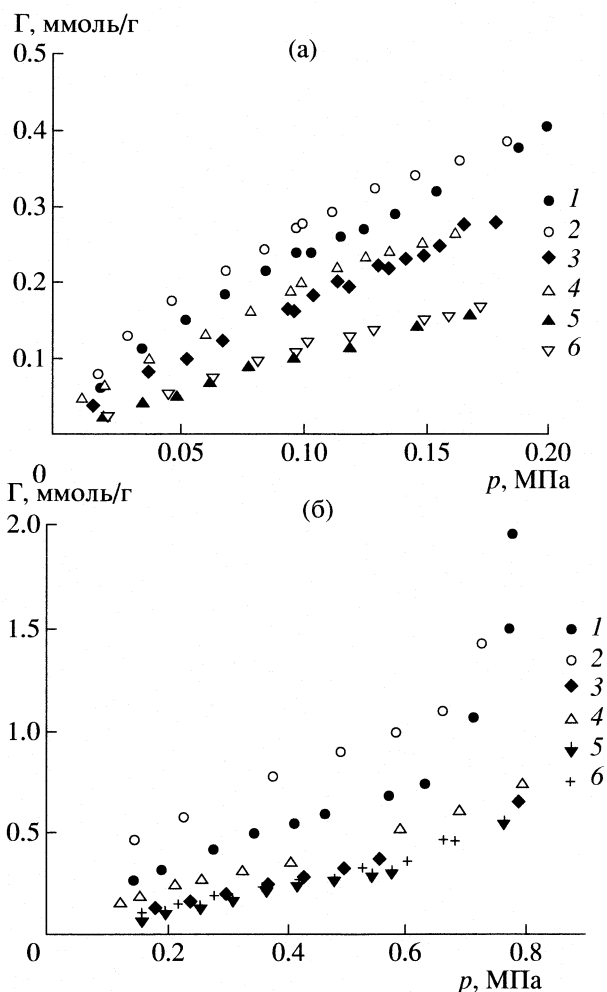


Рис. 1. Изотермы избыточной сорбции бутана (а) и пропана (б) при 303 (1, 2), 323 (3, 4), 343 К (5, 6); 1, 3, 5 – сорбция, 2, 4, 6 – десорбция.

ществ при температурах ниже или вблизи критической точки $T_{\text{кр}}$. Суть метода заключается в том, что изотерма сорбции, представленная в координатах этого уравнения $\ln(\Gamma) - f(\ln p_0/p)^2$, хорошо описывается линейной функцией. Из этой зависимости находят предельную величину сорбции (Γ_0) и, поделив ее на плотность сорбтива, которая предполагается равной плотности жидкости ($\rho_{\text{ж}}$) при данных p и T , вычисляют значение W . Если изотерма сорбции, представленная в координатах уравнения ДР при повышенных давлениях равновесной газовой фазы, отклоняется от линейной зависимости в сторону больших величин сорбции, то по разработанной методике [11] находят W_2 вторичной пористости.

Система асфальтен – бутан

На рис. 1а представлены изотермы избыточной сорбции и десорбции бутана ($T_{\text{кр}} = 425.16 \text{ К}$) для 303, 323 и 343 К, рассчитанные по (1). Как видно на

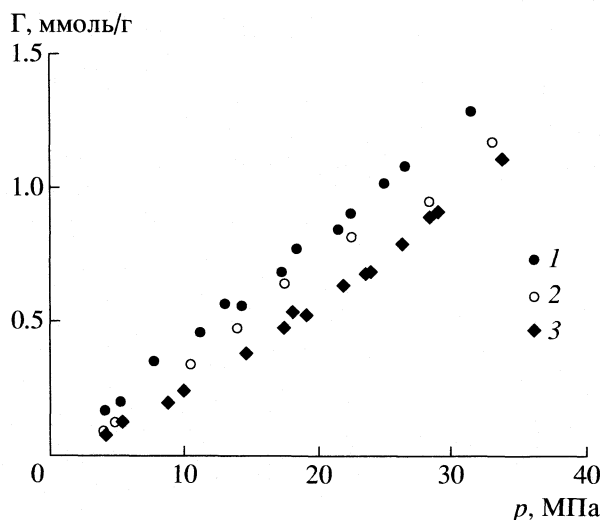


Рис. 2. Изотермы избыточной сорбции этана на асфальтене при 303 (1), 323 (2), 343 К (3), 1–3 – сорбция и десорбция.

рис. 1а, во-первых, наблюдается температурная зависимость величины сорбции, т.е. с увеличением температуры уменьшается ее значение аналогично сорбции газов на твердых адсорбентах; во-вторых, при всех температурах изотермы сорбции и десорбции не совпадают, а наблюдаемый гистерезис имеет явную зависимость от температуры. Уменьшение ширины гистерезисной петли на изотермах сорбции бутана на асфальтене с увеличением температуры имеет такую же зависимость от температуры, как и в случае сорбции паров различных веществ на твердых сорбентах, содержащих мезопоры (3–20 нм). Данный эффект объясняют зависимостью поверхностного натяжения капиллярно сконденсированной жидкости в этих порах от температуры. Отличительная особенность гистерезиса, наблюдаемого при сорбции бутана на асфальтене, от капиллярно-конденсационного гистерезиса на других твердых адсорбентах заключается в том, что он наблюдается во всем диапазоне измеряемых давлений.

Огромный экспериментальный материал по сорбции паров на твердых сорбентах показывает, что капиллярно-конденсационная гистерезисная петля наблюдается для различных адсорбентов только в определенном интервале давлений, соответствующих данному адсорбенту, т.е. зависит от соотношения объемов микропор и мезопор и распределения мезопор по размерам. При сорбции различных веществ на пористых твердых адсорбентах изотермы сорбции имеют тенденцию к насыщению при приближении к p_s . В случае же сорбции бутана на асфальтене на изотермах сорбции отсутствуют признаки насыщения при приближении к p_s .

По методу ДР для системы бутан–асфальтен по изотерме сорбции при 303 К был определен адсорбционный объем, который составил $W_1 = 0.03 \text{ см}^3/\text{г}$. Для вычисления W_1 значение плотности жидкого бутана $\rho_{\text{ж}} = 0.573 \text{ г/см}^3$ для $T = 303 \text{ К}$ и давления $p_s = 1.036 \text{ МПа}$ определялось из [10]. Поскольку при повышенных давлениях изотерма в координатах уравнения ДР отклонялась вверх от линейной зависимости, для этого участка изотермы, используя подход определения W_2 [11], был вычислен адсорбционный объем вторичной пористости $W_2 = 0.02 \text{ см}^3/\text{г}$. Суммарный объем составил $0.05 \text{ см}^3/\text{г}$. Плотности жидкого адсорбтива $\rho_{\text{ж}} = f(p, T)$ для всех остальных веществ также определялись из [10].

Система асфальтен – пропан

На рис. 1б представлены изотермы избыточной сорбции и десорбции пропана ($T_{\text{кр}} = 370 \text{ К}$) на асфальтене, измеренные при 303, 323 и 343 К. Изотермы сорбции пропана на асфальтене при всех температурах имеют гистерезисную петлю, ширина которой зависит от температуры, и при этом гистерезис, как и в случае сорбции бутана, наблюдается во всем интервале давлений. Для системы асфальтен – пропан определяли величины W по той же методике, что и для системы асфальтен–бутан. При этом изотерма сорбции пропана на асфальтене при $T = 303 \text{ К}$ в координатах ДР также отклонялась вверх при повышенных давлениях, как и в случае сорбции бутана. Для этой системы $W_1 = 0.06 \text{ см}^3/\text{г}$, а $W_2 = 0.007 \text{ см}^3/\text{г}$, при плотности сорбированного вещества $\rho_{\text{ж}} = 0.493 \text{ г/см}^3$. Суммарный объем пор составил $0.067 \text{ см}^3/\text{г}$, что близко к значению для системы асфальтен – бутан.

Система асфальтен – этан

На рис. 2 представлены изотермы сорбции и десорбции этана ($T_{\text{кр}} = 305.33 \text{ К}$) на асфальтене, измеренные при 303, 323 и 343 К. Отличительной особенностью этих изотерм от изотерм сорбции бутана и пропана является то, что гистерезис проявляется только при 303 К. Предполагается, что это связано с температурным диапазоном измерения изотерм сорбции, которые близки, а для некоторых температур они даже выше критической температуры этана. Изотермы сорбции этана на асфальтене не имеют тенденции к насыщению, как и изотермы бутана и пропана. Поскольку изотерма сорбции этана на асфальтене при 303 К в координатах уравнения ДР выглядела аналогично изотермам сорбции бутана и пропана, то для этой системы также определяли W_1 и W_2 , принимая плотность сорбированного вещества $\rho_{\text{ж}} = 0.405 \text{ г/см}^3$. При этом $W_1 = 0.064 \text{ см}^3/\text{г}$ и $W_2 = 0.002 \text{ см}^3/\text{г}$, т.е. $W = 0.066 \text{ см}^3/\text{г}$, что также совпа-

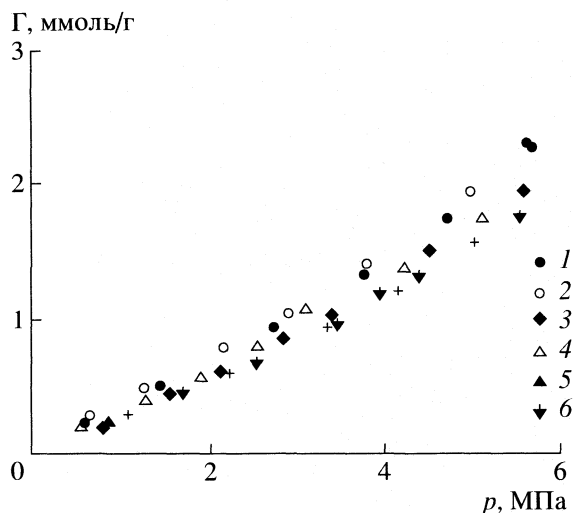


Рис. 3. Изотермы избыточной сорбции диоксида углерода на асфальтене при 303 (1, 2), 323 (3, 4), 343 К (5, 6), 1, 3, 5 – сорбция, 2, 4, 6 – десорбция.

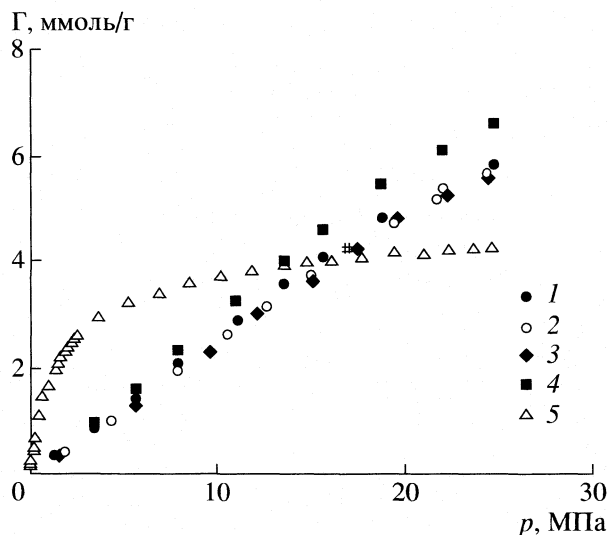


Рис. 4. Изотермы избыточной сорбции и десорбции метана на асфальтене при 303 (1), 323 (2), 343 К (3), абсолютная сорбция и десорбция на асфальтене при 303 К (4), абсолютная сорбция на угле CMS при 305 К (5).

дает с величинами, определенными для вышеописанных систем.

Система асфальтен – двуокись углерода

На рис. 3 представлены изотермы сорбции CO_2 ($T_{\text{кр}} = 304.19 \text{ K}$) на асфальтене 303, 323 и 343 К. Наличие небольшого гистерезиса и отсутствие эффекта насыщения аналогичны изотермам сорбции этана на асфальтене. Для этой системы была проведена процедура определения W по изотерме сорбции при 303 К. Поскольку в координатах уравнения ДР изотерма сорбции отклонялась от линейной зависимости вверх, как и для всех вышеописанных систем, то было определено $W_1 = 0.065 \text{ см}^3/\text{г}$ и $W_2 = 0.003 \text{ см}^3/\text{г}$, при этом плотность сорбированного вещества принималась равной $\rho_{\text{ж}} = 0.739 \text{ г}/\text{см}^3$. В этом случае суммарный адсорбционный объем для этой системы практически совпадает со значениями для других систем, что характерно при сорбции веществ на твердых адсорбентах.

Система асфальтен – метан

На рис. 4 представлены изотермы сорбции метана ($T_{\text{кр}} = 190.77 \text{ K}$) на асфальтене, измеренные при 303, 323 и 343 К. Изотермы сорбции метана, в отличие от вышеописанных систем, имеют слабую зависимость от температуры, а изотермы сорбции и десорбции совпадают. Поскольку температуры измерения изотерм сорбции существенно выше критической температуры метана, то метод определения W , который был использован для вышеописанных систем, становится в данном случае малоэффективным. Это связано с тем, что

необходимые для расчета: величина p_s (например, для $T = 303 \text{ K}$), а также плотность “жидкого” адсорбата, соответствующая этому давлению и температуре, из-за столь далекой экстраполяции приводит к большой ошибке. Однако если считать, как это принято в случае сорбции веществ на твердых сорбентах, что W не зависит (или слабо зависит) от сорбтива (что соблюдается и в нашем случае для бутана, этана, пропана, CO_2 , где среднее значение для этих систем составило $W_{\text{ср}} = 0.063 \text{ см}^3/\text{г}$), то мы вправе использовать это $W_{\text{ср}}$ для расчета абсолютных изотерм сорбции метана на асфальтене. На рис. 4 представлены изотерма абсолютной сорбции метана на асфальтене при 303 К и (для сравнения) изотерма абсолютной сорбции метана на микропористом угле CMS с $W = 0.24 \text{ см}^3/\text{г}$ [7]. Изотермы сорбции на этих двух сорбентах резко различаются (рис. 4). Если изотерма сорбции метана на угле CMS с увеличением давления равновесной газовой фазы стремится к насыщению, то изотерма сорбции метана на асфальтене близка к линейной зависимости. Следует также отметить несоответствие между величинами сорбции и W для этих систем, т.е. у угля W в ~ 4 раза больше, чем у асфальтена, а величины сорбции метана на асфальтене при повышенных давлениях даже больше, чем на угле. Можно предположить, что сорбция метана происходит не в микропористом пространстве асфальтена, а на его поверхности. Площади поверхности (S) асфальтена определяли методом БЭТ по бутану, пропану, этану и диоксиду углерода, используя площадки молекул для этих газов: 0.434, 0.425, 0.227 и 0.203 нм^2 [12], которые составили $S = 93, 108, 113, 106 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Площадь поверхности микропористого угля CMS равна

Таблица 1. Теплоты сорбции газов на асфальтене

Газ	q , кДж/моль	N_a	$\alpha_a \times 10^{31}$, м ³	σ , нм	k , ммоль/(г МПа)
Метан	2.4	8	26	0.382	0.27
Этан	6.1	14	44.7	0.4418	0.41
Пропан	8.1	20	62.9	0.5061	1.25
Бутан	15.8	26	81.2	0.5341	2.15
CO ₂	7.7	16	41	0.3996	0.39

700 м²/г. Как видно на рис. 4, величины сорбции CH₄ на микропористом угле и асфальтене не различаются в таком соотношении как S этих сорбентов. Поэтому такое различие в величинах сорбции нельзя объяснить тем, что сорбция газов происходит только на поверхности асфальтена.

Рассмотрим энергетические характеристики процесса сорбции газов на асфальтене. Если предположить, что при низких давлениях равновесной газовой фазы молекулы газа сорбируются на поверхности асфальтена, тогда можно определить константы Генри $k = (\partial a / \partial p)_T$ для вышеописанных систем и из температурной зависимости констант Генри можно рассчитать начальную изостерическую теплоту сорбции (q_{st}) газов на асфальтене, которая следует из уравнения Клапейрона–Клаузиуса

$$(\partial \ln k / \partial T)_a = q_{st} / RT^2. \quad (3)$$

Рассчитанные начальные теплоты сорбции газов на асфальтене представлены в табл. 1.

При низких давлениях газов, т.е. при низких величинах сорбции, начальные теплоты сорбции связаны с энергией E взаимодействия молекул газа с сорбентом [13], поскольку энергией взаимодействия между сорбированными молекулами можно пренебречь

$$q_{st} = R \frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} = -N_A E - \frac{1}{2} RT, \quad (3.1)$$

где N_A – число Авогадро, R – газовая постоянная. В случае, если эта энергия обусловлена дисперсионным взаимодействием, тогда

$$E = -\sum_i C r_i^{-6}, \quad (4)$$

где C – константа дисперсионного взаимодействия, r_i – расстояние от сорбированной молекулы до атомов сорбента, при этом суммирование должно проводиться по всем атомам сорбента. Лондон заменил суммирование в (4) интегрированием [14], что привело к выражению, учитывающему энергию притяжения

$$E = -\frac{1}{6} \frac{C \rho \pi}{z^3}, \quad (5)$$

где ρ – плотность сорбента, z – расстояние от центра адсорбированной молекулы до поверхности сорбента, при равновесном расстоянии $z = R_0$ равно сумме эффективного радиуса молекулы – $\sigma_a/2$ и атома сорбента – $\sigma_b/2$. Поскольку в нашем случае изменяется только сорбтив – газ, а сорбент – асфальтен один и тот же, тогда E будет зависеть от особенностей молекул и их эффективного размера – σ (5). Для константы C в (5) можно использовать выражение Слетера–Кирквуда [15]

$$C = \frac{3e\hbar\alpha_a\alpha_b}{2m_e^{1/2}(\alpha_a/N_a)^{1/2} + (\alpha_b/N_b)^{1/2}}, \quad (6)$$

где m_e – масса электрона, e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, деленная на 2π , N_a и N_b – числа электронов в валентных или внешних электронных оболочках атомов, входящих в молекулу газа и атомов сорбента, α_a и α_b – поляризуемости молекул и атомов сорбента соответственно. Количество электронов N_a и компоненты поляризуемости, которые были выбраны для молекул метана, этана, пропана, бутана и диоксида углерода [16], представлены в табл. 1. Эффективные размеры молекул газов – σ (табл. 1) были получены из экспериментов по вязкости газов [17]. Поскольку поляризуемость молекул газа связана с их электронной оболочкой, то отношение N_a/α_a (табл. 1) для всех молекул оказалось постоянной величиной с точностью ~10%. Поэтому для всех газов константа C в (6), считая что сорбент один и тот же, пропорциональна $(N_a/\alpha_a)^{1/2}$.

Этот факт существенно упрощает рассмотрение энергетических характеристик сорбционных систем, если брать отношение энергий, вычисляемых по (5), и результаты вычислений сравнивать с отношением теплот сорбции (3) и с отношением E по (3.1), полученных экспериментально для этих же систем. При этом для оценки вычисляемых энергий в качестве эффективного радиуса атома сорбента мы выбрали атом углерода $\sigma_c/2 = 0.167$ нм [18], поскольку углерод является основным элементом состава асфальтена (см. выше). Например, отношение E (5) с учетом вышесказанного для сорбционных систем этан – асфальтен (i) и метан – асфальтен (j) и считая, что $z_i = R_i = (\sigma_i + \sigma_c)/2$ и $z_j = R_j = (\sigma_j + \sigma_c)/2$ имеет вид

$$E_i/E_j = (N_i\alpha_i/N_j\alpha_j)^{0.5} (R_j/R_i)^3. \quad (7)$$

В табл. 2 приведены вычисленные и экспериментально полученные отношения теплот сорбции газов на асфальтене. Средняя температура эксперимента 323 К.

Как видно из табл. 2 отношение рассчитанных энергий взаимодействия E газов с углеродной поверхностью по (7) почти в два раза меньше, чем отношение q_{st} (3) и энергий взаимодействия E (3.1) этих газов с асфальтеном, полученных из эксперимента. Из этого следует, что в выбранной модели сорбции на молекулы, сорбируемые на одной поверхности сорбента, оказывает влияние противоположная стенка сорбента. Для реальной системы это означает, что молекулы даже при низких давлениях сорбируются или в порах асфальтена, или диффундируют в матрицу сорбента.

Таким образом, при сорбции вышеперечисленных газов на асфальтене имеются следующие отличия от сорбции газов на твердых сорбентах: вид изотерм, которые не имеют признаков насыщения и близки к линейной зависимости величин сорбции от давления равновесной газовой фазы; несоответствие величин сорбции по отношению к W и S ; наличие гистерезиса при сорбции и десорбции, который наблюдается во всем интервале измеряемых давлений, как при сорбции паров на набухающих полимерных материалах; а также проведенная оценка энергий взаимодействия молекул газов с асфальтеном и сравнение их с экспериментальными величинами.

На основании вышеперечисленных особенностей можно сделать вывод о том, что несмотря на некоторые признаки, совпадающие с сорбцией газов на твердых сорбентах, сорбция газов на асфальтене есть некоторое подобие растворения, где асфальтен выступает как растворитель. Поэтому, скорее всего, асфальтен можно отнести к классу аморфных материалов, когда в процессе сорбции, в основном, происходит диффузия молекул в его матрицу, что должно приводить к увеличению объема сорбента.

Интересно также рассмотреть какой из используемых нами газов лучше сорбируется асфальтеном. Сравним количество сорбируемого газа, приходящегося на единицу объема матрицы асфальтена (ρ_a , г/см³), с количеством вещества, находящегося в единице объема равновесной газовой фазы – ρ_r , г/см³. Для этого в уравнении (1) необходимо массу асфальтена заменить на его объем $V_{адс} = m_{адс}/\rho_{адс}$. В табл. 3 представлены рассчитанные для 303 К значения величин сорбции газов бутана, пропана, этана, диоксида углерода и метана на асфальтене (ρ_a , г/см³) при максимально измеряемых давлениях, а также соответствующие плотности равновесной газовой фазы (ρ_r , г/см³).

Таблица 2. Соотношение экспериментальных (q_i/q_j) и расчетных (E_i/E_j) теплот сорбции газов на асфальтене

Система	q_i/q_j (3)	E_i/E_j (3.1)	E_i/E_j (7)
C ₂ H ₆ /CH ₄	2.54	1.99	1.36
CO ₂ /CH ₄	3.21	2.45	1.65
C ₄ H ₁₀ /C ₃ H ₈	1.95	1.82	1.17
C ₄ H ₁₀ /C ₂ H ₆	2.59	2.3	1.31
C ₄ H ₁₀ /CO ₂	2.05	1.9	1.08

Таблица 3. Оценка эффективности сорбции газов асфальтеном

Газ	ρ_a , г/см ³	ρ_r , г/см ³
C ₄ H ₁₀ (0.2)	0.0215	0.0046
C ₃ H ₈ (0.76)	0.04	0.0134
C ₂ H ₆ (3.08)	0.035	0.0504
CH ₄ (24.57)	0.085	0.181
CO ₂ (5.66)	0.09	0.1536

Примечание. Значение в скобках – p_{max} , МПа.

Как видно из табл. 3, наиболее высокое значение поглощения из газов на единицу объема матрицы асфальтена приходится на бутан, по сравнению с газовой фазой, несколько ниже для пропана, а для этана, двуокиси углерода и метана количество сорбируемого газа в асфальтене даже меньше, чем для равновесной газовой фазы. Количественно это можно выразить также через константу Генри, полученную из начальных линейных участков изотерм сорбции газов, для 303 К (табл. 1).

В заключение можно сказать, что асфальтен, как сорбент, можно отнести к классу аморфных набухающих сорбентов. В то же время асфальтен обладает большой сорбционной емкостью по газам, которая увеличивается в ряду предельных углеводородов, особенно он хорошо поглощает бутан и пропан. Сорбционную емкость асфальтена по газам в области высоких давлений можно сравнить с углеродными микропористыми сорбентами, площадь поверхности у которых более 1000 м²/г. В то же время отличие асфальтенов от углеродных адсорбентов заключается в том, что даже при давлениях 25 МПа не наблюдается признаков насыщения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скибицкая Н.А., Яковлева О.П., Григорьев Г.А. и др. // Тр. Всерос. конф. "Фундаментальные проблемы нефти и газа". М., 1996. Т. 4. С. 48.
2. Скибицкая Н.А., Яковлева О.П., Григорьев Г.А. и др. // Геология нефти и газа. 1997. № 12. С. 13.

3. Скибицкая Н.А., Яковлева О.П. // Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. М.: Наука, 2000. С. 142.
4. Скибицкая Н.А., Яковлева О.П., Кузьмин В.А. и др. // Там же. Вып. 2. М.: ГЕОС, 2002. С. 143.
5. Скибицкая Н.А., Яковлева О.П. // Генезис нефти и газа. М.: ГЕОС, 2003. С. 312.
6. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокмолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М.: Наука, 1979. 270 с.
7. Прибылов А.А., Стекли Ф. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 306.
8. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др. Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1979. 348 с.
9. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. Термодинамические свойства этана. М.: Изд-во стандартов, 1982. С. 303.
10. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Издание второе дополненное и переработанное / Под ред. Н.Б. Варгафтика. М.: Наука, 1972. С. 720.
11. Дубинин М.М. Адсорбция в микропорах. М.: Наука, 1983. С. 186.
12. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. С. 511.
13. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983, С. 150.
14. London F.Z. // Phys. Chem. 1930. В 11. S. 222.
15. Slater J.C., Kirkwood J.G. // Phys. Rev. 1951. V. 37. P. 682.
16. Landolt-Bornstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, Berlin, Gottingen, Heiderberg: Springer-Verlag, 1951. k. 724.
17. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 929.
18. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. С. 381.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723+547.932

АДСОРБЦИЯ ХОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ
ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОВ С ХИМИЧЕСКИ ЗАКРЕПЛЕННЫМИ
ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ ГРУППАМИ

© 2006 г. Н. В. Ройк, Л. А. Белякова

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: v-bel@mail.vtv.kiev.ua

Поступила в редакцию 20.07.2005 г.

Установлено, что кремнеземы, модифицированные четвертичными аммониевыми группами, имеют более высокие параметры адсорбции по сравнению с холестирамином – адсорбентом-секвестрантом, используемым в медицинской практике для регулирования уровня желчных кислот в живом организме. Рассчитаны константы ионного обмена, агрегирования и устойчивости, а также коэффициенты распределения для синтезированных органо кремнеземов. Продемонстрировано, что адсорбция холевой кислоты зависит от строения привитых к поверхности кремнезема четвертичных аммониевых групп.

Желчные кислоты – амфифильные молекулы, которые являются производными холестерина и играют важную роль в процессе усваивания организмом всех жирорастворимых составляющих пищи. Поглощение желчных кислот адсорбентами-секвестрантами в желудочно-кишечном тракте, в случае повышенной их секреции, приводит к снижению уровня холестерина в крови, а следовательно, уменьшает риск таких заболеваний, как брадикардия, гипертония, гемолиз [1]. Наиболее распространенными адсорбентами, использование которых разрешено в медицине, являются холестирамин и колестипол [2, 3]. Однако они имеют низкую адсорбционную селективность по отношению к желчным, особенно тригидроксикислотам. Поэтому для достижения устойчивого терапевтического эффекта необходимо принимать большие дозы (до 30 г/день) этих адсорбентов-секвестрантов, что вызывает проблемы с пищеварением.

Альтернативным энтеросорбентом желчных кислот может быть высокодисперсный кремнезем, который уже используется в медицинской практике [4]. Однако адсорбция желчных кислот на поверхности гидроксильированного высокодисперсного кремнезема уменьшается с ростом pH, а при $\text{pH} > 7$ они практически не адсорбируются [5]. По-видимому, создание на поверхности кремнезема адсорбционных центров, которые несут постоянный положительный заряд, должно способст-

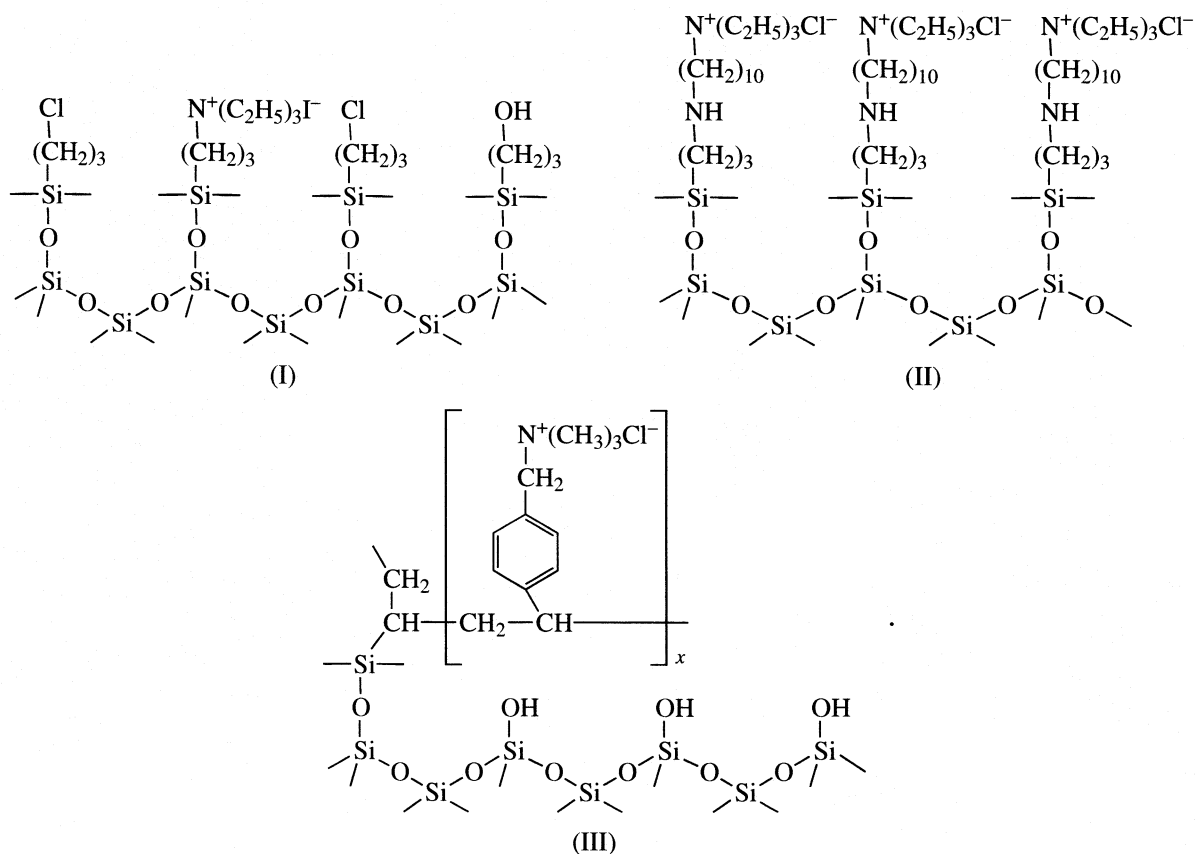
вовать увеличению прочности связывания желчных кислот.

Нами было выполнено сравнительное исследование адсорбции холевой кислоты (HCA) – основного продукта распада холестерина – на кремнеземах, химически модифицированных четвертичными аммониевыми группами (QAG), и холестирамеине.

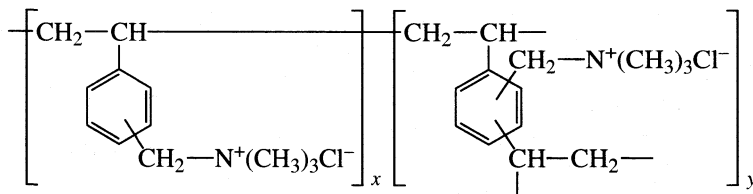
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных кремнеземов использовали аморфный непористый аэросил А-300 ($S_{\text{уд}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) и пористый силохром С-120 ($S_{\text{уд}} = 118 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ср}} = 40 \text{ нм}$).

Кремнеземы, химически модифицированные QAG, получены путем: 1) непосредственного синтеза QAG на поверхности высокодисперсных диоксидов кремния (реакция кватернизации) и 2) реакцией сополимеризации между винилкремнеземом и реагентом, в структуре которого уже присутствует QAG. Для синтеза QAG-кремнеземов были выбраны оптимальные условия осуществления этих химических реакций в поверхностном слое высокодисперсного кремнезема [6, 7]. Строение поверхности QAG-кремнеземов, с учетом химического анализа поверхностных соединений (таблица), представлено на схеме:



Холестирамин – стирол-дивинилбензолная смола с боковыми триметиламмоний хлоридными группами, сходными по строению с функциональными группами адсорбента III:



Для установления времени, необходимого для достижения равновесия, навески адсорбентов приводили в контакт с 0.1 мМ водным раствором НСА и выдерживали при постоянном перемешивании при 20°C. Через каждые 0.5 ч суспензии центрифугировали и отбирали пробы раствора холевой кислоты на анализ. Содержание НСА в растворе определяли по величине оптической плотности (спектрофотометр Spesord M-40) полосы поглощения при 389 нм окрашенного комплекса холевой кислоты с концентрированной серной кислотой [8].

Изотермы адсорбции НСА получали методом отдельных навесок. Для этого к серии навесок адсорбента по 0.05 г каждая добавляли определенные объемы 0.1 мМ водного раствора НСА (10–900 мл) и выдерживали при постоянном перемешивании при 20°C. После установления равнове-

сия растворы отделяли от твердой фазы центрифугированием. Величину адсорбции НСА рассчитывали по разности концентраций исходного и равновесного растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1, адсорбционное равновесие для QAG-кремнезёмов устанавливается уже через 1–4 ч, для холестирамина в набухшем состоянии – через 24 ч, а для воздушно-сухого полимера не достигается даже через неделю контакта с раствором холевой кислоты. Адсорбционная емкость всех органокремнезёмов выше, чем у холестирамина.

Изотермы адсорбции НСА для кремнезёмных адсорбентов I–III и холестирамина имеют сигмоидальную форму (рис. 2, 3), что может быть след-

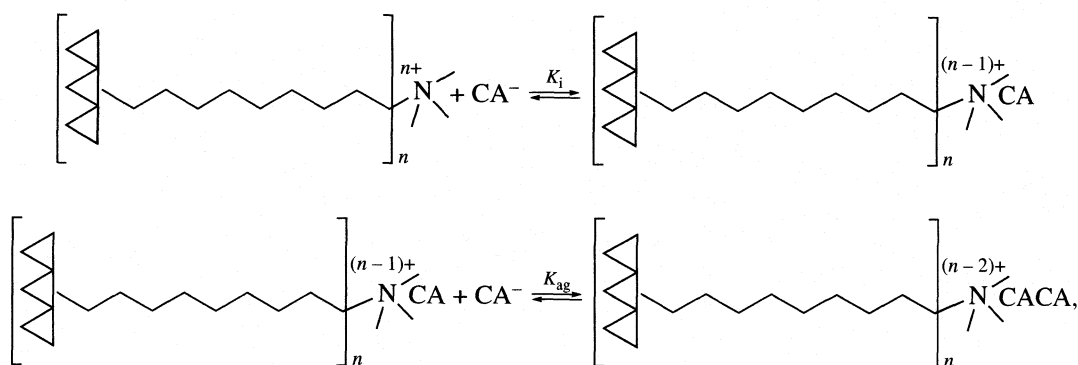
Адсорбенты с химически закрепленными четвертичными аммониевыми группами и основные параметры связывания холевой кислоты (K_i , K_s , K_{ag} , K_d)

Адсорбент	Исходный носитель	Функциональные группы адсорбента	c , ммоль/г	Сорбционная среда	t , °C	K_i , л/ммоль	K_s , л/ммоль	K_{ag}	K_d , мл/г
I	Аэросил А-300	Пропилтриэтиламмоний хлоридные $-(CH_2)_3N^+(C_2H_5)_3Cl^-$	0.09 (0.30)	ВР, pH 4.18–4.77	20	5.4 ± 0.9	23 ± 1	4.2 ± 0.5	467 ± 41
II	Силохром С-120	Децилтриэтиламмоний хлоридные $-(CH_2)_{10}N^+(C_2H_5)_3Cl^-$	0.30 (2.54)	ВР, pH 4.74–5.67	20	0.56 ± 0.08	15.2 ± 0.8	27 ± 2	850 ± 75
III	Аэросил А-300	Бензилтриметиламмоний хлоридные $-C_6H_4CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$	0.28 (0.93)	ВР, pH 4.13–4.55	20	0.71 ± 0.09	20 ± 1	28 ± 2	600 ± 48
				0.025 М ФБ pH 6.86	20	0.38 ± 0.06	14 ± 1	38 ± 3	–
				0.0001 М NaCl в 0.025 М ФБ pH 6.86	25	0.27 ± 0.04	14 ± 1	52 ± 4	–
				0.1 М NaCl в 0.025 М ФБ pH 6.86	25	0.18 ± 0.02	13.5 ± 0.6	77 ± 5	–
Холестирамин [11]	Сополимер стирола и дивинилбензола	Бензилтриметиламмоний хлоридные $-C_6H_4CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$	3.15 (–)	0.01 М ФБ pH 7.4	25	0.0245	0.429	17.7	–
				0.12 М NaCl в 0.01 М ФБ pH 7.4	25	0.0107	0.198	18.5	–

Обозначения: c – концентрация функциональных групп, величина в скобках – c в мк моль/м²; ВР – водный раствор, ФБ – фосфатный буферный раствор.

ствием протекания на поверхности адсорбентов нескольких адсорбционных процессов. По-видимому, уже при малых концентрациях НСА в растворе будет происходить ионный обмен между анионами холевой кислоты и противоионами, связанными с положительно заряженными центрами

поверхности адсорбента (QAG). Этот процесс может быть охарактеризован константой K_i , которая отражает силу электростатического притяжения между положительно заряженными центрами поверхности адсорбента и анионами холевой кислоты, присутствующими в растворе (схема):



где K_i , K_{ag} и K_s – константы ионного обмена, агрегирования и устойчивости соответственно.

Адсорбция НСА будет также происходить за счет дисперсионного притяжения между гидрофобными участками поверхности адсорбента и стероидными сегментами молекул холевой кислоты, находящихся в растворе. Гидрофобными

участками являются углеводородные цепи, состоящие из метиленовых звеньев, и бензильные радикалы, посредством которых QAG закреплены на поверхности адсорбента, а также поверхностные ионные комплексы “QAG⁺–CA[–]”. Вклад гидрофобных взаимодействий в суммарную адсорбцию НСА может быть выражен через константу

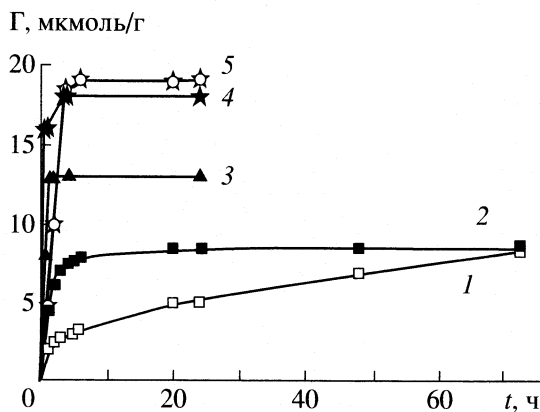


Рис. 1. Зависимости адсорбции (Γ) холевой кислоты от времени контакта с 0.1 мМ водным раствором НСА: 1 и 2 – холецирамин в воздушно-сухом и набухшем состоянии соответственно; 3–5 – кремнеземные адсорбенты I–III соответственно.

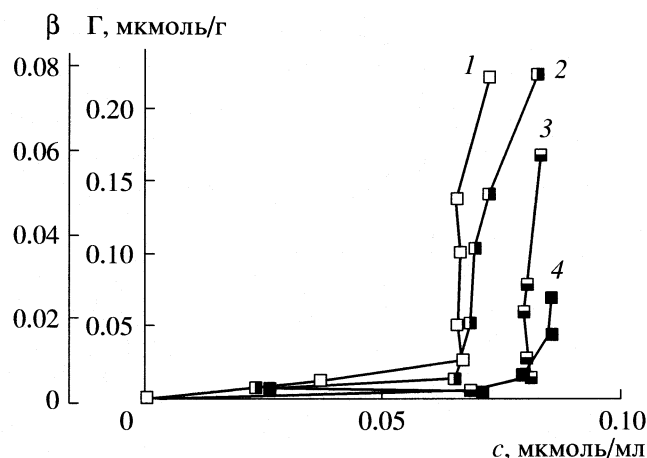


Рис. 2. Зависимость адсорбции (Γ) и степени связывания (β) холевой кислоты от равновесной концентрации для воздушно-сухого холецирамина: 1 – водный раствор, 2 – фосфатный буферный раствор, 3 – фосфатный буферный раствор в присутствии 0.0001 М NaCl, 4 – фосфатный буферный раствор в присутствии 0.1 М NaCl.

агрегирования K_{ag} между анионами холевой кислоты, находящимися в растворе, и кооперативными поверхностными адсорбционными центрами, которые включают гидрофобные участки привитых функциональных групп и поверхностные комплексы связанных QAG с CA^- (схема). Тогда константа равновесия суммарного процесса адсорбции (связывания холевой кислоты), то есть константа устойчивости K_s , будет равна произведению константы ионного обмена и константы агрегирования:

$$K_s = K_i K_{ag}.$$

Степень связывания холевой кислоты β – отношение количества QAG, связанных с холевой кислотой, к их общему содержанию в адсорбенте. При степени связывания $\beta = 0.5$ константа устойчивости представляет собой величину, обратную равновесной концентрации холевой кислоты в растворе: $K_s = 1/c_{eq}$, а $d\beta/d\ln c_{eq} = (K_{ag}/4)^{1/2}$ [9, 10]. Нами рассчитаны адсорбционные параметры K_s , K_i и K_{ag} , а также коэффициенты распределения K_d для кремнеземных QAG-адсорбентов (таблица). Для холецирамина приведены литературные данные [11], полученные при изучении адсорбции более растворимого холата натрия на поверхности анионообменной смолы, так как из-за низкой растворимости холевой кислоты более половины QAG холецирамина не участвуют в связывании НСА (рис. 2).

Крутой подъем на изотермах адсорбции НСА для адсорбентов I–III начинается в области меньших равновесных концентраций холевой кислоты, чем в случае воздушно-сухого холецирамина (рис. 2, 3). Положение изотерм адсорбции относительно оси равновесных концентраций коррелирует с удаленностью положительно заряженных адсорбционных центров от поверхности кремне-

зема: сдвиг изотермы адсорбции НСА в область меньших равновесных концентраций наблюдается при переходе от адсорбента I к III и II (рис. 3).

Величины констант устойчивости K_s для кремнеземных адсорбентов значительно больше, чем для холецирамина (таблица). Увеличение pH и ионной силы растворов приводит к уменьшению K_s и для холецирамина, и для адсорбента III (рис. 4). Это может свидетельствовать о конкурирующем обмене с анионами буферного раствора и Cl^- -анионами. Следует отметить, что константы устойчивости K_s увеличиваются в ряду: холецирамин < адсорбент II < адсорбент III < адсорбент I. В этом же ряду изменяются и константы ионного обмена K_i . Константы агрегирования K_{ag} увеличиваются в последовательности: адсорбент I < холецирамин < адсорбент II, адсорбент III.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что процесс анионного обмена наиболее эффективен при минимальной удаленности QAG от поверхности адсорбента. Это может быть следствием значительного влияния матрицы адсорбента на ионный обмен и большей подвижности противоионов (Cl^- -ионов) в случае адсорбента I. С увеличением удаленности QAG от поверхности кремнезема (адсорбент III и особенно II) прочность удерживания анионов возрастает, а их способность к обмену на CA^- падает. Наиболее низка способность к поглощению CA^- у холецирамина. Это, по-видимому, связано со структурой полимера и расположением центров адсорбции не на поверхности, как у кремнеземов, а в объеме. В этом случае возрастает влияние соседних функциональных групп на прочность удерживания противоионов и ионный обмен в целом [12].

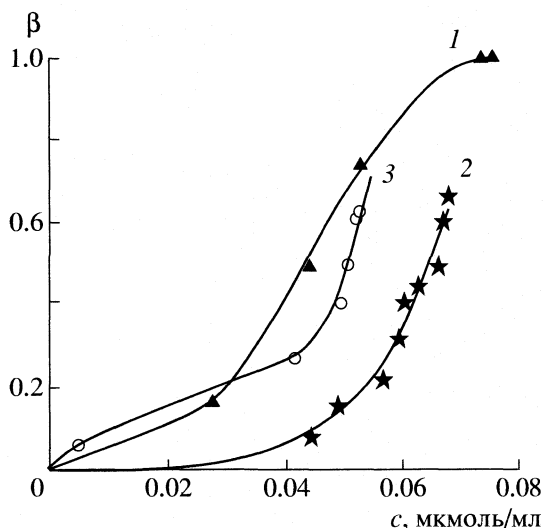


Рис. 3. Зависимости степени связывания (β) холевой кислоты от равновесной концентрации для адсорбентов I–III (кривые 1–3 соответственно).

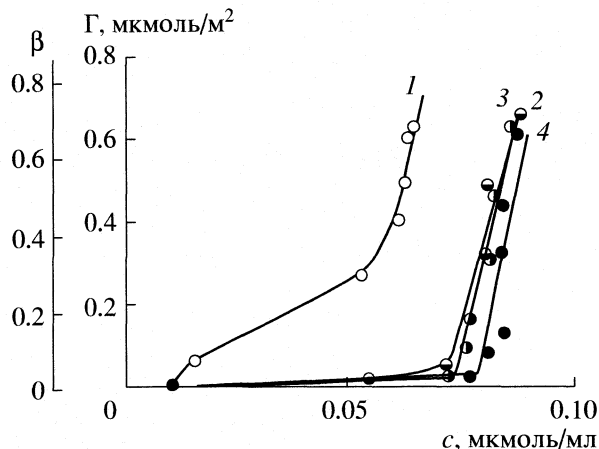


Рис. 4. Зависимости адсорбции (Γ) и степени связывания (β) холевой кислоты от равновесной концентрации для адсорбента III: 1 – водный раствор, 2 – фосфатный буферный раствор, 3 – фосфатный буферный раствор в присутствии 0.0001 М NaCl, 4 – фосфатный буферный раствор в присутствии 0.1 М NaCl.

Константа агрегирования для адсорбента I наименьшая в изученном ряду адсорбентов. Следовательно, определяющий вклад в величину K_{ag} принадлежит гидрофобным взаимодействиям пропильных радикалов поверхности со стероидными сегментами НСА, а не взаимодействиям связанных SA^- с SA^- раствора (схема). Увеличение гидрофобности поверхности QAG-кремнеземов для адсорбентов I и III приводит к резкому увеличению K_{ag} , холестирамин занимает в этом ряду промежуточное положение. Несмотря на то, что холестирамин и адсорбент III имеют сходное строение функциональных групп, величины K_i , K_{ag} и K_s для холестирамина существенно меньше.

Порядок изменения коэффициентов распределения K_d (с учетом удельной поверхности кремнеземных адсорбентов) коррелирует с порядком уменьшения K_{ag} (таблица). На основании этого можно сделать вывод о том, что определяющим вкладом в процесс адсорбции НСА на поверхности QAG-кремнеземов являются гидрофобные взаимодействия, в первую очередь, анионов холевой кислоты с гидрофобными радикалами, посредством которых QAG связаны с поверхностью кремнезема.

Таким образом, из изотерм адсорбции холевой кислоты рассчитаны основные адсорбционные параметры K_i , K_{ag} , K_s , K_d и установлена их взаимосвязь со строением модифицирующего слоя синтезированных органокремнеземов. Выявлено существенное влияние гидрофобных взаимодействий на процесс адсорбции холевой кислоты. Полученные результаты позволяют предположить, что кремнеземные адсорбенты с химически закрепленными четвертичными аммониевыми группа-

ми будут более эффективны, чем QAG-полимеры, для регулирования содержания желчных кислот в биологических средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hofmann A.F. // News Physiol. Sci. 1999. V. 14. P. 24.
2. Машиковский М.Д. Лекарственные средства. Харьков: Торсинг, 1997. 608 с.
3. Benson G.M., Haynes C., Blanchard S., Ellis D. // J. Pharm. Sci. 1993. V. 82. № 1. P. 80.
4. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. Киев: Наукова думка, 2003. 415 с.
5. Власова Н.Н., Белякова Л.А., Головкова Л.П. и др. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 902.
6. Роик Н.В., Белякова Л.А., Головкова Л.П. // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 3. С. 40.
7. Roik N.V., Varvarin A.M., Belyakova L.A. // Proceedings of 9th Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application", Poland, 2005. P. 235.
8. Punamti П.О., Попова Р.А., Каган Т.Б., Бехтерева З.А. // Вопросы мед. химии. 1969. Т. 15. С. 630.
9. Gong J.P., Osada Y. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 10971.
10. Okusaki H., Osada Y. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 502.
11. Nichifor M., Zhu X.X., Baille W., Cristea D., Carpov A. // J. Pharm. Sci. 2001. V. 90. № 6. P. 681.
12. Helfferich F. Ion Exchange. Dover. New York. 1995. 624 p.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12.012.3

ПРОНИКНОВЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ИНДИЙ-ГАЛЛИЕВОГО СПЛАВА
В АЛЮМИНИЙ

© 2006 г. М. В. Тренихин*, А. В. Бубнов*, А. Г. Козлов**, А. И. Низовский***,
В. К. Дуплякин*

Российская академия наук, Сибирское отделение

**Институт проблем переработки углеводородов, Омск*

***Институт физики полупроводников, Омск*

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

E-mail: dvk@incat.okno.ru

Поступила в редакцию 23.08.2005 г.

Методами рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, рентгеновской дифракции и оптической микроскопии проведено исследование процесса проникновения жидкометаллического индий-галлиевого сплава в алюминиевые сплавы. На основе результатов рентгено-флуоресцентного метода предложен способ оценки коэффициента объемной диффузии жидкого галлия в зерна сплавов поликристаллического алюминия различных марок.

В настоящее время имеется большое число работ, посвященных количественному определению диффузионных характеристик системы галлий–алюминий в широком диапазоне температур [1–5]. Особый практический интерес представляет изучение процессов диффузии в алюминии и его сплавах при температурах близких к комнатной. Поэтому развитие экспериментальных методов для определения параметров диффузионных процессов в подобных системах имеет перспективы практического использования. Представляют интерес системы галлий–алюминий и галлий–индий–алюминий, которые могут найти применение при создании новых катализаторов. Физико-химические свойства этих систем в большей степени определяются диффузионными процессами, происходящими в них.

Для исследования диффузионных процессов в различных твердофазных системах широко используются методы радиоактивных изотопов, рентгеноспектрального микроанализа, оже-электронная спектроскопия. Однако данные методы имеют определенные недостатки и их применение в исследовании диффузионных процессов связано с рядом известных ограничений.

Цель настоящей работы заключается в исследовании процесса проникновения эвтектического индий-галлиевого сплава в алюминиевые сплавы с использованием комплекса методов (рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, рентгеновской дифракции и оптической микроскопии) и оценке по результатам рентгеновской флуоресцентной спектроскопии величины коэффициента объемной диффузии галлия в алюминиевых спла-

вах при различной концентрации примесей и в зависимости от структуры зерен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались литые алюминиевые сплавы А-5 (массивный слиток, содержание примесей $\leq 0.5\%$, ГОСТ 11069-74), АК5М-2 (массивный слиток, содержание легирующих элементов: Cu – 1.7, Si – 4.57, Fe – 0.95, Mg – 0.58, Mn – 0.27, Ti – 0.05, Zn – 0.7%, Al – остальное, ГОСТ 1583-93) и деформированный промышленный сплав АД-1 (пруток диаметром 50 мм, содержание примесей $\leq 0.7\%$, ГОСТ 4784-74). Характеристики структуры зерен образцов определяли методом оптической микроскопии (микроскоп “МБИ-15”). Изучение морфологии поверхности образцов проводили в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Образцы для анализа подготавливались по специальной программе, поверхность полировали и обрабатывали раствором, рекомендованным в [6, 7], после чего обезжиривали этиловым спиртом. Средний размер зерен определяли по ГОСТ 5639-82.

Образцы для диффузионных исследований имели форму диска диаметром 33 мм, высотой 5 мм с цилиндрической проточкой по центру диска диаметром 18 мм и глубиной 3.5 мм. Такая форма образцов позволяла при проведении исследований разделить процессы проникновения и объемной диффузии. Все исследования проводились в системе индий–галлий–алюминий при температуре – 33–38°C. Процесс проникновения жидко-металлического индий-галлиевого сплава (ЖМС In–Ga) осуществлялся с использованием эвтектики In–

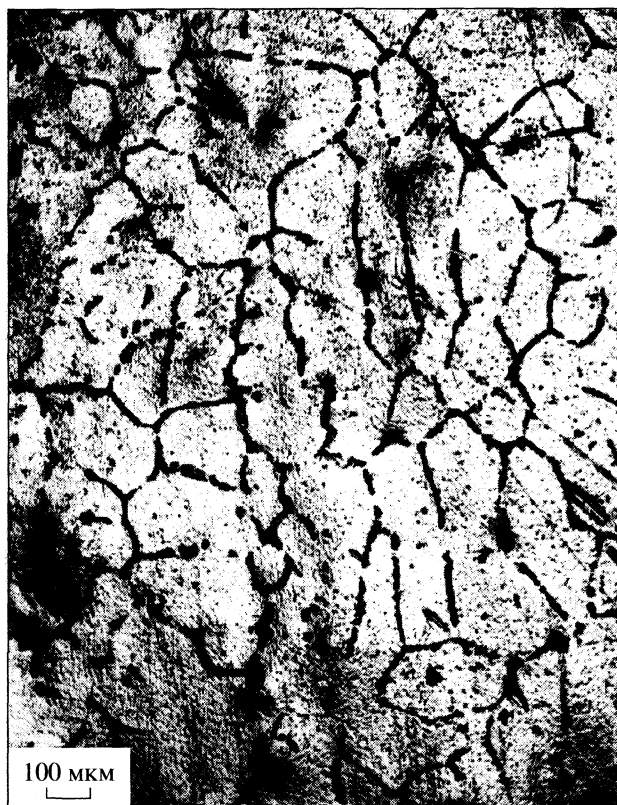


Рис. 1. Структура зерен алюминиевого сплава А-5.

Ga, имеющей содержание In – 24 мас. % и температуру плавления 16°C [8].

Капля ЖМС In–Ga объемом ~0.5 мл помещалась на внутреннюю поверхность углубления диска. Изучение проникновения ЖМС In–Ga в образцах алюминиевых сплавов проводилось методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (ARL OPTIM'X “TERMO ELECTRON”, рентгеновская трубка с родиевым анодом, напряжение 25 кВ). В качестве аналитических использовались линии GaK_{α} и InL_{α} . При этом регистрация изменения интенсивности рентгеновского излучения проводилась со стороны диска, противоположной стороне, на которой находилась капля ЖМС In–Ga. Диффузия по поверхности диска исключалась нанесением на его боковые поверхности пленки органического лака. Продолжительность эксперимента для каждого сплава составляла 10–15 суток в зависимости от морфологической специфики образцов. Регистрация интенсивности характеристического рентгеновского излучения галлия и индия проводилась в ходе всего эксперимента через каждый час.

Фазовый состав образцов алюминия марки “ч.” и алюминиевых сплавов, находившихся в контакте с ЖМС In–Ga, а также продуктов их последующего взаимодействия с водой исследовали методом

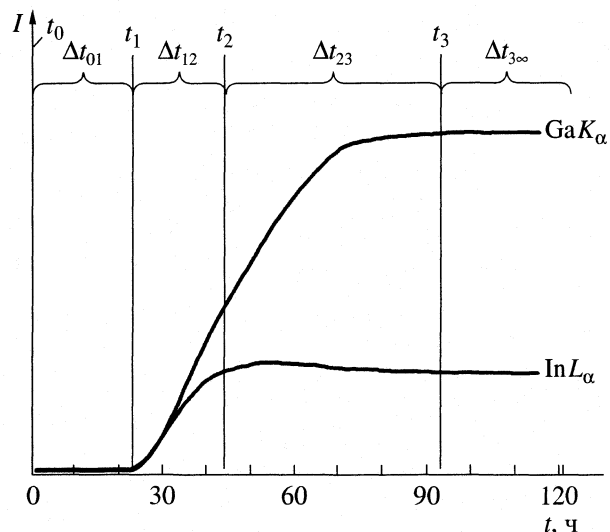


Рис. 2. Зависимости интенсивности (I) рентгеновского излучения GaK_{α} и InL_{α} от времени эксперимента для сплава АД-1.

рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометрах “ДРОН-3” и “HZG-4/A”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам оптической микроскопии установлено, что в сплавах А-5 и АК5М-2 форма зерен, как в продольном, так и поперечном направлении слитка в среднем одинакова. Для сплава АД-1 характерна текстурированность в продольном направлении прутка. Средние диаметры зерна в алюминиевых сплавах имели следующие значения: сплав А-5 – 85 мкм; сплав АК5М-2 – 60 мкм; сплав АД-1 (поперечное направление) – 50 мкм. В качестве примера на рис. 1 представлено изображение участка поверхности сплава А-5.

Результаты рентгеновской флуоресцентной спектроскопии в виде зависимостей интенсивностей рентгеновского излучения GaK_{α} и InL_{α} от времени эксперимента для всех сплавов алюминия имеют одинаковый вид. В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости интенсивности рентгеновского излучения GaK_{α} и InL_{α} от времени эксперимента для сплава АД-1. На совмещенном графике интенсивностей можно выделить четыре характерных временных интервала: Δt_{01} , Δt_{12} , Δt_{23} , $\Delta t_{3\infty}$. На временном интервале Δt_{01} рентгеновское излучение GaK_{α} и InL_{α} на обратной стороне образца отсутствует. Начало этого интервала соответствует времени начала эксперимента t_0 , а окончание – времени появления рентгеновского излучения GaK_{α} и InL_{α} на обратной стороне диска t_1 . На временном интервале Δt_{12} наблюдается одновременный рост интенсивностей характеристического рентгеновского излучения галлия и индия. Окончание этого интервала соответствует вре-

мени t_2 , когда интенсивность рентгеновского излучения InL_α перестает увеличиваться. При этом интенсивность рентгеновского излучения GaK_α продолжает расти. Временной интервал Δt_{23} включает в себя интервал времени, когда увеличивается только интенсивность рентгеновского излучения GaK_α . Окончанием этого интервала является время прекращения роста характеристического рентгеновского излучения галлия t_3 . На временном интервале $\Delta t_{3\infty}$ наблюдаются стабильные значения интенсивностей рентгеновского излучения индия и галлия. Время окончания этого интервала определяется длительностью эксперимента. В нашем случае неизменность значений интенсивностей рентгеновского излучения индия и галлия наблюдалась в течение семи суток.

Для правильной интерпретации полученных результатов рентгеновской флуоресцентной спектроскопии проведена оценка глубины выхода характеристического рентгеновского излучения галлия и индия применительно к условиям эксперимента. Используя данные по массовым коэффициентам ослабления [9], получены следующие значения этого параметра: для GaK_α – ~60–80 мкм, для InL_α – ≤ 10 мкм. Таким образом, интенсивность линии GaK_α характеризует концентрацию галлия, усредненную по одному–двум приповерхностным слоям зерен алюминиевого сплава, а интенсивность InL_α – среднюю концентрацию индия в тонком приповерхностном слое образца.

Для объяснения полученных результатов рентгеновской флуоресцентной спектроскопии в сплавах алюминия с ЖМС In–Ga необходимо учесть особенности растворимости и диффузии индия и галлия в алюминии. В соответствии с правилом Юм-Розери [10] растворимость металлов в твердом состоянии ограничена, если разница атомных радиусов элементов, образующих сплав, не превышает 14–15%. Согласно различным источникам [11, 12], средние значения атомных радиусов для алюминия, галлия и индия составляют 0.137, 0.130 и 0.164 нм, соответственно. Существенная разница в значениях атомных радиусов для In и Al (>15%) может обуславливать незначительную растворимость индия в алюминии. По литературным данным [13] эта величина составляет <0.01 мас. %. Тогда как близость этих значений у галлия и алюминия способствует высокой растворимости первого во втором, которая достигает 21 мас. % [14]. Вторая особенность обусловлена тем, что диффузия жидкого галлия в поликристаллический алюминий и его сплавы происходит на первой стадии в виде проникновения жидкого металла по границам зерен [15, 16]. Так как скорость проникновения ЖМС In–Ga по границам зерен значительно превосходит скорость объемной диффузии [17], то на начальном этапе объемная диффузия галлия в зерна алюминиевого сплава играет несущественную роль в процессе диффузионного насы-

щения алюминия. Если при этом характерные размеры твердого образца невелики, то преобладание процессов проникновения ЖМС In–Ga по границам зерен еще более существенно.

Основываясь на этих особенностях, можно предложить следующий механизм протекания процессов при контакте ЖМС In–Ga со сплавами на основе алюминия, который позволяет объяснить полученные экспериментальные результаты по рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (рис. 2). В начальный момент времени происходит проникновение ЖМС In–Ga по границам зерен сплава алюминия. В момент времени t_1 фронт проникновения достигает противоположной стороны образца. Причем, тот факт, что в этот момент начинается одновременный рост интенсивностей рентгеновского излучения галлия и индия, указывает на проникновение именно ЖМС In–Ga, а не отдельных его элементов. На интервале Δt_{12} происходит насыщение образца алюминиевого сплава ЖМС In–Ga за счет его проникновения по границам зерен. Окончанию этого этапа соответствует момент времени t_2 , при котором прекращается рост интенсивности рентгеновского излучения InL_α . Учитывая незначительную растворимость индия в алюминии, можно предположить, что в алюминиевых сплавах он в основном сосредоточен на поверхности зерен и рост его концентрации до значения насыщения обусловлен проникновением ЖМС In–Ga по границам зерен. В дальнейшем на интервале Δt_{23} происходит диффузионное насыщение сплава алюминия только галлием. Причем это насыщение идет только за счет объемной диффузии галлия в зерна алюминия. После времени t_3 диффузионное насыщение прекращается, так как концентрация компонентов ЖМС In–Ga в сплаве алюминия достигает своего предельного значения.

Для подтверждения предложенного механизма взаимодействия ЖМС In–Ga со сплавами алюминия проведено сравнение результатов РФА алюминия и сплава АК5М-2, находящихся в контакте с ЖМС In–Ga в течение от 5 до 60 мин с дифрактограммой исходного алюминия. Полученные результаты показывают, что:

а) параметр элементарной ячейки алюминия, составляющий 0.405 нм, после взаимодействия с ЖМС In–Ga, остается неизменным с точностью ~0.05%;

б) ширина линий алюминия, находившегося в контакте с ЖМС In–Ga, остается равной аппаратной величине ($\Delta 2\theta \approx 0.10$ град);

в) не появляется каких-либо новых фаз, кроме слабовыраженной широкой линии ЖМС In–Ga.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа позволяют говорить о применимости механизма проникновения ЖМС In–Ga в объем

алюминия по границам зерен без изменения кристаллической структуры алюминия.

Дальнейшее подтверждение предложенного механизма взаимодействия ЖМС In–Ga со сплавами алюминия получено в результате следующих экспериментов. Алюминий, подвергнутый контакту ЖМС In–Ga, погружался в дистиллированную воду при температуре 20°C, что приводило к растворению металла и выделению водорода. При этом шло образование смеси гидроксидов алюминия байеритной и псевдобемитной структуры.

На дифрактограммах образцов, полученных после различного по времени взаимодействия алюминия, предварительно находившегося в контакте с ЖМС In–Ga, с водой зафиксированы лишь фазы гидроксидов алюминия (преимущественно псевдобемита и в небольших количествах байерита и нордстрандита) и металлического индия (рис. 3). Это объясняется тем, что индий не взаимодействует с водой [14], а галлий значительно легче окисляется водой и в последующем, вероятно, встраивается в решетку гидроксида алюминия. Роль индия в период контакта ЖМС In–Ga и алюминия, таким образом, может сводиться к усилению различных диффузионно-индуцированных процессов в межзеренном пространстве [18]. Поэтому наиболее вероятным механизмом является встраивание галлия в решетку алюминия в процессе диффузии. Этим можно объяснить отсутствие его дифракционных пиков или пиков его соединений на рентгенограммах продуктов взаимодействия алюминия с ЖМС. На спектрах кроме гидроокиси алюминия присутствовали только дифракционные пики металлического индия.

Таким образом, учитывая данные РФА и анализируя графические зависимости рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (рис. 2) можно предположить, что качественным показателем завершения процесса проникновения ЖМС In–Ga в алюминиевые сплавы служит момент прекращения роста интенсивности рентгеновского излучения InL_{α} (время t_2). В этом случае временной интервал Δt_{23} можно принять за характерное время объемной диффузии галлия внутри зерен алюминия. Это позволяет определить значение коэффициента объемной диффузии галлия в алюминии путем выбора наиболее подходящей математической модели.

В экспериментах количество ЖМС In–Ga превосходило рабочий объем алюминиевых сплавов, поэтому в расчетах целесообразно использовать модель диффузии с поверхностным источником бесконечной мощности. В сплавах А-5 и АЛ5М-2 форма зерен во всех направлениях была одинаковой, поэтому для них наиболее подходящей является модель, описывающая процесс диффузион-

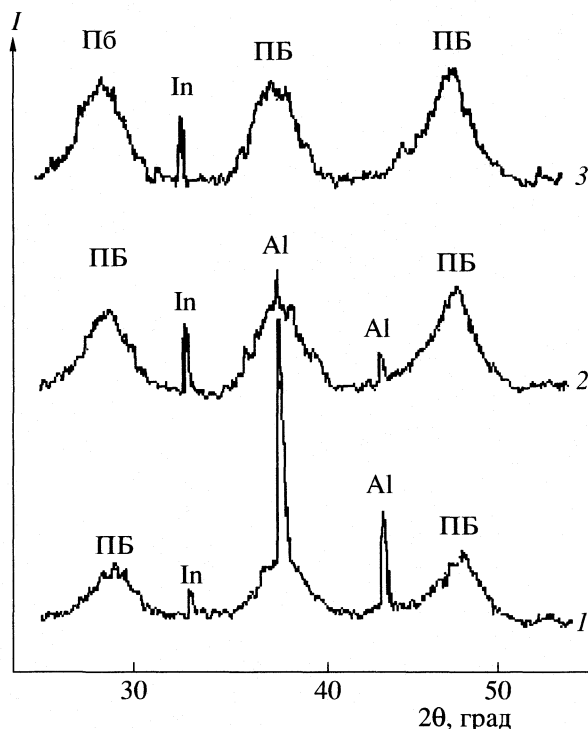


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов взаимодействия активированного алюминия с водой, полученных на разных стадиях реакции и высушенных при 110°C: 1, 2, 3 – через 1, 3, 5 мин после начала реакции соответственно; ПБ – псевдобемит, In – металлический индий, Al – металлический алюминий.

ного насыщения в сферических образцах с источником примеси на поверхности сферы. В данной модели процесс диффузионного насыщения может быть представлен в следующем виде [19]:

$$c(r, t) = 2c_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n R}{n\pi r} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{об} t}{R^2}\right) \right], \quad (1)$$

где $c(r, t)$ – концентрация галлия в сферической частице, c_0 – концентрация галлия на поверхности сферической частицы, r – расстояние от центра сферической частицы, t – время диффузии, R – радиус сферической частицы, $D_{об}$ – коэффициент объемной диффузии галлия.

Для текстурированного сплава АД-1 наиболее подходящей является модель процесса диффузионного насыщения в цилиндрических образцах с источником примеси на поверхности цилиндра.

Параметры объемной диффузии галлия в алюминиевых сплавах

Сплав	Форма зерен	R , мкм	Δt_{23} , ч	$D_{об}$, см ² /с
А-5	сферическая	85	56	1.1×10^{-10}
АК5М-2	сферическая	60	198	1.5×10^{-11}
АД-1	цилиндрическая	50	49	6.1×10^{-11}

Обозначения: R – средний радиус зерен, Δt_{23} – время объемной диффузии, $D_{об}$ – коэффициент объемной диффузии.

В этом случае процесс диффузионного насыщения описывается следующим уравнением:

$$c(r, t) = 2c_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n J_1(\mu_n)} J_0\left(\frac{\mu_n r}{R}\right) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\mu_n^2 D_{об} t}{R^2}\right) \right], \quad (2)$$

где J_0 и J_1 – функции Бесселя I рода нулевого и первого порядка соответственно, μ_n – корни решения уравнения $J_0(\mu) = 0$. Остальные обозначения соответствуют обозначениям в уравнении (1), только относятся к цилиндрической частице.

В качестве критерия диффузионного насыщения в обеих моделях взято условие

$$c(r, t)|_{r=0} = 0.9c_0. \quad (3)$$

Этому условию соответствуют следующие значения отношения $D_{об}t/R^2$, входящего в показатель экспоненты: $D_{об}t/R^2 = 0.305$ для сферической частицы; $D_{об}t/R^2 = 0.43$ для цилиндрической частицы. Данные значения определены из решений уравнений (1) и (2) при условии (3). Используя указанные значения и считая время объемной диффузии галлия равным интервалу Δt_{23} , можно определить коэффициент объемной диффузии галлия в сплавах алюминия:

$$D_{об} = 0.305(R^2/\Delta t_{23}), \text{ для сферической частицы;}$$

$$D_{об} = 0.43(R^2/\Delta t_{23}), \text{ для цилиндрической частицы.}$$

Рассчитанные значения коэффициента объемной диффузии галлия в сплавах алюминия приведены в таблице. Разброс в значениях коэффициента диффузии галлия можно объяснить, во-первых, различной дефектностью зерен алюминия в разных сплавах и, во-вторых, наличием примеси и легирующих элементов в сплавах, которые влияют на процесс диффузии галлия. Так, наименьшее значение коэффициента диффузии получено для сплава АК5М-2, имеющего наибольшую суммарную концентрацию примесей и легирующих элементов. Наибольшее значение коэффициента диффузия галлия наблюдается в сплаве А-5, у которого содержание примесей не превышает 0.5%.

Сравнение полученных результатов по коэффициенту диффузии галлия в алюминии с имеющимися данными затруднительно. Во-первых, отсутствуют данные по коэффициенту диффузии галлия в алюминии при температурах, близких к комнатной температуре. Во-вторых, имеющиеся данные являются весьма приближенными и в целом для них характерен большой разброс значений [1, 18, 20]. Отдельного внимания заслуживает работа [1], в которой приведены данные по коэффициенту диффузии галлия в монокристаллический алюминий в диапазоне температур 400–650°C. Экстраполяция данных этой работы к комнатной температуре показывает, что значения коэффициента объемной диффузии галлия в сплавах алюминия, полученные в нашей работе, больше по сравнению с коэффициентом диффузии галлия в монокристаллический алюминий. Это различие можно объяснить большой дефектностью зерен алюминия в его сплавах. В частности, при большой концентрации дислокаций, диффузионный перенос примеси галлия по ним становится соизмерим или превышает диффузионный перенос по точечным дефектам, который преобладает в монокристаллических материалах.

Таким образом, в настоящей работе комплексом методов получены экспериментальные данные о процессах проникновения эвтектического индий-галлиевого сплава в алюминиевые сплавы. Показана возможность применения метода РФС для изучения процессов диффузии в алюминиевых сплавах. Сделана оценка величины коэффициента объемной диффузии галлия в алюминиевых сплавах с применением метода рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peterson N.L., Rothman S.J. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 3264.
2. Ларииков Л.Н., Максименко Е.А., Франчук В.И. // Металлофизика. 1991. Т. 13. № 8. С. 56.
3. Pereiro-Lopez E., Ludwig W., Bellet D. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 200. P. 333.
4. Hugo R.C., Hoagland R.G. // Scripta materialia. 1998. V. 38. № 3. P. 523.
5. Hugo R.C., Hoagland R.G. // Ibid. 1999. V. 41. № 12. P. 1341.

6. *Кизилевич-Келевич Г.В.* Методы изготовления макро- и микрошлифов алюминиевых и магниевых сплавов. № 138: Оборонгиз, 1950. С. 11.
7. *Розбери Ф.* Справочник по вакуумной техники и технологии М.: Энергия, 1972. С. 18.
8. *Яценко С.П., Кононенко В.И., Данилин В.Н. и др.* Свойства галлия в водных растворах и сплавах. Свердловск, 1965. С. 51.
9. *Блохин М.А., Швейцер И.Г.* Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. С. 91.
10. *Юм-Розери В.* Введение в физическое металловедение. М.: Metallurgia, 1965. С. 130.
11. *Баррет Ч.С., Массальский Т.Б.* Структура металлов. М.: Metallurgia, 1984. 325 с.
12. *Пилипенко А.Т.* Краткий химический справочник. Киев: Наукова думка, 1987. 230 с.
13. *Яценко С.П.* Индий. Свойства и применение. М.: Наука, 1987. С. 141.
14. *Иванова Р.В.* Химия и технология галлия. М.: Metallurgia, 1973. 392 с.
15. *Лариков Л.Н., Максименко Е.А., Франчук В.И.* // Металлофизика. 1990. Т. 12. № 2. С. 115.
16. *Лариков Л.Н., Франчук В.И., Максименко Е.А.* // Там же. 1991. Т. 13. № 10. С. 3.
17. *Каур И., Груст В.* Диффузия по границам зерен. М.: Машиностроение, 1991. С. 20.
18. *Лариков Л.Н., Максименко Е.А., Франчук В.И.* // Металлофизика. 1993. Т. 15. № 3. С. 44.
19. *Гегузин Я.Е.* Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. С. 296.
20. *Зильберглейт Б.И., Яценко С.П.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 2. С. 1303.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ
CARBORACK B

© 2006 г. С. Ю. Кудряшов, Ю. Г. Кураева, Л. А. Онучак

Самарский государственный университет

E-mail: kstasu@mail.ru

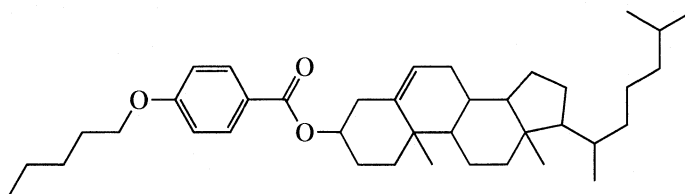
Поступила в редакцию 29.08.2005 г.

Газохроматографическим методом определены термодинамические характеристики адсорбции ряда органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack B до и после его модифицирования мономолекулярным слоем холестерил-*n*-пентилоксибензоата. Показано, что исходный адсорбент близок по свойствам к графитированным сажам, модифицирование ослабляет притяжение “адсорбат – адсорбент” и увеличивает подвижность адсорбированных молекул, в большей степени для неполярных адсорбатов, в меньшей – для соединений, способных к специфическим взаимодействиям с молекулами модификатора.

Сорбционные свойства углеродных адсорбентов с небольшой удельной поверхностью подробно изучались на примере графитированных саж (ГТС) [1–3]. Вместе с тем в настоящее время на практике находят применение адсорбенты с более развитой, чем у классических саж поверхностью. Одним из таких адсорбентов является Carborack B (Supelco Inc., USA) с удельной поверхностью 100 м²/г, предназначенный для газохроматографического разделения легколетучих органических соединений, в основном, углеводов до C₆. Для решения ряда аналитических задач предложено использовать модифицирование его поверхности (главным образом, высокомолекулярными соединениями), позволяющее регулировать его сорб-

ционные и селективные свойства (см., например, [4]). Перспективными модификаторами являются также термотропные жидкие кристаллы (ЖК), молекулы которых формируют на твердых подложках высокоупорядоченные структуры, что способствует проявлению адсорбентами, модифицированными ЖК, селективных свойств по отношению к изомерам органических соединений [5–11].

Цель работы – изучение термодинамики адсорбции органических соединений из газовой фазы на углеродном адсорбенте Carborack B до и после модифицирования его поверхности мономолекулярным слоем холестерического ЖК – холестерил-*n*-пентилоксибензоата (C 148.5 Ch 235.5 I (°C)):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЖК-модификатор наносили на поверхность адсорбента из раствора в хлороформе в количестве, на 20% превышающем необходимое для формирования плотного мономолекулярного слоя, исходя из максимальной площади проекции молекулы ЖК на плоскость (163 Å²). Изучали адсорбцию углеводов (гексан, гептан, октан, циклогексан, бензол, изомеры ксилола), тетраоксида углерода и тетрагидрофурана. Термодинамические характеристики адсорбции определяли газохромато-

графическим методом на хроматографе “Цвет-100” с пламенно-ионизационным детектором при использовании двух стеклянных колонок размерами 1220 × 2 мм (заполненной “чистым” адсорбентом Carborack B массой 2.2201 г) и 1000 × 3 мм (заполненной модифицированным адсорбентом массой 3.2738 г). Экспериментально определяли константы Генри адсорбции при различных температурах, на основании которых по уравнению

$$\ln K_{1,c} = \frac{B}{T} + A = \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,c}^{\circ}}{R} + 1$$

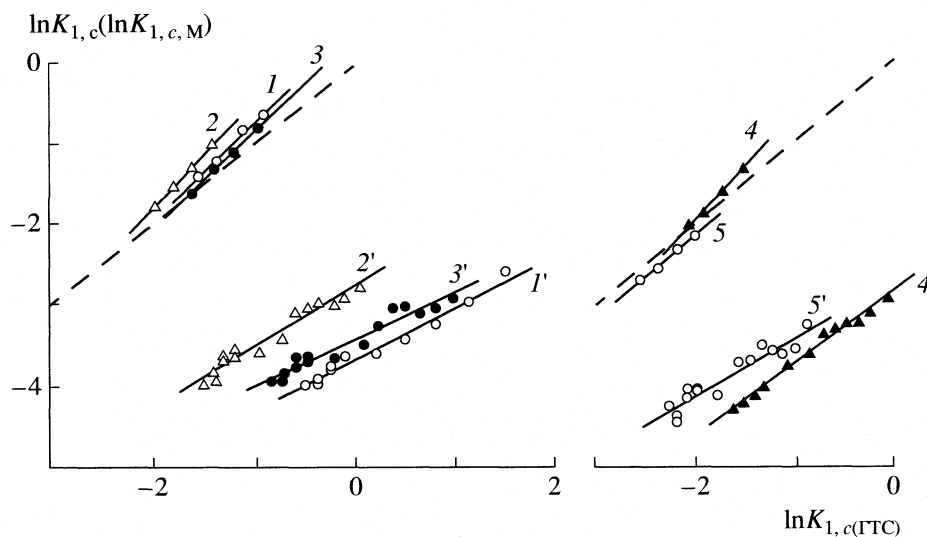


Рис. 1. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции на “чистом” (1–5) и модифицированном (1’–5’) адсорбенте Carborack В от логарифма константы Генри адсорбции на ГТС. Нумерация линий соответствует табл. 1, пунктирная линия означает равенство констант Генри на исследованных адсорбентах.

рассчитывали дифференциальную молярную теплоту адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и разность стандартной дифференциальной молярной энтропии адсорбированного вещества и стандартной энтропии вещества в идеальной газовой фазе $\Delta\bar{S}_{1,c}^{\circ}$ (соответствующие величины, снабженные нижним индексом “М”, относятся к модифицированному адсорбенту Carborack В).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 сопоставлены полученные в работе экспериментальные данные в координатах $\ln K_{1,c(\text{ГТС})} - \ln K_{1,c}$ (или $\ln K_{1,c,M}$) при одной и той же температуре. Константы Генри адсорбции на ГТС были вычислены на основании данных работы [12], полученных с использованием сажи марки Sterling MT D4 (удельная поверхность 7.6 м²/г).

Из рис. 1 видно, что для всех исследованных соединений (за исключением тетрагидрофурана) константы Генри адсорбции на “чистом” адсорбенте Carborack В несколько выше, чем на ГТС, однако в целом их сорбционные свойства близки. Модифицирование поверхности адсорбента Carborack В приводит к резкому снижению констант Генри (рис. 1), что свидетельствует о достаточно плотном равномерном покрытии его поверхности молекулами холестерил-*n*-пентилоксибензоата. Аналогичные результаты были получены ранее при исследовании адсорбции на модифицированной монслоем данного ЖК ГТС Sterling FTFF [10].

Сопоставление термодинамических характеристик адсорбции (табл. 1, 2) показывает, что наилучшее согласие данных для ГТС и немодифицированного адсорбента Carborack В наблюдается в случае тетрагидрофурана. Для остальных соединений как теплоты адсорбции, так и абсолютные

Таблица 1. Термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на “чистом” (I) и модифицированном адсорбенте Carborack В (II)

№	Адсорбат	$\alpha, \text{ \AA}^3$	$\bar{q}_{\text{dif},1}, \text{ кДж/моль}$		$-\Delta\bar{S}_{1,c}^{\circ}, \text{ Дж/(моль К)}$	
			I	II	I	II
1	Гексан	11.8	47.9	25.6	121.2	101.2
2	Циклогексан	10.9	40.1	22.9	111.3	93.9
3	Бензол	10.4	42.8	20.3	113.8	88.2
4	CCl ₄	10.3	39.9	27.4	113.3	107.7
5	Тetraгидрофуран	8.0	29.4	20.3	97.0	91.6
6	Гептан	13.6	–	32.4	–	113.0
7	Октан	15.5	–	36.8	–	118.5

Таблица 2. Значения термодинамических параметров ($\bar{q}_{\text{dif}, 1}$, кДж/моль; $-\Delta\bar{S}_{1,c}^{\circ}$, Дж/(моль К) адсорбции исследуемых соединений на ГТС

$\bar{q}_{\text{dif}, 1}$	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^{\circ}$	$\bar{q}_{\text{dif}, 1}$	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^{\circ}$
гексан		CCl ₄	
38.4 [2]	100.5 [2]	30.36 [2]	91.5 [2]
38.6 [10]	105.3 [10]	30.6 [12]	93.0 [12]
39.3 [12]	104.0 [12]	33.6 [13]	101.5 [13]
41.7 [13]	110.7 [13]	39.4 [14]	115.2 [14]
42.9 [14]	113.7 [14]	тетрагидрофуран	
38.8 [15]	103.4 [15]	28.2 [12]	93.0 [12]
циклогексан		30.1 [13]	96.7 [13]
28.6 [2]	85.2 [2]	гептан	
30.5 [12]	92.0 [12]	44.0 [2, 10]	104.0 [2]
36.2 [13]	106.8 [13]	41.9 [12]	108.1 [10]
32.6 [14]	97.2 [14]	49.9 [13]	102.6 [12]
29.3 [16]	89.2 [16]	48.2 [14]	121.3 [13]
бензол		44.9 [15]	116.9 [14]
36.2 [2]	98.1 [2]	октан	
35.4 [10]	100.4 [10]	49.4 [2]	107.2 [2]
35.8 [12]	98.7 [12]	50.7 [10]	115.1 [10]
38.9 [13]	108.0 [13]	48.8 [12]	108.1 [12]
41.8 [14]	114.7 [14]	50.8 [14]	113.3 [14]
37.2 [16]	102.7 [16]	53.6 [15]	110.1 [15]

Примечание. Термодинамические характеристики адсорбции на ГТС рассчитаны либо на основании приведенных в литературе интерполированных значений констант Генри при 50, 100, 150 и 200°C [10, 12–15], либо непосредственно из параметров зависимостей $\ln K_{1,c} - 1/T$ [2, 10, 16]. Данные работы [10] приведены для сажи Sterling FTFF.

Таблица 3. Селективность адсорбента Carborack В, модифицированного мономолекулярным слоем холестерил-*n*-пентилоксибензоата, по отношению к изомерным ксилолам

$t, ^{\circ}\text{C}$	$\alpha_{n/m}$	$\alpha_{o/n}$
90.5	1.091	1.086
110.5	1.059	1.096
130.5	1.046	1.088
145.5	1.040	1.085
155.5	1.025	1.091

Примечание. Селективность α рассчитана как отношение экспериментальных значений констант Генри соответствующих изомеров при данной температуре.

значения энтропии адсорбции в случае “чистого” адсорбента Carborack В в целом несколько больше, чем для ГТС, даже с учетом значительного

разброса литературных величин. По-видимому, поверхность адсорбента Carborack В химически однородна и не содержит полярных функциональных групп, наличие которых легко было бы установить на основании данных для тетрагидрофурана. Вместе с тем, известно [2], что сажи с большой удельной поверхностью геометрически неоднородны, причем, чем больше значение $s_{\text{уд}}$, тем меньше размеры кристаллитов и частиц сажи и выше шероховатость, т.е. отношение удельных поверхностей, измеренных по электронным микрофотографиям и по адсорбции азота. Данные особенности и служат причиной более сильного взаимодействия “адсорбат – адсорбент” и некоторого уменьшения подвижности молекул, адсорбированных на поверхности Carborack В по сравнению с ГТС.

Снижение констант Генри при нанесении на поверхность адсорбента Carborack В монослоя модификатора обусловлено уменьшением дифференциальных молярных теплот адсорбции вследствие экранирования поверхности адсорбента и уменьшения абсолютных значений энтропии адсорбции вследствие более или менее выраженного увеличения подвижности молекул на поверхности модифицированного адсорбента (эффект делокализации адсорбции). Ослабление взаимодействия “адсорбат – модифицированный адсорбент” происходит вследствие увеличения расстояния между адсорбированной молекулой и поверхностью адсорбента-носителя в потенциальном минимуме на величину, приблизительно соответствующую толщине монослоя, а также вследствие резкого уменьшения поверхностной плотности силовых центров и замены атомов углерода адсорбента-носителя на поверхности атомами молекул модификатора.

Из данных табл. 1, 2 следует, что делокализация адсорбции обусловлена, главным образом, этим ослаблением межмолекулярного притяжения, поскольку для углеводородов (гексана, циклогексана и бензола) снижение теплот (на 21–22 кДж/моль) и абсолютных значений энтропии адсорбции (на ~20 Дж/(моль К)) наибольшее, тогда как для тетрахлорида углерода и тетрагидрофурана, способных к специфическим взаимодействиям с молекулами модификатора, термодинамические характеристики адсорбции снижаются не так существенно (на 9–12 кДж/моль и 5.5 Дж/(моль К) соответственно). По-видимому, модифицирование может также уменьшать степень шероховатости поверхности адсорбента, однако количественно оценить степень этого влияния в настоящее время затруднительно.

“Чистый” Carborack В – неспецифический адсорбент, поскольку для него имеет место линейная зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости молекул адсорбатов (рис. 2). Для модифицированного адсорбента прямая на рисунке проведена

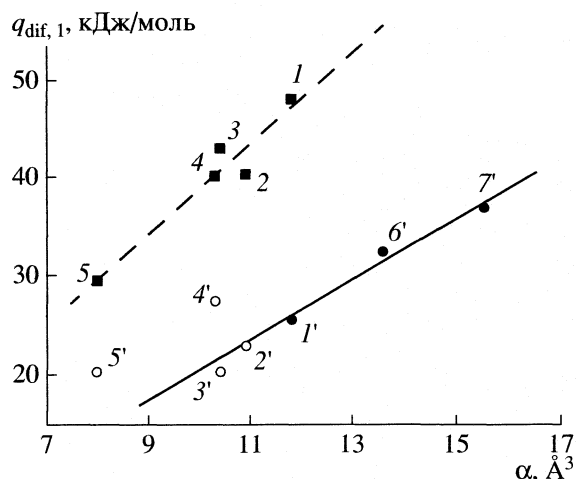


Рис. 2. Зависимости дифференциальных молярных теплот адсорбции исследованных соединений от поляризуемости их молекул.; 1–5 – Carborack В, 1'–7' – модифицированный Carborack В, нумерация точек соответствует табл. 1

по точкам для *n*-алканов (гексан, гептан, октан). Видно, что точки для циклогексана и бензола расположены практически на этой линии, т.е. адсорбция углеводородов остается неспецифической и после модифицирования. Вклад специфических взаимодействий в теплоты адсорбции тетрахлорида углерода и тетрагидрофурана практически одинаков и составляет 5.9 и 5.7 кДж/моль соответственно. Специфические взаимодействия неполярных молекул тетрахлорида углерода обусловлены наличием у атомов хлора вакантных *d*-орбиталей, а в случае тетрагидрофурана – наличием у молекул дипольного момента.

Установлено также, что для изомерных ксилолов константы Генри адсорбции на модифицированном адсорбенте Carborack В различны, причем в температурном интервале 90.5–155.5°C адсорбция увеличивается в ряду: *m*-ксилол → *n*-ксилол → *o*-ксилол, что наблюдается при соответствующих температурах в случае адсорбции изомерных ксилолов на графитированных сажах, модифицированных монослоями каламитных ЖК [9, 11]. Такое поведение изомерных ксилолов связано с наличием дипольного момента (0.4 D для *meta*- и 0.55 D для *ortho*-изомера), а также с тем, что неполярные, но вытянутые молекулы *n*-ксилола лучше соответствуют упорядоченной структуре монослоя ЖК-модификатора.

Экспериментальные значения *ortho*–*para*- и *para*–*meta*-селективности модифицированного адсорбента Carborack В приведены в табл. 2. Видно, что с ростом температуры селективность по отношению к *n*- и *m*-ксилолам уменьшается, тогда как

селективность по отношению ко второй паре изомеров практически не зависит от температуры в отличие от аналогичного адсорбента на основе графитированной сажи ЕСІ МТ № 990. При этом *para*–*meta*-селективность модифицированного адсорбента Carborack В практически такая же, что и в случае ГТС, модифицированной холестерил-*n*-пентилоксибензоатом [9]. Следует отметить, что с увеличением полярности ЖК-модификатора при низких температурах *m*-ксилол может адсорбироваться сильнее, а при высоких температурах слабее, чем *n*-ксилол, при этом с ростом температуры *para*–*meta*-селективность увеличивается, а *ortho*–*para*-селективность падает, как, например, в случае ГТС, модифицированной 4-октилсифенил-4'-пентилоксибензоатом [9].

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию (код проекта № 75368).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. 256 с.
2. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
3. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
4. Sigma-Aldrich Co., Supelco Bulletins 722P, 737F, 743L, 775E, 790C, 816B, 824C, 856B.
5. Nazarova V.I., Shcherbakova K.D., Shcherbakova O.A. // J. Chromatogr. 1992. V. 600. P.59.
6. Назарова В.И., Щербакова К.Д., Щербакова О.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 2041.
7. Назарова В.И., Щербакова К.Д. // Там же 1997. Т. 67. № 11. С. 2063.
8. Онучак Л.А., Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 4. С. 62.
9. Онучак Л.А., Лапшин С.В. // Вестн. СамГУ. 2002. Спец. выпуск. С. 137.
10. Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., Ступникова Ю.Г. // Там же. 2003. Второй спец. выпуск. С. 135.
11. Онучак Л.А., Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю., Аكوпова О.Б. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 75. № 5. С. 943.
12. Elkington P.A., Curthoys G. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P.2321.
13. Белякова Л.Д., Киселев А.В., Ковалева Н.В. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 7. С. 1494.
14. Киселев А.В., Мигунова И.А., Яшин Я.И. // Там же. 1968. Т. 42. № 5. С. 1235.
15. Киселев А.В., Петов Г.М., Щербакова К.Д. // Там же. 1967. Т. 41. № 6. С. 1419.
16. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Petrova R.S. et al. // Chromatographia. 1976. V. 12. № 12. P.799.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
 ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.6

ПЛОТНОСТЬ СИЛАНОЛЬНЫХ ГРУПП
 НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА,
 ОСАЖДЕННОГО ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАСТВОРА

© 2006 г. Л. Т. Журавлев*, В. В. Потапов**

Российская академия наук

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

**Дальневосточное отделение, Научно-исследовательский геотехнологический центр, Петропавловск-Камчатский

E-mail: vadim_p@inbox.ru

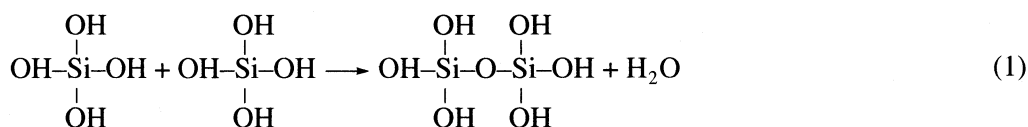
Поступила в редакцию 31.08.2005 г.

Исследованы физико-химические характеристики аморфного кремнезема, осажденного из гидротермального раствора. Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота определена удельная площадь поверхности кремнезема. По данным термогравиметрии оценены пределы суммарного содержания воды. Сопоставлением данных термогравиметрии с физико-химическими константами Журавлева для изученного кремнезема найдены зависимости концентрации поверхностных и внутренних силанолов от температуры в диапазоне 200–1200°C. Выявлен тип аморфного кремнезема со значительным содержанием внутренней воды. Установлено отличие механизма удаления поверхностной и внутренней воды.

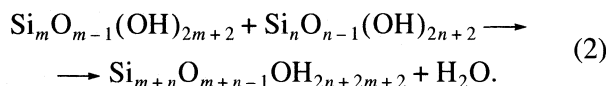
В данной работе приведены результаты изучения физико-химических характеристик кремнезема, осажденного из высокотемпературного гидротермального раствора [1–3]. С привлечением модели Журавлева [4] определены содержание сорбированной воды и распределение силанольных OH-групп между поверхностью и объемом кремнезема. Образование коллоидной дисперсии кремнезема в гидротермальном растворе происходит в результате ряда последовательных физико-химических процессов. Начальная концентрация кремнезема зависит от температуры, при которой устанавливается химическое равновесие воды с алюмосиликатными минералами пород высокотемпературного гидротермального месторождения [1–3]. При 250–350°C общее содержание c_t диоксида кремния SiO_2 в воде практически соответствует растворимости кварца (500–700 мг/кг),

кремнезем в растворе находится преимущественно в мономерной форме в виде молекул ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 .

После восходящей фильтрации в породах или подъема на поверхность в добывающих скважинах ГеоТЭС вследствие падения давления, температуры и перехода части раствора в паровую фазу он становится пересыщенным относительно растворимости c_e аморфного кремнезема [3]. Общее содержание кремнезема в растворе c_t достигает при этом 700–1500 мг/кг [3]. Пересыщение раствора, равное разности $(c_s - c_e)$ концентраций ортокремниевой кислоты c_s и растворимости c_e , является движущей силой реакции поликонденсации молекул кремниевой кислоты с образованием силоксановых связей и частичной дегидратацией [5]:



или:



В результате нуклеации и поликонденсации в растворе формируются коллоидные частицы гид-

ратированного кремнезема $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. В результате диссоциации поверхностных силанольных групп SiOH и отщепления протона H^+ поверхность частиц приобретает отрицательный электрический заряд. Силы электростатического отталкивания препятствуют коагуляции частиц и обуслов-

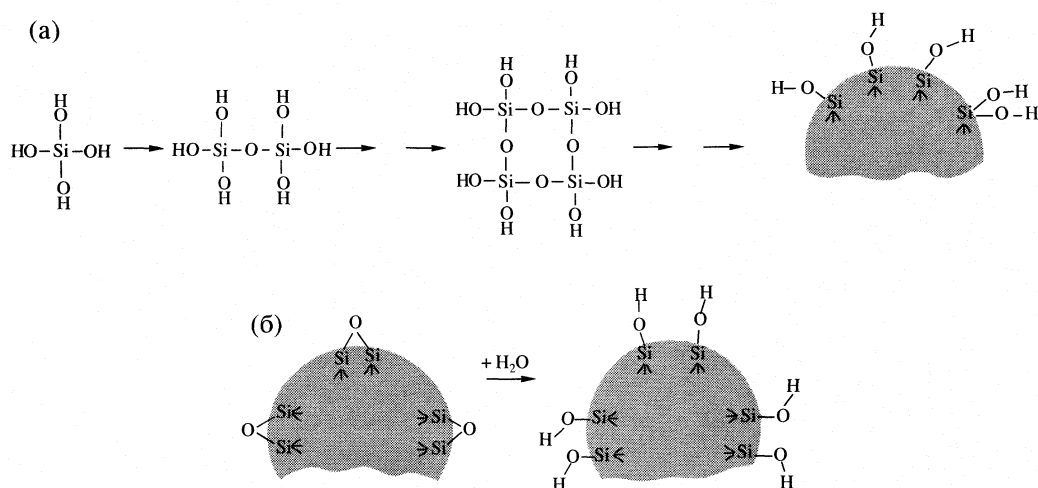


Рис. 1. Схема формирования структуры поверхности кремнезема (силанольных групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$); а – конденсационная полимеризация, б – регидроксилирование.

ливают устойчивость коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе.

Изучение физико-химических характеристик коллоидного кремнезема в гидротермальном растворе и после его осаждения из раствора необходимо для совершенствования модели образования гидротермальных минералов [6, 7], в том числе рудных, а также для разработки технологии извлечения и использования кремнезема с целью повышения эффективности работы геотермальных электрических и теплоэлектрических станций (ГеоЭС, ГеоТЭС) [8].

Образцы кремнезема получали вымораживанием диспергированного раствора скважин Мутновского месторождения. На поверхности снега капли раствора замерзали, коллоидные частицы кремнезема концентрировались в пространстве между кристаллами льда, что приводило к сближению частиц и ускорению их коагуляции. В результате на поверхности образовывалась гелеобразная масса из смеси осажденного кремнезема и снега, которая после высушивания при 105°C переходила в тонкодисперсный порошок. Осажденный кремнезем удаляли с поверхности площадки и высушивали с использованием геотермального тепла. Плотность гелеобразного кремнезема, отобранного с поверхности снега, равна 2.0 г/см^3 . После сушки в течение 12–16 ч при 110°C материал переходил в тонкодисперсный порошок, плотность которого была $0.22\text{--}0.24\text{ г/см}^3$.

В науке и технике широко применяется аморфный, гидроксидированный в разной степени кремнезем [4]. В общем случае силанольные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ образуются на поверхности в результате двух основных, благоприятных с термодинамических позиций, процессов [4]. Во-первых, такие группы формируются в ходе синтеза, например, в процессе конденсационной полимеризации $\text{Si}(\text{OH})_4$

(рис. 1а), когда пересыщенный раствор монокремниевой кислоты превращается в поликремниевые кислоты с последующим формированием зелей и гелей SiO_2 , содержащих OH -группы на поверхности. Конечный продукт после высушивания – ксерогель сохраняет частично или полностью силанолы на поверхности. Во-вторых, силанолы могут образоваться в результате регидроксилирования термически дегидроксилированного кремнезема после обработки его водой или водными растворами (рис. 1б).

Разновидности групп на поверхности, а также в объеме кремнезема, показаны на рис. 2 [4, 9]: поверхностные свободные одиночные (изолированные) силанолы $\equiv\text{SiOH}$ (Q^3 -тип); поверхностные свободные геминальные (изолированные) группы или силанолиды $=\text{Si}(\text{OH})_2$ (Q^2 -тип); вицинальные мостиковые силанолы, т.е. связанные между собой водородной связью (H -связью) поверхностные одиночные силанолы, одиночные геминалы и их комбинации; силоксановые мостики $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ с атомом O на поверхности (Q^4 -тип); внутренние силанолы, расположенные в скелете и/или в тончайших ультрамикраторах SiO_2 . Таким образом, аморфные кремнеземы, как необработанные, так и обработанные в широком температурном интервале, содержат на поверхности лишь две основных разновидности OH -групп: одиночные и геминальные, которые подразделяются, в свою очередь, на изолированные, свободные и H -связанные вицинальные силанолы [4, 9].

Свойства аморфного дисперсного кремнезема как адсорбента определяются, помимо пористой структуры, химической активностью поверхности, причем такая активность зависит от концентрации OH -групп, т.е. от суммы всех силанолов и их отдельных разновидностей и температурного и энергетического распределения силанолов, а

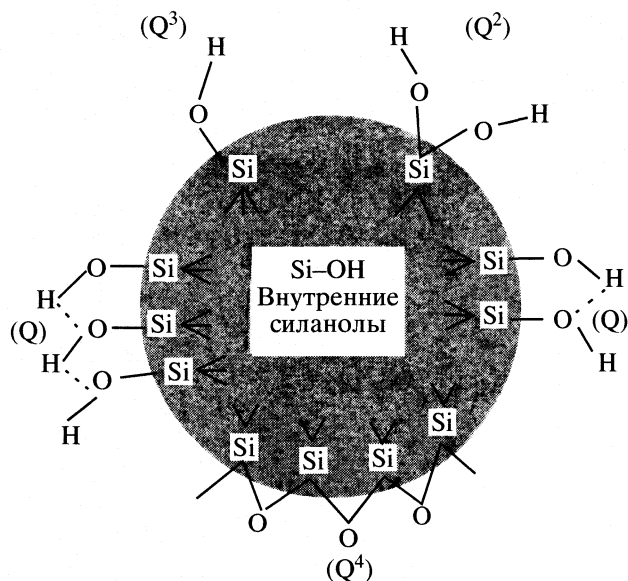


Рис. 2. Типы силанольных групп и силоксановых мостиков на поверхности аморфного кремнезема и внутренние OH-группы; Q – вицинальные, Q² – геминальные, Q³ – изолированные силанолы, Q⁴ – поверхностные силоксаны.

также от присутствия силоксановых SiOSi-мостиков, тогда как морфология поверхности определяется главным образом способами синтеза и условиями дальнейшей обработки SiO₂. Силанольные группы ≡Si–OH могут находиться как на поверхности (поверхностные силанолы), так и в объеме частиц аморфного кремнезема и/или в тончайших порах (диаметром менее 1 нм) – ультрамикropорах, доступных лишь для молекул самых малых размеров, например, воды (внутренние силанолы). Как детально показано в работе [4], OH-группы на поверхности широких транспортных пор легко, быстро и полностью вступают в реакцию дейтерообмена с тяжелой водой D₂O (вводимой в виде пара или жидкости) при комнатной температуре, но при этом практически не затрагивается связанная вода, находящаяся внутри скелета SiO₂, а изотопный обмен с силанолами в ультрамикropорах происходит очень медленно.

Внутренние силанолы, т.е. OH-группы, ковалентно связанные с атомами Si, но расположенные внутри частиц кремнезема (рис. 2) и не ответственные за поверхностные процессы, являются достаточно распространенной формой для аморфных кремнеземов. Внутренние силанольные группы ≡Si–OH не учитываются, если необходимо рассчитывать поверхностную концентрацию OH-групп (силанольное число α_{ОН}, OH/нм²) и изучать активное поведение лишь поверхностных силанолов, так как именно последние играют определяющую роль в различных процессах на поверхности.

Силанолы внутри скелета и в ультрамикropорах кремнезема могут формироваться различными путями (приводим неполный перечень).

1. Для кремнезема, получаемого конденсацией низкомолекулярных поликремневых кислот, отдельные силанолы в результате неполной поликонденсации могут оставаться в сетке неорганического полимера, если при проведении подобной реакции отсутствуют соответствующие партнеры. Кроме того, в кремнеземах, приготовленных из силиката натрия, некоторое количество OH-групп может захватываться в объеме по мере агрегации первичных частиц малого размера, а затем – в процессе старения геля SiO₂.

2. По данным [5], в случае, когда коллоидные частицы образуются способом наращивания в щелочном растворе (~pH 9), ионы натрия способны адсорбироваться на частицах одновременно с осаждением SiO₂, что способствует захвату силанолов в структуре кремнезема.

3. В случае пирогенного кремнезема большие сферические частицы (глобулы) диаметром 10–20 нм формируются посредством агрегации элементарных первичных глобул размером 1–2 нм, полученных гидролизом в пламени при высоких температурах. Поскольку первичные частицы содержат некоторое количество поверхностных силанолов, то такие OH-группы могут оказаться захваченными внутри большой глобулы конечного продукта.

4. Согласно [10], появление внутренних силанолов можно также объяснить за счет диффузии молекул H₂O внутрь твердой структуры SiO₂ (на глубину до 15 нм) при повышенной температуре.

5. Одним из наиболее распространенных способов обработки, приводящих к появлению силанолов внутри скелета и в ультрамикropорах SiO₂, является гидротермальная обработка (ГТО). При ГТО разновидностей аморфного кремнезема (при повышенных значениях температуры и давления контактирующей воды и водных растворов) происходят сложные процессы растворения и пересадения кремнезема и диффузии воды внутри твердой фазы, в результате чего формируются вторичные, геометрически модифицированные кремнеземы с отличающейся структурой пор, способные удерживать силанолы или связанную воду как внутри частиц, так и в ультрамикropорах.

5а. Авторы [11], используя ГТО в автоклаве на стадии гидрогелей SiO₂, получили серию силикагелей с мезопористой структурой, с плотной упаковкой частиц, при отсутствии ультрамикropористой компоненты. Для таких образцов характерно содержание силанолов не только на поверхности, но и внутри частиц кремнезема.

5б. В [12] при использовании ГТО на стадии ксерогелей получены силикагели с различной (глобулярной, переходной, губчатой) пористой структурой.

Таблица 1. Химический состав образца АК1b (m_i , мас. %) тонкодисперсного кремнезема, осажденного вымораживанием

Вещество	m_i	Вещество	m_i	Вещество	m_i	Вещество	m_i
SiO ₂	81.13	Al ₂ O ₃	0.41	FeO	0.09	K ₂ O	0.29
TiO ₂	0.02	Fe ₂ O ₃	0.07	Na ₂ O	0.60	P ₂ O ₅	0.06

Примечание. Потери H₂O на сушку при 110°C – 10.93 мас. %, потери на прокаливание при 1000°C – 6.03 мас. %; MnO, MgO и CaO не обнаружены.

Таблица 2. Зависимость массы образца АК1b (m , мас. %) от температуры в ходе термогравиметрического анализа

t , °C	m	t , °C	m	t , °C	m	t , °C	m
22.6	100	300	92.10	600	90.09	900	89.27
100	94.65	400	91.30	700	89.76	1000	89.09
200	92.81	500	90.58	800	89.49	1100	88.61

рой частиц. Для подобных образцов характерно содержание силанолов как на поверхности, так и внутри частиц кремнезема, а также в ультрамикрочастицах.

5в. При использовании ГТО в автоклаве исходных пирогенных кремнезёмов (аэросилов) [12] получена серия аэросилогелей с различной пористой структурой, причем для подобных образцов характерно содержание силанолов как на поверхности, так и внутри частиц кремнезема.

5г. Авторы [13], используя разные способы обработок, а также ГТО (длительное кипячение в воде) исходных пористых стекол, получили геометрически модифицированные пористые стекла с различной пористой структурой, причем для подобных образцов характерно, помимо наличия поверхностных ОН-групп, содержание силанолов внутри частиц и в ультрамикрочастицах.

Следует ожидать, что внутренние силанолы должны находиться в образцах различных аморфных кремнезёмов, образуемых в виде твердых отложений на стенках скважин, трубопроводов и теплооборудовании тепловых и электрических станций, работающих с использованием природных высокотемпературных гидротермальных теплоносителей (месторождения в России, Новой Зеландии, Японии, США, Филиппинах, Мексике, Исландии, Италии и др.) [1–3].

В табл. 1 приведены данные по химическому составу образца кремнезема АК1b, полученного в наших экспериментах. Доля диоксида кремния в образцах после вычитания потерь на сушку при 105°C и на прокаливание при 1000°C была в пределах от 95.0–97.69 до 99.02 мас. %; доля кальция, алюминия и железа в сумме не превышала 0.6%.

Образцы кремнезема, осажденные вымораживанием гидротермального раствора, имели аморфную структуру (рис. 3а). В спектрах рентгенофазо-

вого анализа образцов было выражено аморфное гало с максимумом в районе 0.387–0.40 нм. Однако после прокаливания при 1000°C аморфный кремнезем переходил в кристаллический кристобалит (рис. 3б).

ИК-спектры образцов отложений были получены с помощью фурье-ИК-спектрометра серии Vector 22/N (Bruker) в диапазоне волновых чисел от 250 до 4250 см⁻¹. В диапазоне 250–1200 см⁻¹ присутствовали три максимума, отвечающие колебаниям связей Si–O–Si в тетраэдре SiO₄: два небольших максимума в районе 500 и 750–850 см⁻¹ и один значительный в районе 1096–1104 см⁻¹ (рис. 4). В диапазоне 1200–4000 см⁻¹ всегда присутствовали два небольших пика при 1600–1640 и 2344–2368 см⁻¹ и один интенсивный при 3440–3480 см⁻¹, которые соответствовали колебаниям гидроксильных групп. Однако полоса 3750 см⁻¹, характерная по литературным данным для свободных силанолов ≡Si–OH, не просматривается в спектре вследствие наложения полос как вичинальных силанолов, так и, возможно, молекулярно адсорбированной воды. Интенсивность ИК-полос и положение двух основных полос при 1096–1104 и 3440–3480 см⁻¹ характерны для различных форм аморфного диоксида кремния.

На рис. 5 представлены результаты термического анализа образца кремнезема АК1b, полученные на приборе Pyris Diamond TG/DTA фирмы Perkin Elmer; в табл. 2 – данные ТГА. Измерения проводились на воздухе, скорость нагрева 20 К/мин.

Измерения коэффициента отражения света поверхностью дисперсного кремнезема в диапазоне длин волн 400.0–760.0 нм выполнены на микроскопе-спектрофотометре МСФУ-К. Коэффициент отражения света (белизна) у образцов геотермального кремнезема достигал значений от

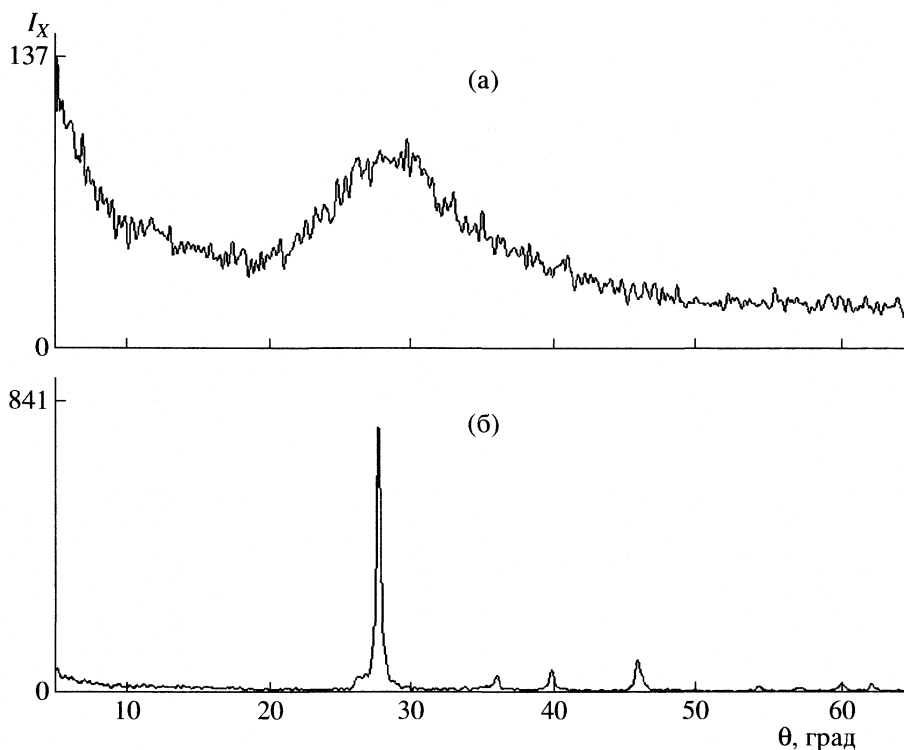


Рис. 3. Данные рентгенофазового анализа образца кремнезема до (а) и после прокаливания при 1000°C (б).

91–95 до 94–98%. Коэффициент отражения увеличивался с ростом длины волны (табл. 3).

Измерения площади и объема пор образцов кремнезема проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на поромере ASAP-2010N фирмы Micromeritics (США). Метод основан на измерении изотерм адсорбции–десорбции азота при температуре жидкого азота [14]. В ходе эксперимента измеряли изменение массы дисперсного образца и по нему определяли количест-

во поглощенного азота при определенном относительном давлении азота p/p_0 в капсуле с образцом (p – давление азота в системе, p_0 – давление насыщенного пара азота при температуре эксперимента). Объем адсорбированного азота V определяли сначала при последовательном увеличивающихся значениях относительного давления p/p_0 от 0.01 до 1.0 (кривая адсорбции) и затем – при снижении давления p/p_0 от 1.0 до 0.04 (кривая десорбции). На рис. 6 приведена зависимость $V(p/p_0)$ для образца кремнезема АК1b.

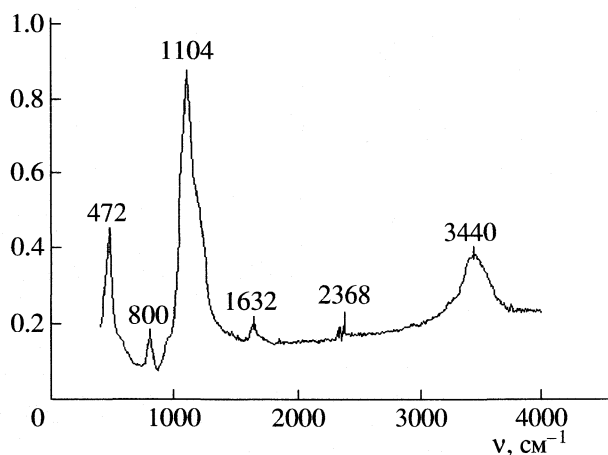


Рис. 4. ИК-спектр образца кремнезема.

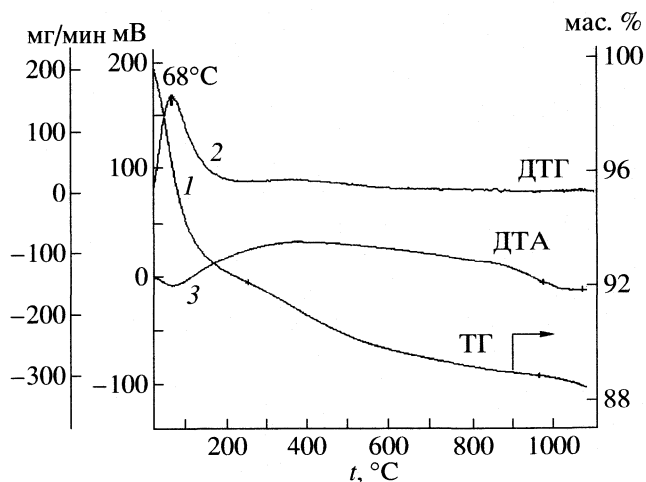


Рис. 5. Кривые термического анализа образца кремнезема: ТГ, ДТА и ДТГ.

Таблица 3. Зависимость коэффициента отражения (K , мм рт. ст.) от длины волны (λ , нм)

λ	K	λ	K	λ	K	λ	K
480	0.9402	540	0.95394	600	0.97425	660	0.97182
500	0.9531	560	0.96534	620	0.97911	680	0.97274
520	0.95029	580	0.96592	640	0.97679	700	0.98265

Полученные экспериментальные кривые относятся к IV типу изотерм адсорбции [14]. Вблизи нуля кривые выпуклые, далее при $p/p_0 = 0.3-0.5$ находится точка перегиба, после которой кривые становятся вогнутыми, вблизи $p/p_0 = 1.0$ кривые снова становятся выпуклыми (рис. 6). Величину удельной поверхности определяли методами Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) и Брунауэра–Деминга–Хелси (БДХ). Расчет величины удельной поверхности БЭТ-методом производили по результатам измерений в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0.0-1.0$ с использованием уравнения БЭТ для полимолекулярной адсорбции пара [14].

На основе классической теории процессов адсорбции и десорбции [14] по зависимости $V(p/p_0)$ вычисляли дифференциальные распределения объема (V_p) и площади (s_p) пор с диаметрами d_p в определенном диапазоне, а также интегральные значения объема и площади пор с диаметрами от 1.7 нм до заданного значения d_p . Вычисляли дифференциальные характеристики объема и площади пор $dV_p/d \lg d_p$ и $ds_p/d \lg d_p$. Кривые $dV_p/d \lg d_p$ имели максимум в районе $d_p = 18.0$ нм, кривые $ds_p/d \lg d_p$ имели максимум при $d_p = 11.7$ нм.

Характеристики пор образцов дисперсного геотермального кремнезема, полученные адсорбционным методом: $T = 77.2$ К, $p_0 = 747.17$, масса образца – 0.13 г, объем – 17.54 см³, объем 2 – 54.32 см³, $s_s = 263.53$ м²/г, $s_{\text{БЭТ}} = 274.64$ м²/г, $s_{\text{МП}} = 26.33$ м²/г, $s_{\text{AC}} = 260.25$ м²/г, $s_{\text{DC}} = 333.52$ м²/г, $V_s = 0.871$ см³/г, $V_{\text{МП}} = 0.00827$ см³/г, $V_{\text{AC}} = 1.078$ см³/г, $V_{\text{DC}} = 1.088$ см³/г, $d_{\text{БЭТ}} = 12.692$ нм, $d_A = 16.575$ нм, $d_D = 13.058$ нм. Объемы 1 и 2 – это объемы ампулы, измеряемые прибором автоматически соответственно при комнатной температуре и после погружения в сосуд Дьюара с жидким азотом и используемые далее в математическом аппарате для определения коэффициентов в расчетах; s_s – площадь, определяемая при одном фиксированном значении давления $p/p_0 = 0.200$; $s_{\text{БЭТ}}$ – суммарная площадь пор, определяемая БЭТ-методом; $s_{\text{МП}}$ – площадь микропор с диаметром порядка 1.7 нм; s_{AC} – суммарная площадь, определяемая БДХ-методом по кривой адсорбции для пор с диаметром от 1.7 до 300.0 нм (БДХ-площадь); s_{DC} – площадь, определяемая БДХ-методом по кривой десорбции для пор с диаметром от 1.7 до 300.0 нм; V_s – суммарный объем пор с диаметром менее

40.0 нм, определяемый при фиксированном давлении азота $p/p_0 = 0.950$; $V_{\text{МП}}$ – объем микропор диаметром ~1.7 нм; V_{AC} – суммарный объем пор с диаметром от 1.7 до 300.0 нм, определяемый БДХ-методом по кривой адсорбции (БДХ-объем); V_{DC} – суммарный объем пор с диаметром от 1.7 до 300.0 нм, определяемый БДХ-методом по кривой десорбции; $d_{\text{БЭТ}}$ – средний диаметр пор, равный $4V_s/s_{\text{БЭТ}}$; d_A – средний диаметр пор, вычисляемый по значению объема и площади пор, полученным БДХ-методом, на кривой адсорбции и равный $4V_{\text{AC}}/s_{\text{AC}}$; d_D – средний диаметр пор, вычисляемый по значению объема и площади пор, полученным БДХ-методом, на кривой десорбции и равный $4V_{\text{DC}}/s_{\text{DC}}$.

Как следует из приведенных характеристик, удельная площадь поверхности образца кремнезема АК1b, полученного из раствора скважин Мутновского месторождения, достигает значений 300 м²/г, пористость – 1.1 г/см³, средний диаметр пор – 12.7–16.6 нм. Площадь и объем микропор в образцах геотермального кремнезема оказались сравнительно небольшими. Отношение площади микропор к суммарной площади пор было в пределах 0.09–0.107, отношение объема микропор к

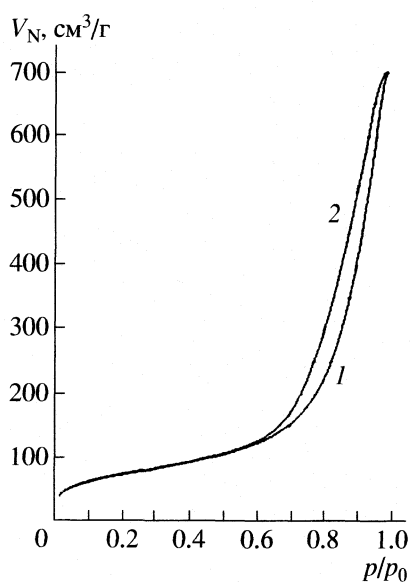


Рис. 6. Кривые адсорбции–десорбции азота для образца кремнезема: 1 – адсорбция 2 – десорбция.

Таблица 4. Объем (V , г/см³) и площадь (s , м²/г) в зависимости от диаметра пор (d_p) для образца геотермального кремнезема по данным адсорбционного анализа

d_p , нм	d_p^{cp} , нм	V	V_{Σ}	s	s_{Σ}
333.0–125.1	150.03	0.0238	0.0238	0.635	0.635
125.1–88.9	100.89	0.0333	0.0571	1.321	1.956
88.9–72.7	79.1	0.0284	0.0856	1.438	3.394
72.7–40.0	47.2	0.1539	0.2395	13.03	16.42
40.0–26.5	30.4	0.1669	0.4065	21.94	38.37
26.5–20.6	22.7	0.1303	0.5368	22.90	61.27
20.6–16.7	18.2	0.1182	0.6550	25.93	87.20
16.7–14.0	15.1	0.0960	0.7510	25.35	112.55
14.0–11.6	12.6	0.1005	0.8516	31.89	144.45
11.6–10.3	10.89	0.0550	0.9066	20.23	164.68
10.3–8.36	9.11	0.0764	0.9831	33.57	198.25
8.36–7.00	7.55	0.0425	1.0257	22.55	220.80
7.00–5.97	6.40	0.0243	1.0501	15.25	236.06
5.97–5.18	5.52	0.0141	1.0642	10.24	246.310
5.18–4.54	4.81	0.0079	1.0722	6.624	252.93
4.54–4.02	4.24	0.0039	1.0761	3.760	256.69
4.02–3.58	3.77	0.0011	1.0773	1.226	257.92
3.58–3.20	3.36	0.000061	1.0774	0.072	257.99
3.20–1.96	2.01	0.000059	1.0774	0.118	258.11
1.96–1.86	1.91	0.00046	1.0779	0.963	259.07
1.86–1.76	1.81	0.00053	1.0784	1.178	260.25

суммарному объему пор образцов еще меньше – 0.005–0.0085 (табл. 2).

В табл. 4 представлены зависимости площади и объема пор от их диаметра. Видно, что размеры пор образца геотермального кремнезема АК1b сосредоточены в узком диапазоне диаметров. Дифференциальное распределение объема по диаметрам пор имеет максимум при $d_p = 33$ нм, а распределение площади по диаметрам характеризуется двумя близкими и примерно одинаковыми максимумами при 13 и 9 нм. На поры с диаметрами d_p от 5.18 до 20.61 нм приходится 71.1% всего объема, на поры с диаметрами $d_p = 5.18$ –26.47 нм – 79.8%, на поры с диаметрами $d_p = 5.18$ –40.00 нм – 88.3%. При этом 60.9% всей площади поверхности приходится на поры с диаметрами $d_p = 5.18$ –26.47 нм, а на поры с диаметрами $d_p = 5.18$ –40.00 нм – 76.4%. Эти характеристики пор обеспечивают достаточно высокую реакционную способность осажденного материала и быстрое и однородное растворение всей массы кремнезема при проведении технологических процессов.

Зная удельную площадь поверхности кремнезема $s_{\text{ВЕТ}}$ (м²/г) и полные потери массы за счет удаления воды и ОН-групп при термогравиметри-

ческом анализе $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ (мас. %), можно найти суммарную концентрацию $\delta_{\text{ОН}}$ (ОН/нм²) всех силанольных групп – как на поверхности, так и в объеме кремнезема, условно отнесенную к удельной поверхности образца АК1b.

$$\delta_{\text{ОН}} = \Delta m_{\text{H}_2\text{O}} \times 2 \times 6.02 \times 10^3 / 18 s_{\text{ВЕТ}} \quad (3)$$

Приняв для образца АК1b ($s_{\text{ВЕТ}} = 300$ м²/г) конечную температуру, при которой происходит полное удаление всех силанольных групп, равной 1000°C, и с учетом данных табл. 2, мы получили значения суммарной величины $\delta_{\text{ОН}}$ (на поверхности и внутри объема), условно рассчитанные на единицу поверхности образца для разных температур (табл. 5).

В работах многих исследователей рассматривались различные аспекты процесса дегидроксилирования и регидроксилирования поверхности аморфного кремнезема. Это объясняется тем, что химия подобной поверхности, определяемая главным образом концентрацией, распределением и реакционной способностью поверхностных силанолов $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, представляет важнейшее теоретическое и практическое значение.

Таблица 5. Распределение ОН-групп между поверхностью и объемом для гидротермально обработанного образца кремнезема АК1b

$t, ^\circ\text{C}$	$\delta_{\text{ОН}}$	$\alpha_{\text{ОН}}$	$\gamma_{\text{ОН}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\delta_{\text{ОН}}$	$\alpha_{\text{ОН}}$	$\gamma_{\text{ОН}}$
200	8.29	4.90	3.39	600	2.23	1.52	0.71
300	6.71	3.56	3.15	700	1.49	1.30	0.19
400	4.92	2.33	2.59	800	0.89	0.70	0.19
500	3.33	1.84	1.49	900	0.40	0.40	0.0

Обозначения: t – температура предобработки в вакууме образца АК1b; $\delta_{\text{ОН}}$ – общая (суммарная) потеря воды для образца АК1b, полученная методом потери массы при прокаливании до высоких температур (термогравиметрический анализ) и выраженная формально как число ОН-групп, отнесенное к единице поверхности SiO_2 ($\delta_{\text{ОН}}$, $\text{ОН}/\text{нм}^2$); $\alpha_{\text{ОН}}$ – усредненная суммарная, истинная концентрация силанолов на поверхности SiO_2 в зависимости от температуры предобработки, полученная Журавлевым методом дейтерообмена и являющаяся набором физико-химических констант (констант Журавлева при различных температурах) для любых образцов аморфных кремнезёмов [4]; $\gamma_{\text{ОН}}$ – содержание внутренних силанолов (связанной, внутренней воды), находящихся в скелете и в ультрамикраторах образца АК1b, но не на его поверхности, полученное как разность соответствующих величин $\delta_{\text{ОН}}$ и $\alpha_{\text{ОН}}$ при одной и той же фиксированной температуре (уравнение (8)); эта величина также выражена формально как число ОН-групп, отнесенное к единице поверхности SiO_2 ($\gamma_{\text{ОН}}$, $\text{ОН}/\text{нм}^2$).

На рис. 7 и в табл. 5 представлена функциональная зависимость силанольного числа $\alpha_{\text{ОН}}$ на поверхности от температуры предобработки t ($^\circ\text{C}$) в вакууме, определенная методом дейтерообмена ($\alpha_{\text{ОН}}$ – без разделения на изолированные свободные, геминальные свободные и вицинальные ОН-группы). Эта зависимость для различных образцов SiO_2 дает возможность определить набор физико-химических констант Журавлева (силанольное число $\alpha_{\text{ОН}}$ и степень покрытия ОН-группами $\theta_{\text{ОН}}$ поверхности SiO_2 при разных фиксированных температурах t ($^\circ\text{C}$)), принятых и широко используемых в мировой научной литературе. Для определения зависимости $\alpha_{\text{ОН}}$ использовали 100 образцов аморфных кремнезёмов девяти различных типов с очень широкими диапазонами удельной поверхности $s_{\text{Кг}}$, определенной методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции Кг от 9.5 до 945 $\text{м}^2/\text{г}$, и диаметров доступных пор d от ~1.0 до 1000 нм и выше.

Несмотря на большие различия величин $s_{\text{Кг}}$ и d (без учета ультрамикратора) для разных образцов SiO_2 , значения $\alpha_{\text{ОН}}$ для них при заданной температуре предобработки близки, и уменьшение $\alpha_{\text{ОН}}$ при сходных условиях нагревания происходит также приблизительно одинаково. Величина $\alpha_{\text{ОН}}$ быстро уменьшается в интервале 190–400 $^\circ\text{C}$ (участок АВ, рис. 7), а затем в интервале от 400 до ~780 $^\circ\text{C}$ (участок ВС, рис. 7) это уменьшение замедляется.

В табл. 6 представлен набор физико-химических констант Журавлева [4] (значения, совпадающие со сплошными черными линиями на рис. 7), т.е. набор наиболее вероятных величин $\alpha_{\text{ОН}}$ или концентраций силанолов на поверхности при фиксированных температурах предобработки. Показаны также соответствующие усредненные значения степени покрытия поверхности ОН-группами $\theta_{\text{ОН}}$. Физико-химические константы имеют силу универсальных постоянных $\alpha_{\text{ОН}}$, $\theta_{\text{ОН}}$ для лю-

бых аморфных кремнезёмов независимо от их происхождения и структурных характеристик (табл. 6, рис. 7, участки АВ и ВС), если только такие образцы SiO_2 в исходном состоянии имели полностью гидроксильную поверхность (рис. 7, точка А) (при этом не учитывается возможное содержание силанолов в объеме и в ультрамикраторах).

Зависимости $\alpha_{\text{ОН}} = f(t)$ и $\theta_{\text{ОН}} = g(t)$ характеризуются двумя участками в области II (рис. 7) с заметным изменением наклона между ними: в интервале от 190 до ~400 $^\circ\text{C}$ (подобласть Па, черная сплошная прямая линия) и в интервале от 400 до ~780 $^\circ\text{C}$ (подобласть Пв', черная сплошная линия, ход которой изменяется по степенному закону).

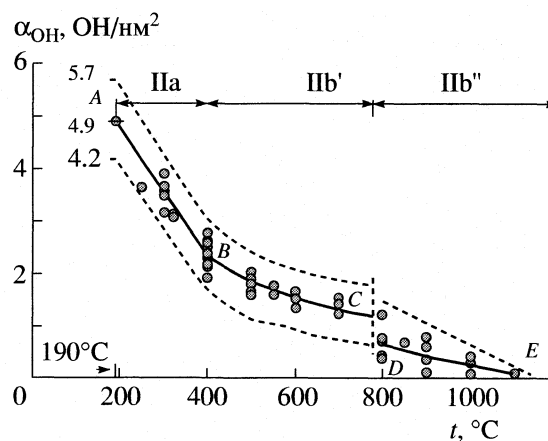


Рис. 7. Зависимости числа $\alpha_{\text{ОН}}$ от температуры предварительной обработки для 16 различных образцов SiO_2 . Зона между штриховыми линиями – полоса экспериментальных данных. Область II при температурах $t > 190^\circ\text{C}$ подразделяется на подобласти Па (участок АВ, 190–400 $^\circ\text{C}$) и Пв' (участок ВС, 400–780 $^\circ\text{C}$) с изменением наклона между этими участками. Кроме того, имеется подобласть Пв'' (участок DE, 800–1200 $^\circ\text{C}$), подробнее см. текст.

Таблица 6. Поверхностная концентрация силанолов ($\alpha_{\text{ОН}}$) и степень покрытия поверхности ОН-группами ($\theta_{\text{ОН}}$) в зависимости от температуры предобработки (t) в вакууме различных образцов аморфных кремнезёмов (набор физико-химических констант Журавлева [4])

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{\text{ОН}}$	$\theta_{\text{ОН}}$
Участок <i>AB</i>		
190	4.90	1.00
225	4.47	0.91
250	4.17	0.85
275	3.86	0.79
300	3.56	0.73
325	3.25	0.66
350	2.95	0.60
375	2.64	0.54
400	2.33	0.48
Участок <i>BC</i>		
425	2.18	0.44
450	2.05	0.42
475	1.94	0.40
500	1.84	0.38
525	1.75	0.36
550	1.67	0.34
575	1.59	0.32
600	1.52	0.31
625	1.46	0.30
650	1.40	0.29
675	1.35	0.28
700	1.30	0.27
725	1.25	0.26
750	1.21	0.25
775	1.17	0.24
Участок <i>DE</i>		
800	0.70	0.14
900	0.40	0.08
1000	0.25	0.05
1100	0.15	0.03
1200	0.0	0.0

Примечание. Участок *AB* (рис. 7) аппроксимирован линейным уравнением, *BC* – степенным.

Участок *AB* (рис. 7) можно аппроксимировать линейным уравнением с привязкой в точке *A* ($\alpha_{\text{ОН}} = 4.9$, табл. 6):

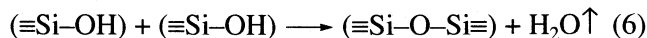
$$\alpha_{\text{ОН}}, \text{ОН/нм}^2 = -0.0122t + 7.218 \quad (4)$$

(при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 0.8768$, близкой к 1); участок *BC* (рис. 7) можно

аппроксимировать степенным уравнением с привязкой в точке *B* ($\alpha_{\text{ОН}} = 2.33$, табл. 6):

$$\alpha_{\text{ОН}}, (\text{ОН/нм}^2) = 1155.6t^{-1.0367} \quad (R^2 = 0.8516). \quad (5)$$

Детально изученная в работах многих исследователей реакция конденсации между силанолами:



является характерной в подобласти *Pa* и подобластях *Pb'* и *Pb''*, несмотря на тот факт, что энергия активации термодесорбции E_D в этих подобластях по своим абсолютным величинам сильно различается [4]. В случае высокой степени покрытия поверхности силанолами ($1 \geq \theta_{\text{ОН}} > 0.5$, подобласть *Pa*, табл. 5), можно записать следующее линейное эмпирическое соотношение [4]:

$$E_D = 31.4 - 12.3\theta_{\text{ОН}}, \quad (7)$$

где величина E_D слабо меняется в узком интервале 19–25 ккал/моль. Другими словами, энергия E_D почти не зависит от концентрации силанолов и определяется в основном набором возмущений имеющих на поверхности Н-связанных ОН-групп, причем эти возмущения пропадают с исчезновением данного типа вицинальных силанолов при $\sim 400^\circ\text{C}$ (при $\theta_{\text{ОН}} \sim 0.5$). Таким образом, подобласть *Pa* (участок *AB*, рис. 7) характеризуется присутствием Н-связей (латеральных взаимодействий) между соседними вицинальными ОН-группами при их большой заселенности.

Когда покрытие поверхности ОН-группами невелико ($\theta_{\text{ОН}} < 0.5$, подобласть *Pb'*), то в этом случае на участке *BC* основную роль играют свободные одиночные, свободные геминальные ОН-группы и SiOSi-мостики (рис. 2 и 7). В подобластях *Pb'* и *Pb''* энергия E_D резко возрастает от 25 до 50 ккал/моль и выше с понижением числа $\alpha_{\text{ОН}}$. Если имеются только свободные ОН-группы, окруженные SiOSi-мостиками, то последние могут охватывать относительно большие площади вследствие высокотемпературной активации SiO₂. При таких условиях основным механизмом, описывающим перенос ОН-групп для осуществления реакции конденсации (6) может быть неупорядоченная миграция протонов вдоль поверхности (процесс активированной поверхностной диффузии ОН-групп). На конечной стадии выделяется молекула воды благодаря взаимодействию двух ОН-групп, которые случайным образом приближаются друг к другу на расстояние ~ 0.3 нм (характерная длина Н-связи). При низкой концентрации ОН-групп (участки *BC* и *DE* на рис. 7) диффузию протонов вдоль поверхности SiO₂ лимитирует сам процесс конденсации (уравнение (6)).

На участке *DE* (рис. 7) полностью отсутствуют геминалы, и реакция конденсации ограничена взаимодействием лишь далеко отстоящих друг от друга одиночных свободных ОН-групп. В этой высокотемпературной подобласти (участок *DE*

на рис. 7) может наблюдаться частичное или полное превращение аморфного кремнезема в кристаллическую модификацию SiO_2 , как это показано в данной работе на примере перехода аморфного образца АК1б, полученного осаждением из гидротермального раствора, в кристобалит при 1000°C (рис. 3а, 3б). На основании изложенного участок DE (рис. 7) трудно аппроксимировать с достаточной достоверностью, и мы ограничились лишь приведением в табл. 6 усредненных значений $\alpha_{\text{ОН}}$.

Таким образом, если принять, согласно представленным выше результатам, что для различных типов кремнезёмов предельное содержание ОН-групп на поверхности достигает 4.9 ОН/нм^2 при 190°C (в интервале $180\text{--}200^\circ\text{C}$), то содержание $\gamma_{\text{ОН}}$ (ОН/нм^2) внутренних силанольных ОН-групп (внутренней воды), условно отнесенное к единице площади поверхности образца АК1б, можно найти как разность:

$$\gamma_{\text{ОН}}(T) = \delta_{\text{ОН}}(T) - \alpha_{\text{ОН}}(T). \quad (8)$$

Результаты вычислений по уравнению (8) приведены в табл. 5. Они отражают температурную зависимость распределения ОН-групп между поверхностью кремнезема АК1б и его объемом. Температурные зависимости $\delta_{\text{ОН}}$, $\alpha_{\text{ОН}}$, $\gamma_{\text{ОН}}$ представлены на рис. 8. При 200°C в кремнеземе, осажденном из гидротермального раствора, содержание поверхностных и внутренних ОН-групп сопоставимо. В диапазоне $200\text{--}400^\circ\text{C}$ удаление внутренней воды происходит медленно, и значения $\gamma_{\text{ОН}}$ снижаются с ростом температуры незначительно. Вследствие относительно низкой скорости удаления внутренней воды содержание внутренних ОН-групп в диапазоне $375\text{--}425^\circ\text{C}$ сравнивается с содержанием поверхностных групп и при $\sim 400^\circ\text{C}$ несколько превышает их, что видно по пересечению кривых $\gamma(T)$ и $\alpha_{\text{ОН}}(T)$ на рис. 8.

Начиная с 400°C процесс удаления внутренней воды активизируется: при 600°C внутренних ОН-групп становится более чем в 2 раза меньше, чем поверхностных. Кривые $\delta_{\text{ОН}}(T)$ и $\alpha_{\text{ОН}}(T)$ (рис. 6), пересекаются при $\sim 900^\circ\text{C}$, что указывает на существование внутренних ОН-групп в кремнеземе АК1б при повышенных температурах. Полное исчезновение объемных ОН-групп происходит при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, когда концентрация поверхностных ОН-групп становится гораздо ниже начальной ($4.6\text{--}4.9 \text{ нм}^{-2}$). При $400\text{--}800^\circ\text{C}$ экспериментальные значения $\gamma_{\text{ОН}}$ (нм^{-2}), которые соответствуют содержанию внутренней воды в образце кремнезема, осажденного из гидротермального раствора, можно аппроксимировать следующим образом:

$$\ln \gamma_{\text{ОН}} = 0.943 - 0.0065(T^2 - 673^2). \quad (9)$$

Полученные данные указывают на принципиальное отличие механизма отделения внутренней

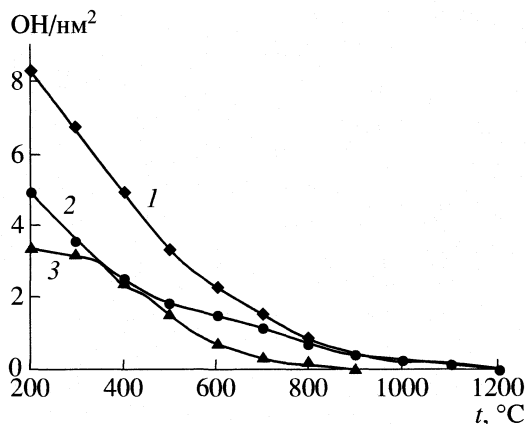


Рис. 8. Температурные зависимости величин $\delta_{\text{ОН}}$ (1), $\alpha_{\text{ОН}}$ (2) и $\gamma_{\text{ОН}}$ (3), см. табл. 5.

воды и поверхностной. В диапазоне $200\text{--}400^\circ\text{C}$ значения $\alpha_{\text{ОН}}(T)$ при увеличении T уменьшаются быстро, при температуре более 400°C это снижение замедляется вследствие исчезновения вицинальных силанолов на поверхности. Значения $\gamma_{\text{ОН}}$ в диапазоне $200\text{--}400^\circ\text{C}$ наоборот уменьшаются медленно, а при $400\text{--}600^\circ\text{C}$ скорость снижения количества внутренних ОН-групп возрастает. По нашему мнению, такое различие можно связать с тем, что, во-первых, реакция конденсации силанольных групп (уравнение (6)) в случае внутренней воды происходит в объеме, а не на поверхности, и, во-вторых, для удаления внутренней воды необходим транспорт молекул воды из объема частиц на поверхность. Транспорт молекул H_2O может происходить за счет диффузии через объем частиц либо ультрамикropор. Скорость диффузии возрастает с увеличением температуры, что и приводит к увеличению наклона кривой $\gamma_{\text{ОН}}(T)$ в диапазоне $400\text{--}600^\circ\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение данных термогравиметрии образца кремнезема, осажденного из гидротермального раствора, выраженных в виде температурной зависимости $\delta_{\text{ОН}}(T)$, с набором физико-химических констант Журавлева $\alpha_{\text{ОН}}(T)$ показало присутствие при 200°C значительного количества внутренних ОН-групп, сопоставимого с количеством поверхностных ОН-групп. Таким образом, нами выявлен новый тип аморфного кремнезема со значительным содержанием внутренних силанолов: образцы кремнезема, полученные в результате коагуляции и осаждения коллоидных частиц кремнезема из гидротермального раствора либо сформировавшиеся в результате прилипания коллоидных частиц к стенкам проводящего канала при течении гидротермального раствора.

По нашему мнению, присутствие значительного количества внутренней воды в кремнеземе, осажденном из гидротермального раствора, объясняется двумя факторами: 1) механизмом образования коллоидных частиц при поликонденсации молекул ортокремниевой кислоты, а также присутствием в сетке неорганического полимера некомпенсированных участков; 2) действием водного раствора при повышенных температурах и давлении, равносильным гидротермальной обработке, приводящей к растворению и пересадению кремнезема и диффузией воды.

Сравнение зависимостей $\alpha_{\text{OH}}(T)$ и $\gamma_{\text{OH}}(T)$ для кремнезема, осажденного из гидротермального раствора, указывает на принципиальное отличие механизма отделения внутренней и поверхностной воды: в диапазоне 200–400°C скорость удаления внутренней воды низкая, при 400–600°C она возрастает. Такое различие можно связать с тем, что при удалении внутренней воды реакция конденсации силанольных групп происходит в объеме частиц или ультрамикрпор, а транспорт продуктов конденсации к поверхности частиц осуществляется за счет диффузии молекул, скорость которой возрастает с увеличением температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Потапов В.В.* // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 101.
2. *Потапов В.В.* // Там же. 2004. Т. 30. № 1. С. 112.
3. *Потапов В.В.* Коллоидный кремнезем в гидротермальном растворе. Владивосток: Дальнаука, 2003. 217 с.
4. *Zhuravlev L.T.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. V. 173. P. 1–38.
5. *Айлер Р.* Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия // Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 1127 с.
6. *Чухров Ф.Ф.* Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 671 с.
7. *Лебедев Л.М.* Метаколлоиды в эндогенных месторождениях. М.: Наука, 1965. 311 с.
8. *Потапов В.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 1. С. 77.
9. *Sindorf D.W., Maciel G.E.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 5208.
10. *Doremus R.H.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 3147.
11. *Чертов В.М., Джамбаева Д.Б., Плачинда А.С., Неймарк И.Е.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 520.
12. *Горелик Р.Л., Журавлев Л.Т., Киселев А.В. и др.* // Коллоидн. журн. 1971. Т. 33. С. 51.
13. *Горелик Р.Л., Жданов С.П., Журавлев Л.Т. и др.* // Там же. 1973. Т. 35. С. 911.
14. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность и пористость // Пер. с англ. М: Мир, 1984. 306 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.1

**ЗАХВАТ ДИФФУНДИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ
ПОГЛОЩАЮЩИМИ ЦЕНТРАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ**

© 2006 г. Ю. А. Махновский*, А. М. Бережковский**, В. Ю. Зицдерман***

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

**Center for Information Technology National Institutes of Health, Bethesda, USA

***Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

E-mail: vz1941@mail.ru

Поступила в редакцию 06.09.2005 г.

Рассмотрена задача о захвате диффундирующих частиц неперекрывающимися поглощающими пятнами, случайно расположенными на отражающей поверхности. Предлагаемый подход к ее решению основан на замене неоднородного граничного условия на поверхности радиационным граничным условием с эффективной скоростью захвата, одинаковой в каждой точке поверхности. Получена формула для эффективной скорости захвата частиц, в случае когда реакционные пятна представляют собой поглощающие круглые диски одинакового размера, учитывающая кооперативные эффекты. Эта формула обобщена на случай поглощающих пятен разного размера и формы. Учтена возможность конечного поглощения реакционных пятен. Получено хорошее согласие с данными компьютерного моделирования, выполненного методом броуновской динамики.

В физической химии и биологии широко распространены процессы, в которых превращение или гибель диффундирующих в объеме частиц при контакте с поверхностью происходит лишь в случайно расположенных областях (реакционных пятнах) в целом инертной поверхности. К их числу, например, относятся: связывание лигандов с рецепторами, покрывающими поверхность клетки, лежащее в основе механизма хеморецепции и биосенсорики [1–3]; мембранный транспорт [4]; каталитические реакции на инертном носителе [5]; протекание электрического тока через совокупность микроэлектродов [6]; водный обмен на поверхности листьев растений [7]. Наряду с прикладной значимостью задача о захвате броуновских частиц поверхностью со случайно расположенными поглощающими центрами представляет интерес для теории диффузионно-контролируемых реакций в микронеоднородных системах [8–10].

Если доля реакционных пятен настолько мала, что их взаимным влиянием друг на друга можно пренебречь, то поток частиц на поверхность есть просто сумма потоков на каждое из пятен. Если же пятна покрывают почти всю поверхность, то их специфика исчезает, и поверхность становится полностью поглощающей. Вопрос о том, какова скорость процесса при произвольном числе случайно расположенных, неперекрывающихся реакционных пятен, составляет предмет данной работы. Вначале мы обсудим случай, когда реакционные пятна представляют собой одинаковые круглые диски, получим формулу для эффективной скорости захвата частиц поверхностью и про-

верим ее сопоставлением с данными компьютерного моделирования. Затем эту формулу обобщим на случай пятен разного размера и формы. Учтем также возможность конечного поглощения пятнами.

Для решения поставленной задачи мы воспользуемся методом гомогенизации граничных условий, обсуждаемым в математической литературе с середины 60-х годов [11, 12]. Поясним сущность этого метода, вкратце сформулировав постановку рассматриваемой задачи. Частицы диффундируют в объеме с коэффициентом диффузии D и их концентрация $c(\mathbf{r}, t)$ удовлетворяет уравнению диффузии. На интересующей нас поверхности s , которая предполагается достаточно гладкой, концентрация $c(\mathbf{r}, t)$ обращается в ноль, если \mathbf{r} принадлежит любому из реакционных пятен. В противном случае, когда \mathbf{r} находится вне пятен, в ноль обращается производная от концентрации по нормали \mathbf{n} к поверхности, $\nabla_{\mathbf{n}}c = 0$, отражая то обстоятельство, что инертная часть поверхности является идеально отражающей. Таким образом, мы имеем дело со смешанным граничным условием, что существенно усложняет задачу.

Метод гомогенизации предлагает для ее приближенного решения воспользоваться радиационным граничным условием

$$D\nabla_{\mathbf{n}}c(\mathbf{r}) = \kappa c(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in s \quad (1)$$

на всей поверхности s , вместо смешанного граничного условия, указанного выше. Другими словами, исходная задача с кусочно “черными” (поглощающими) участками на отражающей (“белой”)

поверхности заменяется задачей с равномерно “серой” поверхностью, на которой эффективная скорость захвата частиц k одинакова в каждой ее точке (если $k \rightarrow 0$, то поверхность является отражающей, в то время как $k \rightarrow \infty$ отвечает полностью поглощающей поверхностью). Суть приближения в том, что усреднение по конфигурациям реакционных пятен выполняется не на конечном этапе решения задачи (как положено делать), а в самом начале – при написании граничных условий. Подчеркнем, что такая замена выполняется совершенно одинаково как для зависящего от времени, так и для стационарного сценария, а также как для внутренней, так и для внешней задачи (когда частицы попадают на поверхность изнутри или снаружи соответственно).

Гомогенизация граничных условий – одна из версий часто используемого в теории случайных сред подхода (приближение эффективной среды), в основе которого следующее предположение: если случайные флуктуации незначительны на больших масштабах, то случайная неоднородная среда может быть заменена эквивалентной однородной с соответственно подобранными эффективными параметрами. Использование этого приближения применительно к обсуждаемой здесь задаче обусловлено тем, что информация о локальном граничном условии быстро стирается благодаря диффузии, и для наблюдателя, далекого от поверхности, она представляется однородно “серой”. Его адекватность проверяется сравнением предсказаний теории, основанной на процедуре гомогенизации, с результатами компьютерного моделирования. Такое сравнение необходимо также для правильного выбора эффективной скорости захвата k .

ЭФФЕКТИВНАЯ СКОРОСТЬ ЗАХВАТА ЧАСТИЦ

В задачах диффузионной кинетики идея гомогенизации поверхности впервые предложена авторами [13]. Они показали, что известная формула Берга–Парселла [1] для стационарного потока броуновских частиц на поверхность отражающей сферы радиуса R , покрытой N поглощающими дисками радиуса $a \ll R$, получается при использовании эффективного граничного условия (1) с $k = Nk_d/4\pi R^2$ (авторы [1] получили свой результат, основываясь на электростатической аналогии). Константа скорости k_d характеризует захват частиц одиночным диском на отражающей поверхности. Малость величины a позволяет считать окружение диска плоским и воспользоваться для k_d формулой Хилла [14]

$$k_d = 4aD. \quad (2)$$

Тогда эффективную скорость захвата частиц поверхностью, характеризующую подход Берга–Парселла, можно записать в виде

$$k_{BP} = \frac{4D}{\pi a} \sigma, \quad (3)$$

где $\sigma = Na^2/4R^2$ – поверхностная доля дисков.

Формула (3) свидетельствует, что даже малая степень покрытия поверхности реакционными пятнами может обеспечить высокую эффективность поглощения частиц, если размеры пятен достаточно малы. Это – одно из проявлений фрактальной природы броуновского движения частиц [15, 16]. С другой стороны, формула (3) указывает на два основных недостатка подхода Берга–Парселла. Во-первых, полностью игнорируются эффекты конкуренции дисков, что оправдано лишь при $\sigma \rightarrow 0$, и, во-вторых, предсказывается неправильное поведение при $\sigma \rightarrow 1$, когда скорость захвата частиц должна стремиться к бесконечности. Таким образом, гомогенизацию границы, характеризующую формулой (3), можно рассматривать лишь как нулевое приближение.

Цванциг [2] попытался уточнить результат Берга–Парселла. Используя своеобразную версию теории эффективной среды, он предложил для k формулу

$$k_{zw} = \frac{4D}{\pi a} \sigma', \quad (4)$$

отличающуюся от (3) тем, что вместо поверхностной доли σ в ней фигурирует эффективная поверхностная доля

$$\sigma' = \sigma/(1 - \sigma). \quad (5)$$

Как показано в работе [17], замена σ на σ' позволяет адекватно учесть эффект “исключенного объема” (непроницаемость дисков) в кинетике диффузионно-контролируемых процессов лишь при $\sigma \ll 1$. Поэтому, несмотря на то, что формула Цванцига (4) отражает оба предела ($k_{zw} \rightarrow 0$ при $\sigma \rightarrow 0$ и k_{zw} расходится при $\sigma \rightarrow 1$), она может рассматриваться лишь в качестве первого члена в разложении k по степеням эффективной поверхностной доли. Обобщая результат Цванцига на случай произвольных σ , естественно записать выражение для эффективной скорости захвата в виде

$$k = k_{zw}(1 + A\sigma' + B\sigma'^2 + \dots). \quad (6)$$

Компьютерное моделирование

Для того, чтобы проверить это предположение и найти коэффициенты разложения в формуле (6), мы воспользовались компьютерным моделированием. Методом броуновской динамики изучалось выживание N_1 частиц, диффундирующих внутри сферической полости радиуса R , на поверхности

которой случайно расположены N непересекающихся, поглощающих, круглых дисков радиуса a . Частицы инициировались равномерно по поверхности сферы. Траектория каждой из них получалась как последовательность точек $\{r_i\}$, $r_i < R$, определяемая соотношением $r_{i+1} = r_i + (2D\delta t_i)^{1/2}g_i$, где компоненты вектора g_i – нормально распределенные случайные числа с нулевым средним и единичной дисперсией. Время i -го скачка δt_i зависело от r_i и подбиралось таким, чтобы характерная длина скачка $(2D\delta t_i)^{1/2}$ вблизи поверхности не превышала $0.002a$. Достижение границы сферы означало гибель частицы, если это происходило в области любого из дисков, или ее упругое отражение в противном случае. Число шагов до гибели k -й частицы (N_k) определяло ее время жизни

$$t_k = \sum_{i=1}^{N_k} \delta t_{ik}$$

Нас интересовало среднее время жизни частиц

$$\langle t \rangle = \frac{1}{N_1} \sum_{k=1}^{N_1} t_k \quad (7)$$

и вероятность их выживания за время t

$$P(t) = \frac{1}{N_1} \sum_{k=1}^{N_1} H(t_k - t), \quad (8)$$

где $H(x)$ – единичная функция Хэвисайда, $H(x) = 0$ для $x < 0$ и $H(x) = 1$ для $x > 0$. Заметим, что, поскольку для каждой из траекторий конфигурация дисков на поверхности разыгрывалась заново, усреднение в формулах (7) и (8) проводилось как по траекториям частиц, так и по положениям поглощающих дисков.

Среднее время жизни частицы внутри сферической полости $\langle t \rangle$ определяется скоростью поглощения на поверхности κ и положением точки старта (см. Приложение). Для частиц, стартующих с поверхности, соотношение между $\langle t \rangle$ и κ выглядит особенно просто:

$$\langle t \rangle = R/3\kappa. \quad (9)$$

Это соотношение позволяет записать формулу (6) в удобном для анализа виде

$$R/3\kappa_{zw}\langle t \rangle - 1 = A\sigma' + B\sigma'^2 + \dots \quad (10)$$

Левая часть формулы (10) полностью определяется данными компьютерного эксперимента, а правая часть (полином по степеням σ' , коэффициенты которого подлежат определению) характеризует отклонение от формулы (4).

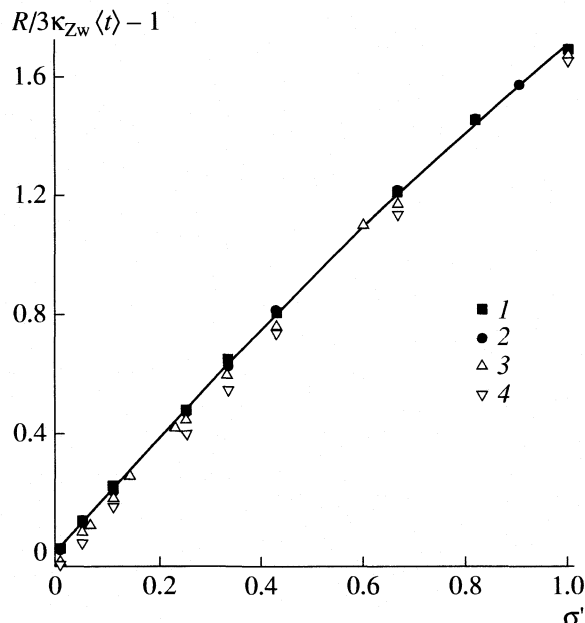


Рис. 1. Отклонение от формулы Цванцига (4) как функция эффективной поверхностной доли (5) (см. формулу (6)); точки – результаты моделирования, полученные на основании расчета среднего времени жизни 10^6 частиц при $a = 0.025$ (1), 0.05 (2) и 10^5 частиц при $a = 0.1$ (3), 0.2 (4); линия – зависимость $2\sigma' - 0.29\sigma'^2$, наилучшим образом отвечающей данным моделирования при $a = 0.025$ и 0.05 .

При моделировании мы полагали $R = D = 1$, радиусы дисков равными $a = 0.025, 0.05, 0.1$ и 0.2 , а их поверхностная доля $\sigma = Na^2/4$ менялась от 0.01 до 0.5 . Результаты представлены на рис. 1 в форме, предписываемой формулой (10). Данные для дисков разного размера хорошо согласуются между собой, что свидетельствует об адекватности метода гомогенизации граничных условий. В первую очередь, это относится к дискам малого размера (0.025 и 0.05), для которых формула (2) работает с высокой точностью (по мере увеличения размера дисков эта формула становится менее точной, что проявляется в небольшом систематическом отклонении соответствующих точек, в особенности при малых σ).

Для определения коэффициентов в разложении (10) использовались только данные для дисков малого размера, полученные на основании $N_1 = 10^6$ траекторий. При этом статистическая ошибка в определении $\langle t \rangle$ не превышала 2%. Обработка этих данных методом наименьших квадратов показала, что для очень хорошей аппроксимации результатов компьютерного эксперимента (средняя ошибка меньше 2%) в разложении (10) достаточно удержать лишь два первых члена с $A = 2.00 \pm 0.02$ и $B = -0.29 \pm 0.03$. Таким образом, в широком диапазоне степеней покрытия поверхности одинаковыми поглощающими дисками идея

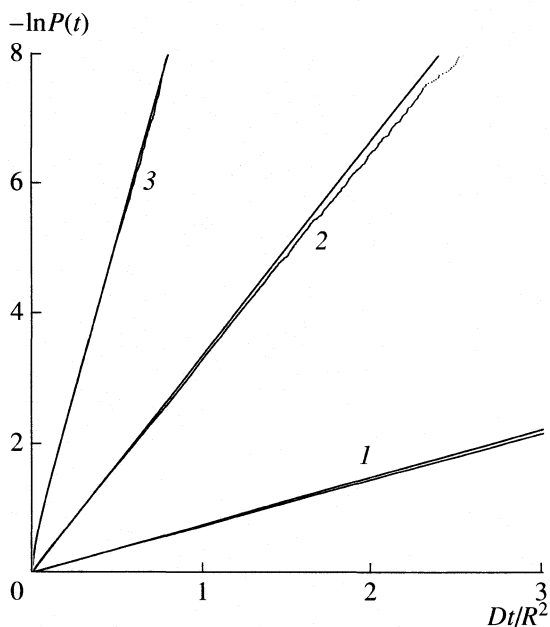


Рис. 2. Сопоставление вероятностей выживания частиц в сферической полости, полученных компьютерным моделированием для неоднородно поглощающей поверхности (см. формулу (8)) и расчетом для эффективной однородно поглощающей поверхности (см. формулу (A.8)) со значением κ , найденным по формуле (11). Точки – результаты моделирования, сплошные линии – аналитические зависимости. Точки старта 10^5 частиц равномерно распределены по объему полости. Поверхностная доля поглощающих дисков радиуса $a = 0.05$ выбрана равной $\sigma = 0.01$ (1), 0.05 (2) и 0.5 (3). Отклонения на далекой стадии процесса связаны с бедной статистикой маловероятных событий в компьютерном эксперименте.

гомогенизации оправдана при использовании эффективной скорости поглощения

$$\kappa = \frac{4D}{\pi a} \sigma' (1 + 2\sigma' - 0.29\sigma'^2). \quad (11)$$

Это – основной результат данной работы. Формула (11) учитывает кооперативные эффекты, связанные с конкуренцией реакционных пятен, и предсказывает более быструю гибель частиц по сравнению с игнорирующей указанные эффекты формулой Цванцига (4). Отметим, что ведущую роль при этом играют парные взаимодействия, тогда как взаимодействия третьего и более высокого порядков приводят лишь к незначительной поправке. Следует подчеркнуть, что полученная формула справедлива для любой поверхности, покрытой поглощающими дисками радиуса a при условии, что ее наименьший характерный размер значительно превосходит a .

Наш подход к вычислению κ основан на требовании равенства средних времен жизни частиц для однородно и неоднородно поглощающих поверхностей. Равенство первых моментов случай-

ной величины времени жизни t , вообще говоря, гарантирует идентичность кинетики (в указанных случаях) лишь тогда, когда она одноэкспоненциальна. Сопоставление соответствующих вероятностей выживания (формулы (8) и (A.8) Приложения), которые содержат всю информацию о распределении t , представлено на рис. 2. Оно демонстрирует, что гомогенизация поверхности прекрасно воспроизводит не только $\langle t \rangle$, но и всю кинетику (в том числе и многоэкспоненциальную).

Обобщение основного результата

Полученное выражение для κ представляет собой произведение двух факторов: один из них зависит только от доли реакционноспособной части поверхности, в то время как другой определяется только геометрией одиночного диска. Это обстоятельство указывает на возможность простого обобщения формулы (11) на ситуации более реалистичные, чем рассмотренная выше.

Диски разного размера. Вначале рассмотрим случай, когда на (отражающей) поверхности расположены поглощающие, круглые, непересекающиеся диски M различных радиусов a_i , $i = 1, 2, \dots, M$. Обозначим через n_i концентрацию дисков i -го сорта, а через $\sigma_i = \pi a_i^2 n_i$ – их поверхностную долю. Тогда доля реакционноспособной части поверхности равна $\sigma = \sum_{i=1}^M \sigma_i$. Естественно предположить (учитывая отмеченное выше обстоятельство), что эффективная скорость захвата частиц такой поверхностью $\kappa(\sigma_1, \dots, \sigma_M)$ имеет точно такой же вид, как и в случае одинаковых дисков при той же величине σ (и соответственно σ'), с тем лишь различием, что a в формуле (11) следует заменить на величину \bar{a} , определяемую как

$$\bar{a}^{-1} = \sum_{i=1}^M v_i a_i^{-1}, \quad (12)$$

где $v_i = \sigma_i / \sigma$ – относительная поверхностная доля дисков i -го сорта, $\sum_{i=1}^M v_i = 1$.

Точность этого предположения для $M = 2$, когда, согласно (11) и (12),

$$\begin{aligned} \kappa(\sigma_1, \sigma_2) &= \kappa(v_1, \sigma) = \\ &= \frac{4D}{\pi} \left(\frac{v_1}{a_1} + \frac{1-v_1}{a_2} \right) \sigma' (1 + 2\sigma' - 0.29\sigma'^2), \end{aligned} \quad (13)$$

была проверена компьютерным моделированием. Броуновская динамика, алгоритм которой описан в предыдущем разделе, использовалась для нахождения среднего времени жизни $M = 4 \times 10^5$ частиц, диффундирующих в сферической полости, на поверхности которой были случайно расположены поглощающие диски двух разных радиусов: $a_1 =$

$= 0.025$ и $a_2 = 0.05$. Интересующая нас скорость захвата k вычислялась по формуле (9) (частицы располагались равномерно по поверхности сферы). Экспериментально найденные значения k сопоставлялись с рассчитанными по формуле (13) при $\sigma = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и $v_1 = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$. Результаты этого сопоставления представлены в таблице, в которой приведены значения относительной ошибки, определяемой как $[k(v_1, \sigma) - \kappa]/\kappa$. Мы видим, что как для моно- ($v_1 = 0$ и 1), так и для полидисперсных дисков, результаты приближенных аналитических и численных расчетов прекрасно согласуются друг с другом. Это позволяет заключить, что использование \bar{a} (12) вместо a в формуле (11) обобщает (11) на случай полидисперсных по размеру дисков.

Реакционные пятна произвольной формы. То обстоятельство, что зависимость от σ в формуле (11) является универсальной (не зависит от специфики геометрии поглощающих дисков), позволяет нам проанализировать случай некруглых поглощающих пятен. С этой целью воспользуемся недавним обобщением формулы Хилла (2) на случай пятен произвольной формы (с умеренной асимметрией и достаточно гладкой границей), предложенным в работе [18]: $k_d = 4D(P_d s_d / 2\pi^2)^{1/3}$, где P_d и s_d – периметр и площадь реакционного пятна соответственно. Исходя из новой формулы для k_d , введем (как и в случае дисков разного размера) эффективный радиус a_{ef} , который следует использовать в формуле (11). При этом учтем тот факт, что зависящий от размера диска фактор $4D/\pi a$ в формуле (11) представляет собой отношение константы скорости Хилла (2) к площади диска πa^2 . Полагая по аналогии, что и в рассматриваемом случае отношение k_d/s_d равно $4D/\pi a_{ef}$, получим следующее определение эффективного радиуса:

$$a_{ef} = \frac{4Ds_d}{\pi k_d} = \left(\frac{2s_d^2}{\pi P_d} \right)^{1/3}. \quad (14)$$

Для круглого диска значение a_{ef} совпадает с радиусом диска, как и должно быть. Если имеется смесь пятен произвольной формы, то для вычисления k вначале следует найти эффективный радиус для каждого сорта, согласно (14), затем усреднить полученные значения, в соответствии с (12), и подставить полученный результат в формулу (11).

Конечное поглощение пятен. До сих пор считалось, что захват частицы происходит при первом же ее контакте с реакционным пятном. В химической и биологической физике более реалистична ситуация, когда не каждое попадание частицы в область пятна сопровождается реакцией. Обычно это

сопоставление эффективной скорости захвата смесью дисков разного размера ($a_1 = 0.025$ и $a_2 = 0.05$), определенный по формуле (13), с результатами моделирования (полученными усреднением 10^6 траекторий в случае одинаковых дисков и 4×10^5 – для разных) (приведена относительная ошибка в процентах)

σ	$v_1 = 0.0$	$v_1 = 0.2$	$v_1 = 0.4$	$v_1 = 0.6$	$v_1 = 0.8$	$v_1 = 1.0$
0.1	0.6	0.6	-0.1	-0.7	-0.7	-0.8
0.2	0.3	0.4	0.1	0.4	0.1	-0.2
0.3	-0.7	0.1	1.3	-0.3	-0.8	-0.4
0.4	-1.3	-1.7	0.1	-1.0	-1.1	-1.2
0.5	0.8	-1.4	-0.9	-1.1	-1.4	0.5

учитывается заменой поглощающего граничного условия на поверхности пятен на радиационное:

$$D\nabla_n C(\mathbf{r}) = \kappa_d C(\mathbf{r}),$$

где κ_d – скорость поглощения на поверхности пятна $0 < \kappa_d < \infty$. В случае частично поглощающих пятен процесс захвата частиц фактически разбивается на две стадии. Первая из них связана с диффузионной доставкой частиц к реакционноспособной части поверхности. Ее скорость (в случае, когда пятна представляют собой одинаковые круглые диски) определяется величиной k (11), характеризующей в данном случае не захват частиц, а лишь их доставку к поверхности. Вторая стадия состоит в самом акте поглощения. Подчеркнем, что этот процесс никак не связан ни с диффузией (а, следовательно, и конкуренцией пятен), ни с их размером и формой. Поэтому его скорость есть просто $\sigma\kappa_d$. Согласно закону сложения кинетических сопротивлений [8], скорость захвата частиц, частично поглощающими дисками k' , может быть записана в виде

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\sigma\kappa_d}. \quad (15)$$

Эта интерполяционная формула правильно отражает оба предела: диффузионный, ($\kappa_d \rightarrow \infty$, когда k' совпадает с k) и кинетический ($\kappa_d \rightarrow 0$, когда k' не зависит от D и равно $\sigma\kappa_d$). Учитывая формулу (11), можно считать, что границу между ними определяет число Дамкелера $\mathcal{D}\alpha \equiv \kappa_d a / D$ (отношение скорости превращений к скорости переноса). Если $\mathcal{D}\alpha \gg 1$, то захват частиц происходит в диффузионно-контролируемом режиме. Если же $\mathcal{D}\alpha \ll 1$, то процесс кинетически-контролируем. Интересно, что характер протекания процесса определяется не только D и κ_d , но и размером дисков.

Достоверность приближенной формулы (15) подтверждает компьютерное моделирование [19]. Отметим также, что при $\sigma \rightarrow 0$ она совпадает с результатом [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлен анализ процесса захвата диффундирующих частиц поглощающими пятнами на поверхности, представляющий интерес для широкого круга физико-химических и биофизических задач. Предложенный подход основан на комбинации аргументов, используемых в теории размерностей, идей теории эффективной среды, аналитических оценок и компьютерного моделирования. Этот подход позволил найти простое приближенное решение сложной математической задачи, отражающее ее многочастичный характер и обеспечивающее высокую точность в широком диапазоне параметров. Основным результатом – выражение для эффективной скорости захвата частиц поверхностью, когда реакционные пятна представляют собой одинаковые, круглые, идеально поглощающие диски (см. формулу (11)). Это выражение обобщено на более реалистичные и практически важные ситуации с пятнами различных размеров, формы и степени поглощения (см. формулы (12), (14) и (15)). Подчеркнем, что полученные формулы отражают присущие задаче кооперативные эффекты, ведущую роль в которых, как было показано, играют парные взаимодействия реакционных пятен.

Завершим двумя полезными замечаниями. Аппроксимация для κ может быть записана и в иной форме [19, 21], однако, представление в виде ряда по степеням эффективной концентрации, предложенное в данной работе, по нашему мнению, физически более обоснованно. Гомогенизация граничных условий, обсуждаемая и используемая нами, оказывается полезной не только для случайного, но и для регулярного расположения реакционных пятен на поверхности, как это было недавно продемонстрировано в работе [22].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32989).

ПРИЛОЖЕНИЕ. ВЫЖИВАНИЕ ЧАСТИЦ В СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ С ЧАСТИЧНО ПОГЛОЩАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Рассмотрим частицу, диффундирующую внутри сферической полости радиуса R и поглощаемую на ее поверхности со скоростью κ . Плотность вероятности обнаружить частицу в момент времени t на расстоянии r от центра полости при условии, что она стартует на расстоянии r_0 от центра, $G(r, t|r_0)$ удовлетворяет уравнению диффузии

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial G}{\partial r} \right), \quad (\text{A.1})$$

радиационному граничному условию на поверхности сферы

$$-D \frac{\partial G(r, t|r_0)}{\partial r} \Big|_{r=R} = \kappa G(R, t|r_0) \quad (\text{A.2})$$

и начальному условию

$$G(r, t|r_0) = \delta(r - r_0)/4\pi r_0^2. \quad (\text{A.3})$$

Кинетика гибели частицы характеризуется ее вероятностью выживания, $P(t|r_0)$, определяемой как

$$P(t|r_0) = 4\pi \int_0^R r^2 G(r, t|r_0) dr. \quad (\text{A.4})$$

Решая задачу, сформулированную уравнениями (A.1)–(A.3), и интегрируя полученное решение по r , в соответствии с (A.4), получим вероятность выживания, которую удобно записать в виде

$$P(\tau, \varepsilon; \alpha) = \alpha \sum_{n=1}^{\infty} b_n(x; \alpha) e^{-\mu_n^2 \tau}, \quad (\text{A.5})$$

где $\tau = Dt/R^2$, $\varepsilon = r_0/R$, $\alpha = \kappa R/D$, μ_n – n -й корень уравнения

$$x = (1 - \alpha) \operatorname{tg} x, \quad (\text{A.6})$$

а коэффициенты b_n определяются как

$$b_n(x; \alpha) = \frac{2 \mu_n^2 + (1 - \alpha)^2 \sin \mu_n \sin \varepsilon \mu_n}{\varepsilon \mu_n^2 - \alpha(1 - \alpha) \mu_n^2}. \quad (\text{A.7})$$

Безразмерный параметр α (число Дамкелера) характеризует интенсивность поглощения поверхностью и определяет характер кинетики. При слабом поглощении (кинетический режим), $\alpha \ll 1$, в сумме (A.5) можно пренебречь всеми ее членами, кроме первого, поскольку $\mu_1^2 \approx 3\alpha$ и $b_1 \approx \alpha^{-1}$, а все остальные коэффициенты b_n пропорциональны α . Другими словами, в этом режиме имеет место одноэкспоненциальная кинетика. При сильном поглощении (диффузионный режим), $\alpha \gg 1$, для корней уравнения (A.6) имеется приближенная оценка $\mu_n \approx n\pi(1 - \alpha^{-1})$ и нетрудно видеть, что имеет место многоэкспоненциальная кинетика, близкая к той, которая описывает затухание $P(t|r_0)$ в полости с идеальным поглощением на поверхности. В частном случае, когда точки старта частиц равномерно распределены по объему полости, формула (A.7) принимает вид

$$P(t; \alpha) = 6\alpha^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2} \frac{\exp(-\mu_n^2 Dt/R^2)}{\mu_n^2 - \alpha(1 - \alpha)}. \quad (\text{A.8})$$

Вероятность выживания позволяет найти среднее время жизни частицы в полости, определяемое как

$$\langle t(r_0) \rangle = \int_0^{\infty} t \left[-\frac{dP(t|r_0)}{dt} \right] dt = \int_0^{\infty} P(t|r_0) dt. \quad (\text{A.9})$$

Из формул (A.5) и (A.9) следует, что

$$\langle \tau(\varepsilon; \alpha) \rangle = \alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n(\varepsilon; \alpha)}{\mu_n^2} = \frac{1}{3\alpha} + \frac{1}{6}(1 - \varepsilon^2) \quad (\text{A.10})$$

или в размерном виде

$$\langle t(r_0) \rangle = \frac{R}{3\kappa} + \frac{R^2 - r_0^2}{6D}. \quad (\text{A.11})$$

Для частиц, стартующих с поверхности, эта формула сводится к формуле (9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berg H.C., Purcell E.M. // *Biophys. J.* 1977. V. 20. № 2. P. 193.
2. Zwanzig R. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1990. V. 87. № 15. P. 5856.
3. Самойлов В.О. Медицинская биофизика. СПб.: СпецЛит, 2004.
4. Тимашиев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
5. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004.
6. Zwanzig R., Szabo A. // *J. Electroanal. Chem.* 1991. V. 314. № 2. P. 307.
7. Prager S., Frisch H.L. // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. № 1. P. 89.
8. Овчинников А.А., Тимашиев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986.
9. Kotomin E., Kuzovkov V. *Modern Aspects of Diffusion-Controlled Reactions.* Amsterdam: Elsevier, 1996.
10. Barzykin A.V., Seki K., Tachiya M. // *Adv. Coll. Interface Sci.* 2001. V. 89-90. P. 47.
11. Марченко В.А., Хруслов Е.Я. Краевые задачи в областях с мелкозернистой поверхностью. Киев: Наук. думка, 1974.
12. Torquato S. *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties.* N.Y.: Springer, 2001.
13. Shoup D., Szabo A. // *Biophys. J.* 1982. V. 40. № 1. P. 33.
14. Hill T.L. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1975. V. 72. № 12. P. 4918.
15. Berg O.G., von Hippel P.H. // *Ann. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* 1985. V. 14. P. 131.
16. Berezhkovskii A.M., Makhnovskii Yu.A., Suris R.A. // *J. Stat. Phys.* 1989. V. 57. № 1/2. P. 333.
17. Бережковский А.М., Махновский Ю.А. // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 3. С. 242.
18. Dudko O.K., Berezhkovskii A.M., Weiss G.H. // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. № 3. P. 1562.
19. Berezhkovskii A.M., Makhnovskii Yu.A., Monine M.I. et al. // *Ibid.* 2004. V. 121. № 22. P. 11390.
20. Zwanzig R., Szabo A. // *Biophys. J.* 1991. V. 60. № 3. P. 671.
21. Makhnovskii Yu.A., Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 236102.
22. Berezhkovskii A.M., Monine M.I., Muratov C.B., Shvartsman S.Y. // *Ibid.* 2006. V. 124. P. 036103.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ
НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОНОЛИТНЫХ СИЛИКАГЕЛЬНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК**

© 2006 г. А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов

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

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 01.09.2005 г.

С использованием модельной смеси углеводородов проведено изучение разделяющей способности монолитных силикагельных капиллярных колонок с пятью различными газами-носителями: гелием, водородом, азотом, углекислым газом и закисью азота. Обнаружено сильное влияние природы газа-носителя как на удерживание сорбатов, так и на ВЭТТ колонки, которые снижаются в ряду $He > H_2 > N_2 > CO_2 \sim N_2O$. Отмечено, что наблюдаемый эффект более сильно выражен для углеводородов нормального строения по сравнению с изо-аналогами. В оптимальных условиях при использовании CO_2 или N_2O в качестве газа-носителя получено минимальное значение ВЭТТ (25–30 мкм), что свидетельствует о высокой удельной эффективности монолитных капиллярных колонок. Рассмотрены теоретические корреляции ВЭТТ со свойствами подвижной фазы и сделаны предположения о возможном влиянии повышенного давления газа-носителя, необходимого для работы с монолитными колонками, на свойства разделяющей системы.

Газ-носитель – один из основных компонентов любой газохроматографической системы. Потенциально он может оказывать влияние как на термодинамические параметры разделения (коэффициенты распределения, времена удерживания и т.д.), так и на кинетические параметры (эффективность колонки, оптимальная скорость газа-носителя и т.д.). В то время как влияние природы газа-носителя на процесс разделения в газо-адсорбционной хроматографии является общепризнанным и в общем случае выражено достаточно сильно (например, замена азота на гелий приводит к удвоению времени удерживания метана на угле [1]), в газожидкостной хроматографии (ГЖХ) это влияние выражено значительно слабее. В течение длительного времени им вообще пренебрегали, рассматривая газ-носитель в ГЖХ просто как средство транспортировки сорбата по колонке [1, 2]. Лишь в последние годы благодаря повышению точности измерений и улучшению воспроизводимости результатов этот вопрос опять стал актуальным [3]. В целой серии экспериментов автор [3] убедительно показал, что влияние природы газа-носителя на времена удерживания сорбатов присутствует и в ГЖХ, но выражено оно слабее, чем в случае газо-адсорбционной хроматографии.

Большое внимание исследователей в газовой хроматографии привлек вопрос о влиянии газа-носителя на кинетические параметры разделения [1]. Если в уравнении Ван-Деемтера ограничиться

рассмотрением членов, зависящих от свойств газа-носителя, то оно может быть записано в виде:

$$H = B/\bar{u} + C_s\bar{u} + C_g\bar{u}, \quad (1)$$

где H – высота, эквивалентная теоретической тарелке, (ВЭТТ), \bar{u} – средняя линейная скорость газа-носителя, C_s и C_g – постоянные, учитывающие сопротивление массопередаче в неподвижной и подвижной фазах соответственно. Рассматривая два предельных случая, когда $C_s \ll C_g$ и когда $C_s \gg C_g$, авторы [1] показали, что в первом случае $H_{\min} = 2(BC_g)^{0.5}$, и, следовательно, минимальная ВЭТТ не зависит от природы газа-носителя. Во втором случае $H_{\min} = 2(BC_s)^{0.5} \propto \rho_g^{-1/4}$ (ρ_g – плотность газа-носителя), т.е. минимальная ВЭТТ должна быть выше для более легких газов. Следует также отметить, что согласно тем же расчетам для достижения наименьшей ВЭТТ средняя оптимальная скорость подвижной фазы должна быть выше для газов, имеющих меньшую плотность.

Экспериментальная проверка этих положений для ГЖХ показала в целом хорошее соответствие между теорией и экспериментом [4]. Из отмеченных выше двух предельных случаев первый отвечает наличию тонкого слоя жидкой стационарной фазы в колонке, а второй – наличию толстой пленки неподвижной фазы. На практике зависимость ВЭТТ от природы газа-носителя наблюдалась всегда, но ее вклад не превышал 20% и, в согласии с теорией, для тяжелых газов (например,

азот) ВЭТТ всегда была ниже, чем для легких газов (гелий, водород). Более сильная зависимость (в 2–3 раза) была отмечена для оптимальной скорости подвижной фазы. Общая рекомендация, полученная на основании этих экспериментов, состоит в том, что для проведения скоростных анализов более предпочтительно использовать легкие газы, компенсируя некоторое снижение эффективности колонки увеличением ее длины.

Несколько отличные результаты были получены при исследовании капиллярных колонок, заполненных мелкодисперсными сорбентами [5]. В качестве адсорбентов были использованы силикагели с размером частиц 1.5 и 3 мкм, поверхность которых модифицирована октадецильными группами. На колонках длиной ~50 см авторы не наблюдали элюирования сорбатов (углеводороды C_8 – C_{12}) при использовании в качестве газ-носителя гелия, даже при давлении 100 атм и температуре колонки ~160°C. В то же время они смогли получить быстрые и эффективные разделения сорбатов при использовании углекислого газа (производительность колонки до 1200 теор. т./с). Столь резкое различие в поведении двух газ-носителей авторы объяснили их различной сольватирующей способностью. На входе в колонку CO_2 находится, по мнению авторов, в сверхкритическом состоянии, имеет существенно большую вязкость и способен лучше сольватировать и стационарную фазу, и сорбаты, чем гелий, который по всей длине колонки находится в газообразном состоянии. В дальнейшем авторы [6] провели сравнение заполненных и полых капиллярных колонок и пришли к заключению, что высокую эффективность и высокую пиковую емкость демонстрируют оба типа колонок, но для заполненных колонок наблюдаются также более высокие факторы удерживания и лучшая селективность разделения. Как недостаток колонок, заполненных мелкодисперсными сорбентами, авторы отмечают высокое давление на входе в колонку, которое необходимо создать для достижения оптимальной скорости потока газа-носителя.

В [7–9] мы сообщили результаты исследования капиллярных монокристаллических колонок на основе силикагеля в газовой хроматографии с использованием гелия в качестве газ-носителя. Мы показали, что проницаемость и соответственно динамические свойства колонки и условия ее применения можно целенаправленно изменять, изменяя условия синтеза монолита. В данной работе исследовано влияние природы газ-носителя на разделяющие и динамические свойства монокристаллических колонок в газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллическая капиллярная колонка, любезно предоставленная проф. Н. Танака (Политехничес-

кий институт г. Киото, Япония), имела следующие параметры: длина 58.5 см, внутренний диаметр 200 мкм, проницаемость (по гелию) 1.3×10^{-9} см², размер доменных частиц, формирующих структуру монолита, ~1.5 мкм. Использованные газы имели чистоту не ниже “х.ч.” и дополнительной очистке не подвергались. Коэффициенты диффузии сорбатов в газах были рассчитаны по уравнению Фуллера–Шеттлера–Гидингса [10]:

$$D_{AB} = 0.001 T^{1.75} \times \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} / p [(\Sigma v_A)^{1/3} + (\Sigma v_B)^{1/3}]^2,$$

где D_{AB} – коэффициент диффузии сорбата А в газе В; T – температура К; M_i – молекулярная масса сорбата А и газа В; p – давление, атм; Σv_i – сумма атомных инкрементов сорбата А и газа В.

Вязкость газов при температуре эксперимента была рассчитана по известной формуле [4]:

$$\eta_1/\eta_2 = (T_1/T_2)^x,$$

где η_1 и η_2 – вязкости газа при температурах T_1 и T_2 соответственно, x – эмпирическая константа, значения которой так же как вязкость газов при 15°C взяты из справочника [11].

Тестовая смесь сорбатов состояла из легких углеводородов: метана, этана, пропана, бутана и изобутана; ее индивидуальные компоненты имели квалификацию “ч.д.а.”.

Все измерения проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, модифицированном для работы при повышенном давлении, как это описано в [7]. Обработку данных проводили с помощью программного обеспечения “Эко-Хром”. Расчет коэффициентов уравнения Ван-Деемтера и аппроксимацию экспериментальных точек проводили с использованием программного пакета “Origin”, версия 7.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние природы газ-носителя на удерживание сорбатов

Как отмечалось выше, в отличие от газо-жидкостной хроматографии в газоадсорбционной наблюдается сильное влияние газ-носителя на величины удерживания. Этот эффект обычно приписывают неоднородности поверхности сорбента, которая содержит сорбционные центры, значительно различающиеся по энергии сорбции. При взаимодействии с активным газ-носителем наиболее активные центры, дающие значительный вклад в общее удерживание, дезактиви-

Таблица 1. Свойства газов, использованных в качестве подвижной фазы

Газ	η , мкП	$D_M \times 10^{-3}$, см ² /с	$t_{кр}$, °С	$p_{кр}$, атм	ρ , кг/м ³	ρ' , кг/м ³
Гелий	210.57	4.41	-267	2.3	0.169	5.95
Водород	94.57	4.02	-242	20	0.085	3.85
Азот	190.38	1.10	-149	35	1.185	46.42
СО ₂	175.4	1.41	31	73.8	1.87	49.35
N ₂ O	164.6	1.87	36.4	72.4	1.872	41.84

Обозначения: η – вязкость; D_M и ρ' – коэффициент диффузии *n*-бутана и плотность газа при 60°С и среднем давлении колонки $p_{ср}$, соответствующем давлению на входе в колонку p_i из табл. 2; $t_{кр}$ и $p_{кр}$ – критические температура и давление; ρ – плотность газа при 1 атм и 15°С.

Таблица 2. Времена удерживания сорбатов (t_R , с) при линейной скорости газа-носителя 30 мм/с, минимальная высота теоретической тарелки (H_{min} , мм), оптимальная скорость потока газа-носителя ($\bar{u}_{опт}$, мм/с) и давление на входе в колонку (p_i , атм), требуемое для создания оптимальной скорости подвижной фазы, и селективность $\alpha = (t_R(\text{n-бутан}) - t_0)/(t_R(\text{изобутан}) - t_0)$

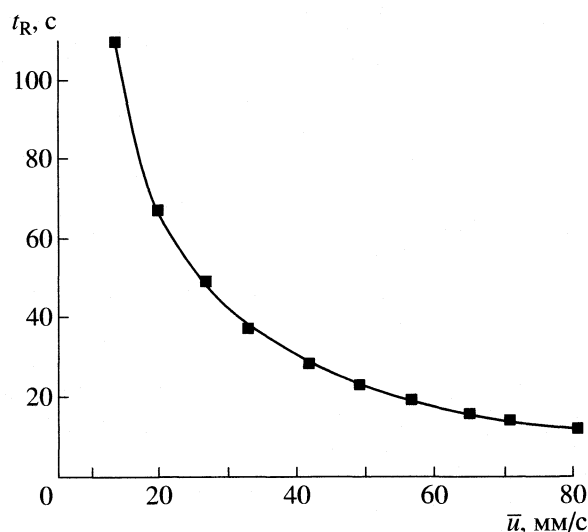
Газ-носитель	t_R	H_{min}	$\bar{u}_{опт}$	p_i	t_R , с				α
					<i>n</i> -бутан		изобутан		
He	75.7	0.464	42.2	61.3	60.8	0.221	45.0	66.1	1.36
H ₂	66.5	0.192	128.4	79.2	53.5	0.089	93.5	56.8	1.38
N ₂	50.7	0.067	79.8	68.5	43.0	0.043	52.9	64.5	1.31
СО ₂	36.7	0.035	44.6	46.5	34.2	0.032	42.4	44.5	1.17
N ₂ O	34.4	0.029	36.6	38.8	32.5	0.027	36.3	38.4	1.14

руются, что приводит к уменьшению времени удерживания сорбата.

Для изучения влияния природы газа-носителя на удерживание сорбатов на монокристаллических колонках нами была выбрана одна из капиллярных колонок, изученных ранее. Эта колонка (парамет-

ры ее представлены в экспериментальной части) показала наибольшую эффективность при разделении испытываемых сорбатов [8, 9]. Были измерены хроматографические характеристики колонки с использованием пяти различных газов-носителей: гелия, водорода, азота, углекислого газа и закиси азота (см. табл. 1). В качестве модельной смеси сорбатов, как и в предыдущих работах [6–9], мы применили смесь легких углеводородов C₁–C₄. Первый элюируемый компонент смеси (метан) рассматривали как “неудерживаемый” сорбат, и по нему рассчитывали среднюю линейную скорость подвижной фазы. Чтобы привести все данные по удерживанию сорбатов к одной линейной скорости, сначала строили график зависимости времени удерживания сорбата от средней линейной скорости газа-носителя (рис. 1). Экспериментальные точки аппроксимировали нисходящей экспонентой. Коэффициент корреляции во всех случаях был лучше 0.995. Из полученной аппроксимации находили время удерживания сорбата для произвольно выбранной линейной скорости подвижной фазы (30 мм/с).

Найденные величины приведены в табл. 2. Видно, что времена удерживания сорбатов уменьшаются в ~2 раза при переходе от гелия (наибольшее удерживание) к закиси азота (наименьшее удерживание). Этот эффект, как отмечалось выше, хорошо известен [1] для газо-адсорбционной

**Рис. 1.** Зависимость времени удерживания изобутана t_R от средней линейной скорости газа-носителя (азота) на капиллярной монокристаллической колонке при 60°С.

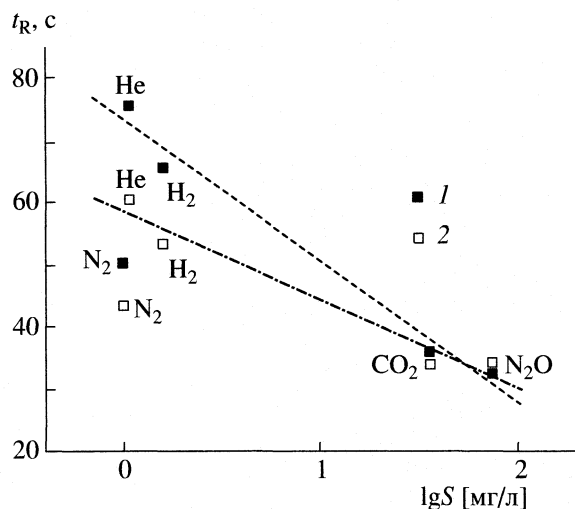


Рис. 2. Корреляция времени удерживания *n*-бутана (1) и изобутана (2) на силикагельной монолитной капиллярной колонке с растворимостью газа-носителя в воде при 60°C. Газ-носитель указан на графике.

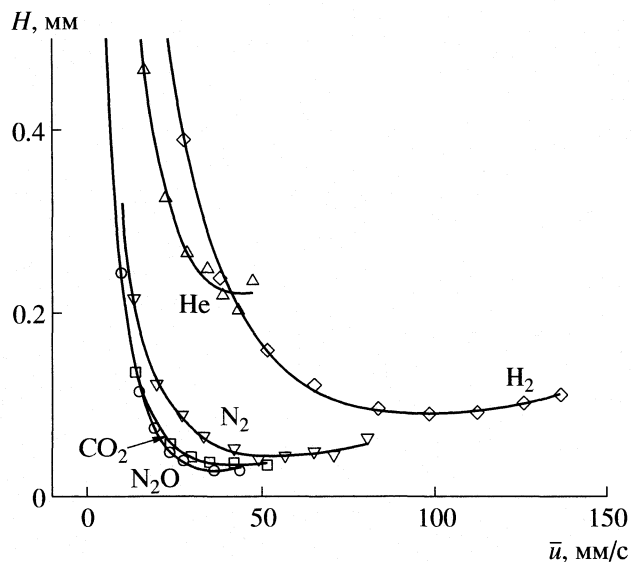


Рис. 3. Кривые Ван-Деемтера для *n*-бутана на монолитной капиллярной колонке и различных газов-носителей (указаны на графике) при 60°C.

хроматографии и обычно объясняется конкурентной адсорбцией газа-носителя на сорбенте. Чем выше сродство газа-носителя к поверхности сорбента, тем сильнее он вытесняет с нее анализируемые сорбаты и уменьшает их время удерживания. Однако качественное понятие "сродство" трудно выразить на количественном уровне, учитывая многообразие процессов, протекающих при адсорбции анализируемых веществ на поверхности носителя. В жидкостной хроматографии с гидрофобными сорбентами (так называемые обращенно-фазовые системы) в качестве модельной системы, позволяющей оценить сродство сорбата к гидрофобной поверхности, обычно используют распределение сорбата в системе вода/октанол.

В рассматриваемой нами газо-адсорбционной системе адсорбент является полярным и гидрофильным, поэтому мы провели корреляцию удерживания сорбатов с растворимостью газа-носителя в воде (рис. 2). Как видно из рис. 2, в полулогарифмических координатах для четырех газов (гелий, водород, двуокись азота, двуокись углерода) наблюдается удовлетворительная корреляция между временем удерживания сорбата и растворимостью газа-носителя в воде. Однако данные для азота заметно отклоняются от наблюдаемой линейной зависимости, причина отклонения остается пока не выясненной. Элюирующая сила азота оказывается заметно выше, чем можно было бы ожидать на основании его растворимости в воде. Возможно, это связано с более легкой поляризуемостью молекулы азота по сравнению с гелием и водородом, поскольку постоянный дипольный момент у газов, рассматриваемых в данной работе, отсутствует.

Природа газа-носителя оказывает влияние и на селективность разделения сорбатов. Так, например, селективность разделения *n*- и изобутанов (табл. 2) уменьшается при переходе от легких газов-носителей к более тяжелым, хотя порядок элюирования сохраняется, и *n*-бутан всегда удерживается силикагелевым монолитом сильнее его изо-аналога. Более сильное удерживание углеводородов нормального строения по сравнению с разветвленными изомерами можно связать с наличием в структуре монолита мелких пор, доступных лишь вытянутым молекулам. Мелкие поры (точнее, поверхность таких пор), как известно, представляют собой наиболее активные центры сорбции. При использовании тяжелых газов-носителей мелкие поры в первую очередь будут заполняться подвижной фазой, что вызывает более быстрое снижение удерживания *n*-бутана по сравнению с изо-бутаном и, как следствие этого, уменьшение селективности разделения (табл. 2). Данное предположение подтверждается также тем, что эффективность колонки по *n*-бутану при использовании легких газов-носителей заметно ниже, чем по изобутану. Указанное различие, однако, практически полностью нивелируется для тяжелых газов-носителей (см. ниже).

Влияние природы газа-носителя на эффективность колонки

На рис. 3 показаны кривые Ван-Деемтера, полученные на капиллярной монолитной колонке с пятью различными газами-носителями. Прежде всего, обращает на себя внимание очень сильное (больше чем на порядок) уменьшение ВЭТТ в ряду газов-носителей: He > H₂ > N₂ > CO₂ ≈ N₂O. Со-

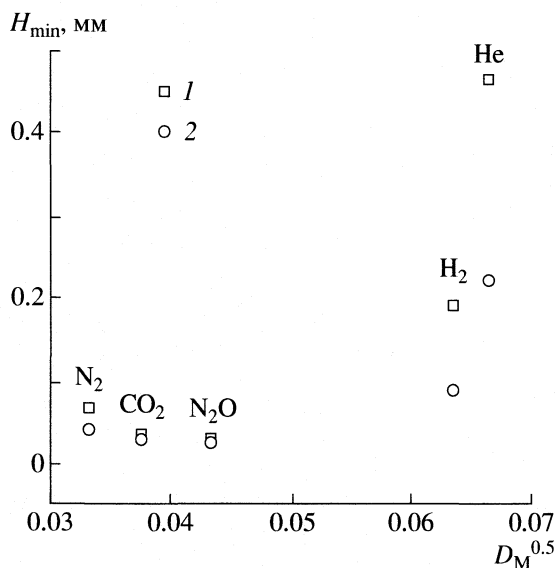


Рис. 4. Корреляция минимальных ВЭТТ для *n*-бутана (1) и изобутана (2), измеренных на монолитной капиллярной колонке для различных газов-носителей (указаны на графике), и коэффициента диффузии сорбатов в этих газах при 60°C.

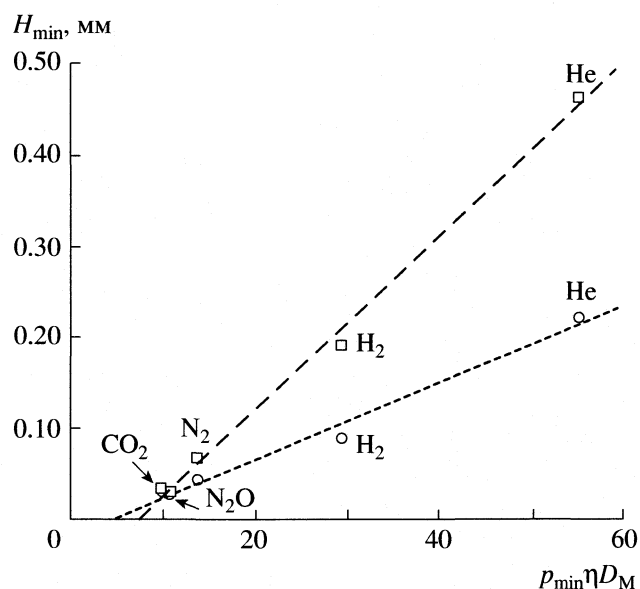


Рис. 5 Корреляция минимальных ВЭТТ для *n*-бутана (1) и изобутана (2), измеренных на монолитной капиллярной колонке для различных газов-носителей (указаны на графике), и параметра, учитывающего вязкость газа-носителя.

гласно теории, как было отмечено выше, эффективность колонки либо не должна зависеть от природы газа-носителя (в случае, когда сопротивление массообмену в газовой фазе выше, чем сопротивление массообмену в стационарной фазе), либо эти изменения должны быть пропорциональны плотности газа-носителя (в случае, когда определяющим является сопротивление массообмену в стационарной фазе). Поскольку для монолитных капиллярных колонок в эксперименте наблюдается сильная зависимость эффективности от природы газа-носителя, то можно сделать вывод, что в колонках данного типа сопротивление массообмену в стационарной фазе выше, чем в подвижной фазе. В этом случае зависимость минимальной ВЭТТ от параметров уравнения Ван-Деемтера дается выражением [4]:

$$H_{\min} = A + 2(BC_s)^{0.5}, \quad (2)$$

где A и C_s – параметры, учитывающие качество упаковки слоя сорбента и сопротивление массопередаче в стационарной фазе и не зависящие от свойств газа-носителя, $B = 2\gamma D_M$ – параметр уравнения Ван-Деемтера, учитывающий молекулярную диффузию.

Согласно выражению (2), минимальная ВЭТТ должна линейно зависеть от корня квадратного из коэффициента диффузии сорбата в данном газе-носителе. На рис. 4 величина H_{\min} представлена как функция $D_M^{0.5}$. Как видно из рис. 4 даже для газов, поведение которых можно рассматривать как близкое к идеальному (гелий, водород и азот, см. табл. 1), между величинами H_{\min} и D_M не наблюдается какой-либо линейной корреляции.

Отсутствие корреляции связано, по-видимому, с отклонением свойств газов от идеальности в условиях проведения эксперимента. С повышением давления плотность газов заметно возрастает (табл. 1), что приводит к уменьшению коэффициентов диффузии, которые изменяются обратно пропорционально приложенному давлению. Вязкость идеального газа не зависит от давления и, как принято считать в ГХ [4], не оказывает никакого влияния на коэффициенты диффузии веществ в идеальной газовой фазе. Напротив, в конденсированной фазе коэффициенты диффузии, согласно уравнению Вилке и Чанга [12], обратно пропорциональны вязкости фазы и не зависят от давления. Можно полагать, что при высоких давлениях, когда плотность газа становится значительной, вязкость также начинает влиять на процесс уширения хроматографической зоны. К сожалению, теоретическая модель такого влияния в литературе не описана, и выражения, позволяющие строить соответствующие корреляции, нам неизвестны.

Из жидкостной хроматографии, однако, известно, что произведение коэффициента диффузии сорбата D_M и вязкости подвижной фазы η – величина, инвариантная к изменению вязкости. В то же время в ГХ к изменению давления инвариантно произведение коэффициента диффузии сорбата D_M и давления p . Исходя из этих соображений, мы провели корреляцию H_{\min} с произведением $p_{\min}\eta D_M$. Как видно из рис. 5, корреляция оказалась достаточно хорошей (коэффициент корреляции для *n*-бутана 0.992 и для изобутана 0.998),

что свидетельствует о правомерности подобной корреляции.

В то же время корреляция H_{\min} с отдельно взятыми параметрами D_M , ηD_M или pD_M отсутствует. Используя приведенное выше произведение, мы фактически исключаем зависимость коэффициента диффузии сорбата от давления в колонке и считаем его зависящим от вязкости подвижной фазы. При этом следует отметить, что сами коэффициенты диффузии и вязкости рассчитывались нами по формулам для идеального газа. Это, несомненно, привносит определенную неточность в проводимую корреляцию. Однако, поскольку корреляция с произведением параметров $p_{\min} \eta D_M$ действительно наблюдается, то можно утверждать, что при повышенном давлении газа-носителя ВЭТТ колонки в большей степени определяет вязкость подвижной фазы, чем величиной приложенного давления, при условии, что приложенное давление обеспечивает оптимальную скорость подвижной фазы.

Природа газа-носителя не одинаково влияет на эффективность колонки при разделении углеводородов нормального и изо-строения. Так, ВЭТТ для изобутана при использовании гелия в качестве газа-носителя в ~ 2 раза ниже, чем для n -бутана (табл. 2). Однако это различие практически полностью исчезает при использовании в качестве газа-носителя CO_2 или N_2O , поскольку при переходе, например, от гелия к закиси азота ВЭТТ для изобутана уменьшается в 8 раз, а для n -бутана в 16 раз (табл. 2). Одновременно, при смене газа-носителя удерживание изобутана уменьшается в 1.8 раза, а n -бутана – в 2.2 раза. Как отмечалось выше, наблюдаемые изменения можно объяснить наличием микропор в структуре монолита, доступных линейным молекулам углеводородов и недоступных разветвленным молекулам. Микропоры не только представляют собой высокоэнергетические сорбционные центры, но они, как правило, приводят к увеличению сопротивления массопередаче в стационарной фазе, вследствие медленности процессов диффузии в микропорах. Блокирование микропор тяжелыми, сильно сорбирующимися газами-носителями, будет приводить не только к снижению времени удерживания, что отмечалось выше, но будет способствовать также уменьшению сопротивления массопередаче в стационарной фазе. Это, в свою очередь, приведет к повышению эффективности, причем в большей степени для того сорбата, для которого сорбция в микропорах имела большее значение, т.е. для линейных изомеров углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование процесса разделения модельной смеси углеводородов на силикагельных монолит-

ных капиллярных колонках позволило обнаружить очень сильное влияние природы газа-носителя как на удерживание сорбатов, так и на эффективность колонки. Влияние природы газа-носителя выражено значительно сильнее, чем для капиллярных колонок в газожидкостной хроматографии; эффективность колонки меняется более чем на порядок при переходе от гелия к закиси азота. Зависимость эффективности от природы газа-носителя сильнее выражена для углеводородов линейного строения по сравнению с их разветвленными изомерами. Поэтому при использовании гелия в качестве газа-носителя наблюдается сильное различие в эффективности колонки, измеренной по n - или изобутанам соответственно. Это различие, однако, почти полностью исчезает при использовании в качестве газов-носителей закиси азота или углекислого газа.

Наблюдаемые эффекты объясняются как специфическими особенностями строения монолитного сорбента, так и изменением доминирующих вкладов в коэффициенты диффузии сорбатов в газовой фазе при повышенном давлении. Наличие мелких пор в структуре монолита, доступных линейным молекулам и не доступных разветвленным изомерам, является, по-видимому, ответственным за сильное различие в эффективности и удерживании этих типов сорбатов при использовании газов-носителей с низким сродством к поверхности сорбента (например, гелия). Линейная корреляция между минимальным значением ВЭТТ и корнем квадратным из коэффициента диффузии сорбатов, как это предсказывает теория хроматографии, не соблюдается для монолитных колонок, вероятно вследствие сильного отклонения свойств реальных газов от свойств идеального газа. В то же время наблюдаемая линейная корреляция с комбинированной функцией, включающей как коэффициент диффузии, так и вязкость газа, позволяет предположить заметный вклад вязкости газа в размывание хроматографической зоны при проведении ГХ-разделений при повышенном давлении.

Авторы выражают признательность проф. Такака за предоставленные образцы монолитных колонок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ногаре С.Д., Джувет Р.С.* Газожидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966.
2. *Poole C.F., Poole S.K.* Chromatography today. Amsterdam; Elsevier, 1991.

3. Березкин В.Г. // Рос. хим. журнал. 2003. Т. 47. № 1. С. 35.
4. Ettre L.S., Hinshaw J.V., Rohrschneider L. Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie, Heidelberg: Huetig Verlag, 1995.
5. Shen Y., Lee M.L. // J. Chromatogr. A, 1997. V. 778. P. 31.
6. Wu N., Medina J. C., Lee M.L. // Ibid. 2000. V. 892. P. 3.
7. Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 543.
8. Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А. // Там же. 2006. Т. 80. № 1. С. 132.
9. Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А. // Там же. 2006. Т. 80. № 5.
10. Fuller E.N., Schettler P.F., Giddings J. C. // Ind. Eng. Chem. 1966. V. 58. P. 19.
11. Gas Encyclopedia by Air Liquide, Amsterdam: 3rd reprint, Elsevier, 2002 (available at www.airliquide.com).
12. Wilke C.R., Chang P. // Am. Inst. Chem. Eng. J. 1955. V. 1. P. 264.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК CrO_3 НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ZrO_2

© 2006 г. Саба Бег, Афак Ахмад, Сарита, Пуджа Варшни

Отделение химии,

Алигарх Муслим Университет

Алигарх, 202002, Индия

E-mail: sababeg2003@yahoo.co.in

Поступила в редакцию 25.07.2005 г.

При различных температурах и молярных соотношениях измерены электропроводность и диэлектрическая проницаемость оксида ZrO_2 , допированного CrO_3 . Установлено, что возрастание электропроводности обусловлено образованием кислородных вакансий, а диэлектрической проницаемости – увеличением размера зерна. Допинг-эффект подтвержден методами дифракции рентгеновских лучей и ИК-спектроскопии.

Оксидные материалы, характеризующиеся высокой ионной проводимостью, привлекали пристальное внимание исследователей в течение многих лет вследствие широкого диапазона их практического применения (топливные элементы, газовые сенсоры, батареи, катализаторы), а также фундаментального значения транспорта ионов в кристаллических твердых телах [1–10]. Одно из семейств таких оксидов имеет структуру перовскита общей формулы ABO_3 и характеризуется большим разнообразием химических составов и свойств [10].

Свойства оксидов, имеющих структуру перовскита, главным образом определяются ионом в положении “В”, характеризующимся смешанной валентностью, которая обуславливает высокую электронную проводимость оксидов. Природа атома “А” также влияет на электропроводность оксидов за счет компенсации заряда и увеличения количества смешанных валентных состояний. С точки зрения электрических свойств в качестве атома “В” в перовскитном оксиде представляют интерес атомы переходных металлов [11].

Наиболее подробно изучены быстрые проводники кислородных ионов, представляющие собой допированные флюоритные оксиды, однако, эти материалы не являются такими проводниками, пока они не допированы катионами со смешанной валентностью. Введение таких катионов в решетку основного соединения приводит к появлению кислородных вакансий [12]. При нормальном давлении чистый ZrO_2 существует в трех основных полиморфных состояниях: устойчивые при высоких температурах кубическая ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, флюорит) и тетрагональная ($\text{P}4_1/\text{mcs}$, деформированный флюорит) фазы и моноклинная ($\text{P}2_1/\text{C}$) фаза, стабильная при комнатной температуре. При допирова-

нии катионами более низкой валентности в кислородной решетке образуются вакансии, и высокотемпературные фазы сохраняются при комнатной температуре [13–18]. Оксид ZrO_2 , допированный катионами более низкой валентности (Cr^{3+} , Ca^{2+}), имеет большое технологическое значение вследствие, например, его высокой ионной проводимости [19]. Известно, что электропроводность электролита ZrO_2 при температурах 200–1000°C имеет ионную природу [20].

В настоящей работе исследуются электропроводность и диэлектрическая проницаемость оксида ZrO_2 , допированного CrO_3 , с учетом фазового перехода как функции температуры и состава для серии образцов. Фазовые превращения образцов допированных и недопированных материалов исследовали методами порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид ZrO_2 (фирмы “Loba-Chemie”, India, степень очистки 97.0%) допировали 10, 15, 20, 30, 40 и 50% CrO_3 (фирма “Merk”, India, степень очистки 99.9%). Смеси указанных молярных составов таблетировали с помощью гидравлического пресса (фирмы “Spectralab”) под давлением 5 т/см². Полученные таблетки площадью 4.524 см² и толщиной 0.1 см спекали на воздухе при 700–800°C в течение 8 ч.

Электропроводность и диэлектрическую проницаемость измеряли двухзондовым методом. Таблетку закрепляли на сборном держателе образцов из нержавеющей стали между медными концами, используя два полированных платиновых электрода. Электропроводность измеряли в области температур 20–600°C на частотах 10³, 10⁴,

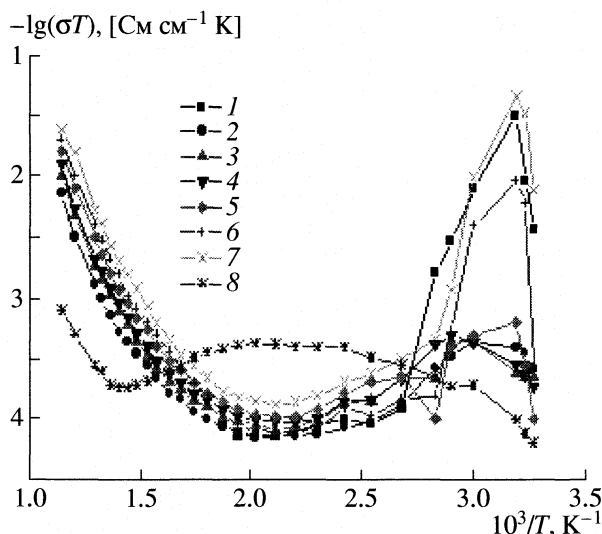


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности системы $\text{CrO}_3\text{-ZrO}_2$, 1 – 0, 2 – 90, 3 – 85, 4 – 80, 5 – 70, 6 – 60 и 50, 7 – 100% ZrO_2 .

100 и 120 Гц. Изменения электропроводности на всех частотах носили одинаковый характер. Скорость нагревания поддерживали на уровне 1 К/мин. Диэлектрическую проницаемость ϵ измеряли на частотах 10^3 , 10^4 , 100 и 120 Гц. Значения ϵ для различных температур рассчитывали по соотношению

$$\epsilon = 11.3Ct/A,$$

где C – емкость, пФ; t – толщина таблетки, см; A – площадь поверхности электрода, cm^2 [21].

Дифракционный рентгеновский спектр записывали при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре (Scintag Pad V instrument) с CuK_α -излучением ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). Методом порошковой рентгенографии выявляли новые фазы и кристаллические структуры при комнатной температуре.

Инфракрасные спектры с фурье-преобразованием записывали в проходящем свете на спектрометре Perkin Elmer 1. ИК-спектры образцов (1 мас. % в KBr) записывали в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурную зависимость ионной проводимости выражали уравнением Аррениуса:

$$\begin{aligned} \sigma &= ne \times 2\lambda^2 \nu y / kT \exp(-\Delta G^*/kT) = \\ &= ne^2 \lambda^2 \nu y / kT \exp(\Delta S^*/k - \Delta H^*/kT), \end{aligned}$$

где n – количество ионов на единицу объема, e – заряд иона, λ – расстояние между двумя позициями, ν – частота перескоков, y – геометрическая постоянная междуузлия и ΔG^* , ΔS^* и ΔH^* – соответственно энергия активации, энтропия и эн-

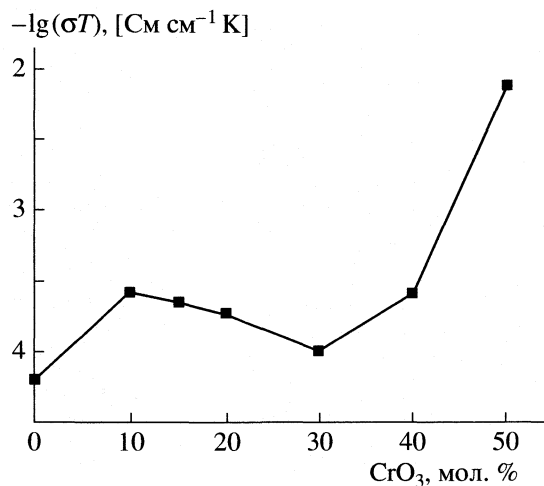


Рис. 2. Зависимость электропроводности от содержания CrO_3 при комнатной температуре.

тальпия. Уравнение можно записать в более простой форме:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT),$$

где $\sigma_0 = ne^2 \lambda^2 \nu y / k \exp(\Delta S^*/k)$, $\Delta H^* = E_a$; энтальпия активации равна экспериментально определенной энергии активации движения ионов [22].

Температурные зависимости ионной проводимости для системы $\text{ZrO}_2\text{-CrO}_3$ при мольных соотношениях 70 : 30, 90 : 10, 80 : 20, 85 : 15, 60 : 40 и 50 : 50 представлены на рис. 1. Зависимость проводимости CrO_3 от состава при комнатной температуре приведена на рис. 2.

Из рис. 1 видно, что зависимость электропроводности имеет немонотонный характер. Для всех составов проводимость ZrO_2 возрастает с добавлением CrO_3 при температуре выше комнатной. Даже когда температура превышает 353 К, зависимость имеет немонотонный характер. При содержании CrO_3 от 10 до 30 мол. % характер изменения проводимости более-менее идентичен. Однако по мере увеличения концентрации CrO_3 наблюдается резкий рост проводимости. Это может быть обусловлено наличием нескольких формальных путей, которые могут быть выбраны оксидом-хозяином ZrO_2 и оксидом-допантом CrO_3 , различающихся стартовой точкой при образовании конечного твердого раствора с модифицированными свойствами.

Согласно термодинамической точке зрения, образуется стехиометрический твердый раствор, если один стехиометрический бинарный оксид проникает в решетку другого стехиометрического бинарного оксида без потери или приобретения кислорода. Такой состав будет стабилен при един-

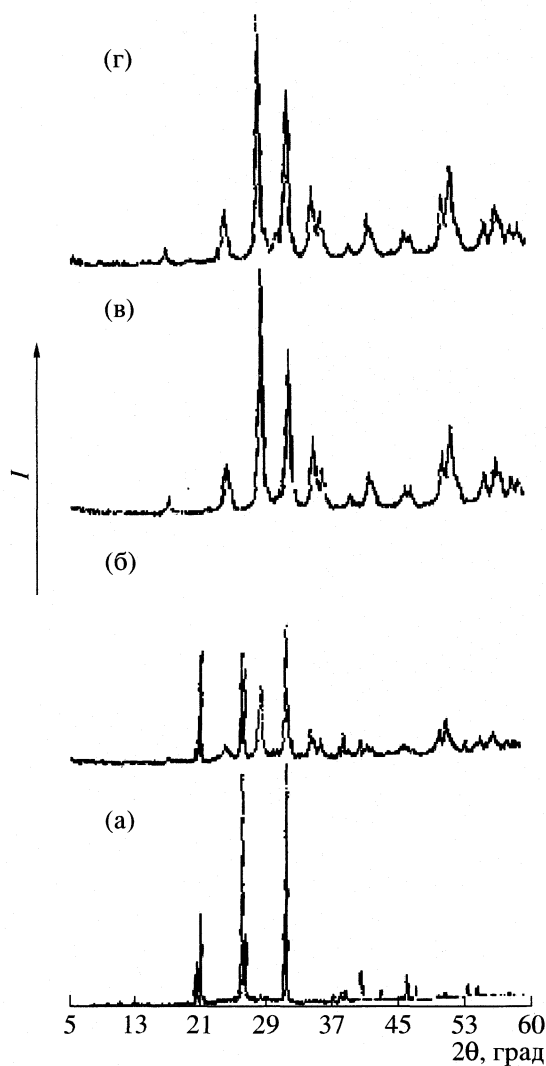


Рис. 3. Рентгеноскопические спектры чистого CrO₃ (а), смесей при CrO₃/ZrO₂ = 50 : 50 (б) и 20 : 80 (в) и чистого ZrO₂ (г) при комнатной температуре.

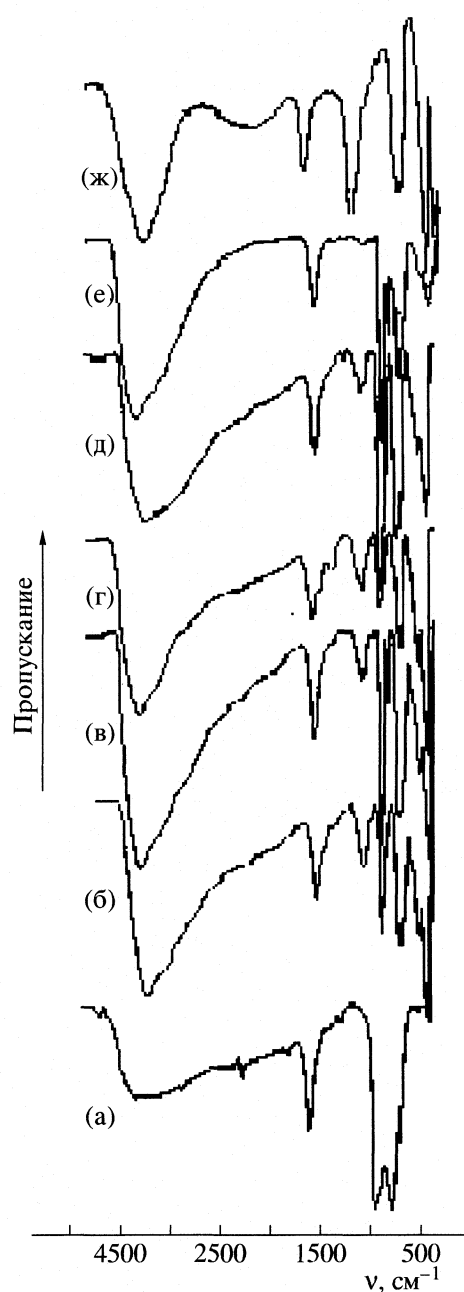


Рис. 4. Инфракрасные спектры с фурье-преобразованием чистого CrO₃ (а) и смесей при CrO₃/ZrO₂ = 10 : 90 (б), 15 : 85 (в), 20 : 80 (г), 30 : 70 (д), 40 : 60 (е) и чистого ZrO₂ (ж) при комнатной температуре.

ственным значении активности кислорода при данной температуре. Допирование ZrO₂ происходит путем замещения катиона хозяина на Cr³⁺, поскольку заряд иона Cr³⁺ меньше, чем заряд иона Zr⁴⁺. Как видно из рис. 1, состав с содержанием CrO₃, близким к 30% и выше, характеризуется очень резким увеличением электропроводности при низких температурах. Повышение концентрации CrO₃ приводит к появлению большого количества вакансий в решетке, обуславливая увеличение электропроводности. Электропроводность возрастает по мере увеличения степени замещения. Однако максимум наблюдается при введении довольно большого количества CrO₃ (допанта) вследствие взаимодействия замещающего катиона с кислородной вакансией, в которую он встраивается. Это подтверждают результаты моделирования и экспериментальных исследований [12, 23, 24].

После достижения максимального значения для одинаковых составов проводимость начинает падать с увеличением температуры. Это может быть вызвано тем фактом, что увеличение электропроводности обусловлено, как это было показано, наличием кислородной вакансии. Концентрация вакансий достигает максимума (равновесная концентрация), соответствующего максимальной электропроводности, представленной наивысшей точкой на кривой. Однако повышение темпера-

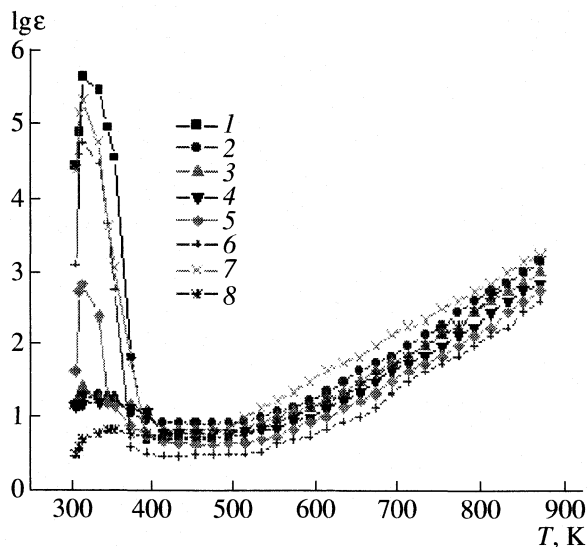


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости системы $\text{CrO}_3\text{-ZrO}_2$, 1–7 – см. рис. 1.

туры может и не вызвать дальнейшего образования кислородной вакансии, следствием чего будет снижение электропроводности. В диапазоне температур от 393 до 873 К для всех составов электропроводность меняется почти монотонно. Для этих случаев (рис. 1) можно видеть, что значения электропроводности для твердых растворов находятся между полученными для компонентов. Очевидно, что электропроводность увеличивается при более низких температурах, достигая максимума при 320 К, а затем падает.

Анионная проводимость ZrO_2 обусловлена перескоками кислорода в соседние пустые узлы. Несмотря на то, что чистый ZrO_2 не проявляет высокой оксид-ионной проводимости, допирование двух- или трехвалентным кислородом повышает электропроводность вследствие увеличения концентрации оксид-ионных вакансий в структуре флюорита. Установлено, что, начиная примерно с 733 К, у ZrO_2 наблюдается второе повышение электропроводности, обусловленное постепенным

переходом от моноклинной к тетрагональной фазе. В работе [25] также сообщается о фазовом переходе ZrO_2 от моноклинной к тетрагональной структуре. Все исследованные нами допированные образцы также характеризуются повышением электропроводности, начиная с 733 К. По этой причине мы сделали вывод, что второе повышение электропроводности у допированных образцов обусловлено фазовым переходом ZrO_2 от моноклинной к тетрагональной структуре, поскольку допирование катионами более низкой валентности способствует образованию вакансий в решетке кислорода, и высокотемпературные фазы сохраняются при более низкой температуре. Цвет всех допированных образцов также меняется с коричневого на зеленый при 733 К.

Энергия активации движения ионов при более низком содержании CrO_3 в ZrO_2 гораздо меньше, чем при более высоком соотношении $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$. Это предполагает, что движение ионов зависит среди прочих факторов и от вклада энтальпии образования дефектов [22].

Рентгено- и ИК-спектроскопия. Рентгеновские спектры ZrO_2 и CrO_3 представлены на рис. 3. Данные не могут быть адекватно смоделированы на моноклинной структуре ZrO_2 [26]. Аппроксимированные параметры приведены в табл. 1. Оксид CrO_3 характеризуется орторомбической структурой ($C2cm$) с параметрами ($\pm 0.02 \text{ \AA}$): $a = 4.789 \text{ \AA}$, $b = 8.557 \text{ \AA}$ и $c = 5.743 \text{ \AA}$, очень близкими к приводимым в литературе ($a = 4.794 \text{ \AA}$, $b = 8.567 \text{ \AA}$ и $c = 5.758 \text{ \AA}$) [27]. Значения d (ZrO_2) увеличиваются по мере того, как CrO_3 внедряется в решетку ZrO_2 . Экспериментально полученные и стандартные значения d для всех составов представлены в табл. 2. Данные ИК-исследования подтверждают сделанный вывод, так как с увеличением содержания CrO_3 происходит длинноволновый сдвиг полос, свидетельствующий об уменьшении силовой постоянной валентных колебаний (рис. 4).

Диэлектрическая проницаемость. Значения диэлектрической проницаемости для чистого ZrO_2 и смесей ZrO_2 и CrO_3 с различным соотношением компонентов приведены на рис. 5. Составы подбирали такие же, как при определении электропроводности. Увеличение диэлектрической проницаемости обусловлено ростом размеров зерна [28, 29] по мере того, как CrO_3 внедряется в решетку хозяина ZrO_2 . Диэлектрическая проницаемость возрастает с увеличением концентрации CrO_3 . Снижение диэлектрической проницаемости наблюдается при перескоке носителей заряда со случайным распределением длин перескоков для всех образцов [30].

Таким образом, твердый раствор образуется при допировании ZrO_2 оксидом CrO_3 . Замещение ионов Zr^{4+} ионами Cr^{3+} меньших размера и валентности приводит к образованию кислородных ва-

Таблица 1. Уточненные параметры для ZrO_2

Атом	x	y	z	$U_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$
Zr1	0.2755(3)	0.0398(3)	0.2099(4)	0.0171(5)
O1	0.058(4)	0.320(2)	0.339(2)	0.021(3)
O2	0.441(2)	0.757(2)	0.484(3)	0.021(3)

Примечание. Значение $R_{\text{wp}} = 0.0560$, $R_p = 0.0434$, $R_{\text{ex}} = 0.0226$, $\chi^2 = 6.198$ для 32 переменных, моноклинная структура ZrO_2 ($P2_1/c$); параметры ячейки: $a = 5.1475(6)$, $b = 5.1998(6)$, $c = 5.3132(6) \text{ \AA}$, $\beta = 99.152(6)^\circ$, объем $140.40(3) \text{ \AA}^3$, уточненный весовой множитель $0.963(3)$.

Таблица 2. Сравнение рентгеноскопических результатов (I, II) и данных JCPDS (*d*, нм) для системы CrO₃-ZrO₂ при CrO₃/ZrO₂ = 20 : 80 (I) и 50 : 50 (II)

I	II	JCPDS	Фаза
5.0962	—	5.0523	Zr
—	4.2470	4.2470	Cr
—	4.1875	4.1682	Cr
3.6750	3.6897	3.6867	Zr
—	3.4243	3.4243	Cr
—	3.3609	3.3608	Cr
3.6317	—	3.6275	Zr
3.1619	3.1293	3.1575	Zr
—	2.9569	2.9666	Cr
2.8378	2.8290	2.8369	Zr
2.5979	2.5979	2.6174	Zr
2.5475	2.5475	2.5405	Zr
—	2.3967	2.3964	Cr
2.3661	2.3716	2.3225	Cr
1.9919	1.9878	2.0046	Cr
1.8469	1.8469	1.8462	Zr
1.8126	1.8126	1.8182	Zr
—	1.7447	1.7478	Cr
1.6967	1.6967	1.6944	Zr

Обозначения: Zr = ZrO₂ (моноклинная), Cr = CrO₃ (орторомбическая); JCPDS Card numbers 83-0944 (ZrO₂) и 73-1547 (CrO₃).

кансий, что вызывает резкое увеличение электропроводности. При внедрении CrO₃ в решетку ZrO₂ диэлектрическая проницаемость возрастает вследствие увеличения размера зерна, последующее снижение обусловлено перескоком носителей заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Steele B.C.H.* // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 1223.
2. *Boivin J.C., Mairesse G.* // Chem.Mater. 1998. V. 10. P. 2870.
3. *Bouwmeester H.J.M., Burgraff A.J.* // The Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology / Ed. by A.J.Burgraff, L. Cot. Amsterdam: Elsevier, 1996.
4. *Doshi R., Roubort J.L., Alcock C.B.* // Def. Diff. Forum. 1996. V. 127. P. 39.
5. *Tuller H.L.* // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. P. 1393.
6. *Kendall K.R., Navas C., Thomas J.K., Zur Loye H.C.* // Solid State Ionics. 1995. V. 82. P. 215.
7. *Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M.* // Catal.Today. 1992. V. 12. P. 1.
8. *West A.R.* // J. Mater. Chem. 1991. V. 1. P. 157.
9. *Murch G.E., Nowick A.S.* // Diff. in Crys. Solids. N.Y.: Acad. Press, 1984.
10. *Saiful M.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 1027.
11. *Phillipps M.B., Sammes N.M., Yamamoto O.* // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 1689.
12. *Kilner J.A.* // Solid State Ionics. 2000. V. 129. P. 13.
13. *Kahlert H., Frey F., Boysen H., Lassak K.* // J. Appl. Cryst. 1995. V. 28. P. 812.
14. *Haines J., Leger J.M., Atout A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1995. V. 78. P. 445.
15. *Dravid V.P., Ravikumar V., Notis M.R. et al.* // Ibid. 1994. V. 77. P. 2758.
16. *Bondars B., Heidemane G., Grabis J. et al.* // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 1621.
17. *Simeone D., Baldinozzi G., Gosset D. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 064111.
18. *Hirata T., Asari E., Kitajima M.* // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. P. 201.
19. *Kaiser I., Boysen H., Frey F. et al.* // Z. Kristallogr. 2000. B. 215. S. 437.
20. *Desouza D.P.F., Chinelatto A.L., Desouza M.F.* // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 4355.
21. *Suchet J.P.* Electrical Conduction in Solid Materials. Oxford: Pergamon Press, 1975.
22. *Huang Peng-Nian, Secco E.A.* // J. Solid State Chem. 1993. V. 103. P. 314.
23. *Butler V., Catlow C.R.A., Fender B.E.F., Harding J.H.* // Solid State Ionics. 1983. V. 8. P. 109.
24. *Mineruni L., Zacate M.O., Grimes R.W.* // Ibid. 1999. V. 116. P. 339.
25. *Srinivasan R., Rice L., Davis B.H.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 3528.
26. *Hann R.E., Switch P.R., Pentecost J.L.* // Ibid. 1985. V. 68. P. 285.
27. Powder diffraction (JCPDS) files 73–1547.
28. *Thomas R., Mochizuki S., Mishara T., Ishida T.* // Japan. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. P. 5511.
29. *Tickoo R., Tandon R.P., Bamzai K.K., Kotru P.N.* // Mater. Sci. Eng. B. 2003. V. 103. P. 145.
30. *Ang C., Jurado J.R., Yu Z. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 11858.

СТАНДАРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОДИФФУЗИИ ХЛОРИДА ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ ВОДА–2-ПРОПАНОЛ ПРИ 298.15 К

© 2006 г. В. Н. Соколов*, В. А. Кобенин*, Л. П. Сафонова***, А. А. Прибченко*

*Ивановский государственный химико-технологический университет

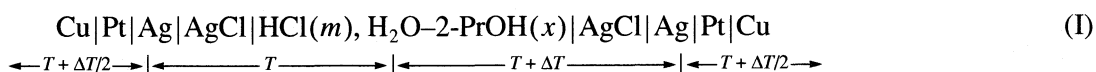
***Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 29.08.2005 г.

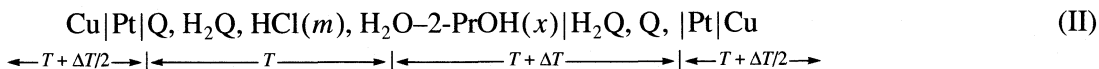
По результатам экспериментального определения начальных и стационарных температурных коэффициентов напряжения симметричных термогальванических элементов с хлорсеребряным и хингидронным электродами в системе HCl–H₂O–2-PrOH при 298.15 К рассчитаны стандартные энтропии термодиффузионного переноса электролита, движущихся ионов водорода и хлора и коэффициентов *S_{оре}* HCl в водных растворах 2-пропанола. Обсуждено влияние состава смешанного растворителя и природы ионов на указанные энтропийные характеристики.

Ранее [1, 2] нами были проведены термоэлектрорхимические исследования растворов хлоридов водорода и щелочных металлов в системах вода–метанол и вода–этанол. В настоящей работе приводятся результаты определения стандартных термодиффузионных характеристик растворов хло-

рида водорода в смесях воды с 2-пропанолом при 298.15 К. С этой целью были измерены начальные ($\epsilon_{нач}$) и стационарные ($\epsilon_{стат}$) температурные коэффициенты напряжения (ТКН) симметричных термоэлектрорхимических систем (ТЭХС) с хлорсеребряным



и хингидронным электродами



(Q – *n*-бензохинон C₆H₄OH; H₂Q – гидрохинон C₆H₄(OH)₂). Измерения выполнены в интервале моляльных концентраций хлорида водорода *m* ~ 3 × 10⁻³–4 × 10⁻² моль/кг и состава смешанного растворителя *x* = 0–1 мольных долей. Градиент температуры Δ*T* составлял 6.00 ± 1 × 10⁻² К, средняя температура *T* + Δ*T*/2 = 298.15 ± 2 × 10⁻² К. Концентрация хингидрона при измерениях составляла 3.0 г/л. 2-Пропанол (“х.ч.”) дополнительно очищали и обезвоживали по методике [3]. Остаточное содержание воды в спирте, определенное по методу Фишера, не превышало 3 × 10⁻³ мол. %. Подробное описание методик измерений и обработки первичных экспериментальных данных приведено в [1, 2].

Количественной характеристикой процесса термодиффузии электролита в растворе является коэффициент *S_{оре}* (σ_±). Взаимосвязь стандартных значений σ_±^о и энтропии термодиффузионного переноса S_±^о бинарного электролита для стацио-

нарного состояния термически неоднородной системы имеет вид [4]

$$\sigma_{\pm}^{\circ} = -S_{\pm}^{\circ}/2RT. \quad (1)$$

Наиболее надежные данные по энтропиям термодиффузионного переноса электролитов в настоящее время получены по результатам термоэлектрорхимических измерений. Для определения S_{HCl}^{о*} выражения для стандартных значений ТКН систем (I), (II) удобно представить в виде [4]

$$\Phi_{нач(I)}^{\circ} = S_{Ag}^{\circ} - S_{AgCl}^{\circ} - \bar{S}_{e(Cu)}^{\circ} + \bar{S}_{Cl^{-}}^{\circ} - t_{H^{+}}^{\circ} S_{HCl}^{\circ*}, \quad (2)$$

$$\Phi_{стат(I)}^{\circ} = S_{Ag}^{\circ} - S_{AgCl}^{\circ} - \bar{S}_{e(Cu)}^{\circ} + \bar{S}_{Cl^{-}}^{\circ}, \quad (3)$$

$$\Phi_{нач(II)}^{\circ} = -0.5(\bar{S}_Q^{\circ} - \bar{S}_{H_2Q}^{\circ}) - \bar{S}_{e(Cu)}^{\circ} - \bar{S}_{H^{+}}^{\circ} + t_{Cl^{-}}^{\circ} S_{HCl}^{\circ*}, \quad (4)$$

$$\Phi_{стат(II)}^{\circ} = -0.5(\bar{S}_Q^{\circ} - \bar{S}_{H_2Q}^{\circ}) - \bar{S}_{e(Cu)}^{\circ} - \bar{S}_{H^{+}}^{\circ}, \quad (5)$$

где S_{Ag}° , S_{AgCl}° – молярные энтропии кристаллических серебра и хлорида серебра; $t_{Cl^{-}}^{\circ}$, $t_{H^{+}}^{\circ}$ – предельные числа переноса ионов хлора и водорода; $\bar{S}_{e(Cu)}^{\circ}$ – энтропия движущегося электрона в концевой фазе ТЭХС (медном проводнике); $\bar{S}_{H^{+}}^{\circ}$, $\bar{S}_{Cl^{-}}^{\circ}$ – стандартные энтропии движущихся в растворе ионов водорода и хлора, равные сумме парциальной молярной энтропии иона \bar{S}_i° и его энтропии термодиффузионного переноса $S_i^{*\circ}$; $S_{HCl}^{*\circ}$ – стандартная энтропия термодиффузионного переноса хлорида водорода; \bar{S}_Q° , $\bar{S}_{H_2Q}^{\circ}$ – энтропии движущихся в растворе *n*-бензохинона и гидрохинона; \bar{S}_Q° , $\bar{S}_{H_2Q}^{\circ}$ – их парциальные молярные энтропии; $\Phi = F\varepsilon^{\circ}$ (F – число Фарадея) – стандартные функции ТКН. Таким образом, энтропию термодиффузионного переноса электролита можно рассчитать по уравнениям

$$S_{HCl(I)}^{*\circ} = (\Phi_{\text{стац(I)}}^{\circ} - \Phi_{\text{нач(I)}}^{\circ})/t_{H^{+}}^{\circ}, \quad (6)$$

$$S_{HCl(II)}^{*\circ} = -[(\Phi_{\text{стац(II)}}^{\circ} - \Phi_{\text{нач(II)}}^{\circ}) + 0.5(S_Q^{*\circ} - S_{H_2Q}^{\circ})]/t_{Cl^{-}}^{\circ}. \quad (7)$$

Кроме того, используя выражения (3), (5), можно определить величины $\bar{S}_{Cl^{-}}^{\circ}$ и $\bar{S}_{H^{+}}^{\circ}$ без каких-либо внутермодинамических допущений.

Концентрационные зависимости величин $\Phi = F\varepsilon + R \ln m_{HCl}$ для ТЭХС (I) и $\Phi = F\varepsilon - R \ln m_{HCl}$ для ТЭХС (II) представлены в табл. 1, 2. Здесь же приведены стандартные значения функций ТКН. Величины $\Phi_{\text{стац}}^{\circ}$ для ТЭХС (I) в водном растворе получены ранее [1]. Стандартизацию экспериментальных данных проводили с использованием экстраполяционной процедуры, описанной ранее [2]. Значения $t_{H^{+}}^{\circ}$, представленные в табл. 1, определены в [5]. Величины разности $\bar{S}_Q^{\circ} - \bar{S}_{H_2Q}^{\circ}$, приведенные в табл. 2, рассчитаны по температурной зависимости ЭДС концентрационных изотермических цепей без переноса на основе стеклянного электрода с водородной функцией и хингидронного электрода

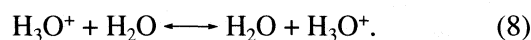


Измерения ЭДС цепи (III) проведены в интервале температур 293.15–308.15 К и концентраций $m_{HCl} \sim 1 \times 10^{-3}$ – 2×10^{-2} моль/кг⁻¹. Разность энтропий $\bar{S}_Q^{\circ} - \bar{S}_{H_2Q}^{\circ}$ принимали равной $\bar{S}_Q^{\circ} - \bar{S}_{H_2Q}^{\circ}$, так как в работе [6] показано, что различия между указанными

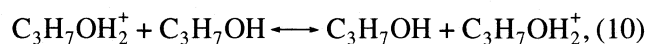
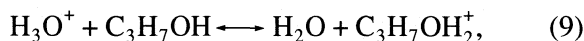
выражениями не превышают погрешности их определения. Величины энтропийных характеристик (Дж/(моль К)) компонентов электродных реакций в ТЭХС (I), (II) взяты из литературы:

$S_{Ag}^{\circ} = 42.6$ [7], $S_{AgCl}^{\circ} = 96.2$ [7], $\bar{S}_{e(Cu)}^{\circ} = -0.2$ [8]. Определенные в работе значения термодиффузионных характеристик представлены в табл. 3. В качестве окончательного значения энтропии термодиффузионного переноса HCl принимали величину $S_{HCl(cp)}^{*\circ}$, полученную усреднением результатов расчета по уравнениям (6), (7).

При анализе результатов обращает на себя внимание существенное снижение $S_{HCl}^{*\circ}$ при переходе от воды к водным растворам 2-PrOH. В водных растворах кислот термодиффузионный перенос большей части ионов водорода происходит по эстафетному механизму



Добавление спирта, вызывающего разрушение трехмерной сетки водородных связей воды, приводит к уменьшению эффективности процесса (8) и развитию менее эффективных процессов эстафетного переноса ионов гидроксония и ионов 2-пропилосония через молекулы спирта



что приводит к заметному уменьшению $S_{HCl}^{*\circ}$. В безводном спирте, молекулы которого образуют линейные и циклические ассоциаты с одномерной сеткой слабых водородных связей, термодиффузионный перенос по схеме (10) наименее эффективен.

Величины коэффициентов Соре отрицательны вплоть до концентрации $x \approx 0.9$ мол. долей 2-PrOH. В соответствии с уравнением (1) это означает, что термодиффузионный перенос электролита происходит в направлении “холодной” зоны ТЭХС. В безводном спирте, напротив, имеет место концентрирование HCl в “горячей” зоне.

Стандартные энтропии движущихся ионов водорода и хлора уменьшаются с ростом концентрации 2-пропанола в смешанном растворителе. Согласно модели Де-Бетюна [10] при термодиффузионном переносе иона водорода по эстафетному

Таблица 1. Значения функций ТКН термоэлектрохимической системы (I) (Дж/(моль К)) и предельных чисел переноса ионов H^+ при 298.15 К

$m \times 10^2$, моль/кг	$-\Phi_{нач}$	$-\Phi_{стац}$	$-\Phi_{нач}^o$	$-\Phi_{стац}^o$	$t_{H^+}^o$
$x = 0.00$ мол. доли					
3.940	8.91		10.9 ± 0.2	25.2 ± 0.4	0.821 ± 0.002
3.391	8.82				
2.739	9.14				
2.163	8.93				
1.450	9.43				
0.849	9.53				
0.488	9.29				
$x = 0.10$ мол. доли					
4.160	–	0.61	11.6 ± 0.7	-4.6 ± 0.5	0.854 ± 0.004
4.022	6.04	–			
2.472	–	0.91			
2.129	8.69	1.84			
1.522	8.07	–			
1.219	–	1.57			
0.997	8.69	2.10			
0.471	9.83	5.02			
$x = 0.30$ мол. доли					
4.134	42.81	28.33	45.6 ± 0.9	-35.8 ± 0.4	0.788 ± 0.002
2.547	42.60	28.25			
2.170	43.51	29.38			
1.057	42.86	30.67			
0.669	42.50	31.05			
0.392	44.25	31.62			
$x = 0.50$ мол. доли					
2.826	64.78	51.41	73.4 ± 0.6	-61.6 ± 0.4	0.726 ± 0.005
2.292	66.05	52.46			
1.551	66.65	54.39			
1.149	68.06	55.23			
0.817	69.04	56.68			
0.472	69.88	57.06			
$x = 0.70$ мол. доли					
2.288	79.34	71.26	100.5 ± 2.7	-94.0 ± 1.7	0.589 ± 0.004
1.293	89.82	79.73			
0.914	85.14	82.84			
0.629	97.47	81.50			
0.250	98.30	87.91			
$x = 0.90$ мол. доли					
1.640	103.76	75.45	124.6 ± 3.1	-123.3 ± 1.9	0.493 ± 0.003
1.294	111.89	82.78			
0.829	115.95	92.47			
0.612	–	92.58			
0.511	113.44	98.74			
0.327	117.86	101.19			
$x = 1.00$ мол. доли					
5.286	106.53	103.37	124.8 ± 2.4	-126.9 ± 2.1	0.806 ± 0.007
2.434	114.66	109.43			
1.366	117.28	117.67			
0.976	112.46	119.24			
0.641	120.52	117.02			
0.493	119.71	118.42			

Таблица 2. Значения функций ТКН термоэлектрохимической системы (II) (Дж/(моль К)) и предельных чисел переноса ионов Cl⁻ при 298.15 К

$m \times 10^2$, моль/кг	$\Phi_{\text{нач}}$	$\Phi_{\text{стац}}$	$\Phi_{\text{нач}}^{\circ}$	$\Phi_{\text{стац}}^{\circ}$	$\bar{S}_{\text{Q}}^{\circ} - \bar{S}_{\text{H}_2\text{Q}}^{\circ}$	$t_{\text{Cl}^-}^{\circ}$
$x = 0.00$ мол. доли						
5.400	23.85	28.80	-19.7 ± 0.4	-26.9 ± 0.6	11.6 ± 0.1	0.179 ± 0.002
3.175	24.27	31.80				
2.752	24.15	—				
2.728	—	31.29				
0.959	23.03	31.32				
0.540	22.62	30.79				
0.510	22.61	30.22				
0.446	22.40	30.12				
$x = 0.10$ мол. доли						
5.031	46.92	-44.29	-47.7 ± 0.7	-49.2 ± 1.0	51.7 ± 0.4	0.156
3.459	47.35	-45.22				
2.298	47.31	-46.81				
2.142	47.24	-46.15				
0.886	47.56	-47.18				
0.486	—	-47.71				
0.172	47.50	-48.23				
$x = 0.30$ мол. доли						
2.916	51.11	-51.78	-53.5 ± 0.6	-55.7 ± 0.5	75.6 ± 0.3	0.212
2.086	50.80	-52.80				
1.658	51.78	-53.27				
1.328	52.12	-53.03				
1.218	—	-53.32				
0.899	51.93	-53.61				
0.814	—	-53.56				
0.624	—	-54.09				
$x = 0.50$ мол. доли						
3.492	41.88	-44.30	-35.9 ± 0.5	-40.0 ± 0.7	66.0 ± 0.2	0.274
2.654	41.92	-43.87				
1.603	40.02	-43.65				
1.022	39.01	-43.62				
0.950	39.17	-43.00				
0.630	38.73	-42.38				
$x = 0.70$ мол. доли						
2.658	31.23	-43.51	-14.5 ± 0.3	-18.9 ± 0.8	73.7 ± 0.4	0.411
2.555	29.74	-42.06				
1.679	28.70	-37.21				
1.218	25.71	-34.83				
0.780	22.58	-32.41				
0.670	22.10	-31.67				
0.484	22.29	-28.46				
$x = 0.90$ мол. доли						
1.806	15.86	-13.33	-1.0 ± 0.3	-2.5 ± 0.4	84.9 ± 0.7	0.507
1.492	15.41	-10.62				
1.204	14.04	-9.39				
1.039	12.17	-8.98				
0.766	11.06	—				
0.653	10.10	-9.29				
$x = 1.00$ мол. доли						
1.490	18.36	-14.3	2.6 ± 0.7	3.4 ± 0.9	93.0 ± 1.2	0.194
1.195	16.19	-12.81				
1.066	16.90	-11.64				
0.867	13.42	-10.70				
0.479	9.29	-6.51				

Таблица 3. Стандартные термодиффузионные характеристики системы HCl–H₂O–2-PrOH (Дж/(моль К)) при 298.15 К

<i>x</i> , мол. доли	$S_{\text{HCl(I)}}^{\circ}$	$S_{\text{HCl(II)}}^{\circ}$	$S_{\text{HCl(ср)}}^{\circ}$	$\sigma_{\text{HCl}}^{\circ} \times 10^3, \text{K}^{-1}$	$\bar{S}_{\text{H}^+}^{\circ}$	$\bar{S}_{\text{Cl}^-}^{\circ}$
0.00	44.0 45.1 ± 1.1 [9]	40.8	42.4 ± 1.6	-8.6 ± 0.3	21.1 ± 2.3 21.9 ± 2.3 [9]	78.8 ± 1.3 79.6 ± 0.8 [9]
0.10	8.2	10.2	9.2 ± 0.8	-1.8 ± 0.2	23.6 ± 0.9	48.9 ± 0.6
0.30	13.7	10.4	12.1 ± 0.6	-2.4 ± 0.3	18.1 ± 0.4	20.4 ± 0.3
0.50	16.2	15.0	15.6 ± 0.8	-3.1 ± 0.2	7.2 ± 0.3	-8.1 ± 0.2
0.70	11.0	10.7	10.8 ± 0.7	-2.2 ± 0.1	-17.8 ± 1.1	-40.5 ± 0.7
0.90	2.6	2.9	2.8 ± 0.4	-0.6 ± 0.1	-44.8 ± 3.7	-69.8 ± 1.1
1.00	-2.6	-4.1	-3.4 ± 0.7	0.7 ± 0.2	-42.9 ± 4.2	-73.4 ± 1.3

механизму происходит релаксация двух зон сольватации. В этом случае справедливо выражение

$$\bar{S}_{\text{H}^+}^{\circ} = \bar{S}_{\text{H}^+}^{\circ} + \alpha_{\text{H}^+} [n_{\text{B}}(\bar{S}_{\text{C}} - \bar{S}_{\text{B}}) + n_{\text{A}}(\bar{S}_{\text{C}} - \bar{S}_{\text{A}})], \quad (11)$$

где $\bar{S}_{\text{H}^+}^{\circ}$ – стандартная парциальная молярная энтропия иона в растворе; n_{A} и \bar{S}_{A} – число молекул и парциальная молярная энтропия молекул растворителя в зоне ближней сольватации иона (зоне А), n_{B} и \bar{S}_{B} – аналогичные величины для зоны дальней сольватации (зоны В); \bar{S}_{C} – энтропия молекул растворителя в отсутствие иона (зона С), α_{H^+} – доля ионов водорода, переносимых по эстафетному механизму. В водно-спиртовых растворах при стандартной температуре, согласно [11] для однозарядных катионов малых размеров (H^+ , Li^+ , Na^+), имеет место положительная (по Самойлову [12]) сольватация, т.е. $\bar{S}_{\text{A}} < \bar{S}_{\text{C}}$. Воздействие положительно сольватированного протона на молекулы растворителя в зоне В может вызывать их заметное разупорядочение ($\bar{S}_{\text{B}} > \bar{S}_{\text{C}}$). Увеличение концентрации спирта приводит к разрушению пространственной сетки водородных связей воды, увеличению упорядоченности растворителя в зоне А и одновременному уменьшению α_{H^+} и n_{A} . Вместе с тем возрастание мольной доли 2-PrOH в растворителе может приводить к увеличению \bar{S}_{B} и, согласно данным обзора [13], сопровождается уменьшением величины $\bar{S}_{\text{H}^+}^{\circ}$. Поэтому снижение $\bar{S}_{\text{H}^+}^{\circ}$ с ростом мольной доли спирта можно объяснить как увеличением вклада дальней сольватации иона водорода в процесс его термодиффузии, так и уменьшением $\bar{S}_{\text{H}^+}^{\circ}$. Минимальное значение

$\bar{S}_{\text{H}^+}^{\circ}$ при $x \approx 0.9$ мол. долей спирта отражает тот факт, что в области малых концентраций воды в спиртах термодиффузионный перенос большей части ионов водорода, как у большинства других ионов, происходит по механизму обычной гидродинамической миграции [14].

Для хлорид-иона, движущегося в растворе по механизму обычной гидродинамической миграции,

$$\bar{S}_{\text{Cl}^-}^{\circ} = \bar{S}_{\text{Cl}^-}^{\circ} + n_{\text{A}}(\bar{S}_{\text{A}} - \bar{S}_{\text{C}}). \quad (12)$$

С увеличением содержания спирта слагаемое $\bar{S}_{\text{Cl}^-}^{\circ}$ уменьшается [13]. Кроме того, согласно данным работ Крестова [11] в водно-спиртовых растворах при увеличении концентрации спирта ионы Cl^- переходят из области отрицательной в область положительной сольватации. Такой переход сопровождается сменой знака разности ($\bar{S}_{\text{A}} - \bar{S}_{\text{C}}$) и величины $\bar{S}_{\text{Cl}^-}^{\circ}$ в уравнении (12) с + на -, что также приводит к уменьшению значений $\bar{S}_{\text{Cl}^-}^{\circ}$.

Таким образом, теория Де-Бетюна, разработанная для описания процессов термодиффузионного переноса ионов в водных растворах, позволяет сделать некоторые качественные выводы при интерпретации результатов термоэлектрохимических исследований в неводных и смешанных растворителях.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32092).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кобенин В.А., Соколов В.Н., Усачева И.В. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 9. С. 1070.

2. Соколов В.Н., Кобенин В.А., Горелов В.Н. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 228.
3. Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 442.
4. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. С. 401, 422.
5. Соколов В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 100.
6. Lin J. // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 12. P. 1708.
7. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1972. Т. 1. Вып. 6. 360 с.
8. Темкин М.И., Хорошин А.В. // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. № 4. С. 500.
9. Рахмилевич Я.Д., Дибров И.А., Львов С.Н. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2397.
10. De Bethune A.J. // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. № 10. P. 829.
11. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
12. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, 1957. 179 с.
13. Hefler G., Marcus Y., Waghorne W.E. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 8. P. 2773.
14. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 597 с.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 544.52

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА
СМЕСЕЙ АЗИДОВ СВИНЦА С КАДМИЕМ

© 2006 г. Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, С. В. Расматова

ГОУ ВПО “Кемеровский государственный университет”

E-mail: epsur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 04.04.2005 г.

Установлено, что формирование систем $PbN_6(Aб)-Cd$ наряду с уменьшением скорости фотолиза в области собственного поглощения $PbN_6(Aб)$ приводит к расширению области спектральной чувствительности азида свинца до 510 нм, а предварительное облучение светом ($\lambda = 380$ нм) – к увеличению скорости фотолиза. Определены константы скорости фотолиза систем $PbN_6(Aб)-Cd$. В результате анализа вольтамперных характеристик, фототока, фото-ЭДС, контактной разности потенциалов предложена модель фотолиза систем $PbN_6(Aб)-Cd$, включающая стадии генерации, рекомбинации, перераспределения неравновесных носителей в контактном поле, фотоэмиссии электронов, образования продуктов фотолиза, а также формирования гетерогенных систем $PbN_6(Aб)-Pb$ (продукт фотолиза)– Cd . Показано, что диффузия анионных вакансий к нейтральному центру Pb_n^0 лимитирует процесс фотолиза систем $PbN_6(Aб)-Cd$.

Среди соединений, которые под действием света претерпевают необратимые превращения, особое место занимает азид свинца [1, 2]. Относительно несложный состав и структура, высокая fotocувствительность, значительный внутренний фотоэффект, простой состав продуктов фотолиза делают азид свинца удобным объектом исследований [3]. Азид свинца применяется в качестве штатного инициирующего взрывчатого вещества [4]. Таким образом, изучение природы и закономерностей контактного катализа металлами (являющегося одним из вариантов направленного регулирования fotocувствительности неорганических солей [5–10]) фотопроцессов в системах на основе азида свинца представляет интерес как для физики и химии твердого состояния и общей теории гетерогенного катализа, так и в связи с разработкой на основе систем “азид–металл” новых материалов с регулируемым уровнем fotocувствительности. В настоящем сообщении приведены результаты работы, направленной на исследование влияния добавки кадмия на кинетические и спектральные закономерности фотолиза азида свинца в вакууме (1×10^{-5} Па) и на выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения кадмием фотохимической чувствительности азида свинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид свинца марки Аб ($PbN_6(Aб)$) синтезировали методом двухструйной кристаллизации, одновременно сливая водные 0.2 н. растворы два-

ды перекристаллизованного технического азида натрия и нитрата свинца (марки “х.ч.”) при рН 3 и 293 К в течение 1–2 с [8]. Образцы для исследований готовили тщательным перемешиванием (в сухом состоянии и в этиловом спирте) соответствующих навесок $PbN_6(Aб)$ и кадмия (Cd) с последующей сушкой и прессованием при давлении 1×10^3 кг/см² таблеток диаметром 0.5–1 см. Кроме того, Cd наносили методом термического испарения в вакууме (1×10^{-3} Па), используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М, на поверхность таблеток $PbN_6(Aб)$. Толщина кадмия варьировалась в пределах 500–1500 Å. При сопоставлении результатов пропускания света через Cd учитывалось. Измерения скорости фотолиза (v_{ϕ}), фототока (i_{ϕ}) и фото-ЭДС (U_{ϕ}) образцов проводили на экспериментальных комплексах, обеспечивающих высокий вакуум (1×10^{-5} Па). Источниками света служили ртутная (ДРТ-250) и ксеноновая (ДКсШ-1000) лампы. Для выделения требуемого участка спектра применяли монохроматор МСД-1 и набор светофильтров. Актинометрию источников света проводили с помощью радиационного термоэлемента РТ-0589. В качестве датчика при измерении v_{ϕ} использовали лампу РМО-4С омега-тронного масс-спектрометра ИПДО-1, настроенного на частоту регистрации азота [9]. Для измерения i_{ϕ} и U_{ϕ} применяли электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр TR-1501 [8]. Спектры диффузного отражения (ДО) измеряли при давлении 101.3 кПа на спектрофотометре SPECORD-M40 с приставкой на отражение $8^{\circ}d$ и в вакууме (1×10^{-4} Па) [11], используя устройство

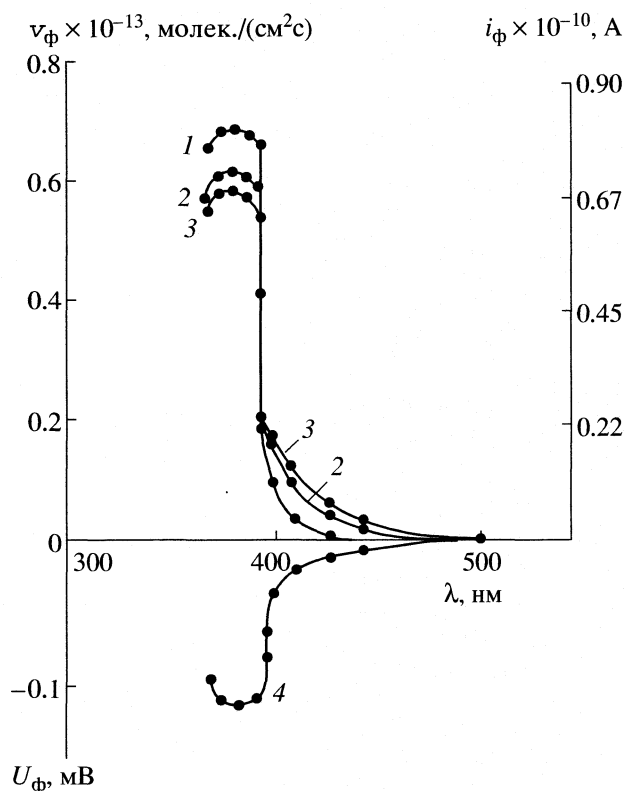


Рис. 1. Спектральные распределения скорости фотолиза (1, 2), фототока (3), фото-ЭДС (4) $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ (1) и $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{-Cd}$ (2, 3, 4), $I = 2 \times 10^{15}$ квант/($\text{см}^2 \text{ с}$).

[12]. Контактную разность потенциалов (КРП) между $\text{PbN}_6(\text{Аб})$, Cd и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате анализа кинетических и спектральных закономерностей фотолиза $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ [3] и систем $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{-Cd}$ было установлено, что наряду с уменьшением добавкой Cd величины $v_{\text{ф}}$ в собственной области поглощения $\text{PbN}_6(\text{Аб})$, на кривых спектрального распределения $v_{\text{ф}}$ появляется новая длинноволновая область спектральной чувствительности (рис. 1). При воздействии на образцы светом $\lambda = 380$ нм при интенсивности $> 1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ на кинетических кривых $v_{\text{ф}}$ проявляются характерные для азид свинца [3, 7] участки: начальный (I), стационарный (II), возрастания (III) и насыщения (IV) (рис. 2).

Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению $v_{\text{ф}}$, а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых $v_{\text{ф}}$. Предварительная обработка азид свинца теплом, светом, в восстановительной среде уменьшает (вплоть до полного исчезновения) начальный максимум на кинетических кривых

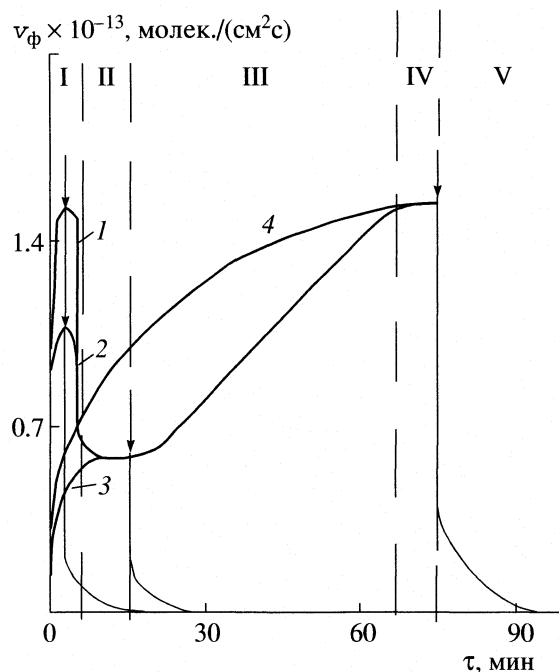


Рис. 2. Кинетические кривые скорости фотолиза систем $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{-Cd}$ при $\lambda = 380$ нм и $I = 2 \times 10^{15}$ квант/($\text{см}^2 \text{ с}$) до (1) и после прерывания освещения на участках I (2), II (3), IV (4). Стрелками обозначены моменты выключения света.

$v_{\text{ф}}$. Повторное (после прерывания света на участках I и II) облучение образцов не приводит к заметному изменению значений $v_{\text{ф}}$ на участках II, III и IV кинетических кривых $v_{\text{ф}}$. При этом $v_{\text{ф}}$ на участке I уменьшается (рис. 2, кривая 3). После предварительной обработки образцов светом до участка IV величина $v_{\text{ф}}$ монотонно возрастает до постоянного значения (рис. 2, кривая 4). После прекращения экспонирования образцов $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{-Cd}$ на разных участках кинетических кривых $v_{\text{ф}}$ наблюдается постгазовыделение (рис. 2, участок V). Видно, что кривые постгазовыделения состоят из двух участков – “быстрого” и “медленного”. С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность постгазовыделения возрастает, а с понижением температуры сокращается за счет изменения временного интервала “медленной” составляющей. Установлено, что анаморфозы постгазовыделения, построенные в координатах $\ln c_{\text{N}_2} = f(\tau)$, независимо от времени предварительного экспонирования и интенсивности падающего света, линейны. В табл. 1 приведены константы скорости процесса ответственного за постгазовыделение.

Длинноволновый край ДО $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ [3] и систем $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{-Cd}$ совпадает и составляет $\lambda \approx 410$ нм. Формирование систем $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{-Cd}$ и обработка их светом из области $\lambda = 380$ нм приводит к уменьше-

Таблица 1. Константы скорости постгазовыделения ($k \times 10^2, \text{с}^{-1}$), рассчитанные по кинетическим кривым после прерывания освещения на участках I, II и IV

Образец	I	II	IV
PbN ₆ (Аб)	3.91 ± 0.11	2.46 ± 0.01	0.270 ± 0.015
PbN ₆ (Аб)–Cd	3.40 ± 0.13	2.90 ± 0.04	0.320 ± 0.020

нию ДО PbN₆(Аб) в диапазоне 410–850 нм (рис. 3). При временах облучения образцов, соответствующих временам реализации участков I и II кинетических кривых $v_{\text{ф}}$, наряду с уменьшением ДО в диапазоне $\lambda = 410\text{--}850$ нм, на спектральных кривых ДО проявляются размытые максимумы при $\lambda \approx 470$ и 600 нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки до участка IV приводит к уширению полос и смещению максимумов в длинноволновую область спектра.

Сопоставлены кинетические кривые зависимости изменения количества фотолитического металла ($c_{\text{Ме}}$), рассчитанных по результатам измерений кинетических кривых $v_{\text{ф}}$ при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО систем PbN₆(Аб)–Cd в процессе облучения (рис. 4). Совпадение зависимостей, а также результаты представленные в [3, 7, 13], свидетельствуют о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых ДО систем PbN₆(Аб)–Cd обусловлены образованием свинца – продукта фотолиза PbN₆(Аб), а максимумы – формированием частиц свинца соответствующих размеров. Причем, твердофазный (свинец) и газообразный (азот) продукты фотолиза систем

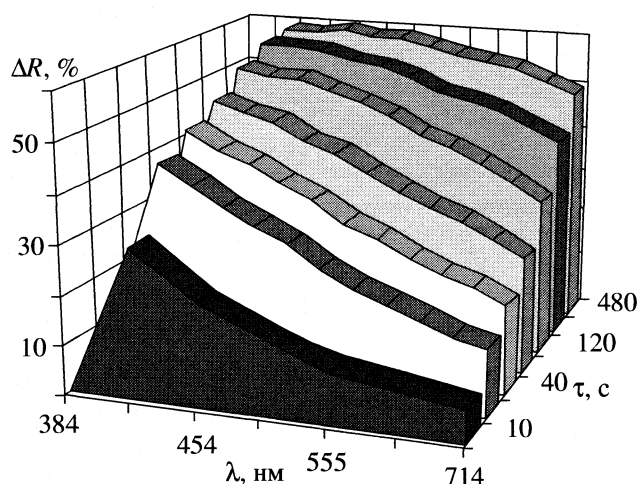


Рис. 3. Изменение отражательной способности PbN₆(Аб)–Cd в зависимости от времени облучения светом $\lambda = 380$ нм и $I = 3.17 \times 10^{15}$ квант/(см² с).

образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов. В табл. 2 приведены константы $v_{\text{ф}}$ систем PbN₆(Аб)–Cd, оцененные по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S = f(\tau)$ и $\ln c_{\text{Ме}} = f(\tau)$.

Для выяснения энергетического строения контактов PbN₆(Аб)–Cd и причин, вызывающих наблюдаемые изменения $v_{\text{ф}}$ азид свинца в разных спектральных областях, измерены вольтамперные характеристики (ВАХ), $i_{\text{ф}}$ и $U_{\text{ф}}$ систем PbN₆(Аб)–Cd, а также измерены значения КРП между PbN₆(Аб), Cd и электродом сравнения из платины. В результате измерения ВАХ в диапазоне внешних напряжений (–3В–+3В) было установлено, что эффект “выпрямления” отсутствует. На рис. 1 приведены кривые спектрального распределения $i_{\text{ф}}$ и $U_{\text{ф}}$ систем PbN₆(Аб)–Cd. Вид-

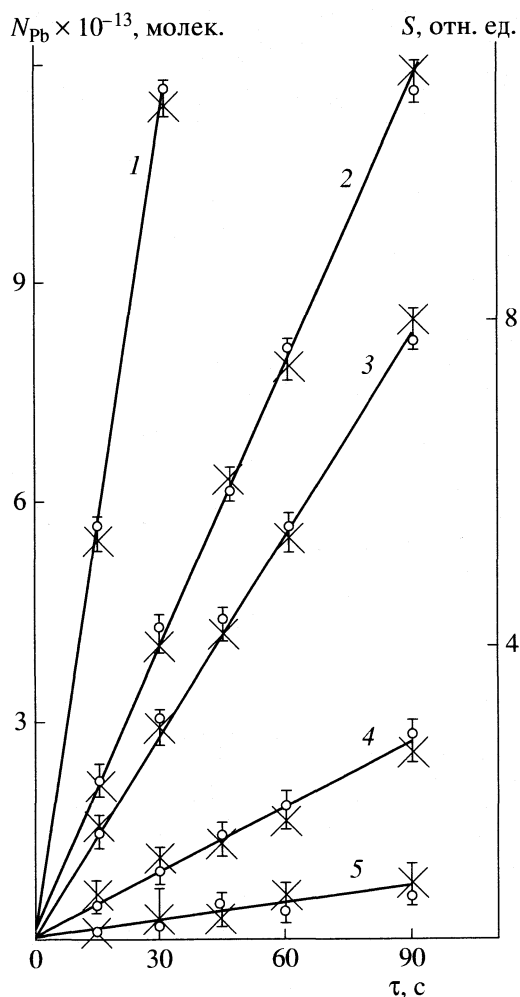


Рис. 4. Зависимости количества фотолитического свинца (N) и площадей (S), соответствующих изменению диффузного отражения образцов PbN₆(Аб)–Cd, при $\lambda = 380$ нм от интенсивности падающего света: 1 – 5.56×10^{15} , 2 – 3.17×10^{15} , 3 – 2.00×10^{15} , 4 – 1.27×10^{15} , 5 – 7.85×10^{14} квант/(см² с).

но, что кривые спектрального распределения $v_{\text{ф}}$, $i_{\text{ф}}$ и $U_{\text{ф}}$ коррелируют, а знак $U_{\text{ф}}$ со стороны $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ отрицательный.

Полученные в настоящей работе и ранее [3, 7–14] результаты исследований свидетельствуют о контактной фотоэлектрической природе эффектов изменения добавкой кадмия $v_{\text{ф}}$ азида свинца в разных спектральных областях. Это, прежде всего, следует из корреляции кривых спектрального распределения $v_{\text{ф}}$, $i_{\text{ф}}$ и $U_{\text{ф}}$. Формирование $U_{\text{ф}}$ для систем $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Cd}$ прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на контактах.

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов могут быть вызваны перераспределением под действием поля КРП электрон-дырочных пар, генерированных светом в области пространственного заряда (ОПЗ) $\text{PbN}_6(\text{Аб})$, а также фотоэмиссией электронов (дырок) из металла. Согласно соотношениям КРП между контактирующими партнерами [13]

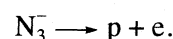
Образец	$p = 1 \times 10^5 \text{ Па}$	$p = 1 \times 10^{-5} \text{ Па}$
$\text{PbN}_6(\text{Аб})$	-0.34	-0.21
Cd	+0.60	+0.61

при сближении изолированных $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ и Cd следовало ожидать эффектов “выпрямления” на ВАХ, а также положительного со стороны $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ знака $U_{\text{ф}}$. Однако, как показали исследования, эффекты “выпрямления” на ВАХ систем $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Cd}$ отсутствуют, а знак $U_{\text{ф}}$ со стороны $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ отрицательный. Эти факты, а также результаты работ [8, 13, 14] свидетельствуют о том, что на границе раздела систем $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Cd}$ имеются собственные поверхностные электронные состояния (T_{II}) и поверхностные электронные состояния контакта (Π_{K}) достаточно высокой плотности. Мы полагаем, что при создании контакта азид свинца с кадмием в результате электронных переходов, заряжающих поверхность кадмия положительно, уменьшается высота потенциального барьера, обусловленного T_{II} и Π_{K} азид свинца. При этом уровень химического потенциала на поверхности азид свинца должен сместиться к дну зоны проводимости – это приведет к увеличению отрицательного заряда на T_{II} и Π_{K} . Такое увеличение будет компенсировать изменение высоты потенциального барьера КРП. На рис. 5 приведена диаграмма энергетических зон систем $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Cd}$. При воздействии на систему $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Cd}$ светом из области собственного поглощения $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ и

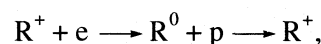
Таблица 2. Константы скорости фотолиза $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Cd}$, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{1\text{ф}}, \text{с}^{-1}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{1\text{ДО}}, \text{с}^{-1}$). Интенсивность падающего света ($\text{квант}/(\text{см}^2 \text{с})$)

$I \times 10^{-15}$	$k_{1\text{ф}} \times 10^2$	$k_{1\text{ДО}} \times 10^2$
0.795	3.72 ± 0.22	3.57 ± 0.21
1.27	3.60 ± 0.21	3.50 ± 0.20
2.00	4.97 ± 0.25	5.30 ± 0.29
3.17	4.95 ± 0.24	4.63 ± 0.23
5.56	4.97 ± 0.25	4.93 ± 0.24

фотоэмиссия электронов с уровней Π_{K} (либо металла) в зону проводимости $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ (рис. 5, переходы 1, 2).



Так как квантовый выход фотолиза $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Cd}$, оцененный по начальному участку кинетической кривой $v_{\text{ф}}$, составляет 0.002–0.010, то часть неравновесных носителей заряда рекомбинирует (рис. 5, переходы 3)



где R^+ – центр рекомбинации. Генерированные в ОПЗ $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ пары носителей заряда перераспределяются в контактном поле, которое обусловлено несоответствием работ выхода контактирующих партнеров, а также наличием T_{II} и Π_{K} . Не-

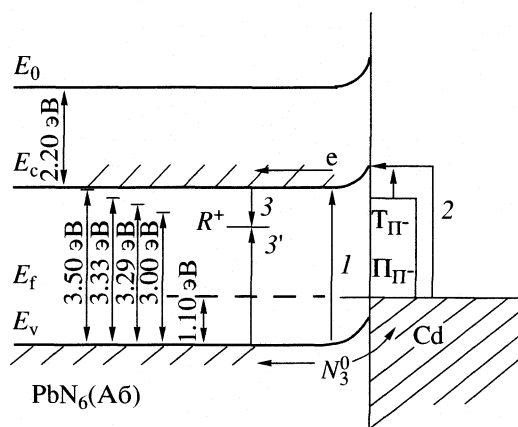
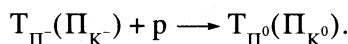
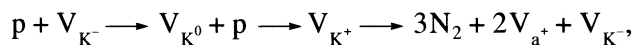


Рис. 5. Диаграмма энергетических зон гетеросистемы $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Cd}$, E_v – уровень потолка валентной зоны, E_c – уровень дна зоны проводимости, E_f – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, R^+ – центр рекомбинации. Остальные обозначения см. текст.

равновесные дырки из валентной зоны $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ переходят на уровни $T_{\text{П}^-}$ и $\text{П}_{\text{К}^-}$

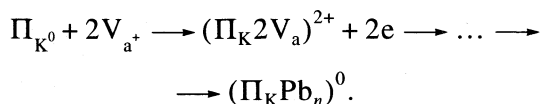
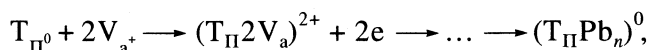


При экспонировании систем $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Cd}$ светом из длинноволновой области спектра имеет место фотоэмиссия электронов с уровней $\text{П}_{\text{К}^-}$ (либо металла) в зону проводимости $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ (рис. 5, переход 2). Формирование $U_{\text{ф}}$ отрицательного знака со стороны $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ свидетельствует о возможности осуществления таких переходов. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к формированию $U_{\text{ф}}$ и смещению энергетических уровней у контактирующих партнеров, имеют место потоки равновесных носителей заряда через границу раздела. Результирующее изменение концентрации дырок в ОПЗ $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ приведет к понижению $v_{\text{ф}}$ в собственной области поглощения азида и появлению фотохимического разложения в длинноволновой области спектра по принимаемым для фотолиза азидов реакциям образования азота [15].



где $V_{\text{К}^-}$ и $V_{\text{а}^+}$ – катионная и анионная вакансии.

Мы полагаем, что $T_{\text{П}^-}$ и $\text{П}_{\text{К}^-}$ являются центрами формирования фотолитического металла с участием подвижных анионных вакансий [3] (азид свинца разупорядочен по Шоттки [16])



Наблюдаемое уменьшение $v_{\text{ф}}$ на участке I в процессе и после предварительного экспонирования образцов (рис. 2) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического металла формируются микрогетерогенные системы $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Pb}$ (продукт фотолиза) [3, 7]. Генерированные в ОПЗ азид свинца пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азид свинца и фотолитического свинца [3, 7, 13], с переходом неравновесных электронов из зоны проводимости $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ в свинец. Одновременно имеет место фотоэмиссия дырок из свинца в валентную зону азид свинца. Эти процессы могут стимулировать диффузию анионных вакансий к растущим частицам [3, 7]. В процессе фотолиза граница раздела контактов $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Cd}$ покрывается слоем фотолитического свинца, и

при больших степенях превращения фотолиз в этих системах будет в значительной степени определяться фотоэлектрическими процессами на границе $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Pb}$ (продукт фотолиза)–Cd.

Для определения лимитирующей стадии процесса роста частиц фотолитического свинца оценили время, в течение которого подвижная анионная вакансия нейтрализует электрон или диффундирует к нейтральному центру. Время релаксации по механизму дрейфа равно максвелловскому времени релаксации [17]

$$\tau_i = \epsilon/4\pi\sigma,$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{\text{PbN}_6} = 6$), σ – удельная проводимость при 293 К ($\sigma_{\text{PbN}_6} \approx 1 \times 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), $\tau_i = 0,4$ с. Константа скорости фотолиза при этом составит $k^I = 2,5 \text{ с}^{-1}$.

Время релаксации при диффузионном протекании процесса может быть оценено [17]

$$\tau_d = e^2/\sigma k_b a T,$$

где e – заряд электрона; a – постоянная решетки ($a_{\text{PbN}_6} = 8 \times 10^{-10} \text{ см}$); $T = 293 \text{ К}$, k_b – постоянная Больцмана. При $T = 293 \text{ К}$ величина $\tau_d = 80$ с. Константа скорости фотолиза при этом составит $k^{II} \approx 1,25 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Удовлетворительное совпадение констант скорости фотолиза (табл. 2) с k^{II} дает основание предполагать, что лимитирующей стадией процесса фотолиза систем $\text{PbN}_6(\text{Аб})\text{—Cd}$ так же, как и для $\text{PbN}_6(\text{Аб})$ [3] является диффузия анионных вакансий к нейтральному центру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. М.: Изд-во Иностран. лит. 1962. 243 с.
2. Robillard J.J. // J. Photog. Science. 1971. V. 19. P. 25.
3. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 1.
4. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М.: Машиностроение, 1975. 456 с.
5. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл–полупроводник. Киев: Наукова думка, 1992. 240 с.
6. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 20.
7. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. и др. // Журн. научн. и прикл. фотографии. 2001. Т. 46. № 3. С. 1.
8. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А. и др. // Материаловедение. 2002. № 9. С. 27.
9. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74.

10. *Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н.* // Там же. 2003. Т. 22. № 6. С. 17.
11. *Суровой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А. и др.* // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 5. С. 19.
12. *Турова А.И., Адушев Г.П., Суровой Э.П. и др.* А.с. 1325332 СССР // Б.И. 1987. № 27.
13. *Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н.* // Неорг. материалы. 1996. Т. 32. № 2. С. 162.
14. *Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В.* // Материаловедение. 2003. № 7. С. 18.
15. *Кригер В.Г.* Кинетика и механизмы реакций твердофазного разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Кемерово: КемГУ, 2002. 39с.
16. *Захаров Ю.А., Савельев Г.Г., Шечков Г.Т.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1967. № 11. С. 1191.
17. *Мейкляр Г.В.* Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. С. 399.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 547.632.5:541.65

АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
В ПОЛИ-N-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛЕ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ
НА СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЕЙ

© 2006 г. Н. С. Коботаева

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии нефти, Томск

E-mail: see@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 20.07.2005 г.

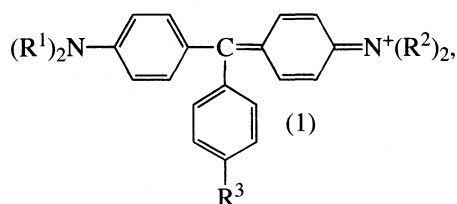
Исследованы ассоциация молекул трифенилметановых красителей в твердой полимерной матрице поли-N-эпоксипропилкарбазола и влияние ассоциации на сенсibiliзирующие свойства красителей. Показано, что образование ассоциатов ионных пар трифенилметановых красителей может являться одной из причин снижения сенсibiliзирующей активности красителей относительно поли-N-эпоксипропилкарбазола. Установлено, что скорость образования ассоциатов в значительной степени зависит от вида аниона катионного красителя.

В литературе достаточно подробно обсуждены вопросы молекулярной ассоциации трифенилметановых (ТФМ) красителей в жидких органических средах различной полярности и ее проявления в электронных спектрах поглощения (ЭСП) красителей [1–3]. Отмечено, что скорость образования ассоциатов в значительной степени зависит от свойств среды. В последнее время все больший интерес представляют растворы красителей в полимерных матрицах. Это связано в частности с тем, что такие матрицы используются при изготовлении фоточувствительных композиций для записи и хранения информации. Одной из наиболее распространенных полимерных матриц является поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) – высокомолекулярный органический полупроводник, широко используемый для изучения механизма спектральной сенсibiliзации органических полупроводников различными классами красителей [4, 5].

В настоящей работе исследована ассоциация молекул ТФМ-красителей в ПЭПК и влияние ассоциации молекул красителей на их сенсibiliзирующие свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили товарные формы ТФМ красителей и тройные комплексы на их основе общей формулы K^+Y^- , где K^+ – катион красителя формулы



в которой $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = H$ (малахитовый зеленый); $R^1 = R^2 = C_2H_5$, $R^3 = H$ (бриллиантовый зеленый); $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = NHCH_3$ (метилловый фиолетовый); $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = N(CH_3)_2$ (кристаллический фиолетовый), а Y^- – анион Cl^- (товарные формы) или комплексные анионы $SbCl_6^-$, $GaCl_4^-$, $InCl_4^-$, $TlCl_4^-$ (тройные комплексы). Товарные формы ТФМ красителей перед использованием очищали по методике [6]. Тройные комплексы ТФМ красителей с комплексными анионами, содержащими металл, синтезировали по методикам, предложенным в [7–9]. ПЭПК, полученный реакцией полимеризации N-эпоксипропилкарбазола в щелочной среде [10], очищали пересаживанием из толуола в гексан и высушивали в вакууме.

Электронные спектры поглощения исходных ТФМ красителей и тройных комплексов в пленке ПЭПК записывали с помощью спектрофотометра “Specord M40”. Сенсibiliзирующую активность красителей по отношению к ПЭПК оценивали по величине фоточувствительности $S_{0,1}$ образцов однослойного электрофотографического материала (далее по тексту – образцов), представляющих собой слой фоточувствительной композиции, нанесенной на алюминиевую подложку методом “купающегося ролика”. Состав фоточувствительных композиций (мас. %): ПЭПК – 99.75–97.00, краситель – 0.25–3.00. Фоточувствительность определяли методом фотозатухания потенциала с помощью лабораторного сенситометра, позволяющего испытывать образцы в электрофотографическом режиме при положительной и отрицательной зарядке поверхности.

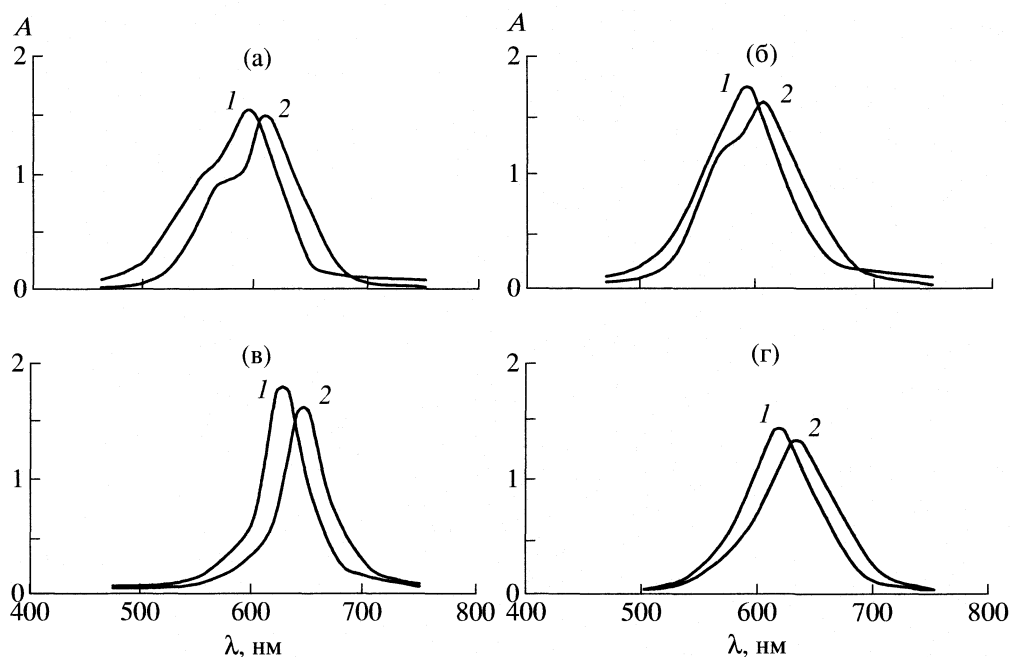


Рис. 1. Электронные спектры поглощения: а – хлорида метилового фиолетового, б – хлорида кристаллического фиолетового, в – хлорида бриллиантового зеленого, г – хлорида малахитового зеленого; 1 – в хлороформе, 2 – в пленке ПЭПК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронные спектры поглощения ТФМ красителей – бриллиантового и малахитового зеленого, метилового и кристаллического фиолетового в растворе хлороформа и в пленках ПЭПК представлены на рис. 1. Максимумы полос поглощения всех четырех исследованных красителей в пленках ПЭПК сдвигаются bathochromно на 15–17 нм относительно максимумов полос поглощения растворов красителей в хлороформе. Форма полос поглощения малахитового и бриллиантового зеленого в поли-*N*-эпоксипропилкарбазоле фактически не меняется (рис. 1в, 1г). В ЭСП кристаллического фиолетового уже при минимальной концентрации красителя в слое ПЭПК появляется дополнительный максимум на длине волны 570 нм, отсутствующий в спектрах поглощения растворов в хлороформе (рис. 1б). Такой же дополнительный максимум присутствует в ЭСП метилового фиолетового и в растворе хлороформа, и в пленке ПЭПК (рис. 1а).

Авторы работ [1–3], изучая природу межмолекулярных взаимодействий ТФМ и ксантеновых красителей в жидких органических средах различной полярности и спектроскопическое проявление таких взаимодействий, отмечали, что при увеличении концентрации красителя или доли неполярной компоненты в смеси органических растворителей происходят существенные изменения в электронных спектрах поглощения красителей, связанные с процессами молекулярной ассоциации. Ассоциация молекул растворенного веществ

ва сопровождается различными деформациями длинноволновых полос поглощения, которые зависят от расстояния между молекулами: уменьшением общей поглощательной способности молекул или появлением новой полосы, сдвинутой либо в длинноволновую, либо в коротковолновую сторону относительно максимума поглощения неассоциированных молекул. Появление новой полосы поглощения характерно для красителей, у которых расстояние между молекулами в ассоциате не превышает ~ 10 Å. При этом способ взаимного сближения не оказывает влияния на характер спектральных изменений. Это могут быть при наличии в молекуле активных атомов водорода водородные связи или любой другой тип взаимодействия.

Из четырех исследованных красителей только молекулы метилового фиолетового содержат активные атомы водорода и, как показано в [1–3], ассоциируют в жидких органических средах за счет образования водородных связей, что проявляется в их ЭСП в виде дополнительного максимума, смещенного гипсохромно относительно основного на ~ 40 нм. Ассоциация молекул метилового фиолетового наблюдается даже в таких достаточно полярных органических средах, как хлороформ ($\epsilon = 4.8$) (рис. 1а). Однако в хлороформе величина α , равная отношению дополнительного максимума к основному (A_2/A_1), остается практически постоянной в широком диапазоне исследованных концентраций красителя. Вероятно

Значения $\alpha(A_2/A_1)$ длинноволновых полос поглощения хлоридов и тройных комплексов метилового фиолетового и кристаллического фиолетового в поли-N-эпоксипропилкарбазоле

Анион	$c_{кр}$, мас. %							
	0.25	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Метилловый фиолетовый								
Cl^-	0.630	0.650	0.650	0.680	0.700	–	–	–
$SbCl_6^-$	0.630	0.630	0.630	0.630	0.630	0.630	0.650	0.660
$TlCl_4^-$	0.630	0.630	0.628	0.630	0.625	0.630	0.650	0.670
$InCl_4^-$	0.630	0.630	0.630	0.630	0.630	0.630	0.650	0.670
$GaCl_4^-$	0.630	0.630	0.630	0.630	0.630	0.630	0.660	0.670
Кристаллический фиолетовый								
Cl^-	0.595	0.595	0.680	0.690	0.700	–	–	–
$SbCl_6^-$	0.600	0.600	0.600	0.610	0.600	0.610	0.630	0.650
$TlCl_4^-$	0.600	0.600	0.610	0.600	0.600	0.600	0.620	0.650
$InCl_4^-$	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.640	0.670
$GaCl_4^-$	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.600	0.620	0.660

но, в хлороформе доля ассоциированных молекул невелика и краситель метилловый фиолетовый находится преимущественно в виде неассоциированных ионных пар.

В поли-N-эпоксипропилкарбазоле, менее полярной органической среде, чем хлороформ ($\epsilon = 3.0$ [11, 12]), процесс ассоциации молекул хлорида метилового фиолетового идет достаточно активно, что видно по увеличению параметра α , и начинается при концентрации красителя в слое ПЭПК, величина $c_{кр} = 0.5$ мас. % (таблица).

В молекуле кристаллического фиолетового отсутствуют активные атомы водорода и по мнению авторов [1–3] процессы ассоциации в нем не должны сопровождаться появлением дополнительного максимума поглощения, что и наблюдается в ЭСП кристаллического фиолетового в растворе хлороформа (рис. 16). Однако в его ЭСП в ПЭПКе дополнительный максимум поглощения присутствует уже при минимальной концентрации красителя в слое 0.25 мас. %, растет при увеличении концентрации и соответственно увеличивается соотношение A_2/A_1 (таблица). Вероятно, в ПЭПКе меняется механизм образования ассоциатов и ассоциация кристаллического фиолетового, как и в случае метилового фиолетового, проходит по типу образования водородных связей и проявляется в появлении дополнительного максимума в ЭСП на длине волны 570 нм.

Согласно [1–3] бриллиантовый и малахитовый зеленый ассоциируют при увеличении концентрации, образуя ассоциаты, расстояние между молекулами в которых более 10 Å. На образование

ассоциатов в этом случае указывают не дополнительные полосы поглощения, а уменьшение общей поглощательной способности при пониженных температурах. Из рис. 1в и 1г видно, что в ЭСП хлоридов бриллиантового и малахитового зеленого и в хлороформе, и в ПЭПКе отсутствуют дополнительные максимумы поглощения. Однако полимерные среды, содержащие хлориды данных красителей, не подчиняются закону Ламберта–Бера в интервале концентраций 0.75–4.5 мас. %. Это указывает на образование ассоциатов ионных пар, так как при образовании ассоциатов нарушается постоянство частиц в растворе, что влечет за собой отклонение от прямо пропорциональной зависимости оптической плотности от концентрации.

Таким образом, хлориды ТФМ-красителей ассоциируют в ПЭПКе при концентрации более 0.5 мас. %, что проявляется в их ЭСП в появлении дополнительного максимума, гипсохромно смещенного относительно основного, или в нарушении закона Ламберта–Бера в интервале исследованных концентраций.

В ПЭПКе наблюдается также зависимость спектральных характеристик красителей от вида аниона, что показано на примере метилового и кристаллического фиолетового (таблица). При наличии в молекуле красителя комплексных анионов, содержащих металл – $SbCl_6^-$, $GaCl_4^-$, $InCl_4^-$ или $TlCl_4^-$, величина α не меняется в широком диапазоне концентраций в отличие от хлоридов красителей, для которых α начинает расти при концентрации 0.5 мас. % в слое. Зависимость спектральных характеристик солеобразного катионного красите-

ля от вида аниона также указывает на то, что ТФМ-красители в ПЭПК находятся в виде ассоциированных ионных пар.

Сенсибилизирующую активность ТФМ-красителей и тройных комплексов ТФМ-красителей по отношению к ПЭПК оценивали по величине фоточувствительности образцов с ПЭПК, сенсибилизированным соответствующим ТФМ-красителем. Концентрационные зависимости фоточувствительности ПЭПК, сенсибилизированного хлоридами ТФМ красителей и красителями с комплексными анионами, имеют различный характер (рис. 2): первая проходит через максимум при концентрации красителя в слое ~ 0.5 мас. %, при дальнейшем увеличении концентрации фоточувствительность резко падает. Для остальных кривых уменьшение фоточувствительности начинается при концентрации красителя $>2.0\%$.

Анализируя экспериментальные данные, представленные в таблице и на рис. 2, можно отметить, что образование ассоциатов ТФМ-красителей, на которое указывает изменение величины α , и снижение сенсибилизирующей активности, начинается при одной и той же концентрации красителя: для хлоридов метилового и кристаллического фиолетового при концентрации 0.5 мас. %, а для тройных комплексов при концентрации 2.0 мас. %. Исходя из этого можно предположить, что понижение сенсибилизирующей активности при увеличении концентрации красителя в слое связано с образованием ассоциатов ионных пар в поли-N-эпоксипропилкарбазоле.

Для малахитового и бриллиантового зеленого снижение сенсибилизирующей активности относительно поли-N-эпоксипропилкарбазола наблюдается для хлоридов при концентрации красителя в слое >0.5 мас. %, а для тройных комплексов >2.0 мас. %. При этих же концентрациях для данных красителей нарушается прямопропорциональная зависимость оптической плотности растворов от их концентрации, что вызвано, как предполагалось выше, образованием ассоциатов ионных пар. Таким образом, в случае малахитового и бриллиантового зеленого снижение сенсибилизирующей активности при увеличении концентрации красителя в слое ПЭПК также можно связать с образованием различных ассоциированных форм, обладающих пониженной сенсибилизирующей активностью по сравнению с красителем в мономолекулярной форме.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что в твердой полимерной матрице ПЭПК, так же как в жидких неполярных органических средах, при увеличении концентрации возможно образование ассоциатов или более сложных агрегированных форм ТФМ-красителей. Скорость образования ассоциатов зависит в том числе и от вида аниона катионного ТФМ-красителя.

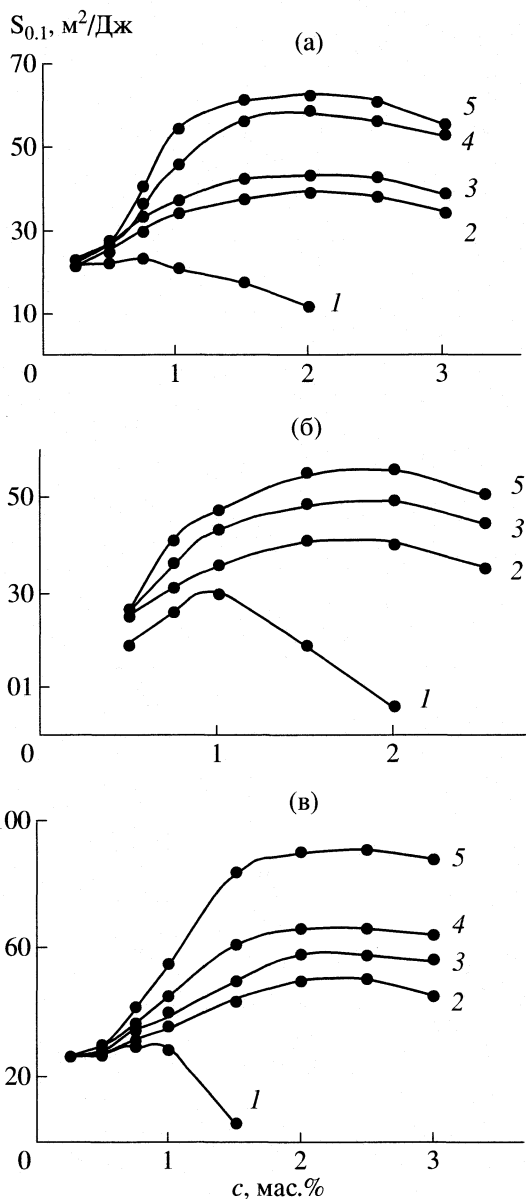


Рис. 2. Концентрационные зависимости фоточувствительности ПЭПК, сенсибилизированного а – метиловым фиолетовым, б – кристаллическим фиолетовым, в – бриллиантовым зеленым с анионами: 1 – Cl^- , 2 – SbCl_6^- , 3 – TlCl_4^- , 4 – InCl_4^- , 5 – GaCl_4^- .

сителя. Высказано предположение, что ассоциаты ТФМ-красителей обладают пониженной сенсибилизирующей активностью по сравнению с красителем в мономолекулярной форме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левшин Л.В., Славнова Т.Д. // Журн. прикл. спектроскопии. 1967. Т. 7. Вып. 2. С. 234.
2. Левшин Л.В., Славнова Т.Д., Митцель Ю.А. // Там же. 1967. Т. 7. Вып. 6. С. 893.

3. Рева М.Г., Левшин Л.В., Рыжиков Б.Д. // Там же. 1980. Т. 33. Вып. 4. С. 668.
4. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984. Гл. 2.
5. Давиденко Н.А., Дервянко Н.А., Ищенко А.А. и др. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 2002. Т. 47. № 6. С. 29.
6. Kerr G.O., Gregory G.R. // Analyst. 1969. V. 94. № 11. P. 1036.
7. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М.: Наука, 1970. С. 310.
8. Золотов Ю.А., Алимарин И.П., Сухановская А.И. // Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. Вып. 2. С. 165.
9. Woodward L.A., Nord A.A. // J. Chem. Soc. 1956. № 10. P. 3721.
10. Ундзенас А.И., Гайдялис В.И., Сидаравичюс И.Б. и др. Электрофотографический материал: А.С. 503200 СССР // Б.И. 1976. № 6. С. 110.
11. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. 536 с.
12. Майофис И.М. Химия диэлектриков. М.: Высшая школа, 1970. С. 121.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ МИКРООКРУЖЕНИЯ ПИРЕНА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЕГО ТВЕРДОФАЗНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© 2006 г. Г. В. Мельников, Т. И. Губина, О. А. Дячук

Саратовский государственный технический университет

E-mail: melnik@mail.saratov.ru

Поступила в редакцию 09.08.2005 г.

Люминесцентными методами исследованы процессы сорбции пирена модифицированной ацетатом свинца фильтровальной бумагой. По изменениям в колебательной структуре спектров флуоресценции пирена обнаружено возрастание полярности микроокружения пирена с увеличением концентрации уксусной или соляной кислоты в этанольных растворах, из которых осуществлялась сорбция пирена. Отмечено возрастание интенсивности флуоресценции и фосфоресценции пирена при комнатной температуре при использовании кислоты. Показано, что это связано с более эффективной сорбцией фильтровальной бумагой пирена, растворенного в смеси этанола с кислотой.

В методе твердофазной люминесценции сорбция люминофоров осуществляется на различных матрицы: силикагель [1, 2], ацетат натрия [3, 4], β -циклодекстрины [5, 6], клиноптилолит [7], пенополиуретаны [8], однако, наибольшее распространение получила фильтровальная бумага [9–11]. Установлено [12], что при определении полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) люминесцентными методами использование фосфоресценции при комнатной температуре в качестве аналитического сигнала позволяет проводить анализ с большей селективностью, чем флуоресцентными методами.

Возникновение фосфоресценции сорбированных фильтровальной бумагой фосфоресцирующих полярных люминофоров связано с увеличением вероятности излучательных переходов из триплетных состояний по сравнению с растворами, вследствие образования водородных связей между полярными люминофорами и гидроксильными группами фильтровальной бумаги [13, 14].

Поскольку ПАУ относятся к неполярным соединениям, то сорбционное взаимодействие между ПАУ и полярной подложкой фильтровальной бумаги затруднено. Сорбция ПАУ на фильтровальной бумаге в этом случае объясняется слабыми дисперсионными силами [11]. Однако этого слабого взаимодействия недостаточно для наблюдения фосфоресценции из-за малого квантового выхода фосфоресценции ПАУ, поэтому для наблюдения фосфоресценции ПАУ необходимо добавлять тяжелые атомы: таллий, свинец, серебро и др. Известно, что присутствие тяжелых атомов позволяет повысить интенсивность сигнала ФКТ [15–17] и снизить пределы обнаружения ПАУ [18].

На интенсивность сигнала фосфоресценции люминофоров, сорбированных на фильтровальной бумаге, существенное влияние оказывают различные добавки: щелочи [18–20], соли [4, 20], поверхностно-активные вещества [21]. Такие добавки могут как снижать, так и значительно усиливать интенсивность фосфоресценции люминофоров. Анионные поверхностно-активные вещества способствуют сближению люминофора с катионами тяжелых металлов, что приводит к усилению фосфоресценции [21]. В [22] установлено, что интенсивность фосфоресценции ПАУ (бензпирен и др.), сорбированных гидрофобной бумагой (обработанной силиконовым маслом), уменьшается при увеличении полярности их водных растворов, вследствие уменьшения эффективности сорбции ПАУ.

Авторами [23] отмечено, что интенсивность фосфоресценции *n*-аминобензойной кислоты, адсорбированной на ацетате натрия, резко уменьшалась в сильно кислых или щелочных средах. В работе [19], для соединений ряда 1,8-нафтаридина показано, что каждому компоненту соответствует оптимальное значение pH, при котором наблюдается максимальная интенсивность фосфоресценции. Установлены зависимости интенсивности фосфоресценции компонентов от соответствующих значений pH наносимых растворов определяемых веществ. Значение pH изменяли добавлением в раствор NaOH. В [24] наблюдалась фосфоресценция пирена, сорбированного на модифицированной ацетатом свинца бумаге. Сорбция ацетата свинца бумагой осуществлялась из его водного раствора, содержащего уксусную кислоту. Однако обсуждений процессов взаимодействия пирена с бумагой не проводилось.

В данной работе представлены результаты люминесцентно-кинетических исследований сорбции

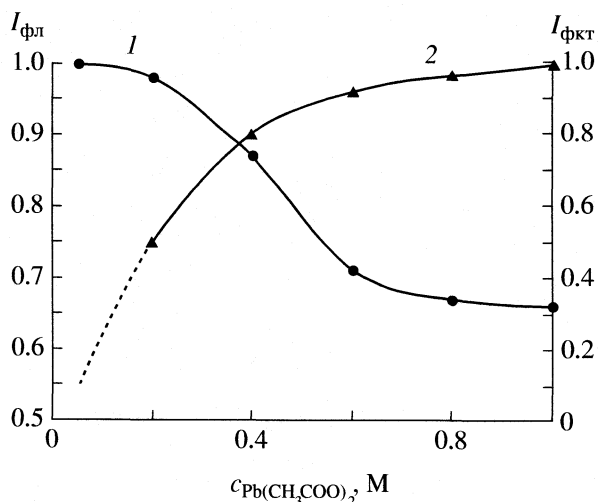


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции (1) и фосфоресценции (2) пирена от концентрации ацетата свинца в водном растворе, из которого осуществлялась сорбция ацетата свинца фильтровальной бумагой. Концентрация пирена в этанольном растворе, из которого осуществлялась сорбция, составляла 10^{-3} М.

ПАУ модифицированной ацетатом свинца фильтровальной бумагой из спиртовых растворов и спиртовых растворов с добавлением уксусной и соляной кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов нами выбран пирен фирмы “Fluka” марки “purum”. Выбор пирена обусловлен достаточно высоким выходом его молекул в триплетное фосфоресцентное состояние, а также тем, что колебательная структура флуоресценции пирена чувствительна к микроокружению, что позволяет использовать молекулы пирена для определения изменений сорбционных свойств фильтровальной бумаги. Растворы пирена готовились в этаноле, очищенном по стандартной методике [25], с добавлением ледяной уксусной и соляной кислот марки “ч.д.а.”. В работе использовался ацетат свинца марки “ч.д.а.” без дополнительной очистки. Сорбция ацетата свинца фильтровальной бумагой производилась из водного раствора.

Спектры люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре, созданном на базе монохроматора ДФС-24, с разрешением 0.5 нм в спектральной области от 370 до 620 нм. Изучение кинетики затухания фосфоресценции пирена проводили на специально созданном импульсном флуориметре. Фотовозбуждение пирена осуществляли светом импульсной лампы ИФП-800 через светофильтр УФС-1. Постоянная времени установки составила 100 мкс. Излучение люминофоров регистрировали с помощью фотоэлектронного умножителя

ФЭУ-79. Длину волны наблюдения фосфоресценции пирена выбирали с помощью монохроматора. Рассеянный свет от импульсной лампы и флуоресценцию ПАУ отсекали электронной схемой запирающего ФЭУ. Определение константы скорости дезактивации и времени жизни триплетных состояний пирена проводилось с помощью компьютерной обработки зависимостей интенсивности фосфоресценции пирена от времени после импульсного фотооблучения исследуемого образца.

По результатам исследования интенсивности и времени жизни фосфоресценции пирена из известных отечественных образцов фильтровальной бумаги была выбрана бумага марки “Красная лента” поскольку в ней наблюдалась максимальная интенсивность и наибольшее время жизни фосфоресценции пирена.

Методика приготовления образцов состояла в следующем: полоску фильтровальной бумаги погружали в водный раствор ацетата свинца на одну минуту, затем высушивали в течение 10 минут при температуре 75°C . На подготовленную фильтровальную бумагу сорбировали пирен из этанольных растворов. После повторного высушивания образца проводили измерения. При этих условиях приготовления анализируемые образцы не подвергались деструкции и сохраняли свойства в течение нескольких дней, что позволяло осуществлять повторные люминесцентные измерения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена зависимость интенсивности флуоресценции ($\lambda = 395$ нм) пирена (кривая 1) от концентрации ацетата свинца в водном растворе, из которого осуществлялась его сорбция фильтровальной бумагой. Из рис. 1 (кривая 1) видно, что при увеличении содержания ацетата свинца наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции ($\lambda = 395$ нм) пирена, сорбированного бумагой. Интенсивность флуоресценции пирена может уменьшаться в результате увеличения вероятности переходов из синглетного (флуоресцентного) состояния пирена в триплетное под действием тяжелых атомов – свинца. Это подтверждается тем, что при концентрации ацетата свинца, равной 0.05 М, нами наблюдались излучательные переходы из триплетного состояния – фосфоресценция ($\lambda_{\text{max}} = 595$ нм) пирена при комнатной температуре, интенсивность которой увеличивалась с ростом концентрации ацетата свинца (рис. 1, кривая 2). Одно из возможных объяснений возникновения фосфоресценции пирена заключается в образовании полярного π -комплекса между пиреном и ионом свинца, аналогичного описанному в [13] между ПАУ (1,2-бензантраценом, хризеном, короненом, флуорантеном, фенантроном, пиреном) и ГА, в качестве которого использовался нитрат серебра. Это связано с тем, что в ре-

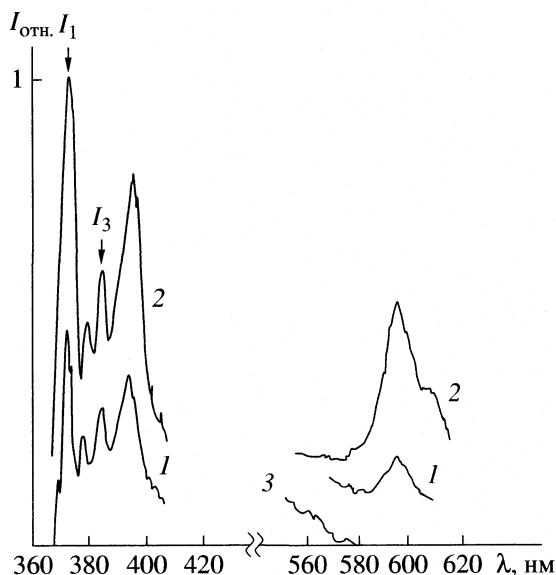


Рис. 2. Спектры люминесценции пирена, сорбированного фильтровальной бумагой из этанола (1) (концентрация пирена 10^{-3} М, концентрация ацетата свинца 0.6 М) и из этанолно-уксусной смеси (2) (концентрация уксусной кислоты – 2 М); 3 – фоновое излучение бумаги, модифицированной ацетатом свинца. Все концентрации даны для растворов, из которых осуществлялась сорбция реагентов фильтровальной бумагой.

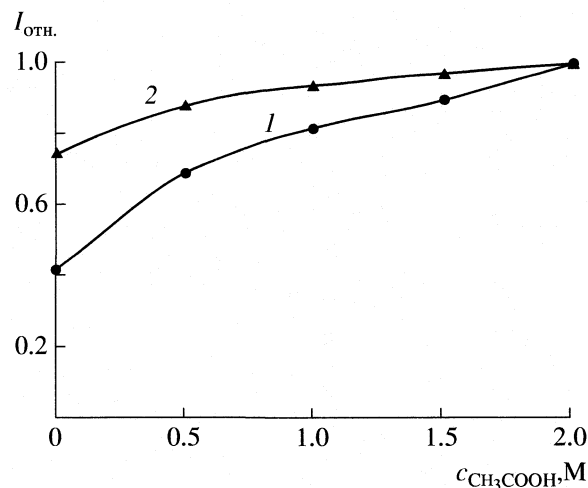


Рис. 3. Зависимости интенсивности флуоресценции (1) и фосфоресценции (2) пирена, сорбированного фильтровальной бумагой, от концентрации уксусной кислоты в этанольном растворе пирена ($c = 10^{-3}$ М), из которого осуществлялась сорбция.

зультате сорбции полярного π -комплекса на целлюлозную матрицу уменьшается вероятность процессов безызлучательной дезактивации энергии молекул ПАУ и увеличивается вероятность излучательных переходов из триплетного состояния ПАУ в основное, то есть фосфоресценции.

Время жизни триплетных состояний пирена, сорбированного на бумаге, определенное нами по кинетике затухания фосфоресценции, уменьшалось от 7.3 до 4.1 мс с увеличением концентрации ацетата свинца от 0.6 до 1 М. Полученные результаты свидетельствуют о том, что тушение флуоресценции и возникновение фосфоресценции пирена, а также уменьшение времени жизни триплетных состояний, при увеличении концентрации ацетата свинца на фильтровальной бумаге, обусловлено эффектом тяжелого атома [26].

При увеличении концентрации ацетата свинца интенсивность фосфоресценции возрастает и выходит на насыщение при концентрации ацетата свинца равной 1 М (рис. 1, кривая 2). С учетом того, что слишком высокое содержание ТА уменьшает время жизни фосфоресценции, нами для проведения дальнейших исследований была выбрана оптимальная концентрация ацетата свинца, равная 0.6 М, при которой возможно надежное измерение фосфоресценции пирена.

При стационарном фотооблучении образцов фильтровальной бумаги с сорбированным пире-

ном получены спектры быстрой флуоресценции в диапазоне длин волн 370–405 нм и фосфоресценции в диапазоне 580–620 нм пирена при комнатной температуре, которые представлены на рис. 2 (кривая 1).

Из рис. 2 (кривая 2) видно, что при добавлении уксусной кислоты в этанольный раствор пирена наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции ($\lambda = 395$ нм) и фосфоресценции ($\lambda = 595$ нм) пирена, сорбированного бумагой. На рис. 3 представлены зависимости интенсивностей флуоресценции (1) и фосфоресценции (2) пирена от концентрации уксусной кислоты в этанольном растворе.

Возрастание интенсивности флуоресценции (рис. 3, кривая 1) пирена при переходе от этанольных растворов к этанолно-уксусным смесям очевидно связано с более эффективным взаимодействием пирена с матрицей фильтровальной бумаги. Это приводит к уменьшению вероятности безызлучательной дезактивации энергии молекул пирена вследствие потери подвижности сорбированных молекул пирена. При добавлении уксусной кислоты наблюдалось также возрастание интенсивности фосфоресценции пирена, представленное на рис. 3 (кривая 2). Следовательно, комплексы пирена с тяжелыми атомами свинца в присутствии уксусной кислоты так же как и молекулы пирена обладают возможностью более эффективно сорбироваться бумагой.

Анализ колебательной структуры спектра флуоресценции (рис. 2) пирена позволил обнаружить возрастание отношения интенсивностей первого максимума к третьему (I_1/I_3) (рис. 4, зависимость 1) при увеличении концентрации уксусной кислоты.

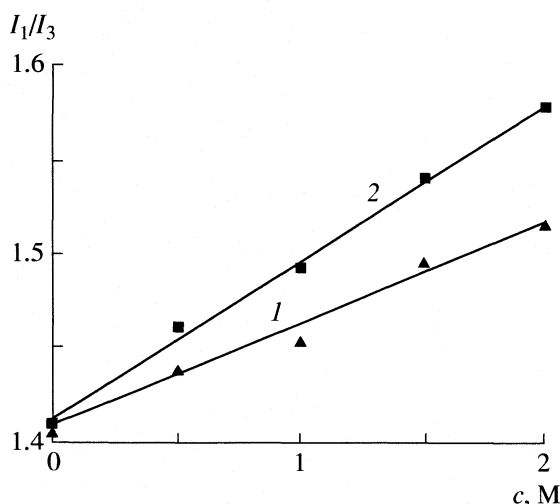


Рис. 4. Зависимости индекса полярности (I_1/I_3) микроокружения молекул пирена ($c = 10^{-3}$ М) от концентрации уксусной (1) и соляной (2) кислоты в этанольном растворе, из которого осуществлялась сорбция пирена

Известно [27, 28], что по данному отношению, которое называется индексом полярности, можно судить о полярности среды в микроокружении молекул пирена. Из рис. 4 (зависимость 1) следует, что при увеличении концентрации уксусной кислоты в этанольном растворе пирена, полярность микроокружения сорбированного на фильтровальной бумаге пирена возрастает. Величина достоверности линейной аппроксимации (R^2) для данной экспериментальной зависимости составляет 0.98. При использовании соляной кислоты значения индекса полярности больше, чем для тех же концентраций уксусной кислоты (рис. 4, зависимость 2) ($R^2 = 0.99$).

На основе установленной нами зависимости индекса полярности пирена от диэлектрической проницаемости ряда растворителей (гексан, бутанол, этанол, ДДС, ацетонитрил, вода), которая описывалась линейным уравнением ($R^2 = 0.936$), было получено следующее соотношение между диэлектрической проницаемостью микроокружения молекул пирена (ϵ_m) и индексом полярности (I_1/I_3)

$$\epsilon_m = 78.1(I_1/I_3) - 56.3.$$

Из этого соотношения определена диэлектрическая проницаемость микроокружения молекул пирена, сорбированных фильтровальной бумагой. Согласно рис. 4 диэлектрическая проницаемость микроокружения пирена на бумаге возрастает при увеличении содержания уксусной и соляной кислот в этанольном растворе от 54 ± 2 (в отсутствие кислоты) до 62 ± 2 и 67 ± 2 при добавлении 2 М уксусной и соляной кислоты соответственно. Значения диэлектрической проницаемости микроокружения определены для $n = 5$ и $P = 0.95$.

По изменениям соотношений (I_1/I_3) в спектре флуоресценции пирена нами установлено, что при увеличении концентрации уксусной кислоты ($\epsilon = 6.15$ [29]) в этанольном растворе ($\epsilon = 25.2$ [29]) пирена, индекс полярности уменьшается, т.е. уменьшается полярность этанольно-уксусной смеси. Тогда полученные результаты, представленные на рис. 4 (зависимость 1) можно объяснить тем, что гидрофобные молекулы пирена, растворенные в смеси этанола и уксусной кислоты, более эффективно сорбируются гидрофильными структурными участками бумаги. При переходе к более сильной кислоте – соляной, наблюдается возрастание индекса полярности пирена (рис. 4, зависимость 2), что свидетельствует об увеличении вероятности сорбции пирена на гидрофильных участках фильтровальной бумаги.

Таким образом, в результате анализа колебательной структуры спектров флуоресценции пирена обнаружено увеличение полярности микроокружения пирена, при добавлении в спиртовой раствор уксусной и соляной кислот. Предположено, что это обусловлено сорбцией молекул пирена не только в гидрофобных областях бумаги, но и более полярных – гидрофильных областях. Наблюдаемое нами увеличение интенсивности флуоресценции и фосфоресценции пирена, сорбированного модифицированной ацетатом свинца фильтровальной бумагой, из этанольных растворов, содержащих уксусную кислоту, можно объяснить возрастанием эффективности взаимодействия пирена с бумагой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ford C.D., Hurtubise R.J. // *Anal. Chem.* 1979. V. 51. P. 659.
2. Bauer R.K., Borenstein R., De Mayo P. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 17. P. 4635.
3. Von Wandruszka R.M.A., Hurtubise R.J. // *Ibid.* 1977. V. 49. № 14. P. 2164.
4. Parker R.T., Freelancer R.S., Schulman E.M. et al. // *Ibid.* 1979. V. 51. № 12. P. 1921.
5. Richmond M.D., Hurtubise R.J. // *Talanta.* 1990. V. 37. P. 1057.
6. Butterfield M.T., Agbaria R.A., Warner I.M. // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 1187.
7. Романовская Г.И., Королева М.В., Никишина В.А. и др. // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57. № 9. С. 948.
8. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. // *Успехи химии.* 2002. V. 71. № 2. P. 180
9. Vo Dinh T., Yen L. E., Winefordner J.D. // *Talanta.* 1977. V. 24. P. 146.
10. Vo-Dinh T., Walden G.L., Winefordner J.D. // *Anal. Chem.* 1977. V. 49. № 8. P. 1126.
11. Ward J.L., LueYen-Bower E., Winerfordner J.D. // *Talanta.* 1981. V. 28. P. 119.
12. Jin W., Lin C.S. // *Microchem. J.* 1993, V. 48. № 1. P. 94.

13. *Parker R.T., Freedlander R.S., Dunlap R.B.* // *Anal. Chim. Acta.* 1980. V. 119. P. 189.
14. *Parker R.T., Freedlander R.S., Dunlap R.B.* // *Ibid.* 1980. V. 120. P. 1.
15. *Vo-Dinh T., Hooyman J.R.* // *Anal. Chem.* 1979. V. 51. № 12. P. 1915.
16. *Jakovljevic I.M.* // *Ibid.* 1977. V. 49. № 13. P. 2048.
17. *Campiglia I.D., Alarie J.P., Vo-Dinh T.* // *Ibid.* 1996. V. 68. P. 1599.
18. *Vo-Dinh T., Lue Yen E., Winefordner J.D.* // *Ibid.* 1976. V. 48. № 8. P. 1186.
19. *Clausius G. de Lima, Ezer M. de M. Nicola* // *Ibid.* 1978. V. 50. № 12. P. 1658.
20. *Niday G.I., Seybold P.G.* // *Ibid.* 1978. V. 50. № 11, p. 1577.
21. *Ramis Ramos G., Garcia M.C., Coque A. et al.* // *Ibid.* 1988. V. 60. P. 416.
22. *Chen J., Hurtubise R.J.* // *Talanta.* 1998. V. 45. P. 1081.
23. *Von Wandruszka R.M. A., Hurtubise R.J.* // *Anal. Chem.* 1976. V. 48. № 12. P. 1784.
24. *Мельников Г.В., Русанова Т.Ю., Штыков С.Н.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2001. Вып. 4. С. 13.
25. *Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966. С. 751.*
26. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Наука, 1972. С.80–129, 305–344.
27. *Nakajima A.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971. V. 44. № 12. P. 3272.
28. *Kalyanasundaram K., Thomas J.K.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. № 7. P. 2039.
29. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник химика. Киев: Наукова думка, 1974. С. 991.

УДК 541.183:58-035.2

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫМИ СВОЙСТВАМИ ФИТОадсорбЕНТА СВ-1 И ЕГО ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ

© 2006 г. В. А. Лапина*, Г. С. Ахремкова**

Национальная академия наук Беларуси

**ГНУ “Институт физики им. Б.И. Степанова”, Минск*

***ГНУ “Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова”, Минск*

E-mail: vlapina@dragon.bas-net.by

Поступила в редакцию 16.08.2005 г.

Исследованы структурно-морфологические характеристики, а также адсорбционные свойства основных составляющих фитоадсорбента СВ-1 (лигнина, целлюлозы и меланина) по парам бензола, метанола и воды. Установлено, что лигнин и целлюлоза являются основой капиллярно-пористой структуры материала в целом; адсорбционные свойства фитоадсорбента определяются пористой структурой его основных составляющих, а также различной чувствительностью молекул адсорбтивов к химии поверхности исследуемых материалов.

Углеродсодержащие адсорбенты нового поколения, создаваемые на основе природных материалов, успешно используются для решения задач экологии и медицины [1–3]. Фитоадсорбенты эффективно связывают ионы многих тяжелых металлов и радионуклидов, молекулы органических растворителей и т.д. [2–5].

Фитоадсорбент СВ-1 представляет собой природный гетерополимер нерегулярного строения, основные компоненты которого – целлюлоза, лигнин и меланин. Методом ИК-спектроскопии было установлено, что фитоадсорбент содержит различные функциональные группы: гидроксильные, метоксильные, карбоксильные, карбонильные, фенольные и др. [6], которые в значительной степени определяют адсорбционные свойства поверхности материала. Адсорбционная способность СВ-1 в отношении различных веществ зависит как от его структуры в целом, так и от структуры и химии поверхности его основных компонентов.

Цель данной работы – изучение структурно-морфологических и структурно-адсорбционных характеристик основных составляющих фитоадсорбента СВ-1 – лигнина, целлюлозы и меланина, а также установление взаимосвязи между ними.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лигнин, целлюлоза и меланин получали из сорбента СВ-1 методом окислительного разрушения и растворения различных сопутствующих веществ по известным методикам [6]. Изучение структурно-морфологических характеристик лигнина, целлюлозы и меланина проводили методом сканиру-

ющей электронной микроскопии (СЭМ “Cam Scan”, Англия). Для обсчета размера пор с фотографий использовали программный комплекс обработки и анализа изображений “Autoscan” [7].

Адсорбционные характеристики основных компонентов фитоадсорбента определяли из экспериментальных изотерм адсорбции паров неполярных (бензол) и полярных (метанол, вода) адсорбтивов. Изотермы адсорбции измеряли на гравиметрической установке в статических условиях при 293 К после обезгаживания образцов в вакууме в течение 12 ч при 353 К. Предельный объем адсорбирующих пор (V) определяли из изотерм адсорбции как объем адсорбированной при насыщении жидкости. По методу БЭТ рассчитывали емкость монослоя (a_m), параметр C и чистую теплоту адсорбции ($Q_1 - \lambda$), соответствующую разности теплоты адсорбции в первом слое Q_1 и теплоты конденсации паров адсорбтива λ .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронно-микроскопическое исследование порошков лигнина, меланина и целлюлозы (рис. 1) показало, что в материалах можно выделить несколько уровней организации, которые определяют их структурно-морфологические характеристики: первый – геометрию (форму) частиц материала; второй – их пористую структуру. Строение частиц лигнина (рис. 1а) подобно пористой “ленте”, свернутой в рулон, между слоями которой находится свободное пространство. На поверхности “ленты” и в ее объеме видны поры с размерами от 2 до 15 мкм.

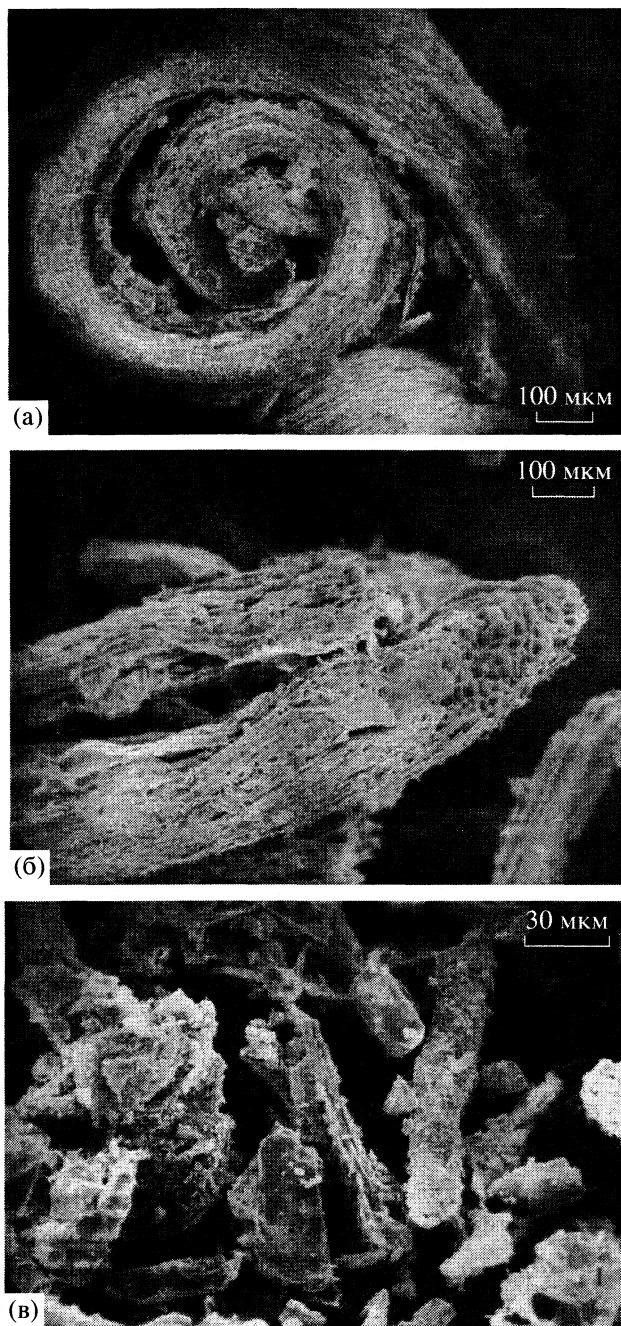


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии лигнина (а), целлюлозы (б) и меланина (в).

Частицы целлюлозы (рис. 1б) представлены в виде вытянутых волокон с множеством пор. Системы пор целлюлозы имеют направленность и располагаются, как правило, вдоль единой оси. Размер капиллярных пор, в основном, от 5 до 50 мкм. В отличие от лигнина, на стенках капилляров целлюлозы (которые видны при увеличении от 1000 крат) находится множество более мелких пор, размеры которых в среднем 0.01–2.5 мкм. Таким образом, лигнин и целлюлоза имеют капиллярно-пористую структуру, причем размеры ка-

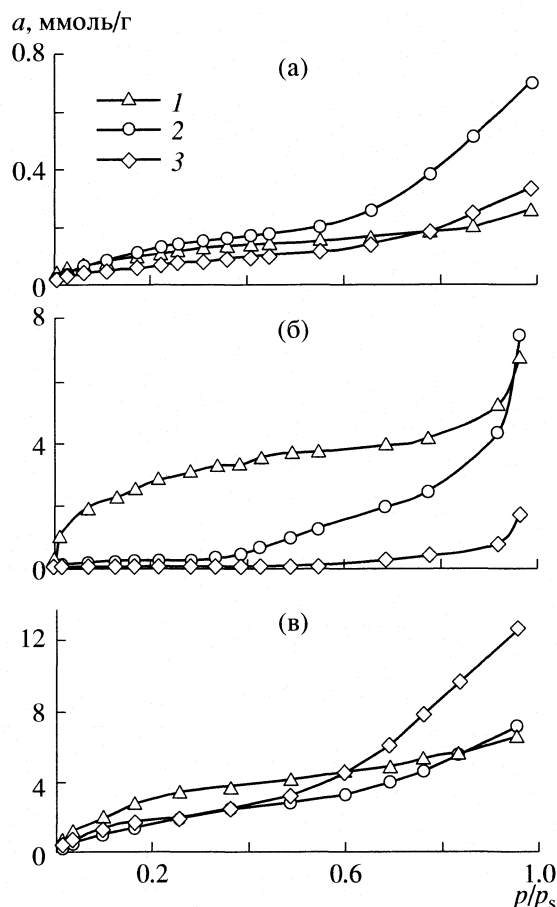


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров бензола (а), метанола (б) и воды (в) лигнином (1), целлюлозой (2) и меланином (3).

пиллярных пор лигнина в среднем в 2.5–3 раза меньше, чем у целлюлозы.

Особенностью частиц меланина (рис. 1в) является четкая очерченность краев, характерная для кристаллизующихся структур. Следует особо отметить присутствие большого количества частиц, в виде трубок, имеющих правильную цилиндрическую форму. Отчетливо видны очень мелкие частицы размером ~5 мкм и более крупные агломераты – до 400 мкм. Пористость меланина, как видно из рис. 1в, представлена, в основном, свободным пространством между частицами в агломератах.

Изотермы адсорбции паров бензола, метанола и воды представлены на рис. 2. Видно, что величина адсорбции зависит от природы адсорбтива и имеет максимальное значение по бензолу у целлюлозы, по метанолу – у лигнина и по воде – у меланина. Следует особо отметить, что меланин практически не адсорбирует пары метанола вплоть до давления насыщения.

Одним из факторов, обуславливающих различия в характере адсорбции для каждого из адсорбтивов, является полярная природа основных

Адсорбционно-структурные характеристики фитоадсорбента СВ-1 и его основных составляющих

Образец	a_m , ммоль/г	C	$Q_1 - \lambda$, кДж/моль	A , м ² /г	V , см ³ /г
Бензол					
Фитоадсорбент	0.23	11	5.9	56	0.15
Лигнин	0.30	11	5.9	73	0.021
Целлюлоза	0.22	9	5.3	54	0.062
Меланин	0.014	18	7.0	3	0.033
Метанол					
Фитоадсорбент	1.85	15	6.6	200	0.29
Лигнин	2.32	45	9.3	251	0.27
Целлюлоза	0.18	84	10.8	20	0.30
Меланин	–	–	–	–	0.07
Вода					
Фитоадсорбент	1.85	10	5.7	139	0.23
Лигнин	2.92	19	7.2	220	0.12
Целлюлоза	1.72	9	5.3	129	0.13
Меланин	1.98	14	6.4	149	0.23

составляющих фитоадсорбента (присутствие различных функциональных групп – центров адсорбции). В случае бензола наличие в его неполярной молекуле π -электронов придает адсорбции специфический характер, усиливая тем самым энергию взаимодействия. Очевидно, целлюлоза содержит большее по сравнению с лигнином и меланином количество центров, способных удерживать бензол.

Высокая адсорбционная емкость лигнина по метанолу может быть связана со значительным количеством метоксильных групп в его молекуле, являющимися центрами адсорбции. В случае адсорбции воды меланином такими центрами адсорбции могут быть гидроксильные группы, преимущественно фенольной природы.

Адсорбционно-структурные характеристики лигнина, целлюлозы и меланина, а также (в качестве сравнения) фитоадсорбента СВ-1 [8] по бензолу, метанолу и воде приведены в таблице. Сравнительный анализ приведенных в таблице данных свидетельствует о том, что предельная величина адсорбции (V), выраженная в единицах объема жидкости, зависит от вида адсорбтива, причем только для фитоадсорбента и лигнина она изменяется симбатно удельной поверхности (A).

Удельная поверхность основных составляющих фитоадсорбента, рассчитанная из емкости монослоя по бензолу, значительно ниже, чем по метанолу и воде. Очевидно, различная чувствительность молекул адсорбатов к поверхностным функциональным группам, а также наличие пор нанометрового размера – одни из основных причин широкой вариации значений удельной поверхности. Микропоры, эффективный диаметр которых менее 0.6 нм, доступны молекулам воды и метанола и недоступны молекулам бензола.

Величины параметра C свидетельствуют о сравнительно слабой энергии взаимодействия между основными составляющими фитоадсорбента и адсорбатами. Следует отметить, что чистая теплота адсорбции ($Q_1 - \lambda$) бензола и воды ниже, чем для метанола, что связано, очевидно, с более высокой степенью локализации его молекул.

Как свидетельствуют результаты проведенного ранее электронно-микроскопического исследования фитоадсорбента, его капиллярно-пористая структура, в целом, идентична структуре целлюлозы и лигнина. Сравнение данных, приведенных в таблице, показывает, что в зависимости от химической природы адсорбтива фитоадсорбент СВ-1 имеет практически равные либо сопоставимые со значениями некоторых адсорбционно-структурных характеристик целлюлозы, лигнина и меланина. В частности, для целлюлозы по бензолу и воде это – удельная поверхность и чистая теплота адсорбции; для целлюлозы и лигнина по метанолу – предельный объем адсорбирующих пор; для меланина по воде – предельный объем адсорбирующих пор.

Анализ и сопоставление результатов электронно-микроскопического изучения структурно-морфологических особенностей фитоадсорбента, целлюлозы, лигнина и меланина показал, что целлюлоза и лигнин являются основой капиллярно-пористой структуры материала в целом. Адсорбционные свойства фитоадсорбента определяются как пористой структурой его основных составляющих, так и химией поверхности. Следовательно, изменяя соотношение лигнина, целлюлозы и меланина в исходном материале, можно целенаправленно придавать фитоадсорбенту определенные селективные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапина В.А., Абрамов С.С., Великанов В.В. // Ветеринарная медицина Беларуси. 1984. № 10. С. 25.
2. Ostrovsky M.A., Dontsov A.E., Lapina V.A., Rubanov A.S. // XVI Mendeleev Congress on general and applied chemistry, Moscow, 1998, Proceeding. V. 3. Moscow, 1998. P. 304–305.
3. Lapina V.A., Sheshko P.M., Pancovets E.A., Dontsov A.E. // Arch. Environ. Health. 2000. № 1. P. 53.
4. Долидович А.Ф., Ахремкова Г.С., Лапина В.А., Рубанов А.С. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 77.
5. Лапина В.А., Рубанов А.С., Донцов А.Е., Островский М.А. // Матер. Междунар. семинара “Конверсия научных исследований в рамках деятельности МНТЦ”. Минск, 1999, Часть 2. С. 38–41.
6. Ермаков А.И., Арасимович В.В., Ярош Н.П. и др. Методы биохимического исследования растений. М.: ВО Агропромиздат, 1987. 430 с.
7. Коваленко М.Н., Концевой Л.В., Мирончик В.М. и др. // Литье и металлургия. 2002. № 4. С. 32.
8. Лапина В.А., Ахремкова Г.С., Долидович А.Ф., Рубанов А.С. // Вестн. фонда фундаментальных исследований. 2003. № 3. С. 113.

УДК 541.14

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРОКСОНИТРИТА ПРИ ФОТОЛИЗЕ НИТРАТА КАЛИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ТАЛЛИЯ

© 2006 г. В. А. Ананьев, М. Б. Миклин, В. А. Невоструев

Кемеровский государственный университет

E-mail: eprlab@kemsu.ru

Поступила в редакцию 23.03.2005 г.

Установлено, что введение ионов таллия (I) в решетку нитрата калия приводит к уменьшению квантового выхода пероксонитрита при фотолизе светом 253.7 нм, что связано с меньшей эффективностью его образования из триплетного возбужденного состояния нитрат-иона симметрии E' , чем из синглетного этой же симметрии. Предположено, что первичной стадией образования пероксонитрита в кристалле является диссоциация возбужденного нитрат-иона симметрии E' с образованием комплекса $[\text{NO}^{\cdot-}\cdots\text{O}_2]$.

За последние десять лет установлено, что пероксонитрит-ион (ONOO^-) играет важную роль в образовании конечных продуктов фоторазложения нитрат-иона–нитрита и кислорода [1–3]. В [4], исходя из характеристик низших свободных и верхних занятых молекулярных орбиталей нитрат-иона, доказано, что пероксонитрит образуется из возбужденного состояния симметрии E' , однако вопрос о мультиплетности состояния не обсуждался. В то же время ответ на этот вопрос является достаточно важным, так как согласно правилу Вигнера продукты диссоциации нитрат-иона, которые образуются из возбужденных состояний различной мультиплетности, должны быть различными и, соответственно, приводить к различным механизмам образования пероксонитрит-иона из образовавшихся фрагментов.

Введение ионов таллия (I) в решетку нитрата калия приводит к усилению оптического поглощения монокристалла в области длин волн фотолизующего света (253.7 нм) [5]. Это связано с тем, что в присутствии таллия (I) возрастает сила осциллятора перехода нитрат-иона в состояние ${}^3E'$, причем сами примесные ионы фотолизующий свет не поглощают [5]. Таким образом, меняя концентрацию таллия в кристалле, можно менять соотношение между генерируемыми при фотолизе возбужденными состояниями различной мультиплетности, из которых образуется пероксонитрит-ион.

Цель настоящей работы – изучение влияния ионов таллия (I) на эффективность образования пероксонитрита при фотолизе светом 253.7 нм кристаллического нитрата калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

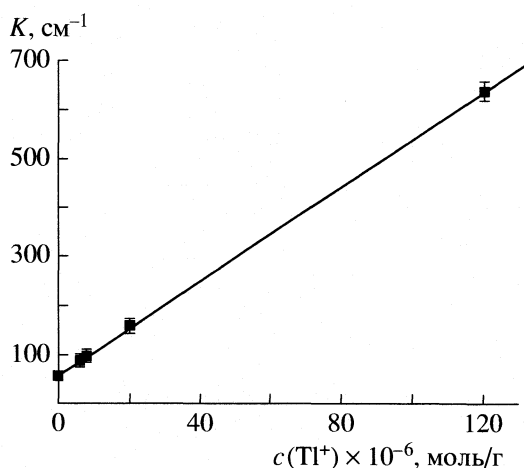
Кристаллы нитрата калия, как чистые, так и содержащие ионы таллия (I), выращивали методом медленного охлаждения из насыщенных по основному веществу водных растворов. Использовали соли марки “х.ч.”. Ионы P^{1+} вносили в раствор в виде нитратной соли. Форма кристаллов, содержащих примесные ионы, соответствовала таковой для чистых образцов. Измерения спектров поглощения проводили на кристаллах с размерами 1.0×0.5 см и толщиной 0.10–0.01 см. Для каждой концентрации примеси изучали не менее пяти кристаллов. Анализирующий и фотолизующий свет направляли параллельно оптической оси с кристалла, когда его поглощение образцом изотропно.

Образцы облучали с помощью ртутной лампы низкого давления при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Интенсивность потока излучения, которую определяли по методике описанной ранее [6], составила 1.6×10^{15} квант/(см² с).

Определение количества таллия, вошедшего в решетку нитрата калия при сокристаллизации, проводили после растворения образцов иодометрическим методом [7]. Концентрация примеси в образцах варьировалась от 5.8 до 120 мкМ/г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С нитратом калия нитрат таллия (I) в исследованном диапазоне концентраций последнего образует непрерывный ряд твердых растворов [8]. На рисунке представлена зависимость коэффициента поглощения кристалла нитрата калия света с длиной волны 253.7 нм от концентрации ионов таллия (I), которая, как видно, является линейной.



Зависимость коэффициента поглощения кристалла нитрата калия света с длиной волны 253.7 нм от концентрации ионов таллия (I).

Молярный коэффициент поглощения, индуцированный ионами таллия, $\epsilon(\text{Tl}^+) = 2300 \pm 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Использование химического анализа для определения содержания пероксонитрита методом потенциометрического титрования перманганатом [9] после растворения фотолизированных образцов не представляется возможным, так как ионы таллия (I) участвуют в реакциях окисления-восстановления, поэтому содержание ONOO^- (его количество, отнесенное к единичной фотолизуемой поверхности образца) определялось по оптическому поглощению кристалла при 349 нм. Молярный коэффициент поглощения ONOO^- в нитрате калия в этой области длин волн $\epsilon = 3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [2, 10].

$$\Phi_{\text{эксп}} = \Phi_1 \frac{K_{\text{сингл}}}{K + \epsilon(\text{Tl}^+)c(\text{Tl}^+)} + \Phi_3 \frac{K_{\text{трипл}} + \epsilon(\text{Tl}^+)c(\text{Tl}^+)}{K + \epsilon(\text{Tl}^+)c(\text{Tl}^+)}, \quad (1)$$

где $K = K_{\text{сингл}} + K_{\text{трипл}}$ – коэффициент поглощения фотолизующего света чистым кристаллом, $K_{\text{сингл}}$ и $K_{\text{трипл}}$ – коэффициенты поглощения фотолизующего света при переходе в синглетное и триплет-

ное состояния в чистом кристалле соответственно; Φ_1 и Φ_3 – квантовые выходы пероксонитрита из синглетного и триплетного состояний соответственно.

В таблице представлены квантовые выходы пероксонитрита $\Phi_{\text{эксп}}$, рассчитанные из начальных линейных участков накопления оптической плотности при фотолизе кристаллов нитрата калия, содержащих различную концентрацию ионов таллия (I). Как видно, увеличение концентрации примеси приводит к уменьшению квантового выхода. Это может быть связано с тем, что в легированных кристаллах уменьшается доля энергии, приходящаяся на возбуждение синглетных состояний E' , из которых образуется пероксонитрит в водных растворах нитратов (см., например, [11]).

В кристалле нитрата калия оптическое поглощение в области 253.7 нм обусловлено двумя переходами – в синглетное и триплетное возбужденные состояния нитрат-иона симметрии E' , причем соотношение их интенсивностей составляет 10 : 1 [5]. Исходя из данных, представленных на рисунке, была рассчитана доля энергии фотолизующего света, приходящаяся на возбуждение синглетного состояния E' , которая для различных значений концентрации примеси представлена в таблице. Для максимальной концентрации примеси доля энергии фотолизующего света, приходящаяся на возбуждение синглетных состояний, уменьшается в 15 раз относительно чистых образцов, а квантовый выход уменьшается в 1.5 раза. На этом основании можно утверждать, что пероксонитрит образуется как из синглетных, так и из триплетных возбужденных состояний нитрат-иона симметрии E' .

Квантовый выход пероксонитрита ($\Phi_{\text{эксп}}$) равен

Экспериментальные данные описываются уравнением (1), если значения Φ_3 и Φ_1 равны 0.034 ± 0.005 и 0.057 ± 0.005 квант $^{-1}$ соответственно.

Квантовые выходы пероксонитрита в кристаллах нитрата калия, легированных ионами таллия (I), и доля энергии (γ) фотолизующего света, приходящаяся на возбуждение синглетных возбужденных состояний нитрат-иона

$c(\text{Tl}^+) \times 10^6$, моль/г	$\Phi_{\text{эксп}} \times 10^{-2}$, квант $^{-1}$	γ , %
0	5.5 ± 0.1	90
5.8	5.3 ± 0.1	52
7.6	4.9 ± 0.2	47
20	4.3 ± 0.2	28
120	3.7 ± 0.2	6

При фотодиссоциации нитрат-иона образующийся кислородсодержащий фрагмент может быть только в триплетном состоянии, так как образование синглетного атомарного или молекулярного кислорода невозможно при фотолизе светом 253.7 нм [4]. Следовательно, именно азотсодержащий фрагмент может образовываться как в триплетном, так и в синглетном состоянии, так как образование парамагнитных кислородных центров не подтверждается методом ЭПР. Можно предположить, что таким фрагментом может быть

NO_2^- . Действительно, фотолиз нитрата калия приводит к образованию нитрит-ионов, которые находятся в составе комплексов с атомарным кислородом [2]. Однако этот комплекс стабилен при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, а при нагреве гибнет с образованием нитрат-иона. Таким образом, предшественником пероксонитрита, который образуется при фотолизе светом 253.7 нм нитратов, может быть комплекс $[\text{NO}^- \cdots \text{O}_2]$, который нестабилен при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Plumb R.C., Edwards J.O.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 8. P. 3245.
2. *Ананьев В.А., Миклин М.Б., Нелюбина Н.В. и др.* // Химия высок. энерг. 2003. Т. 37. № 6. С. 426.
3. *Anan'ev V., Miklin M., Nelubina N. et al.* // J. Photochem. & Photobiology A. Chem. 2004. V. 162. № 1. P. 67.
4. *Невоструев В.А.* // Химия высок. энерг. 1986. Т. 20. № 5. С. 425.
5. *Anan'ev V., Miklin M.* // Optical materials. 2000. V. 14. № 4. P. 303.
6. *Ананьев В.А., Власкин В.А., Миклин М.Б. и др.* // Химия высоких энерг. 1997. Т. 31. № 2. С. 114.
7. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. М.: Химия, 1974. С. 311, 335.
8. Справочник по плавкости солевых систем. / Под ред Н.К. Воскресенской М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. С. 277.
9. *Papée H.M., Petriconi G.L.* // Nature. 1964. V. 204. № 1. P. 142.
10. *Anan'ev V., Miklin M., Nelubina N. et al.* // J. Photochem. & Photobiology A. Chem. 2005. V. 172. № 3. P. 289.
11. *Mack J., Bolton J.R.* // J. Photochem. & Photobiology A. Chem. 1999. V. 128. № 1. P. 1.

быть непосредственно использован в качестве функции Ляпунова, то есть

$$\lambda_p = P(\Delta X_1^1, \dots, \Delta X_i^j, \dots, \Delta X_n^m, \dot{X}_1^1, \dots, \dot{X}_i^j, \dots, \dot{X}_n^m).$$

Это следует из того, что, во-первых, согласно теореме Пригожина о минимальном производстве энтропии в указанных состояниях достигается минимум P , а, во-вторых, в соответствии со вторым началом и критерием эволюции для неравновесных систем, справедливы неравенства [1, 2]:

$$P > 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial_{\dot{X}\dot{X}} P}{\partial t} < 0, \quad (4)$$

где $\frac{\partial_{\dot{X}\dot{X}} P}{\partial t}$ – временное изменение P , обусловленное изменением локальных параметров ΔX_i^j , \dot{X}_i^j .

Однако для сильно неравновесных систем функционал (2) не является функцией Ляпунова по той причине, что в этом случае не выполняется необходимое условие минимума P в стационарном состоянии, хотя условия (3) и (4), по-прежнему, имеют место [2, 3]. Как известно, в этом случае в качестве функции Ляпунова может служить, так называемое, избыточное производство энтропии, которое в глобально-кинетической интерпретации имеет вид [2, 5]:

$$\delta_{\dot{X}\dot{X}} P = P - P^{st}, \quad (5)$$

где P , P^{st} – текущее ($\Delta X_i^j \neq 0$, $\dot{X}_i^j \neq 0$) и стационарное ($\Delta X_i^j \neq 0$, $\dot{X}_i^j = 0$) значения полного производства энтропии.

Поскольку в стационарном состоянии

$$P^{st} = P(\Delta X_1^{1st}, \dots, \Delta X_1^{1st}, \dots, \Delta X_1^{1st}) = \text{const},$$

то из соотношений (4) и (5) имеем:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta_{\dot{X}\dot{X}} P < 0. \quad (6)$$

Следовательно, вопрос о том, является ли функционал $\delta_{\dot{X}\dot{X}} P$ функцией Ляпунова, зависит от знака этого функционала. При положительном знаке этого функционала ($\delta_{\dot{X}\dot{X}} P > 0$) мы действительно имеем дело с функцией Ляпунова $\lambda_p = \delta_{\dot{X}\dot{X}} P$. Если же $\delta_{\dot{X}\dot{X}} P < 0$, то система неустойчива, и данный функционал функцией Ляпунова не является. Замечательно, что глобально-кинетическая модель приводит к критерию эволюции, по сущест-

ву, без особых усилий, просто из условия устойчивости неравновесной системы. С учетом соотношений (5) и (6) и постоянства P^{st} , этот критерий может быть записан в виде следующего соотношения:

$$\frac{\partial_{\dot{X}\dot{X}} P}{\partial t} \leq 0.$$

Что касается кинетического аспекта устойчивости неравновесной системы, то на глобальном уровне он проявляется в кинетическом характере функционалов ($\lambda_p = P$, $\delta_{\dot{X}\dot{X}} P$), используемых в качестве функций Ляпунова. Во-первых, это обусловлено собственно кинетическим характером полного производства энтропии [2]:

$$P = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S.$$

Во-вторых, на локальном уровне это следует из характера самой глобально-кинетической модели, одним из существенных элементов которой является учет взаимодействия необратимых процессов и квазиравновесных подсистем неравновесной системы [5].

Особенно наглядно это видно при рассмотрении неравновесной системы вблизи равновесного и стационарного состояний, так как в этих случаях можно осуществить разложение P и $\delta_{\dot{X}\dot{X}} P$ по малым параметрам ΔX_i^j и \dot{X}_i^j . Эти разложения, ввиду равенства нулю первых дифференциалов ($\delta P = 0$, $\delta \delta_{\dot{X}\dot{X}} P = 0$) в точках, в которых достигаются минимумы P и $\delta_{\dot{X}\dot{X}} P$, а также физической значимости вторых дифференциалов, имеют вид [2]:

$$P = \frac{1}{2} \delta^2 P = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\lambda\mu} p_{\lambda\mu}^{\alpha\beta} \Delta X_\alpha^\lambda \Delta X_\beta^\mu + \quad (7)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\lambda\mu} p_{\lambda\mu}^{\alpha\beta} \dot{X}_\alpha^\lambda \dot{X}_\beta^\mu,$$

$$\delta_{\dot{X}\dot{X}} P = \frac{1}{2} \delta^2 \delta_{\dot{X}\dot{X}} P = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\lambda\mu} p_{\lambda\mu}^{\alpha\beta} \dot{X}_\alpha^\lambda \dot{X}_\beta^\mu, \quad (8)$$

где $p_{\lambda\mu}^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial X_\alpha^\lambda \partial X_\beta^\mu} \right)_{eq}$, $p_{\lambda\mu}^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial X_\alpha^\lambda \partial X_\beta^\mu} \right)_{st}$ – коэф-

фициенты разложения функционала P вблизи равновесного и стационарного состояний. В данном случае разложение (7) соответствует состояниям неравновесной системы, находящейся вблизи равновесного состояния, а разложение (8) – состоя-

ниям сильно неравновесной системы вблизи стационарного состояния. Из этих разложений ясно видно, что на локальном уровне кинетику взаимодействия необратимых процессов ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) и квазиравновесных подсистем ($\lambda \rightleftharpoons \mu$) отражают коэффициенты $p_{\lambda\mu}^{\alpha\beta}$ и $p_{\lambda\mu}^{\alpha\beta}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гантмахер Ф.Р. Лекции по аналитической механике. М.:Физматлит, 2001. 264 с.
2. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / Под ред. Ю.А. Чизмадзева. М.: Едиториал УРСС, 2003. 280с.
3. Пригожин И. От существующего к возникающему / Под ред. Ю.Л. Климонтовича. М.: Наука, 1985. 327 с.
4. Пригожин И. Время, структура и флуктуации // УФН. 1980. Т. 131. С. 185.
5. Сайханов М.Б. // О моделировании необратимых процессов в неравновесных системах. Вестник МГУ. Сер. 3. Физ. астрон. 2002. № 4.

УДК 543.54

МЕТОД ОТНОСИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА УДЕРЖИВАНИЯ В ВЭЖХ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИНТЕРПРЕТАЦИИ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ

© 2006 г. В. И. Дейнека

Белгородский государственный университет

E-mail: deineka@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 09.08.2005 г.

Для объяснения линейности корреляционных уравнений в методе относительного анализа удерживания использована линейность соотношений энергий Гиббса. Обсуждены особенности применения термодинамического подхода к удерживанию в условиях распределительной обращенно-фазовой хроматографии. Показано, что аналогичный подход может быть применен для межинкрементных соотношений, используемых при анализе удерживания трех веществ.

В работах [1–3] при сравнении величин удерживания пар веществ (А и В) различного строения была найдена линейная корреляция относительного удерживания: $\lg k(B) - \lg k(A)$ для различных составов подвижных фаз в условиях изократической обращенно-фазовой ВЭЖХ. Ее обоснование может быть получено при использовании известных закономерностей элюирования веществ [2]. В данной работе рассматриваются термодинамические аспекты найденных закономерностей.

При анализе зависимостей величин удерживания от состава подвижной фазы сталкиваются с трудностями, связанными с их линеаризацией [4]. Метод относительного анализа удерживания отличается от известных методов тем, что состав подвижной фазы не присутствует в явном виде. Для выявления взаимозависимости между линейным соотношением величин удерживания в хроматографии и термодинамическими характеристиками распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами воспользуемся простейшей моделью [5]. В условиях изократического элюирования при некотором составе подвижной фазы в предположении о равновесном распределении вещества i между неподвижной (sp) и подвижной (mp) фазами химические потенциалы вещества i в обеих фазах равны:

$$\mu(i, sp) = \mu(i, mp). \quad (1)$$

Учитывая, что коэффициент распределения вещества i равен отношению мольных долей вещества в обеих фазах, получаем с учетом [5]:

$$\begin{aligned} RT \ln K(i) &= RT \ln \frac{x(i, sp)}{x(i, mp)} = \\ &= \mu^E(i, mp) - \mu^E(i, sp) = \Delta\mu^E(i), \end{aligned} \quad (2)$$

где μ^E – избыточные значения химических потенциалов, x – мольные доли вещества i в соответствующих фазах. Все термодинамические параметры, включая энергию Гиббса сольватации сорбата А в обеих фазах, входят в стандартные изменения химических потенциалов; для сорбата А:

$$RT \ln K(A) = RT \ln \frac{x(A, sp)}{x(A, mp)} = \Delta\mu^E(A), \quad (3)$$

для сорбата В:

$$RT \ln K(B) = RT \ln \frac{x(B, sp)}{x(B, mp)} = \Delta\mu^E(B). \quad (3')$$

Распространяя идею о линейном соотношении энергий Гиббса, используемую не только при расчете констант химических реакций [6], но и лежащую в основе метода сравнительного анализа М.Х. Карапетьянца [7], на изменения $\Delta\mu^E(i)$ при варьировании состава подвижной фазы, предположим, что

$$\Delta\mu^E(B) = a + b\Delta\mu^E(A), \quad (4)$$

откуда получаем

$$\ln K(B) = a/RT + b \ln K(A). \quad (5)$$

Соотношение (5) можно считать термодинамическим обоснованием линейности соотношения между $\ln K(B)$ и $\ln K(A)$.

Однако коэффициент распределения вещества ($K(A)$) и фактор емкости ($k(A)$) неэквивалент-

ны. Фактор удерживания вещества в условиях хроматографии определяют по формуле:

$$k(i) = N_{sp}(i)/N_{mp}(i), \quad (6)$$

где $N_{sp}(i)$ и $N_{mp}(i)$ – количество сорбата i в стационарной и подвижной фазах при равновесии соответственно.

Фактор удерживания может быть связан с коэффициентом распределения (при условии бесконечного разбавления в обеих фазах) с учетом количества молей веществ подвижной и стационарной (не только на элементарных участках перемещающейся зоны сорбата, но и во всей колонке вследствие пропорциональности данного отношения) фаз:

$$\begin{aligned} k(i) &= \frac{N_{sp}(i)}{N_{mp}(i)} = \frac{N_{sp}(i)N(mp)N(sp)}{N(sp)N_{mp}(i)N(mp)} = \\ &= \frac{x(i, sp)N(sp)}{x(i, mp)N(mp)} = K(i)\frac{N(sp)}{N(mp)}, \end{aligned} \quad (7)$$

или

$$\ln K(i) = \ln k(i) + \ln \frac{N(mp)}{N(sp)}. \quad (8)$$

Подставляя выражение (8) в уравнение (5), получаем

$$\ln k(B) = \frac{a}{RT} + b \ln k(A) + (b-1) \ln \frac{N(mp)}{N(sp)}. \quad (9)$$

Следовательно, на пути использования идеи о линейном соотношении энергий Гиббса для объяснения экспериментально подтвержденной линейности соотношения между $\ln K(B)$ и $\ln K(A)$ существует единственная преграда – последний член уравнения (9) – “добавка”, пропорциональная логарифму соотношения количеств молей веществ подвижной и стационарной фаз, которое можно назвать (по аналогии с фазовым соотношением) “мольным соотношением”.

К сожалению, строгих методов расчета мольного соотношения в настоящее время не существует. В случае водно-органических подвижных фаз следует учитывать, что вода является сильно ассоциированным растворителем. По этой причине учет числа молей отдельных молекул и ассоциатов воды, да еще и в присутствии органического модификатора, составляет самостоятельную проблему. Однако в предположении о незначи-

тельном изменении логарифма мольного соотношения или при пропорциональности между указанной “добавкой” и факторами удерживания исследуемых веществ:

$$\ln k(A) = a' + b' \ln \frac{N(mp)}{N(sp)}, \quad (10)$$

очевидно (исключением мольного соотношения из уравнений (9) и (10)) должна выполняться линейность относительного удерживания:

$$\ln k(B) = \frac{a^*}{RT} + b^* \ln k(A), \quad (11)$$

где множители a^* и b^* могут (если a' и b' не равны нулю) отличаться от множителей a и b в уравнении (9) при существовании указанной пропорциональности. Соотношение (10) не лишено основания, поскольку, например, при увеличении степени покрытия сорбента октадецилсилановыми лигандами на начальном участке зависимости удерживания от степени покрытия сорбента (т.е. при увеличении числа молей стационарной фазы) логарифмы факторов удерживания ряда веществ также линейно увеличиваются [8].

Экспериментальным подтверждением справедливости допущений, использованных при выводе уравнения (11), может служить общность зависимостей относительного анализа удерживания пар веществ сравнительно небольшой полярности для стационарных фаз различных марок [9], поскольку различия в удельной поверхности, в объемах пор использованных силикагелевых основ и в степени покрытия поверхности привитыми радикалами неизбежно должны привести к различному мольному соотношению колонок. Вероятно, еще более убедительным подтверждением указанного предположения является независимость данных от типа (C18 или C8) стационарной фазы [10].

Следует отметить, что для межинкрементных соотношений [1, 10]:

$$\Delta(A \rightarrow C) = p + q\Delta(A \rightarrow B), \quad (12)$$

где термодинамический инкремент определяется как разность логарифмов коэффициентов распределения веществ между фазами:

$$\Delta(X \rightarrow Y) = \ln K(Y) - \ln K(X), \quad (13)$$

уравнение (12) справедливо для хроматографических параметров, поскольку молярные соотношения сокращаются в случае инкрементов:

$$\Delta(X \rightarrow Y) = \ln k(Y) + \ln \frac{N(mp)}{N(sp)} - \ln k(X) - \ln \frac{N(mp)}{N(sp)} = \ln k(Y) - \ln k(X). \quad (14)$$

Автор выражает благодарность В.В. Лунину за ценные замечания при обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дейнека В.И., Староверов В.М., Фофанов Г.М., Белятинская Л.Н. // Хим.-фарм. журн. 2002. Т. 36. № 7. С. 44.
2. Дейнека В.И., Григорьев А.М. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 923.
3. Дейнека В.И., Хлебников В.А., Симаков С.В. и др. // Там же. 2004. Т. 78. № 10. С. 1886.
4. Valko K., Snyder J.L., Glajch J.L. // J. Chromatogr. A. 1993. V. 656. P. 501.
5. Новак И. Жидкостная колоночная хроматография. Под ред. З. Дейла, К. Мацека и Я. Янака. М.: Мир, 1978. С. 69.
6. Гамметт Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
7. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965.
8. Hennion M.C., Picard C., Caude M. // J. Chromatogr. 1978. V. 166. P. 21.
9. Дейнека В.И. // Журн. физ. химии. В печати.
10. Дейнека В.И. Там же. В печати.

УДК 543 544:547.979.733

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ С НОВОЙ ДЛЯ ВЭЖХ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНАТА ЦИНКА

© 2006 г. С. М. Матусова, Г. Д. Брыкина, О. А. Шпигун

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

E-mail: sonichka_2001@mail.ru

Поступила в редакцию 19.10.2005 г.

Изучена адсорбция водорастворимых витаминов на поверхности сорбента Диасфер-110-С₁₈, модифицированного окта-4,5-карбокситфталоцианатом цинка. Построены и рассчитаны изотермы адсорбции при 20°C по методу Глюкауфа. Установлено, что форма изотерм зависит от природы и структуры витаминов, изотерма витамина С относится к классу изотерм Генри, изотермы витаминов В₃ и В₆ к S-типу, изотерма витамина РР-амид к L-типу. Рассчитаны емкость монослоя, константа адсорбции, изменение энергии Гиббса.

В настоящее время актуально создание новых селективных неподвижных фаз для ВЭЖХ. Однако селективность неподвижных фаз трудно прогнозировать, что связано со сложностью межмолекулярных взаимодействий в хроматографической системе. Ранее нами найдены оптимальные условия адсорбции окта-4,5-карбокситфталоцианата цинка (ZnPc) на гидрофобизированном силикагеле в присутствии полиэлектролита хлорида полидиаллилдиметиламмония. Адсорбция модификатора на поверхности происходит за счет взаимной нейтрализации электростатических зарядов полиэлектролита и фталоцианата и гидрофобной ассоциации соединений. Полученный сорбент успешно применен для разделения и определения гемипептидов [1] и фенолов [2]. Цель настоящей работы – изучение адсорбции водорастворимых витаминов на поверхности адсорбента, модифицированного фталоцианатом, и влияния на этот процесс природы и состава подвижной фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были взяты водорастворимые витамины: аскорбиновая кислота (С), пантотенат кальция (В₃), пиридоксин гидрохлорид (В₆), никотинамид (РР-амид). Исходные растворы витаминов ($n \times 10^{-4}$ М) готовили путем растворения точных навесок в дистиллированной воде. Растворы меньших концентраций получали последовательным разбавлением исходных в дистиллированной воде.

Хроматографическое поведение соединений исследовали на микроколоночном жидкостном хроматографе Милихром 4 с колонкой из нержавеющей стали 80 × 2 мм, заполненной сорбентом Ди-

асфер-110-С₁₈ (БиоХимМак, Россия) (диаметр зерна 5 мкм), модифицированным окта-4,5-карбокситфталоцианатом цинка в присутствии полиэлектролита хлорида полидиаллилдиметиламмония. Количество модификатора на поверхности после адсорбции в динамических условиях 1 мкмоль/колонка.

Значение объема удерживания несорбируемого компонента 145 мкл. Хроматографическое поведение соединений оценивали с помощью коэффициентов емкости $k' = (V_R - V_m)/V_m$.

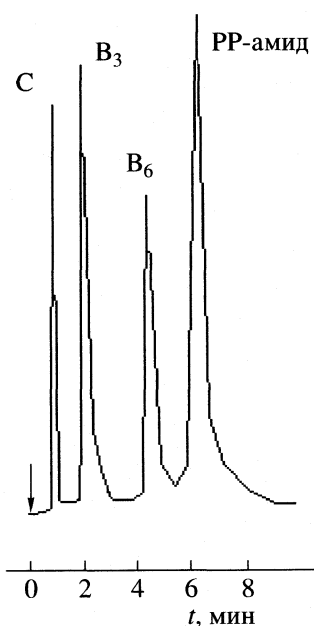


Рис. 1. Хроматограмма стандартной смеси четырех витаминов, ПФ – 10 мМ фосфатный буфер, рН 6.86, $\lambda = 204$ нм.

Величины поверхностной адсорбции (a , моль/г) соединений в зависимости от их концентрации в растворе рассчитывали по методу Глюкауфа [3]

$$a = S_{\text{адс}} c_{\text{исх}} V_{\text{пр}} / (S_{\text{пика}} g),$$

$$c_{\text{равн}} = c_{\text{исх}} V_{\text{пр}} q h / (S_{\text{пика}} F),$$

где $c_{\text{исх}}$ и $c_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрация раствора соответственно, моль/л; $V_{\text{пр}}$ – объем пробы, л; g – масса сорбента (0.125 г); F – объемная скорость элюента, л/мин; q – скорость движения диаграммной ленты, см/мин; $S_{\text{адс}}$ и $S_{\text{пика}}$ – площадь адсорбции и пика соответственно, см²; h – отклонения на диаграммной ленте, пропорциональные c .

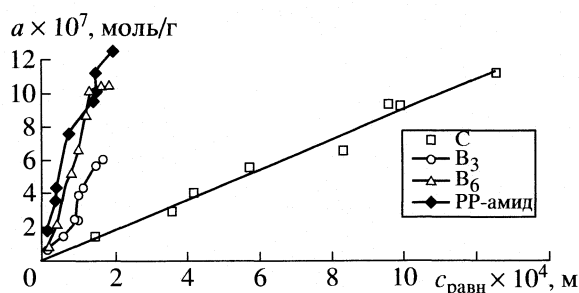


Рис. 2. Изотермы адсорбции витаминов (20°C); ПФ – 10 мМ фосфатный буфер, pH 6.86, λ = 204 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коэффициенты емкости витаминов зависят от состава подвижной фазы. Для построения изо-

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные данные для построения изотерм адсорбции витаминов при 20°C; ПФ – 10 мМ фосфатный буфер, pH 6.86; λ = 204 нм

$c_{\text{исх}} \times 10^3$, М	V'_R , мкл	$S_{\text{адс}}$, см ²	$S_{\text{пика}}$, см ²	h , см	$c_{\text{равн}} \times 10^4$, моль/л	$a \times 10^7$, моль/г	$K \times 10^3 (a/c)$, л/г
C							
0.62	40	1.35	0.23	0.75	1.49	1.44	0.96
1.24	35	2.13	0.36	1.40	3.62	2.94	0.81
1.86	33	3.85	0.72	2.20	4.26	3.98	0.93
2.48	33	5.57	1.00	3.10	5.76	5.51	0.96
3.10	35	9.51	1.79	3.20	8.32	6.59	0.79
3.72	40	15.84	2.55	4.40	9.64	9.25	0.96
4.34	35	16.27	3.08	4.70	9.93	9.16	0.92
4.96	37	20.01	3.56	6.00	12.54	11.16	0.89
B ₃							
0.21	325	16.17	2.11	2.00	0.15	0.64	4.31
0.42	330	15.70	1.76	3.40	0.61	1.50	2.46
0.63	330	21.13	2.18	4.50	0.98	2.44	2.50
0.84	333	27.42	3.85	5.50	0.90	2.39	2.66
1.05	330	46.65	5.07	6.35	0.99	3.87	3.92
1.26	325	55.43	6.40	7.50	1.11	4.37	3.94
1.68	325	62.09	7.40	8.70	1.48	5.64	3.81
2.10	330	64.41	9.02	9.60	1.68	6.00	3.58
B ₆							
0.61	835	2.92	0.87	1.80	0.19	0.82	4.32
1.22	830	6.18	1.50	3.30	0.40	2.02	5.00
1.82	830	14.10	1.97	5.60	0.77	5.20	6.71
2.43	835	16.43	2.39	6.50	0.99	6.68	6.74
3.04	840	20.11	2.80	7.50	1.22	8.73	7.15
3.65	840	22.83	3.32	8.10	1.34	10.05	7.52
4.26	838	27.03	4.42	11.00	1.59	10.41	6.55
4.86	835	25.86	4.81	12.30	1.86	10.44	5.61
PP-амид							
0.66	1310	4.63	0.69	1.10	0.16	1.77	11.22
1.33	1305	6.48	0.96	1.80	0.37	3.58	9.59
1.99	1295	8.98	1.67	2.10	0.37	4.27	11.40
2.66	1295	14.18	2.00	3.75	0.75	7.53	10.08
3.32	1300	12.23	1.71	4.80	1.40	9.49	6.80
3.98	1310	14.18	2.23	5.60	1.50	10.14	6.75
4.65	1300	14.63	2.41	5.10	1.48	11.28	7.65
5.31	1310	11.54	1.96	4.70	1.91	12.48	6.55

Таблица 2. Величины параметров адсорбции

Витамин	$a_m \times 10^6$, моль/г	$K \times 10^{-3}$, л/моль	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль
С	18.5	0.05	9.5
В ₃	3.6	0.73	16.1
В ₆	4.3	1.64	18.0
PP-амид	2.5	4.10	20.2

Обозначения: a_m – емкость монослоя, K – константа адсорбции, ΔG° – изменение энергии Гиббса адсорбции.

терм адсорбции выбрана подвижная фаза 10 мМ фосфатный буфер, рН 6.86, в которой все соединения хорошо отделяются друг от друга и их удержание невелико (рис. 1.).

Экспериментальные и расчетные данные для построения изотерм адсорбции витаминов приведены в табл. 1. Расположение изотерм адсорбции (рис. 2.) согласуется с порядком выхода соединений из колонки. Изотерма витамина С отнесена нами к классу изотерм Генри, так как при ее спрямлении в координатах уравнения Ленгмюра [4]

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_m(K-1)} + \frac{c}{a_m},$$

где a_m – емкость монослоя, K – константа адсорбции, получили горизонтальную прямую. Такой вид изотерм характеризует адсорбцию, обусловленную действием дисперсионных сил и образованием водородных связей.

При спрямлении изотерм адсорбции в координатах $c/a = f(c)$ установлено, что изотермы вита-

минов В₃ и В₆ относятся к классу S-изотерм. Существование перегиба на изотермах свидетельствует о наличии двух конкурирующих процессов на поверхности и в подвижной фазе: на поверхности взаимодействие сорбат – сорбат больше, чем сорбат – сорбент; в подвижной фазе доминирует взаимодействие сорбат – растворитель.

Изотерма витамина PP-амид отнесена нами к L-классу изотерм, так как при ее спрямлении в координатах уравнения Ленгмюра получили прямую с положительным наклоном. Доминирует взаимодействие сорбат – сорбент.

Оценочные величины параметров, характеризующих процесс адсорбции, приведены в табл. 2.

Форма изотермы адсорбции дает качественную информацию о природе взаимодействия растворенное вещество – поверхность. Таким образом, анализ изотерм адсорбции позволяет получить полезную информацию о механизме адсорбции некоторых водорастворимых витаминов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брыкина Г.Д., Матусова С.М., Шпигун О.А. и др. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 301.
2. Матусова С.М., Брыкина Г.Д., Шпигун О.А. // Журн. физ. химии. 2006. В печати.
3. Практические работы по адсорбции и газовой хроматографии / Под ред. А.В. Киселёва. М.: Изд-во МГУ, 1968. 285 с.
4. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986. 488 с.

УДК 539. 213

ТЕРМОСТИМУЛИРУЕМАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИСТЕМ В МОДЕЛИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ

© 2006 г. Д. С. Сандитов*, Ш. Б. Цыдыпов**

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Бурятский научный центр, Отдел физических проблем, Улан-Удэ

**Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

E-mail: Sanditov@bsu.ru

Поступила в редакцию 25.10.2005 г.

Показано, что низкотемпературная составляющая термостимулированного восстановления пластически деформированных аморфных полимеров и силикатных стекол является следствием их перехода в возбужденное состояние и обусловлена возвращением неупорядоченной структуры стекол из возбужденного в основное состояние. Этот процесс вполне удовлетворительно интерпретирован в рамках модели возбужденного состояния.

Эффект пластичности стеклообразных твердых тел на протяжении многих лет является предметом всесторонних исследований. Тем не менее о его природе до настоящего времени нет общепризнанного представления. Отличие пластической деформации стекол от аналогичной деформации кристаллов – обратимость при отжиге в температурном интервале ниже температуры стеклования T_g [1].

Данная работа посвящена интерпретации термостимулируемого восстановления пластически деформированных аморфных полимеров и силикатных стекол в рамках модели возбужденного состояния [2, 3].

Пластические микроотпечатки-лунки, полученные на силикатных стеклах вдавливанием алмазной пирамидки Виккерса, при комнатной температуре могут сохраняться сколь угодно долго. Примечательно то, что при нагревании они частично или полностью восстанавливаются (исчезают) в зависимости от температуры нагрева и нагрузки на пирамидку. На первой, основной стадии в течение 1–2 мин изотермический процесс восстановления идет с высокой скоростью, после чего на второй стадии наблюдается сравнительно медленный выход остаточной деформации на постоянное квазиравновесное значение, характерное для каждой температуры испытания. Температурная зависимость скорости восстановления отпечатка оказывается экспоненциальной. Энергия активации этого процесса на первой стадии для листового силикатного стекла оказывается низкой (≈ 5 ккал/моль [1]) и существенно ниже энергий активации вязкого течения (60–80 ккал/моль) и

процесса диффузии ионов (20–40 ккал/моль) в силикатных стеклах.

Процесс пластического погружения пирамидки Виккерса в листовое стекло при 20°C разбивается на две стадии. Первая стадия характеризуется быстрым протеканием релаксационного процесса и низкой энергией активации 4.5 ккал/моль [1, 4]. При давлениях всестороннего сжатия $p \geq 5 \times 10^4$ атм силикатные стекла при 20°C пластически уплотняются до 10–15%. Путем нагрева при $T \leq T_g$ можно восстановить их исходное недеформированное состояние. Энергия активации низкотемпературного разуплотнения этих стекол (≈ 5 ккал/моль) совпадает с энергией активации восстановления микроотпечатка [1].

У деформированных стеклообразных полимеров при отжиге также наблюдается релаксация пластической деформации, которая ничем практически не отличается от таковой у силикатных стекол [5, 6]. Она состоит из двух составляющих: низкотемпературной ($T < T_g$) и высокотемпературной (вблизи T_g и выше). Скорость низкотемпературного восстановления деформированных аморфных полимеров как функция температуры и давления подчиняется уравнению [5]

$$i = A \exp\left(-\frac{u_0 + v_y p}{kT}\right). \quad (1)$$

Объем активации этого процесса для шитого сетчатого полимера на основе эпоксидов (ЭАН) [5] $v_y = 55 \pm 8 \text{ \AA}^3$ ($34 \pm 5 \text{ см}^3/\text{моль}$) оказывается значительно ниже объема сегмента в эпоксидных полимерах.

Рассмотрим эти данные в рамках модели возбужденного состояния [2, 3], которая носит фено-

менологический характер и в принципе применима ко всем классам стеклообразных систем. Согласно этой модели, при пластической деформации стекло переходит в возбужденное состояние. Элементарный акт перехода сводится к образованию флуктуационного динамического дефекта, обусловленного критическим смещением возбужденного атома (группы атомов) Δr_m , соответствующим максимуму силы межатомного притяжения. Макроскопическая деформация складывается из таких локальных микродвигов.

Модель приводит к следующему соотношению для вероятности процесса возбуждения атома $W = N_h/N$, которое по виду совпадает с известной френкелевской экспонентой в дырочной теории жидкостей [2]

$$\frac{N_h}{N} = \exp\left[-\frac{\pi r^2 \Delta r_m (p + p_m)}{kT}\right] = \exp\left(-\frac{\epsilon_h + v_h p}{kT}\right), \quad (2)$$

где $\epsilon_h = v_h p_m$ и $v_h = \pi r^2 \Delta r_m$ – соответственно энергия активации и активационный объем процесса критического смещения (возбуждения) атома, p_m – максимальное внутреннее давление, πr^2 – площадь сечения атома, N_h/N – концентрация возбужденных атомов.

При охлаждении стеклообразующей жидкости флуктуационный объем $V_f = v_h N_h$, вводимый как суммарный активационный объем, уменьшается и при температуре стеклования $T = T_g$ его доля достигает минимального значения

$$f_g = (V_f/V)_{T=T_g} \approx \text{const} \approx 0.02-0.03, \quad (3)$$

ниже которого (при $T \leq T_g$) замораживаются процессы образования и исчезновения возбужденных атомов. Эти процессы могут идти ниже T_g под действием механического напряжения, радиационного облучения и других подобных внешних воздействий. Равенство (3) представляет собой приближенный критерий стеклования [1–3].

Образование и рост концентрации возбужденных атомов начинаются с самых ранних стадий механического напряжения стекол, стационарный режим пластического течения достигается, когда концентрация таких критически смещенных атомов достигает некоторого предельного значения, связанного с условием стеклования жидкости (размягчения стекла) (3): $(N_h/N)_{\sigma=\sigma_y} \cong \text{const}$, где σ_y – предел текучести.

Термостимулируемое восстановление пластически деформированных стекол объясняется возвращением возбужденных атомов в исходные положения, соответствующие недеформированному состоянию стеклообразной системы. Скорость такого релаксационного процесса определяется скоростью уменьшения количества возбужденных

атомов при отжиге $i \sim dN_h/dt$ и прямо связана с их концентрацией при данных T и p (2)

$$i = A \exp\left(-\frac{\epsilon_h + v_h p}{kT}\right),$$

что совпадает с эмпирической зависимостью (1) при $u_0 = \epsilon_h$ и $v_y = v_h$.

В модели возбужденного состояния разработаны способы расчета параметров ϵ_h и v_h по данным о температуре стеклования, модуле упругости E , коэффициенте Пуассона μ и о величине f_g . У сетчатых эпоксидных полимеров типа модифицированной эпоксидной смолы ЭД-16 ($T_g = 358$ К, $\mu = 0.33-0.37$, $E = (28-35) \times 10^9$ Па, $f_g \cong 0.025$ [7]) значение активационного объема процесса возбуждения атома

$$v_h = \frac{3(1-2\mu)RT_g}{f_g E} \approx 45-74 \text{ \AA}^3 \quad (27-44 \text{ см}^3/\text{моль})$$

практически совпадает со значением объема активации термостимулируемого низкотемпературного восстановления пластической деформации сетчатого эпоксидного полимера ЭААН: $v_y = 55 \text{ \AA}^3$ ($34 \text{ см}^3/\text{моль}$).

Энергия активации атомного возбуждения для листового силикатного стекла ($T_g = 807$ К, $f_g = 0.027$ [8], $R = 8.3$ Дж/(моль К)), равная

$$\epsilon_h = RT_g \ln(1/f_g) \cong 5.7 \text{ ккал/моль} \quad (24 \text{ кДж/моль}),$$

примерно совпадает с энергией активации процесса восстановления пластической деформации этого стекла при отжиге $u \approx 5$ ккал/моль. Для эпоксидных сетчатых полимеров типа ЭД-16 ($T_g = 358$ К, $f_g = 0.025$ [7]) имеем $\epsilon_h = RT_g \ln(1/f_g) \cong 2.6$ ккал/моль (11 кДж/моль), что в ~ 2 раза меньше энергии активации термостимулируемой релаксации пластической деформации полиметилметакрилата (ПММА): $u \approx 6$ ккал/моль [6]. Принимая во внимание различие в структурах линейного полимера ПММА и сетчатых эпоксидных полимеров, а также приближенность оценки u , можно принять, что значения ϵ_h и u близки по порядку величины.

Таким образом, модель возбужденного состояния вполне удовлетворительно описывает термостимулируемую низкотемпературную релаксацию пластической деформации аморфных полимеров и силикатных стекол, элементарный акт которой является низкоэнергетическим мелкомасштабным процессом. Есть основания предположить, что пластическая деформация (до и в области предела текучести) и ее низкотемпературная релаксация при отжиге являются универсальными свойствами стеклообразных систем, связанными с особенностями неупорядоченности структуры и обусловленными переходом этих систем в возбужденное состояние и возвращением в исходное основное состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-01-00071а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. С. 259
2. Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б., Баинова А.Б. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 906
3. Сандитов Б. Д., Аграфонов Ю.В., Сандитов Д.С. // Там же. 2005. Т. 79. № 7. С.1328
4. Разумовская И.В., Мухина Л.Л., Бартенев Г.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 4. С. 822
5. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шенюгин С.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35А. № 11. С.1819
6. Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers / Ed. by M.S. Arzhakov, S.A. Arzhakov, G.E. Zaikov. N.Y.: Nova Science Publishers, 1997.
7. Филянов Е.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. № 5. С.975
8. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. С. 238

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия “Журнала физической химии” **принимает в печать:**

- крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;
- оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – “Электрохимия”, “Кинетика и катализ”, “Журнал структурной химии”, “Высокомолекулярные соединения”, “Коллоидный журнал” и др.);
- краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Авторам следует оформить Договор о передаче авторского права (текст Договора размещен на сайте Издательства “Наука” www.naukaran.ru).

С 2005 г. издатель английской версии журнала – компания “Плеадес Пабблишинг, Инк.” – заключает договоры с авторами статей. Просим Вас одновременно с рукописью направлять в редакцию договор о передаче авторского права на использование материалов в 2 экземплярах. См. сайт журнала www.maik.ru

Заполненные и подписанные авторские договоры должны быть переданы лично или направлены в редакцию журнала по почте.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением **следующих правил.**

Статьи должны быть тщательно отредактированы. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 12 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подписанные подписи (на отдельных страницах). Рекомендуемое количество рисунков – не более 5 (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка).

При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом.

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи. В конце статьи ставятся подписи авторов.

Страницы рукописей должны иметь единую нумерацию, включая таблицы, подписи под рисунками и список литературы.

В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. **На полях каждого рисунка** должны быть поставлены фамилия первого автора и номер рисунка.

Занумерованные **формулы** обязательно печатаются с красной строки, номер формулы ставится у правого края страницы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки.

Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), а также относительные атомные массы элементов по шкале ¹²C. В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследования необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

В связи с изданием журнала на английском языке авторы должны дублировать на языке оригинала фамилии авторов и названия монографий в списке литературы, а также фамилии иностранных ученых, упоминаемых в тексте статьи (на отдельной странице).

В списке литературы ссылки на неопубликованные работы не допускаются. В тексте ссылки обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Ссылки должны быть пронумерованы строго по порядку упоминания в тексте.

Схема построения статьи

УДК (в левом углу)

Заглавие статьи

Авторы (И.О. Фамилия)

Институт (Если авторы работают в различных учреждениях, просьба поставить одинаковый значок около фамилии автора и соответствующего института)

E-mail

Поступила в редакцию

Аннотация статьи (не более 150 слов)

Содержание статьи

Подписи к рисункам (на отдельной странице)

Таблицы (на отдельной странице)

Список литературы (на отдельной странице)

Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания):

Книги*Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пешкус Д.П.* Заглавие (обязательно полное). М.: Химия, 1975. 348 с.

Физическая химия / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Наука, 1970. С. 170–175.

Диссертации*Петров К.М.* Назв. диссертации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т, 1963. 49 с.*Иванов Л.С.* Назв. диссертации: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т, 1967. 190 с.**Статьи***Реутов Н.К., Кан Т.В.* // Назв. журнала (сокращенное, без кавычек). 1987. Т. 61. № 3. С. 834.

Если авторов более четырех, то указываются три и др. (et al.).

Авторское свидетельство*Симонов Ю.М., Суворов Н.В.* Название: А.с. 163514 СССР // Б.И. 1986. № 16. С. 44.**Депонирование***Иванов А.И.* Адсорбция водорода на платиновых металлах. М., 1984. 24 с. – Деп. в ВИНТИ 27.09.84, № 18391.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество, почтовый адрес с индексом, E-mail, домашний и служебный телефоны). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

В случае направления автору статьи для изменений в соответствии с рецензией сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию при условии, если она дорабатывается не более трех месяцев.

Для ознакомления с подготовленной к набору статьей авторам **по электронной** или обычной почте высылается **корректур**. Корректурa должна быть просмотрена и срочно возвращена в редакцию. Все исправления в корректуре должны быть четкими и ясными. Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе. Исправления корректуры по e-mail также должны быть четкими.

После выхода журнала в свет редакция высылает автору бесплатно 5 отдельных **оттисков** статьи.

Порядок выплаты авторского гонорара по “Журналу физической химии”

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.

2. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.

3. Гонорар можно получать по доверенности.

Правила по подготовке электронной версии материалов

При представлении статьи в редакцию необходимо приложить идентичную электронную версию (дискету). Если в результате рецензирования статья потребует значительной правки, авторы вместе с исправленным вариантом статьи должны представить соответствующий вариант электронной версии.

Для качественной и оперативной связи автору необходимо сообщить редакции свой e-mail.

В состав электронной версии статьи должны входить файл, содержащий текст статьи, и файл(ы), содержащий(е) иллюстрации. Если текст статьи вместе с иллюстрациями выполнен в виде одного файла, то необходимо дополнительно представить файлы с иллюстрациями.

К комплекту файлов должна быть приложена опись (в виде файла), в которой обязательно должны быть указаны формат диска, операционная система, название текстового редактора, имена файлов, название журнала, название статьи, фамилия и инициалы авторов.

Файлы могут передаваться как на 3.5" дискетах, ZIP, CD, так и по электронной почте. Дискеты могут быть отформатированы как в формате IBM PC, так и в Apple Macintosh. Во избежание технических неполадок запись на диске рекомендуется тестировать и проверять на вирусы.

При подготовке текста следует придерживаться следующих требований:

представлять основной текст статьи в формате Microsoft Word for Windows;

при наборе использовать стандартные Windows TrueType шрифты (например, Times New Roman, Courier New, Arial и т.п.);

использовать стандартный размер шрифта – 12;

строки текста в пределах абзаца не должны разделяться символом возврата каретки (обычно клавиша Enter);

допускается представление статей в формате TeX и LaTeX с указанием подмножества и версии издательской системы.

Графический материал. В электронном виде принимаются как сканированные, так и рисованные на компьютере черно-белые иллюстрации. При подготовке рисунков необходимо придерживаться следующих правил:

для растровых рисунков использовать формат TIFF с разрешением 600 dpi, 256 оттенков серого;

векторные рисунки должны предоставляться в формате программы, в которой они сделаны: CorelDraw, Adobe Illustrator, FreeHand, или в формате EPS;

для фотографий использовать формат TIFF не менее 300 dpi; если программа не является распространенной, то необходимо дополнительно сохранить файлы рисунков в формате WMF, EPS, PS, DOC;

графические файлы должны быть поименованы таким образом, чтобы было понятно, к какой статье они принадлежат и порядок их расположения. Каждый файл должен содержать один рисунок.

Сдано в набор 16.01.2006 г.

Подписано к печати 05.05.2006 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.3 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 342 экз.

Зак. 1446

Учредитель Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6