

ISSN 0044-4537

Том 80, Номер 10

Октябрь 2006



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 80 № 10 2006 Октябрь

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. Азатын, 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. Полторац, 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 10, 2006

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

Предисловие	1735
Теория метастабильных жидкостей и газов <i>Г. А. Мартынов</i>	1736
Вопросы микродинамики в жидкостях и растворах <i>Ю. П. Сырников, Н. В. Пенкина, М. Н. Родникова</i>	1743
Времена жизни и динамика водородных связей жидкой воды <i>Н. А. Чумаевский, М. Н. Родникова, С. А. Виноградов</i>	1747
Проблема самосогласованного описания равновесного распределения частиц в трех агрегатных состояниях <i>Ю. К. Товбин</i>	1753
Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкий рубидий <i>Д. К. Белащенко</i>	1767
Промежуточный максимум на кривой радиального распределения воды и его связь с топологией сетки водородных связей в жидкой воде <i>А. Б. Соловей, В. И. Лобьшиев</i>	1778
Функциональная модульная динамическая модель поверхностного слоя воды <i>Н. А. Бульенков, Е. А. Желиговская</i>	1784
Механизм сольвофобных взаимодействий <i>М. Н. Родникова</i>	1806
Макроскопические свойства и формы самоорганизации смешанных растворов поверхностно-активных веществ <i>Н. А. Смирнова</i>	1809
Моделирование диффузионно-кинетического процесса адсорбции катионов на поверхности сорбента <i>Г. Н. Герасимов, Е. Р. Шукин, В. Ф. Громов, М. А. Кожушнер, Л. И. Трахтенберг</i>	1819
Термодинамические свойства растворов фуллерена C ₆₀ в смеси четыреххлористого углерода с толуолом <i>А. М. Колкер, Н. И. Исламова, Н. В. Авраменко, А. В. Козлов</i>	1825

СВЧ-диэлектрические свойства водных растворов фторидов калия и цезия <i>Д. В. Логинова, А. С. Лилеев, А. К. Лященко</i>	1830
О времени структурной релаксации различных жидкостей <i>Д. Б. Каюмова, Ю. П. Сырников, Н. В. Пенкина, М. Н. Родникова</i>	1839

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Расчет температур кипения органических соединений по данным для предшествующих гомологов с использованием рекуррентных соотношений <i>И. Г. Зенкевич</i>	1841
Энергии Гиббса мономерных и полимерных фаз фуллеренов C ₆₀ в диапазоне давлений до 2.0 ГПа и температур до 800 К <i>Е. Н. Яковлев, В. А. Давыдов</i>	1849
Факторы, определяющие температуру плавления тонких пленок Cu и Ni на инертных поверхностях <i>Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов, Е. Н. Редичев, А. В. Климовицкая, Р. М. Аммосов</i>	1856
Теплоемкость дихлорида и тетрахлорида титана в интервале температур 7–314 К <i>Г. А. Березовский, Е. М. Снизирева</i>	1863

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Палладиевые катализаторы, нанесенные на нитрид кремния, в реакции глубокого окисления метана <i>И. А. Курзина, Ф. Ж. Кадет Сантос Айрес, Г. Гарсия Сервантес, Ж. К. Бертолини</i>	1868
Реакции окисления и термопревращения макрорадикалов γ -облученной целлюлозы <i>С. И. Кузина, А. И. Михайлов</i>	1874

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Диаграммы растворимости систем иодид калия–вода–N,N-диметилформамид и иод–иодид калия–вода–N,N-диметилформамид при 25°C <i>Т. М. Варламова, Г. В. Герасимова, С. П. Муштакова</i>	1880
Вязкость и плотность систем метанол + <i>n</i> -нонан, этанол + <i>n</i> -нонан и этанол + <i>n</i> -декан <i>Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, О. В. Елисеева, Г. А. Альпер</i>	1885
Измерение констант диссоциации аномеров D-глюкозы методом ЯМР ¹³ C <i>К. И. Попов, Н. М. Султанова, Х. Рёнккомьяки</i>	1889
Новое уравнение для расчета энтальпий разбавления растворов неассоциированных электролитов <i>С. Н. Соловьев, С. В. Сенаторова, Е. А. Колесник</i>	1892

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Взаимодействие одностенных углеродных нанотрубок с серной кислотой <i>С. И. Кузина, А. Г. Рябенко, Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, А. В. Крестинин, А. И. Михайлов, В. Ф. Разумов</i>	1896
---	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ из водных растворов на поверхности гидрогелей оксигидроксидов Fe(III), Cr(III), Zr(IV)

С. И. Печенюк, Ю. П. Семушина, Л. Ф. Кузьмич

1902

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

О механизме многопузырьковой сонолюминесценции

М. А. Маргулис

1908

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние температуры на полиэлектролитные микрокапсулы: светорассеяние и конфокальная микроскопия

А. В. Дубровский, Л. И. Шабарчина, Ю. А. Ким, Б. И. Сухоруков

1914

К сведению читателей и авторов

1920

Сдано в набор 16.01.2006 г.

Подписано к печати 02.08.2006 г.

Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.0 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 327 экз.

Зак. 1712

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

**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. 10, 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.

PROCEEDINGS OF THE ALL-RUSSIA SEMINAR ON THE STRUCTURE OF LIQUIDS AND SOLUTIONS

Foreword	1735
A Theory of Metastable Liquids and Gases <i>G. A. Martynov</i>	1736
Microdynamic Processes in Liquids and Solutions <i>Yu. P. Syrnikov, N. V. Penkina, and M. N. Rodnikova</i>	1743
Lifetimes and the Dynamics of Hydrogen Bonds in Liquid Water <i>N. A. Chumaevskii, M. N. Rodnikova, and S. A. Vinogradov</i>	1747
The Problem of a Self-Consistent Description of the Equilibrium Distribution of Particles in Three States of Aggregation <i>Yu. K. Tovbin</i>	1753
Embedded Atom Model Application to Liquid Metals: Liquid Rubidium <i>D. K. Belashchenko</i>	1767
An Intermediate Radial Distribution Curve Maximum of Water and its Relation to the Topology of the Network of H-Bonds in Liquid Water <i>A. B. Solovei and V. I. Lobyshev</i>	1778
Functional Modular Dynamic Model of the Surface Layer of Water <i>N. A. Bul' enkov and E. A. Zheligovskaya</i>	1784
Mechanism of Solvophobic Interactions <i>M. N. Rodnikova</i>	1806
Macroscopic Properties and Self-Organization Forms of Mixed Solutions of Surfactants <i>N. A. Smirnova</i>	1809
Modeling of the Diffusion–Kinetics-Controlled Adsorption of Cations on a Sorbent Surface <i>G. N. Gerasimov, E. R. Shchukin, V. F. Gromov, M. A. Kozhushner, and L. I. Trakhtenberg</i>	1819
Thermodynamic Properties of Fullerene C ₆₀ Solutions in a Mixture of Tetrachloromethane and Toluene <i>A. M. Kolker, N. I. Islamova, N. V. Avramenko, and A. V. Kozlov</i>	1825

Superhigh-Frequency Dielectric Properties of Aqueous Solutions
of Potassium and Cesium Fluorides

D. V. Loginova, A. S. Lileev, and A. K. Lyashchenko 1830

Structural Relaxation Time for Various Liquids

D. B. Kayumova, Yu. P. Syrnikov, N. V. Penkina, and M. N. Rodnikova 1839

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Recurrence Calculations of Organic Compound Boiling Temperatures
from Data on Preceding Homologues

I. G. Zenkevich 1841

The Gibbs Energies of Monomeric and Polymeric Fullerene C₆₀ Phases
at Pressures up to 2.0 GPa and Temperatures up to 800 K

E. N. Yakovlev and V. A. Davydov 1849

The Factors that Determine the Temperature of Fusion
of Cu and Ni Thin Films on Inert Surfaces

*D. G. Gromov, S. A. Gavrilov, E. N. Redichev,
A. V. Klimovitskaya, and R. M. Ammosov* 1856

The Heat Capacity of Titanium Di- and Tetrachloride over the Temperature Range 7–314 K

G. A. Berezovskii and E. M. Snigireva 1863

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Palladium Catalysts Deposited on Silicon Nitride in the Deep Oxidation of Methane

I. A. Kurzina, F. J. Cadete Santos Aires, G. Garcia Cervantes, and J. C. Bertolini 1868

The Oxidation and Thermal Transformations of Gamma Irradiated Cellulose

S. I. Kuzina and A. I. Mikhailov 1874

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Solubility Diagrams of the Potassium Iodide–Water–N,N-Dimethylformamide
and Iodine–Iodide–Water–N,N-Dimethylformamide Systems at 25°C

T. M. Varlamova, G. V. Gerasimova, and S. P. Mushtakova 1880

The Viscosity and Density of the Methanol + *n*-Nonane, Ethanol + *n*-Nonane,
and Ethanol + *n*-Decane Systems

E. D. Totchasov, M. Yu. Nikiforov, O. V. Eliseeva, and G. A. Al'per 1885

¹³C NMR Measurements of Acid–Base Equilibrium Constants
in Alkaline Aqueous Solutions of D-Glucose Tautomers

K. I. Popov, N. M. Sultanova, and H. Rönkkömäki 1889

A New Equation for Calculating the Enthalpies of Dilution
of Solutions of Nonassociated Electrolytes

S. N. Solov'ev, S. V. Senatorova, and E. A. Kolesnik 1892

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCLUSTERS AND NANOMATERIALS

Interaction of Single-Walled Carbon Nanotubes with Sulfuric Acid

*S. I. Kuzina, A. G. Ryabenko, D. P. Kiryukhin, G. A. Kichigina,
A. V. Krestinin, A. I. Mikhailov, and V. F. Razumov* 1896

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Sorption of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ions on the Surface
of Fe(III), Cr(III), and Zr(IV) Oxyhydroxide Hydrogels from Aqueous Solutions

S. I. Pechenyuk, Yu. P. Semushina, and L. F. Kuz'mich

1902

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

On the Mechanism of Multi-Bubble Sonoluminescence

M. A. Margulis

1908

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Influence of the Temperature on Polyelectrolyte Microcapsules:
Light Scattering and Confocal Microscopy Data

A. V. Dubrovskii, L. I. Shabarchina, Yu. A. Kim, and B. I. Sukhorukov

1914

Information For Contributors

1920

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Всесоюзный/Всероссийский семинар по структуре жидкостей и растворов был основан в 1961 году проф. О.Я. Самойловым в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР. Это было время расцвета науки в СССР. Выдающиеся ученые создавали новые научные направления, к ним тянулась молодежь, создавались научные школы. Одним из таких ученых был О.Я. Самойлов. Основанный им Семинар объединил вокруг себя физиков и физико-химиков, занимающихся теорией и практикой жидкостей и растворов. Многие пионерские работы, создавшие затем целые научные направления, обсуждались на этом Семинаре. После смерти проф. О.Я. Самойлова в 1980 г. Семинар продолжал регулярно работать, сохраняя свои традиции и направления. На Семинаре обсуждались новые идеи, новые методы исследования, новые и нетрадиционные подходы к проблемам жидкости и растворов. Циклы докладов были посвящены проблемам подвижности частиц в жидких системах, теории и методам исследования водородной связи, гидрофобным эффектам, статистической механике и термодинамике жидкостей, теории фазовых переходов и др. Ставилось много дискуссионных вопросов, например, о механизме плавления, “прав ли Френкель?”, о структуре жидкой воды и механизме подвижности ее молекул на сетке водородных связей, что дают компьютерные методы исследования жидкостей, переохлажденная и закритическая вода, природа метастабильных состояний, вода в биосистемах и многие другие.

Несколько мемориальных заседаний были посвящены памяти ученых, принимавших активное участие в работе Семинара – памяти основателя Семинара О.Я. Самойлова; крупнейшего специалиста в области статистической теории жидкостей И.З. Фишера; зав. лабораторией математи-

ческих методов исследований Института физической химии АН СССР, крупнейшего специалиста в методе молекулярной динамики А.Г. Гривцова; талантливого физика-теоретика Г.Н. Саркисова.

На заседаниях Семинара выступали с докладами: академик К.А. Валиев, академик А.И. Русанов, чл.-корр. РАН И.Л. Фабелинский, чл.-корр. РАН Г.А. Крестов, чл.-корр. Груз. АН Р.Р. Догонадзе, чл.-корр. РАН Д.Л. Привалов, профессора Н.Д. Соколов, Н.В. Чураев, П.М. Зоркий, А.М. Кузнецов, Г.Н. Зацепина, Ю.И. Наберухин, Г.Г. Маленков, Ю.М. Кесслер, Ю.Я. Фиалков, В.Л. Воейков и многие другие известные ученые нашей страны.

Из иностранных ученых в работе Семинара принимали участие профессора: С.А. Angell (США), J. Barthel, A. Geiger, W. Luck (Германия), J.B. Gill (Англия), Y. Marcus, Yu. Feldman (Израиль), G. Sommen (Нидерланды), L.H. Huyskens (Бельгия), L. Sobczyk (Польша).

Два специальных выпуска “Journal of Molecular Liquids” (1999. V. 82. № 5. и 2003. V. 106. № 2–3) были посвящены материалам Семинара. В них представлены 30 научных статей постоянных участников Семинара.

В настоящее время, когда российская наука переживает довольно трудный период своей истории, Семинар продолжает активно работать. Ряд проблем, обсуждаемых на Семинаре, представлены в настоящем выпуске. В нем публикуются статьи как известных ученых, так и начинающих – Д.Б. Каюмовой, Д.В. Логиновой, Н.И. Исламовой, А.В. Козлова и А.Б. Соловья.

*Председатель Семинара,
доктор хим. наук М.Н. Родникова*

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

УДК 541.536.412

ТЕОРИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

© 2006 г. Г. А. Мартынов

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: gamartyn@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 15.03.2006 г.

Предложена модель метастабильного состояния вещества, согласно которой избыточная потенциальная энергия, запасенная в начальный момент, постепенно передается макроскопическим флуктуациям. Установлено, что в результате потенциальная энергия системы непрерывно уменьшается, а амплитуда флуктуаций – возрастает, что, в конце концов, приводит к самопроизвольному переходу метастабильной системы в термодинамически равновесное состояние. Дано статистическое обоснование предложенной модели и получена система уравнений, описывающая процесс гомогенного образования новой фазы.

Классическая теория нуклеации предполагает, что в метастабильной системе идет непрерывный процесс образования зародышей новой фазы, возникающих в результате *гетерофазных* флуктуаций. Из условия минимума энергии Гельмгольца следует, что зародыш должен иметь или сферическую, или близкую к сферической форму. В зависимости от того, имеет ли этот зародыш размер больше или меньше критического, он или дорастает до макроскопических размеров, или, наоборот, растворяется в материнской фазе. Но, что важно, в классической теории принимается, что и докритические, и сверхкритические зародыши характеризуются одной и той же поверхностной энергией, а это предполагает, что и те, и другие имеют структуру новой фазы, отличную от структуры материнской фазы.

В 70-х годах прошлого столетия рядом авторов была сделана попытка проверить предпосылки гетерофазной теории нуклеации методами молекулярной динамики [1–5]. Она окончилась неудачей: обнаружить гетерофазные флуктуации (т.е. зародыши новой фазы) в численном эксперименте не удалось, переохлажденная жидкость оставалась гомогенной вплоть до момента начала кристаллизации. Недавно эти расчеты были повторены Д.К. Белашенко [6]. Так как эта работа имеет принципиальное значение для дальнейшего, кратко изложу ее основные результаты.

В [6] все расчеты проводились для жидкого рубидия, структура которого характеризовалась многогранниками Вороного. В кристаллическом виде рубидий имеет структуру ОЦК, которой соответствуют многогранники типа 0608. Чтобы в жидком рубидии обнаружить элементы структуры кристалла, в исследуемой системе выделялись многогранники с теми же параметрами Вороного. Конечно, “жидкие” многогранники Вороного большей частью отличались от “кристаллических” своей

формой и размерами, но число плоскостей и ребер у них было такое же, как и у “кристаллических”. Поэтому их можно считать своего рода зародышами новой фазы.

Обнаружено, что в равновесной жидкости при температуре T выше температуры кристаллизации рубидия $T_{cr} = 312$ К число атомов, вокруг которых возникали многогранники типа 0608, не превосходило 2–3%, причем около трети их составляли одиночные атомы; остальные образовывали кластеры, состоящие из двух–четырех частиц, не более. Эти кластеры имели очень рыхлую структуру неправильной геометрической формы, весьма далекую от сферической.

С понижением температуры ниже температуры кристаллизации T_{cr} число кристаллоподобных многогранников возрастало. Одновременно росли размеры кластеров, образованных из этих многогранников. При этом кластеры походили на “щупальца” спрута, более или менее равномерно пронизывающие объем всей жидкости. Форма “щупальцев” все время менялась, так как они находились в динамическом равновесии с окружающей средой, непрерывно поглощая и испуская из себя отдельные атомы. При этом длина “щупальцев” в ряде случаев достигала половины и более размеров ячейки. Но, что важно, в интервале температур от $T^* = 182$ К до $T_{cr} = 312$ К параметры кластеров с течением времени в среднем не менялись.

При понижении температур ниже $T^* = 182$ К размеры кластеров, а также их число резко возрастало. При этом появилась четкая зависимость от времени: с ростом t средние размеры кластеров постепенно увеличивались, причем тем быстрее, чем ниже была температура. Одновременно росла плотность упаковки частиц внутри отдельного кластера. Как только число атомов в каком ни

будь кластере достигало 120–150 частиц, начался его быстрый рост и жидкость расслаивалась на две фазы. И, что интересно, размер критических зародышей не зависел ни от температуры, ни от объема жидкости. Этот факт никак не стыкуется с классической теорией нуклеации

Таким образом, обнаруженный в [1–6] гомофазный механизм эволюции метастабильной фазы является достаточно общим. Во всяком случае, на это указывает тот факт, что в [1–5] он установлен не только для рубидия, но и для лэннард-джонсоновской жидкости. Форма кластеров “новой фазы” очень далека от сферической. Метастабильная фаза скорее напоминает гомогенный раствор кластеров в материнской фазе, чем гетерогенный золь, состоящий из дискретных зародышей и гомогенной дисперсионной среды. Зависимость размеров и числа кластеров “новой фазы” от времени имела место не только при очень низких температурах $T < T^* = 182$ К, но и вообще при всех температурах $T < T_{cr} = 312$ К, лежащих ниже температуры кристаллизации рубидия. Действительно, эксперимент однозначно указывает на то, что время жизни метастабильной фазы закономерно уменьшается с ростом степени пересыщения. А это возможно лишь при условии, что в метастабильной фазе идет непрерывный процесс распада, конечным результатом которого является возникновение макроскопических зародышей. Интенсивность этого процесса должна быть функцией степени пересыщения. Но в интервале температур $T^* < T < T_{cr}$ в рубидии процесс распада, по всей вероятности, протекает столь медленно, что обнаружить его методами молекулярной динамики невозможно из-за того, что продолжительность компьютерного эксперимента слишком мала – она обычно не превосходит нескольких пикосекунд. В то же время при малых пересыщениях жидкость, как известно, может находиться в метастабильном состоянии многие часы, дни и даже годы. Тем не менее, надо признать, что температура $T = T^*$ является в своем роде роковой для метастабильного рубидия: скорость всех процессов при этой температуре увеличивалась скачком.

Обобщая полученные в [1–6] данные, можно утверждать, что при гомофазном механизме образования новой фазы метастабильная жидкость остается пространственно-однородной (с макроскопической точки зрения) в течение всего времени своего существования, т.е. вплоть до момента распада на две равновесные фазы. Но при этом параметры системы непрерывно меняются с течением времени. По всей вероятности, зависимость параметров метастабильной жидкости от времени является тем единственным **макроскопическим** признаком, который отличает метастабильную систему от равновесной.

Метастабильные состояния и термодинамика

Теория гетерофазной нуклеации в основном опирается на постулат термодинамики, согласно которому всякий самопроизвольный процесс, протекающий в веществе, является следствием стремления энергии Гельмгольца системы к минимуму. Но в случае гомофазной нуклеации численный эксперимент в [6] проводился при условии, что число частиц в ячейке задано. Это означает, что средняя плотность вещества метастабильной системы $\rho = N/V = \text{const}$ оставалась в течение всего опыта постоянной. Температура системы $\theta = kT$ также поддерживалась неизменной. Казалось бы, отсюда следует, что подобная система должна находиться в состоянии полного термодинамического равновесия. Но данные численного эксперимента однозначно указывают на то, что в системе идет процесс распада. Однако проследить за ним методами термодинамики невозможно. Действительно, если плотность ρ и температура θ данного тела остаются постоянными, изменения энергии Гельмгольца $dF_N = -S_N d\theta - p dV$ будут тождественно равны нулю. Соответственно, будут неизменными и все остальные характеристические функции системы, что, согласно представлениям термодинамики, возможно только в том случае, если система находится в состоянии абсолютного покоя. Возникшее противоречие между экспериментом и теорией указывает на то, что **процесс распада метастабильной системы не подчиняется законам термодинамики** (что, конечно, не означает, что этот процесс протекает с нарушением законов сохранения массы, импульса или энергии). Впрочем, в этом нет ничего удивительного: термодинамика описывает изменения, происходящие в равновесной системе под влиянием внешних бесконечно медленных (и поэтому не зависящих от времени) воздействий, тогда как гомогенная метастабильная система меняется самопроизвольно без какого-либо вмешательства извне и – в случае больших пересыщений – достаточно быстро.

Флуктуации в метастабильных системах

Итак, классическая теория образования новой фазы предполагает возникновение в метастабильной системе **гетерофазных флуктуаций**, тогда как данные [1–6] однозначно указывают на то, что процесс распада метастабильной фазы может быть следствием только **гомофазных флуктуаций**, не нарушающих пространственную однородность системы. Ниже мы постараемся установить механизм этих флуктуаций.

В [7] Мюнстер, анализируя процесс образования флуктуаций в равновесных системах, указал на то, что потеря устойчивости может быть следствием возникновения комплексных амплитуд флук-

туаций (в равновесных системах они, конечно, являются действительной величиной). На более простом языке это означает, что вместо стационарных волн флуктуаций $\psi = A \cos(\omega t)$ в системе возникают волны $\psi = A e^{\alpha t} \cos(\omega t)$ с амплитудой, возрастающей с течением времени. Возможность возникновения таких волн в дальнейшем была подтверждена расчетами, проведенными в [8] в рамках гидродинамической теории флуктуаций. В этой работе было получено точное решение уравнений гидродинамики, описывающее процесс диссипации случайно возникшей в момент $t = 0$ флуктуации плотности $\delta\rho(t, \mathbf{q}) \ll \rho = \text{const}$. В пределе длинноволновых флуктуаций, которым соответствуют значения безразмерного волнового вектора $K < 1$, это решение имеет вид

$$\delta\rho(\tilde{t}, K) = \delta\rho(0, K) \left[\frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{-K^2 \beta \tilde{t}} + \frac{1}{\gamma} e^{-\Gamma K^2 \tilde{t}/2} [\cos(K\tilde{t}) + K\beta \sin(K\tilde{t})] \right], \quad (1)$$

где

$$\Gamma = \varepsilon - \beta \quad (2)$$

и безразмерные переменные

$$\tilde{t} = c_S^2 t / (a\eta^*)^{1/2} K = (a\eta^*)^{1/2} \frac{k}{c_S}, \quad (3)$$

$$\beta = \frac{ap_p + bp_\theta}{c_S^2 (a\eta^*)^{1/2}}, \quad \varepsilon = \frac{a + \eta^*}{(a\eta^*)^{1/2}},$$

$a = \lambda/\rho C_V$ – коэффициент температуропроводности, λ – коэффициент теплопроводности, C_V – теплоемкость при постоянном объеме, $\eta^* = \frac{1}{m\rho} \left(\xi + \frac{4}{3}\eta \right)$ –

эффективная вязкость, ξ и η – объемная и сдвиговая вязкости, k – волновой вектор, $c_S = (\gamma p_p)^{1/2}$ – скорость звука при нулевой частоте, $\gamma = C_p/C_V$, C_p – теплоемкость при постоянном давлении, $b = \chi/\rho C_V$, χ – коэффициент потенциалопроводности, определяющий в обобщенном уравнении Фурье $\mathbf{I} = -\lambda(d\theta/d\mathbf{q}) + \chi(dp/d\mathbf{q})$ поток потенциальной энергии, $p_p = (\partial p/\partial \rho)_\theta$, $p_\theta = (\partial p/\partial \theta)_p$, p – давление.

Формула (1) является уточнением формулы Каданова–Маунтайна (КМ), надежно подтвержденной данными по Мандельштам–Бриллюэновскому рассеянию света. Но формула КМ была получена в результате приближенного решения уравнений гидродинамики [9], а формула (1) – результат точного решения. Единственное различие между ними заключается в том, что в формуле КМ показатель экспоненты $\Gamma = [a(\gamma - 1)/\gamma + \eta^*]$ всегда положителен, тогда как из (2) следует, что Γ может менять свой знак. Поэтому в теории КМ возникшие флуктуации могут только затухать, тогда

как согласно (2) амплитуда флуктуаций в общем случае может как затухать, так и возрастать с течением времени. До тех пор, пока формула КМ использовалась для описания флуктуаций в равновесных системах, это различие не играло никакой роли. Дело в том, что обобщенная вязкость η^* содержит объемную вязкость ζ , значения которой, как правило, неизвестны. Поэтому при описании экспериментальных данных Γ обычно считалась эмпирической константой. Естественно, что при таком подходе никакого противоречия между теорией и экспериментом быть не могло. Но каких-либо принципиальных ограничений на значения констант ε и β не существует. Поэтому ничто не мешает предположить, что в метастабильных системах разность $\varepsilon - \beta$ может быть отрицательной,

$$\varepsilon \leq \beta, \quad c_S^2(a + \eta) \leq ap_p + bp_\theta. \quad (4)$$

В этом случае амплитуда боковых полос мандельштам–бриллюэновского рассеяния будет экспоненциально возрастать с течением времени, что согласуется с предположением Мюнстера. При этом знак равенства в (4) должен определять кривую сосуществования двух фаз.

Изменение знака константы Γ приводит к радикальным следствиям. Как пишет Мюнстер “...при статистическом обосновании термодинамики подразумевается, что условия устойчивости всегда выполняются. В противном случае флуктуации становятся мнимыми и статистическая сумма расходится” (см. [7], С. 73). Метастабильные состояния вещества, безусловно, относятся к неустойчивым системам. Поэтому термодинамика не может претендовать на их описание, причем независимо от того, является ли механизм образования новой фазы гетеро- или гомофазным.

Внутренняя энергия и давление метастабильной фазы

Рассмотрим теперь поведение боковых полос мандельштам–бриллюэновского рассеяния более детально. Очевидно, что в реальной системе могут одновременно сосуществовать моды с различными значениями волновых векторов k . Среди них наибольший интерес представляют те моды, которым соответствует максимальная скорость распада системы, т.е. моды с большим значением безразмерного вектора K (в (1) показатель экспоненты растет пропорционально K^2). Но, с другой стороны, сама формула (1) справедлива только при условии $K < 1$. Чтобы удовлетворить обоим требованиям, положим $K = 1$. В этом приближении флуктуации плотности, связанные с боковыми по-

лосами мандельштам–бриллюэновского рассеяния, описываются формулой

$$\delta\rho^*(\tilde{t}, K) = \delta\rho(0, K) \frac{1}{\gamma} e^{i/2\tau} \left[\cos\left(\frac{c_S t}{(a\eta^*)^{1/2}}\right) + \beta \sin\left(\frac{c_S t}{(a\eta^*)^{1/2}}\right) \right], \quad (5)$$

где $\tau = [(1/a\eta^*)(ap_\rho + bp_\theta) - c_S^2(a + \eta^*)]^{-1}$ – характерное время распада метастабильной фазы. Этой волне соответствует энергия

$$\delta e = \frac{m}{2} \left(\frac{\partial \delta\rho}{\partial t} \right)^2 = \frac{m}{2} \delta\rho(0, 1) \frac{c_S^2}{a\eta^*} e^{i/2\tau} \left(-\sin\frac{c_S t}{(a\eta^*)^{1/2}} + \beta \cos\frac{c_S t}{(a\eta^*)^{1/2}} \right)^2$$

(здесь мы учли, что характерное время существования метастабильной фазы τ намного превосходит период волны флуктуации $\tau^* = (a\eta^*)^{1/2}/c_S^2$). Усредняя полученное выражение, получим среднюю энергию, поглощаемую волной за один период

$$e^{fl}(t) = \mu e^{i/2\tau}. \quad (6)$$

Но откуда берется энергия для раскочки волн? Из данных, полученных в [6], следует, что структура метастабильной системы непрерывно меняется. А, как известно, любое изменение взаимного расположения частиц неизбежно должно сопровождаться изменением потенциальной энергии системы. Выделяющийся при этом ее избыток и превращается в кинетическую энергию волн флуктуаций. Но чтобы описать этот процесс, надо воспользоваться аппаратом статистической механики.

В статистической механике микроструктура вещества характеризуется l -частичными функциями распределения G_l , где индекс l пробегает все значения от 1 до $N \approx \infty$ (здесь N – полное число частиц в замкнутой изолированной системе). При этом только два макроскопических параметра системы – ее плотность ρ и температура θ – определяются одночастичной функцией распределения G_1 ; все остальные параметры системы выражаются через двухчастичную функцию G_2 . Такое различие обусловлено тем, что одночастичная функция характеризует структуру вещества в лабораторной системе координат, тогда как двухчастичная описывает взаимное расположение частиц внутри корреляционной сферы.

В статистической механике плотность и температура задаются соотношениями

$$\rho(t) = \rho_0 \int_V G_1(\mathbf{p}, t) \frac{d\mathbf{p}}{P^3}, \quad (7)$$

$$\frac{3}{2} \rho(t) \theta(t) = \rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p^2}{2m} G_1(\mathbf{p}, t) \frac{d\mathbf{p}}{P^3}, \quad (8)$$

где \mathbf{p} – импульс частиц, m – их масса частиц и $P = (2\pi m \theta)^{1/2}$ – нормировочный импульс. Поскольку в случае [6] величины ρ и θ оставались постоянными, значения G_1 также не зависели от времени. Поэтому, скорее всего, одночастичная функция распределения G_1 гомогенной метастабильной фазы имела вид распределения Максвелла

$$G_1(\mathbf{p}) = \exp[-p^2/2m\theta], \quad (9)$$

т.е. не отличалась от функции распределения равновесной жидкости.

Рассмотрим теперь двухчастичную функцию распределения G_2 , описывающую распределение плотности внутри корреляционной сферы и, тем самым, определяющую все макроскопические параметры вещества. Из независимости G_1 от времени отнюдь не следует, что и G_2 также должна быть константой.

Предположим, что при $t < 0$ мы с помощью внешней силы создали в системе некоторое метастабильное состояние, которому соответствует начальная энергия одной частицы $e(0)$. Затем в момент $t = 0$ мы “закрываем” систему, полностью изолировав ее от внешнего мира. После этого система, будучи предоставленная самой себе, начинает постепенно эволюционировать. При этом, конечно, ее полная энергия остается постоянной, т.е. $e^{fl}(t) + e(t) = e(0)$. Поскольку по определению

$$e(t) = \frac{3}{2} \theta + \frac{1}{2} \rho \int_0^\infty \Phi(r) G_2(r, t) 4\pi r^2 dr, \quad (10)$$

где $\Phi(r)$ – потенциал взаимодействия, и так как в процессе распада метастабильной фазы ρ и θ остаются постоянными, закон сохранения энергии можно записать в виде

$$\mu e^{i/2\tau} = \frac{1}{2} \rho \int_0^\infty \Phi(r) [G_2(r, 0) - G_2(r, t)] 4\pi r^2 dr. \quad (11)$$

Если теперь положить

$$\delta G_2(r, t) = G_2(r, 0) - G_2(r, t) = \mu e^{i/2\tau} \delta G_2(r), \quad (12)$$

то после сокращения на $\mu \exp(i/2\tau)$ уравнение баланса энергии (11) преобразуется в условие нормировки для разности двухчастичных функций распределения δG_2

$$1 = \frac{1}{2} \rho \int_0^\infty \Phi(r) \delta G_2(r) 4\pi r^2 dr, \quad (13)$$

где

$$\mu = \frac{1}{2} \rho \int_0^{\infty} \Phi(r) G_2(r, 0) 4\pi r^2 dr. \quad (14)$$

Поскольку по определению давление

$$p(t) = \rho \theta - \frac{1}{6} \rho^2 \int_0^{\infty} r \frac{d\Phi(r)}{dr} G_2(r, t) 4\pi r^2 dr, \quad (15)$$

из (12) также следует, что

$$\begin{aligned} \delta p(t) &= p(0) - p(t) = \\ &= -\frac{1}{6} \mu e^{t/\tau} \rho^2 \int_0^{\infty} r \frac{d\Phi(r)}{dr} \delta G_2(r) 4\pi r^2 dr, \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$p(0) = -\frac{1}{6} \mu \rho^2 \int_0^{\infty} r \frac{d\Phi(r)}{dr} G_2(r, 0) 4\pi r^2 dr. \quad (17)$$

Таким образом, в метастабильной системе давление $p(t)$ с течением времени должно падать.

В теории равновесных жидкостей известно еще одно фундаментальное соотношение типа (10) и (15) – уравнение, связывающее двухчастичную функцию распределения с изотермической сжимаемостью. Однако оно не может быть использовано для описания метастабильных систем, так как, в отличие от (10) и (15), оно является следствием большого канонического распределения Гиббса, область применимости которого ограничена только термодинамически равновесными системами.

*“Метастабильная” иерархия
Боголюбова–Борна–Грина–Кирхгофа–Ивона
(ББГКИ)*

Теперь остается только найти уравнения, определяющую функцию $\delta G_2(r, t)$. С этой целью заметим, что исследуемая в [6] система была пространственно-однородной, какие-либо макроскопические процессы переноса в ней отсутствовали. Это означает, что на каждую частицу в среднем действовала сила, равная нулю. В состоянии термодинамического равновесия уравнения баланса сил, действующих на данную частицу, записываются в виде иерархии уравнений ББГКИ (см. [10, 11]).

$$\begin{aligned} \theta \frac{\partial G_l(r_i)}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{\partial U_l}{\partial \mathbf{r}_1} G_l(r_i) + \\ + \rho \int_V \frac{\partial \Phi_{1,l+1}}{\partial \mathbf{r}_1} G_{l+1}(r_i) d\mathbf{r}_{l+1} = 0, \end{aligned} \quad (18)$$

где $U_l = \sum_{i,j=1}^l \Phi(r_{ij})$ – потенциальная энергия группы l частиц. Естественно предположить, что эти уравнения остаются справедливыми и в случае пространственно-однородных метастабильных систем. Полагая в (18) $t = 0$ и вычитая из него уравнения ББГКИ, записанные для $t > 0$, получим при $l \geq 2$

$$\begin{aligned} \theta \frac{\partial \delta G_l(r_i, t)}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{\partial U_l}{\partial \mathbf{r}_1} \delta G_l(r_i, t) + \\ + \rho \int_V \frac{\partial \Phi_{1,l+1}}{\partial \mathbf{r}_1} \delta G_{l+1}(r_i, t) d\mathbf{r}_{l+1} = 0, \end{aligned} \quad (19)$$

где $\delta G_l(r_i, t) = G_l(r_i, 0) - G_l(r_i, t)$.

Подставляя в уравнение для $l = 2$ значение $\delta G_2(r, t)$ из (12), обнаружим, что для того, чтобы баланс сил не нарушался с течением времени, надо предположить, что $\delta G_3(r_i, t) = \mu e^{t/\tau} \delta G_3(r_i)$, и т.д. Полагая на этом основании все $\delta G_l(r_i, t) = \mu e^{t/\tau} \delta G_l(r_i)$, получим после сокращения на $\mu e^{t/\tau}$ цепочку уравнений

$$\begin{aligned} \theta \frac{\partial \delta G_l(r_i)}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{\partial U_l}{\partial \mathbf{r}_1} \delta G_l(r_i) + \\ + \rho \int_V \frac{\partial \Phi_{1,l+1}}{\partial \mathbf{r}_1} \delta G_{l+1}(r_i) d\mathbf{r}_{l+1} = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

для определения функций $\delta G_l(r_i) = G_l(r_i) - G_l(r_i)$, не зависящих от времени. Эта иерархия отличается от обычной иерархии ББГКИ только тем, что в ней условие нормировки накладывается не на одночастичную функцию распределения, а на двухчастичную (см. (13), (14)). Но при этом физический смысл уравнений ББГКИ сохраняется: они, как и раньше, представляют собой систему уравнений баланса сил, действующих на произвольную частицу 1.

Поскольку между метастабильной иерархией ББГКИ (14) и равновесной иерархией ББГКИ (12) сохраняется полное подобие, метастабильную иерархию можно тем же способом что и в [12] преобразовать в метастабильное уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ). Оно будет иметь тот же вид, что и обычное уравнение ОЦ, но только с видоизмененными функциями.

Обсуждение результатов

Таким образом, метастабильные системы относятся к весьма загадочному классу веществ, в которых, с одной стороны, казалось бы, ничего не происходит (во всяком случае, с макроскопической точки зрения ничего не происходит), а с другой, – они почему-то являются неустойчивыми. Но эта неустойчивость такова, что все термоди-

намические условия устойчивости, сформулированные для равновесных систем, в метастабильных жидкостях и газах не нарушается: сжимаемость, теплоемкость и т.д. в них по-прежнему остаются положительными. Следовательно, помимо термодинамических условий устойчивости должно существовать еще какое-то условие, которое автоматически выполняется в равновесных системах, но нарушается в метастабильных. Так как по внешнему виду метастабильные вещества ничем не отличаются от равновесных, это условие может быть связано только с “ненаблюдаемой” характеристикой системы – с ее микроструктурой.

В *гетерофазной теории* предполагается, что скорость распада метастабильной системы регулируется высотой потенциального барьера, возникающего на кривой $F_N(R)$, где R – радиус зародыша и F_N – энергия Гельмгольца системы. В этой теории энергия Гельмгольца играет роль того скрытого параметра, который определяет время жизни метастабильной системы (и, следовательно, степень ее устойчивости).

В *гомофазной теории* предполагается, что никаких зародышей в недрах материнской фазы не возникает; система остается гомогенной вплоть до полного ее распада. Но при этом считается, что в метастабильной системе с момента ее создания и до момента распада идет *непрерывный* процесс изменения микроструктуры вещества. Этот процесс сопровождается выделением запасенной в системе избыточной потенциальной энергии. А так как температура (т.е. средняя кинетическая энергия частиц) при этом не меняется и так как, кроме того, система является замкнутой и изолированной от внешнего мира, выделившаяся энергия может превращаться только в кинетическую энергию флуктуаций; другого способа поглощения этой энергии просто не существует. Поскольку энергия выделяется непрерывно, амплитуда флуктуаций (а, значит, и их энергия) также непрерывно возрастает. Как только она достигнет определенной величины, система теряет устойчивость и расслаивается на две фазы: на материнскую среду и макроскопические зародыши, рост которых затем продолжается за счет диффузии вещества к поверхности зародыша. Таким образом, в гомофазной теории движущей силой, определяющей скорость распада метастабильной системы, является избыточная потенциальная энергия, которую мы сообщаем системе в момент формирования метастабильного состояния.

Давно известно, что интенсивность процесса распада метастабильной фазы (и, тем самым, время ее жизни) определяется пересыщением, создаваемым в начальный момент. Однако смысл этого термина до сих пор был, в сущности, непонятен: что такое пересыщение и как оно связано с

микроструктурой метастабильной системы? В гомофазной теории этот термин определяется однозначно: пересыщение – это тот избыток (по отношению к абсолютному минимуму) потенциальной энергии, который вводится в систему в начальный момент. Это определение, однако, требует некоторых пояснений.

Как известно, в термодинамике вообще нет такого понятия как “потенциальная энергия”. Но уже в статистической механике оно появляется: в показателе экспоненты Гиббса $G_N = \exp[(F_N - U_N(r_{ij}))/\theta]$ помимо энергии Гельмгольца F_N , имеющей смысл нормировочной константы, стоит также потенциальная энергия системы $U_N = \sum_{i,j}^N \Phi(r_{i,j})$. При этом обычно никаких ограничений, кроме того, что U_N должна быть больше некоторой константы, на потенциальную энергию не накладывают. Но когда стали вычислять гиббсовскую экспоненту методом Монте-Карло, оказалось, что этого недостаточно. Выяснилось, что для того, чтобы распределение Гиббса однозначно описывало состояние системы, нужно также потребовать, чтобы потенциальная энергия системы $U_N = \sum_{i,j}^N \Phi(r_{i,j})$ при любом перемещении частиц оставалась постоянной и равной своему минимальному значению, $U_N = \min U_N$. Что, впрочем, и не удивительно: любая механическая система может находиться в состоянии равновесия бесконечно долго только тогда, когда ее потенциальная энергия минимальна. И хотя в термодинамике это требование не включается в перечень показателей устойчивости, в статистической механике оно играет важную роль, так как только благодаря ему задача вычисления распределения Гиббса становится однозначной.

Итак, метастабильные системы отличаются от равновесных тем, что в них не выполняется условие минимальности потенциальной энергии; внесенная в них в момент формирования потенциальная энергия не успевает высвободиться – она как бы “вмораживается” в вещество. Возникшая таким образом разность энергий $U_N - \min U_N > 0$ и создает ту силу, под влиянием которой структура метастабильной фазы непрерывно меняется. Этот процесс, с одной стороны, тормозится силами трения – если они велики, изменение структуры может происходить очень медленно, а с другой – ускоряется флуктуациями, которые облегчают частицам переход из невыгодного состояния с более высокой потенциальной энергией в более выгодное состояние с меньшей потенциальной энергией. А так как флуктуация – случайное событие, которое с равной вероятностью может произойти в любой точке системы, то процесс понижения потенциальной энергии не нарушает гомогенности вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rahman A., Mandell M.J., McTague J.P.* // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. № 4. P. 1564.
2. *Mandell M.J., McTague J.P., Rahman A.* // *Ibid.* 1976. V. 64. № 9. P. 3699.
3. *Hsu C.S., Rahman A.* // *Ibid.* 1979. V. 70. № 11. P. 5334.
4. *Hsu C.S., Rahman A.* // *Ibid.* 1979. V. 71. № 12. P. 4974.
5. *Mandell M.J., McTague J.P., Rahman A.* // *Ibid.* 1977. V. 66. № 7. P. 3070.
6. *Белащенко Д.К.* // *Журн. физ. химии.* 2006. № 12. (в печати).
7. *Мюнстер А.* // *Термодинамика необратимых процессов.* М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
8. *Мартынов Г.А.* // *ТМФ.* 2004. Т. 139. № 2. С. 706.
9. *Hansen J.P., McDonald I.R.* // *Theory of simple Liquids.* London, N.Y.: Academic Press, 1976.
10. *Martynov G. A.* // *Fundamental Theory of Liquids.* Bristol, N.Y.: Adam Hilger, 1992.
11. *Мартынов Г.А.* // *ТМФ.* 2003. В. 134. № 2. С. 325
12. *Мартынов Г.А.* // *Там же.* 1975. В. 22. № 2. С. 260.

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА
ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ВОПРОСЫ МИКРОДИНАМИКИ В ЖИДКОСТЯХ И РАСТВОРАХ

© 2006 г. Ю. П. Сырников, Н. В. Пенкина, М. Н. Родникова

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

Поступила в редакцию 6.02.2006 г.

Предложена модель, в которой жидкость рассматривается как система взаимодействующих нелинейных осцилляторов и пространственное расположение этих осцилляторов создает самоорганизующиеся структуры.

Микродинамика в жидкостях и растворах – это прежде всего, динамика нелинейных колебаний. Структура должна рассматриваться как пространственно-временная самоорганизация. Такой подход естественным образом связывает структуру и кинетические свойства жидких систем.

В эксперименте обычно измеряется макроскопический отклик системы на внешнее воздействие. Информацию о микродинамике и структуре получают, привлекая какую-либо модель. Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные и развитие теоретических исследований показывают, что модель “скачков-ожиданий” не пригодна для описания молекулярной динамики в жидкостях и растворах [1]. Движение частиц в жидкостях складывается из одночастичных и коллективных. Анализ конкретного характера одночастичных движений показывает, что они также коллективны и кооперативны. Такие параметры, как энергия активации скачка, до сих пор используемые для описания микродинамики в жидкостях и растворах, не имеют физического смысла, а структурные выводы, которые делают на основании этих параметров, не обоснованы и не надежны.

Соотношение, связывающее коэффициент сдвиговой вязкости с так называемой энергией активации, строго говоря, некорректно, даже если считать модель скачков истинной. В рамках этой теории коэффициент вязкости получают из коэффициента подвижности в продольном поле и соотношения Эйнштейна – Смолуховского. При этом предполагается, что молекулу можно рассматривать как броуновскую частицу. Но коэффициент сдвиговой вязкости определяется поперечным переносом импульса, и строгий вывод в рамках дырочной теории дает рост вязкости с температурой, что противоречит эксперименту [2].

Центральной проблемой является вопрос, чем определяется скорость структурных перестроек или, другими словами, время структурной релаксации. Старый ответ – вероятностью скачка или временем оседлости. Однако для структурной ре-

лаксации скачки не обязательны. Строгое вычисление времен структурной релаксации из кинетических уравнений практически не реально. Поэтому все равно необходима модель, но более реальная, чем модель скачков.

При описании микродинамики жидкостей и растворов V-структуры [3] можно рассматривать как систему взаимодействующих нелинейных осцилляторов. При этом жидкое состояние оказывается состоянием структурной неустойчивости. Время перестройки локальной структуры следует понимать как время перехода системы осцилляторов к новому распределению по частотам и положениям равновесия в результате изменения параметров. Временные характеристики таких процессов определяются нелинейными явлениями типа диффузии Арнольда [4, 5] и в качестве времени структурной релаксации можно принять время диффузии Арнольда. Этот подход дает сильную зависимость времени релаксации от температуры без всякого привлечения модели скачков, активированного комплекса, энергии активации и других подобных характеристик. Поступательные и вращательные степени свободы оказываются связанными через нелинейность ротационных и трансляционных колебаний. Рассмотрим это подробно.

Движение частицы в жидкости, в основном, представляет собой нелинейные колебания. Под нелинейностью понимается зависимость резонансной частоты от амплитуды. Нелинейность играет существенную, если не основную, роль в смещении положений равновесия, около которых происходят колебания. Имеется ряд работ (например, [6–8]), в которых модель нелинейных колебаний используется для описания тех или иных деталей молекулярного движения в жидкостях. Известно, что именно нелинейность является причиной теплового расширения кристалла. Перестройка структуры и нелинейность молекулярных колебаний тесно связаны. Действительно, тепловое расширение кристалла происходит в результате смещения положения равновесия или, другими словами,

центра колебаний, в результате роста амплитуды колебаний с ростом температуры. Наоборот, изменение относительного расположения частиц должно приводить к смещению центров колебаний, изменению резонансных частот и переходу к новому спектру колебаний. Все эти процессы происходят не мгновенно, существенную роль играет в них взаимодействие колебаний разных степеней свободы, и временные характеристики таких структурных перестроек определяются нелинейными процессами типа диффузии Арнольда. Центральным понятием в этом случае будет понятие нелинейного резонанса. При этом исследуемая колебательная система подразделяется на “невозмущенную часть” и “возмущение”. Кавычки подчеркивают некоторую неопределенность такого разделения. Движение невозмущенной системы предполагается полностью известным. Возмущение считается малым. Под резонансом понимается близость некоторых частот системы между собой или близость к частотам внешнего возмущения. Для линейных колебаний в этом случае происходит либо полный обмен энергией между соответствующими степенями свободы, называемый резонансом связей, либо неограниченный рост полной энергии системы – внешний резонанс. В нелинейных системах эти процессы протекают совершенно по-другому.

Нелинейные колебания отличаются от линейных следующими свойствами. Это, во-первых, агармоничность колебаний, то есть наличие в их спектре частот, кратных основной, и, во-вторых, неизохронность, то есть зависимость основных частот и гармоник от амплитуды или энергии колебаний. Нелинейные колебательные системы замечательны тем, что в них могут происходить процессы автоподстройки и стабилизации. Так, в результате неизохронности колебаний стабилизируется действие резонансного возмущения. Механизм такой стабилизации состоит в том, что возмущение изменяет энергию колебаний, а следовательно, и частоту, что приводит к нарушению резонанса, и изменение энергии прекращается. Нелинейные процессы приводят к явлениям самоорганизации систем. Строго говоря, любая реальная кристаллическая решетка, в которой имеется тепловое движение, есть результат пространственной самоорганизации частиц за счет нелинейных колебаний.

При плавлении происходит разрушение самоорганизации со строгой периодичностью в расположении центров колебаний, и система распадается на некоторые кластеры, внутри которых по-прежнему сохраняется некоторая самоорганизация, однако взаимодействие с окружением (состоящим, естественно, из таких же кластеров) все время ее нарушает. Таким образом, тепловое движение в жидкости состоит в нелинейных колебаниях около некоторых центров, определяемых

этим же колебаниями, и смещениях этих центров относительно друг друга в результате возмущений со стороны окружения и соответствующих резонансно-диффузионных процессов перераспределения энергии по степеням свободы. Характерным временем в таких процессах можно считать время диффузии Арнольда [4, 5]. Поскольку в нашем случае это время определяет скорость перестройки структуры, а точнее, скорость размешивания в фазовом пространстве, его можно рассматривать как время структурной релаксации.

Если в системе имеется только один резонанс, то он может стабилизироваться нелинейностью. Но если имеется несколько резонансов, и эти нелинейные резонансы взаимодействуют, картина движения существенно меняется. Каждый нелинейный резонанс имеет сепаратрису, которая стохастически разрушается возмущением [9]. В фазовом пространстве возникают стохастические слои, вдоль которых система может блуждать. Если число степеней свободы больше двух, то различные резонансы пересекаются друг с другом в фазовом пространстве системы и может возникать неограниченное блуждание системы по резонансам. Это блуждание и называется диффузией Арнольда. Для коэффициента диффузии по Арнольду в пространстве энергий имеем

$$D \sim H_c^2 / \tau_D, \quad (1)$$

где H_c – значение гамильтониана, соответствующего сепаратрисе, что в нашем случае соответствует амплитуде колебаний, сравнимой с межмолекулярным расстоянием; τ_D – время диффузии, которое определяет время потери устойчивости. Оценки [3] этого времени дают;

$$\tau_D \cong \frac{1}{\omega_0 \varepsilon} \exp \frac{2\pi}{\varepsilon^{1/2}}, \quad (2)$$

где ω_0 – частота колебаний невозмущенного движения, ε – параметр возмущения.

В нашем случае возмущение является тепловым движением, поэтому для параметра возмущения ε возможно принять следующее соотношение:

$$\varepsilon = \kappa_B T / \Delta W, \quad (3)$$

где $\Delta W = H_c - H_0$; H_0 – гамильтониан (энергия) частицы при нулевой амплитуде колебаний. Это достаточно естественное предположение дает сильную зависимость характерного времени (τ_D) от температуры. Именно сильная температурная зависимость времени структурной релаксации является причиной живучести теории активированных скачков. Окончательно для времени диффузии получим:

$$\tau_D \cong \frac{1}{\omega_0 \kappa_B T} \exp \left[2\pi \left(\frac{\Delta W}{\kappa_B T} \right)^{1/2} \right]. \quad (4)$$

Параметр ΔW никоим образом нельзя рассматривать как энергию активации. Предлагаемая модель молекулярной динамики рассматривает перестройку структуры как результат, прежде всего, перераспределения энергии по степеням свободы, что может приводить к потере устойчивости некоторого кластера. Экспонента здесь появляется не как больцмановский множитель, а совсем по другим причинам. Возникает естественный вопрос о соответствии соотношения (4) эксперименту. Теория активационных скачков длительное время находила свое подтверждение в линейной зависимости логарифма кинетических коэффициентов от обратной температуры. Однако эта линейность выполняется лишь приблизительно. Примерно так же выполняется линейность логарифма кинетического коэффициента и от корня квадратного от обратной температуры. Таким образом, температурная зависимость, даваемая моделью диффузии Арнольда, ничуть не хуже согласуется с экспериментом, чем температурная зависимость в теории активированных скачков. Сравнение с вязкостью проводится потому, что вязкость достаточно просто связана со временем релаксации по координатам:

$$\eta = \mu_{\infty} \tau, \quad (5)$$

где μ_{∞} – мгновенный модуль сдвига, τ – время структурной релаксации. Поскольку мгновенный модуль сдвига зависит от температуры слабо, можно с достаточно хорошей точностью считать, что температурная зависимость логарифма вязкости равна температурной зависимости логарифма времени структурной релаксации.

Таким образом, из изложенного выше видно, что сильную температурную зависимость можно получить и не прибегая к представлениям об активационных процессах. Потеря устойчивости колебательной системы совсем не предполагает обязательную смену соседей. Может просто измениться их взаимное расположение. С другой стороны, смещение частиц друг относительно друга может происходить и без потери устойчивости, а за счет изменения положений центров колебаний при изменении амплитуды. Когда говорят о разрушении V-структуры, то обычно считают, что это происходит за счет разрыва связей. Однако правильнее говорить, что связи или молекулярные контакты нарушаются, когда V-структура теряет устойчивость как колебательная система.

Растворенное вещество существенно меняет колебательную устойчивость структур растворителя. В физической химии растворов растворенное вещество часто классифицируют по влиянию на структуру растворителя и говорят о “разрушителях” и “укрепителях” структуры. В терминах модели жидкости как системы нелинейных взаимодействующих осцилляторов эти понятия становятся

вовне естественными. “Укрепитель” структуры – это вещество, которое повышает колебательную устойчивость структур растворителя, “разрушитель”, соответственно, понижает. При этом энергия межмолекулярных взаимодействий совсем не обязательно увеличивается в случае “укрепителя” структуры и уменьшается в случае “разрушителя”. Дело именно в устойчивости колебательной структуры по отношению к возмущению. Таким образом, подход к структурным изменениям в жидкости с позиций нелинейных колебаний дает естественную связь структуры и молекулярной динамики. Структура есть результат молекулярной динамики, а основное характерное время этой динамики – время потери устойчивости структуры. При этом топологические аспекты структуры, и именно топология взаимного расположения центров колебаний, существеннее, чем чисто геометрические характеристики структуры.

Времена структурной релаксации можно получить из сдвиговой вязкости, используя соотношение (5). Для этого надо иметь значение мгновенного модуля сдвига μ_{∞} . Прямой процедуры измерения этой величины нет. Однако, если известно значение модуля сдвига для твердой фазы, то, используя факт его слабой температурной зависимости, можно с достаточно хорошей точностью оценить μ_{∞} экстраполяцией к температурам жидкой фазы. Такая оценка была сделана для воды (2). Результаты даны в таблице.

К сожалению, в большинстве случаев, особенно для растворов, измерить модуль сдвига для твердой фазы невозможно. Единой твердой фазы может и не быть. В этом случае модуль сдвига можно оценить по внутренней энергии. Мгновенный модуль сдвига пропорционален внутренней энергии единицы объема [10].

$$\mu_{\infty} = au. \quad (6)$$

Коэффициент a близок к единице.

Внутренняя энергия, с хорошей степенью точности, может быть приравнена к теплоте испарения $Q_{\text{исп}}$ или энергии образования вещества $Q_{\text{обр}}$. В таблице для воды сравниваются значения μ_{∞} , полученные экстраполяцией к высоким температурам модуля сдвига поликристаллического льда при 0°C, и теплота испарения на единицу объема $Q_{\text{исп}}$ и приводятся времена релаксации, вычисленные по формулам:

$$\tau_1 = \eta/\mu_{\infty}, \quad \tau_2 = \eta/Q_{\text{исп}}. \quad (7)$$

Совпадение достаточно хорошее.

В случае растворов и жидких смесей можно говорить о среднем времени структурной релаксации для системы; при этом мгновенный модуль сдвига бинарной смеси определяется соотношением [9, 11]:

Сопоставление времен релаксации τ , вычисленных по формулам (7) из сдвиговой вязкости η с использованием мгновенных модулей сдвига μ_∞ и теплот испарения на единицу объема $Q_{\text{исп}}$, для воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\eta \times 10^3, \text{Па с}$	$\mu_\infty \times 10^{-9}, \text{Н/м}^2$	$\tau_1 \times 10^{12}, \text{с}$	$Q_{\text{исп}} \times 10^{-9}, \text{Дж/м}^3$	$\tau_2 \times 10^{12}, \text{с}$
0	1.79	3.4	0.53	2.49	0.72
20	1.00	2.8	0.35	2.44	0.41
40	0.65	2.3	0.28	2.40	0.27
70	0.50	1.7	0.23	2.33	0.21
100	0.28	1.3	0.21	2.25	0.12
120	0.23			2.19	0.10
140	0.196			2.14	0.09
160	0.174			2.07	0.08

$$\mu_\infty = n_a^2 \mu_\infty^{aa} + 2n_a n_b \mu_\infty^{ab} + n_b^2 \mu_\infty^{bb}, \quad (8)$$

где μ_∞^{aa} , μ_∞^{bb} – мгновенные модули сдвига чистых компонентов, μ_∞^{ab} – “перекрестный модуль сдвига” (т.е. такой модуль, который имела бы система, если бы все взаимодействия между одинаковыми частицами были бы выключены), n_a , n_b – мольные доли соответствующих компонентов. Выражение (8) аналогично выражению для внутренней энергии бинарной системы с парным взаимодействием. Следовательно, соотношение (6) можно также считать справедливым и для бинарных систем. Таким образом, открывается возможность оценивать времена структурной релаксации в растворах. При таких оценках особую пользу может оказать метод обобщенного описания вязкости [12, 13].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32605) и грантом ОХНМ РАН 4.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сырников Ю.П. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 2. С. 51.
2. Сырников Ю.П. // Химия и технология воды 1980. Т. 2. № 6. С. 491.
3. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: изд-во физ.-мат. лит. 1961. С. 280.
4. Заславский Г.И. Стохастичность динамических систем. М.: Наука. 1984. С. 271.
5. Лихтенберг А., Либерман М. Регулярная и стохастическая динамика. М.: Мир, 1984. С. 526.
6. Chu Shu-Yuan, Sposito Garrison // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 6. P. 2539–2546.
7. Давыдов А.С. Солитоны в молекулярных системах. М.: Наука, 1984. С. 268.
8. Rolfe T.J., Rice S.A., Dancz J.A. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 1. P. 26.
9. Сырников Ю.П. // Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях. Иваново, 1986. С.58.
10. Форстер Д. Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции. М.: Атомиздат. 1980. С. 288.
11. Брук-Левинсон Э.Т., Вихренко В.С., Немцов В.Б., Ротт Л.А. // Изв. вузов. Сер. физика. 1970. № 2. С. 637.
12. Пенкина Н.В. // Журн. физ. химии 1977. Т.51. № 3. С. 637.
13. Пенкина Н.В. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Санкт-Петербург, 1997.

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

УДК 541.571.9

ВРЕМЕНА ЖИЗНИ И ДИНАМИКА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ЖИДКОЙ ВОДЫ

© 2006 г. Н. А. Чумаевский, М. Н. Родникова, С. А. Виноградов

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

E-mail: chumaevskii@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 20.02.2006 г.

На основании данных раман-спектроскопии легкой, тяжелой и полутяжелой воды в области валентных О–Н- и О–D-колебаний и модели независимых осцилляторов показано, что особенностью жидкофазного состояния воды является неравноценность водородного связывания О–Н-групп молекул воды. С этих позиций рассмотрен вопрос о структуре жидкой воды и механизме подвижности ее молекул.

Наличие жидкофазного состояния воды – необходимое условие жизни на нашей Планете. Тем не менее ее обитатели до сих пор не имеют ясного представления о структуре жидкой воды. Изучены физико-химические свойства газообразного состояния воды [1], колебательные и вращательные спектры [2], в которых можно обнаружить даже вращательные полосы *орто*- и *пара*-воды¹ [3]. Для твердофазного состояния известны 13 кристаллических и три аморфных модификаций льдов, отличающиеся друг от друга разной плотностью – лед низкой (0.94 г/см^3), высокой (1.1 г/см^3) и сверхвысокой плотности (1.25 г/см^3) [4, 5].

Трудности в понимании специфики структуры жидкой воды связаны со спецификой жидкого состояния – конденсированная, но подвижная фаза. Именно интенсивное тепловое движение частиц при таком же взаимодействии, как в твердой фазе, создает трудности при исследовании структуры жидкой воды и механизма подвижности ее молекул. На ранних стадиях исследования жидкой воды придерживались аналогии ее с газообразной или кристаллической фазами. Так, на первых этапах исследования жидкой воды методом раман-спектроскопии привлекался ферми-резонанс для объяснения спектра в области валентных О–Н-колебаний ($\nu_1 \sim 3400 \text{ см}^{-1}$, $2\nu_2 \sim 3200 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 \sim 3600 \text{ см}^{-1}$). В то же время для газообразного состояния воды $\nu_1 = 3657 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$ [2] и известна температурная зависимость интенсивностей этих полос.

Подвижность же молекул жидкой воды связывали с пустотным механизмом, считая, что в жидкой воде по аналогии со льдом Ih имеются пустоты, которые могут заполняться при тепловом движении ее молекулами [6]. Мы приводим только эти два наиболее характерных примера.

Было предложено много различных моделей жидкой воды, которые можно разделить на два типа – континуальные и смешанные [7]. В 60–80-х гг. прошлого века интенсивно исследовались раман-спектры жидкой воды [8].

В данной работе мы излагаем свое понимание проблемы структуры жидкой воды и механизма подвижности ее молекул, обращая внимание на те оригинальные факты, которые были впервые получены нами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

1. В 1998 г. нами в раман-спектрах легкой, тяжелой и полутяжелой воды обнаружена более сложная форма полос валентных О–Н- (а также и О–D-) колебаний (рис. 1, 2) [9], чем наблюдалось ранее.

Следует отметить некоторые особенности эксперимента. Раман-спектры были сняты с использованием спектрометра ДФС-24 (ЛОМО, Россия) с линейной шкалой длин волн. В качестве возбуждающей использована зеленая линия 514.5 нм аргонового лазера ПЛА-120 (Carl Zeiss). Съемка велась с использованием интерференционного светофильтра. Спектры были получены в поляризациях I_{\parallel} и I_{\perp} с использованием поляризационной призмы и пластинки в половину длины волны ($\lambda/2$, I_{\parallel} и I_{\perp} – интенсивности рассеянного света с электрическим вектором, параллельным и перпендикулярным электрическому вектору падающего излучения).

¹ Авторы наблюдали полосы *орто*- и *пара*-воды в атмосферных парах с помощью длинноволнового спектрофотометра FIS-21 (рабочий диапазон $10\text{--}500 \text{ см}^{-1}$) – 36.05 см^{-1} (*орто*), 37.14 см^{-1} (*пара*), их соотношение 3 : 1.

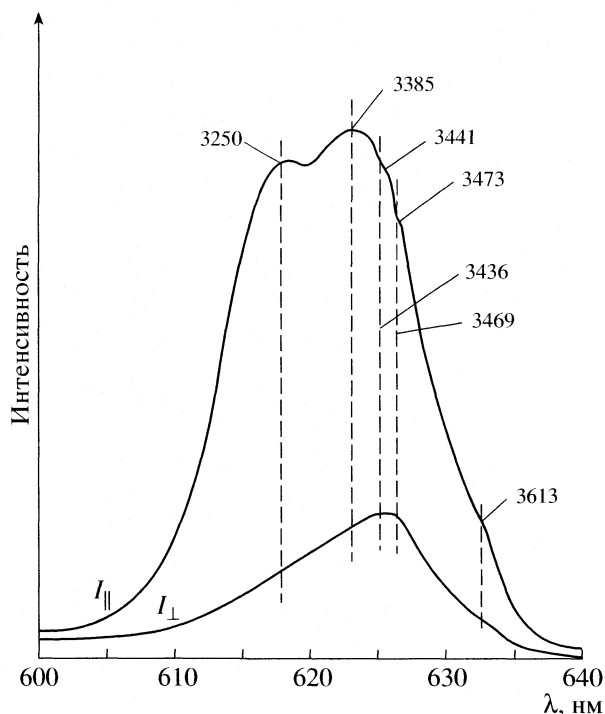


Рис. 1. Раман-спектры H_2O ; область валентных О–Н-колебаний; здесь и на других рисунках приведены значения ν , cm^{-1} .

Образцы воды были помещены в капиллярные кюветы диаметром 1 мм. Были использованы либо бидистиллат воды, либо вода специальной очистки (Milli-Q) с сопротивлением ~ 18 МОм. Применялась D_2O (99.9%) торговой марки “Iso-

top” без дальнейшей очистки. Исследовались растворы различной моляльной концентрации m . Съемка раман-спектров велась при обычных условиях ($\sim 23^\circ\text{C}$) без термостатирования.

Обнаружение двух новых составляющих (3441 и 3473 cm^{-1}) полосы валентных О–Н-колебаний приблизило нас к пониманию и объяснению особенностей структуры, свойств и динамики жидкой воды. Наличие этих двух составляющих полос колебаний О–Н(О–D) подтверждается также изотопным отношением частот О–Н- и О–D-колебаний [$\nu(\text{O–H})/\nu(\text{O–D}) \sim 1.36$] (рис. 2). Оказалось, что обнаруженные нами в спектрах легкой, тяжелой и полутяжелой воды новые составляющие могут быть выделены в раман-спектрах растворов хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов (рис. 2). Интересно, что все хлориды (независимо от катиона) “выделяют” в раман-спектрах только составляющую 3441 cm^{-1} , а иодиды – 3473 cm^{-1} .

2. Из работы [10] видно, что природа слабых компонент (3441 , 3473 и 3613 cm^{-1}) полос валентных О–Н- и О–D-колебаний одинакова. Общая картина для H_2O , D_2O , с одной стороны, и HOD – с другой, видна в раман-спектрах (рис. 2, 3). В случае HOD в области О–Н-колебаний видны и “выделяются” (в случае растворов) практически одинаковые по частотам с H_2O составляющие 3441 и 3472 cm^{-1} (см. рис. 1). В области О–D-колебаний видны и “выделяются” (в случае растворов) практически одинаковые по частотам с D_2O составляющие 2527 и 2553 cm^{-1} (см. рис. 2б). Это очень существенный факт, на основании которого несколько позже будет сделано важное

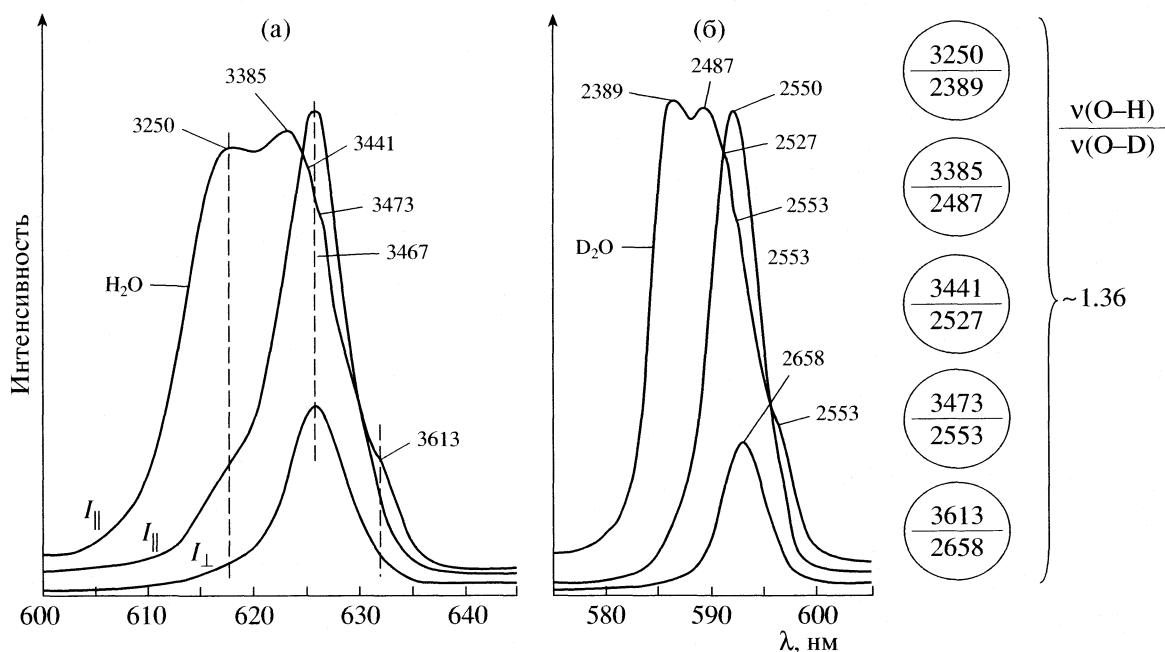


Рис. 2. Раман-спектры H_2O и насыщенного раствора KI в H_2O (а), D_2O и насыщенного раствора KI в D_2O (б) в интервале валентных О–Н- и О–D-колебаний.

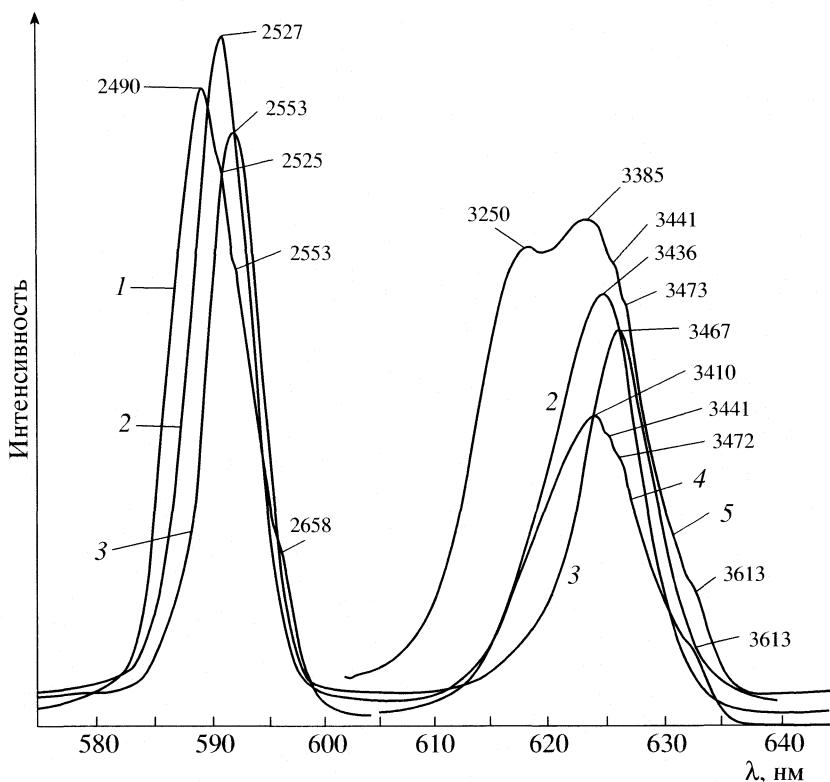


Рис. 3. Раман-спектры: 1 – HOD (45% D₂O в H₂O); 2 – насыщенный раствор LiCl в HOD; 3 – насыщенный раствор KI в HOD, 4 – HOD (35% H₂O в D₂O), 5 – H₂O.

заклучение. Компьютерное разложение полос валентных колебаний O–H (H₂O) и O–D (D₂O) на гауссовы составляющие дает следующий результат: наряду с самой интенсивной низкочастотной составляющей имеется по четыре более слабых по интенсивности составляющих, формирующих высокочастотную часть полос валентных колебаний O–H (O–D).

3. В случае растворов 1 : 1-электролитов с увеличением концентрации, к примеру, для раствора CsCl наблюдается плавный сдвиг “начальной” полосы (частота 3385 см⁻¹) к положению (по частоте) первой составляющей 3441 см⁻¹ при неизменной по частоте (но меняющейся по интенсивности) составляющей 3250 см⁻¹. Наблюдается примерно такая же картина, как и в случае температурного хода частот составляющих ~3250 и ~3400 см⁻¹ (см. [11]), – первая – уменьшается по интенсивности, сохраняя свою частоту, а вторая – с ростом температуры в интервале 100–300°C сдвигается практически до 3570 см⁻¹.

В раман-спектрах растворов солей с большими по размерам анионами (Cl⁻, Br⁻, I⁻) происходит сдвиг полос валентных колебаний O–H(O–D) в высокочастотную сторону. В то же время “маленький” ион F⁻ вызывает обратный эффект (рис. 4). Если сравнивать эти факты с температур-

ной зависимостью полос валентных колебаний O–H(O–D), то их сдвиг к высоким частотам аналогичен эффекту повышения температуры образца, а сдвиг в низкочастотную часть – эффекту понижения температуры.

С повышением температуры более четко проявляются плосы “слабых” компонент валентных O–H-колебаний H₂O и HOD. Такую же картину можно наблюдать и в случае раман-спектров D₂O при разных температурах.

4. В 1998 г. нами была предложена модель вращательных переориентаций молекул в жидкой воде [9], которая была подтверждена всем последующим ходом исследований раман-спектров жидкой воды. В соответствии с этой моделью, объемная сетка водородных связей воды содержит в себе как минимум четыре конформера с разными положениями центральной молекулы относительно четырех ее ближайших соседей, расположенных вокруг нее по вершинам, близким к тетраэдральному положению (рис. 5). Такая модель соответствует экспериментальному обнаружению (впервые) в жидкой воде фуркатных (разветвленных), в частности би- и трифуркатных водородных связей.

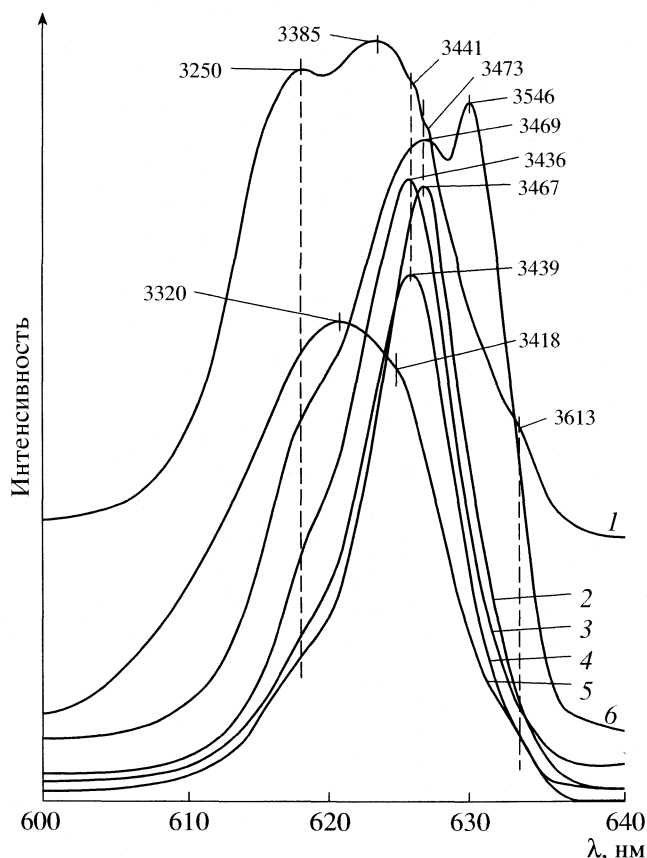


Рис. 4. Раман-спектры H_2O (1) и растворов различных солей в H_2O : 2 – 8.9 м KI, 3 – 17.1 м LiCl, 4 – 7.7 м LiBr, 5 – 27.3 м CsF, 6 – 6.7 м NaClO_4 . Ионные радиусы (Å) (по Гольдшмидту): F^- – 1.33, Cl^- – 1.81, Br^- – 1.96, I^- – 2.20, ClO_4^- – 2.36.

Интерпретация колебательных спектров жидкой воды в области валентных колебаний O–H(O–D) (табл. 1) стала возможной на основании впервые предложенной нами для этой цели модели независимых осцилляторов, корректность использования которой непосредственно следует из пункта 2 данной работы (см. также [12]). В случае H_2O и D_2O имеется по четыре конформера, а в случае HOD – семь (табл. 1). В табл. 1 представлены также результаты ориентировочной оценки содержания каждого из конформеров для H_2O и D_2O при обычных условиях. Любопытно, что процентное содержание линейных H-связей в сетке водородных связей воды суммарно для всех четырех конформеров близко к 50%.

5. Впервые нами были оценены энергии водородных связей для каждого из конформеров H_2O . Величины энергий H-связей 1 и 2 (E_1 и E_2 , кДж/моль) были получены из графика (рис. 6) с использованием частот внутренних валентных

O–H-колебаний, зависящих от величины энергии водородного связывания:

Конформер	I	II	III	IV
E_1	20	20	10	10
E_2	14	11.2	11.2	3.6

Для наиболее симметричного конформера I различие в энергии H-связей O–H-групп молекул воды близко к 6 кДж/моль, что свидетельствует о неравноценности водородного связывания каждой из O–H-групп молекулы жидкой воды и о корректности использования модели независимых осцилляторов. Такое различие в энергиях H-связывания O–H-групп может служить импульсом к последовательной переориентации молекулы воды с переходом ее вращательного движения к близкому ему по энергии трансляционному перемещению.

Зная энергии водородных связей и используя формулу Френкеля [13]

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT),$$

где τ – время жизни водородных связей, $\tau_0 = 1/2\nu c$ – характеристическое время частот колебаний (ν_i), c – скорость света, E – энергия водородных связей, можно найти времена жизни различных водородных связей жидкой воды (см. табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных экспериментальных данных по раман-спектрам легкой, тяжелой и полутяжелой воды позволяет сделать следующие выводы об особенностях и специфике структуры жидкой воды, временах жизни и динамике водородных связей в ней.

Жидкая вода образует объемную сетку водородных связей, состоящую из пентамеров различной конформации (рис. 5), таких конформеров может быть, по крайней мере, четыре. Характерная особенность объемной сетки водородных связей – неравноценность водородного связывания O–H-групп каждой молекулы жидкой воды. Это является отличительной чертой жидкофазного состояния воды в отличие от газообразной и твердой фазы. Указанную особенность жидкого состояния воды отражает предложенная нами модель вращательных переориентаций молекул жидкой воды [9]. В зависимости от температуры и наличия в воде посторонних частиц разных размеров (например в растворах 1 : 1 электролитов с анионами разных ионных радиусов) происходит деформация объемной сетки H-связей с возможным встраиванием в нее анионов, приводящая к изменению числа конформеров или положения центральной молекулы пентамеров по отноше-

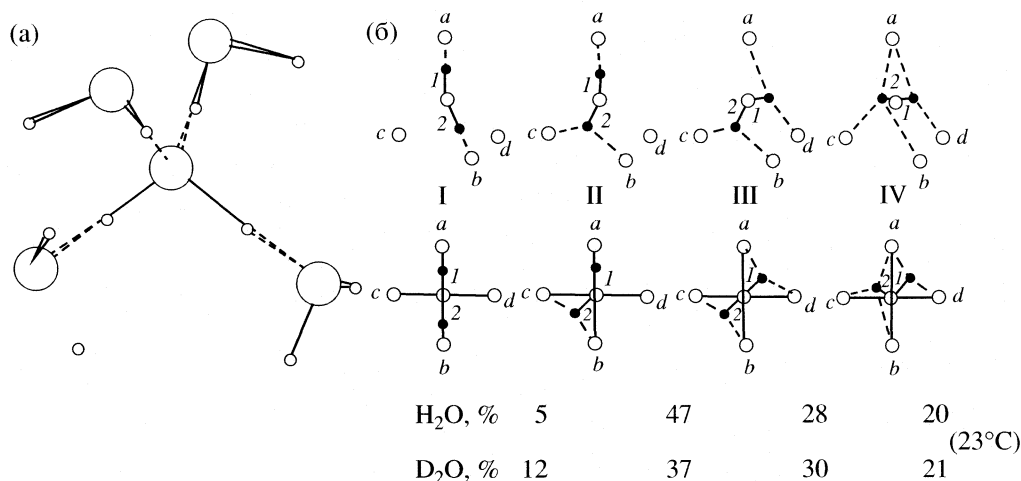


Рис. 5. Возможные конформации молекул льда (а) и жидкой воды (б) после последовательных вращательных переориентаций относительно их связей.

нию к ее ближайшему окружению, т.е. к образованию дефектов сетки Н-связей. Различие в энергии водородного связывания О–Н-групп молекулы воды составляет 6 кДж/моль для наиболее симметричной конформации I, что служит свое-

образным начальным импульсом к переходу в конформации II–IV.

Таблица 1. Интерпретация раман-спектров воды в области валентных О–Н- и О–D-колебаний при 296 К (с – содержание конформеров, ν_1 и ν_2 соответствуют связям 1 и 2)

Конформер	с, %	ν_1 , см ⁻¹	ν_2 , см ⁻¹
H ₂ O			
I	5	3250	3385
II	47	3250	3441
III	28	3473	3441
IV	20	3473	3613
D ₂ O			
I	12	2389	2487
II	37	2389	2527
III	30	2553	2527
IV	21	2553	2658
HOD			
I		2490	3410
II		2525	3410
II'		2490	3441
III		2525	3472
III'		2553	3441
IV		2658	3472
IV'		2553	3613

учитывая близость частот “слабых” компонент О–Н- и О–D-колебаний H₂O и D₂O, с одной стороны, и HOD – с другой, а также неравноценность водородного связывания О–Н-групп, О–Н-связи молекул жидкой воды можно рассматривать как независимые осцилляторы. Это, с одной стороны, облегчает интерпретацию раман-спектров легкой, тяжелой и полутяжелой воды (табл. 1), с другой – служит свидетельством “искажения” тетраэдрического окружения центральной молекулы в пентамере. В зависимости от возмущающего воздействия на объемную сетку Н-связей (температура и “разрушающие” ионы) меняется временной и структурный характер водородного связывания. Для слабых Н-связей характерно фемтосекундное время их существования (например, конформация IV). Для Н-связей, близких к линейной (конформер I, связь 1) время жизни составляет несколько пикосекунд (см. табл. 2).

Продемонстрированная способность молекул воды адаптироваться к внешним воздействиям позволяет считать жидкую воду самоорганизующейся системой.

Таблица 2. Оценка времен жизни различных видов водородных связей жидкой воды при 296 К

ν , см ⁻¹	$\tau_0 \times 10^{15}$, с	E, кДж/моль	τ , с
3250	1.63	20.0	5.52×10^{-12}
3385	1.57	14.0	4.63×10^{-13}
3441	1.54	11.2	1.46×10^{-13}
3473	1.53	10.0	8.89×10^{-14}
3613	1.47	3.6	6.34×10^{-15}

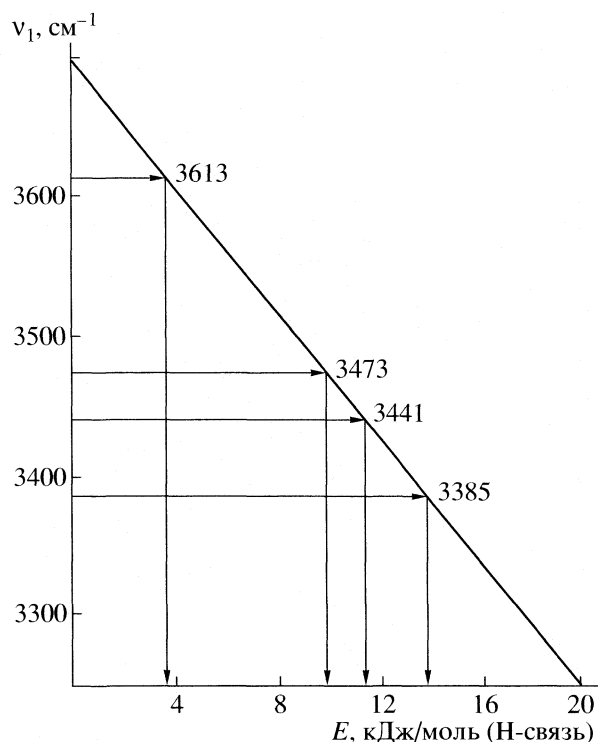


Рис. 6. Зависимость частоты внутренних валентных О–Н-колебаний от энергии водородного связывания О–Н-групп жидкой воды.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что, с одной стороны, жидкая вода имеет непрерывную объемную сетку водородных связей, а с другой – молекулы жидкой воды находятся в дискретных по энергиям состояниях (различные конформации). Это обстоятельство слу-

жит своеобразным компромиссом между континуальной и смешанной моделями структуры жидкой воды.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 06-03-32495 и № 06-03-32605) и ФИ ОХНМ-02.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометиздат, 1975, 280 с.
2. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. 2nd. ed. N.Y.: Van Nostrand, 1950.
3. Tikhonov V.J., Volkov A.A. // Sci. 2002. V. 296. № 5577. P. 2363.
4. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 1. С. 64.
5. Mishima O., Stanley H.E. // Nature. 1998. V. 396. № 6709. P. 329.
6. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
7. Stockel P., Vortisch H., Leisner T., Baumgartel H. // J. Mol. Liq. 2002. V. 96–97. P. 153.
8. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Sirotkin D.A. // Ibid. 1999. V. 82. № 1, 2. P. 39.
9. Чумаевский Н.А., Родникова М.Н. // Докл. АН. 1999. Т. 364. № 5. С. 640.
10. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Barthel J. et al. // J. Mol. Liq. 2002 V. 101. № 1. P. 41.
11. Ratcliffe C.I., Irish D.E. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 25. P. 4901.
12. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N. // Polish. J. Chem. 2002. V. 75. P. 1363.
13. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945.

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА
ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ**

УДК 541.12+536.7

**ПРОБЛЕМА САМОСОГЛАСОВАННОГО ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСНОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ В ТРЕХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ**

© 2006 г. Ю. К. Товбин

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я Карпова”, Москва

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 27.02.2006 г.

Рассмотрена возможность унифицированного самосогласованного расчета равновесных распределений молекул в трех агрегатных состояниях на основе дискретных функций распределений в рамках модели решеточного газа. Данный подход обобщен на произвольные давления с учетом сжимаемости решеточной структуры. Получены замкнутые выражения для расчета термодинамических функций (включая выражение для химического потенциала компонентов смеси) в континуальном квазихимическом приближении, что обеспечивает равнозначный расчет межфазного равновесия в системе газ–жидкость–твердое, а также определение тройной и критической точек. Обсуждены пути упрощения системы уравнений при переходе к эффективному парному потенциалу взаимодействия, учитывающему усредненные колебания и доступный объем поступательного движения молекул соизмеримых размеров.

Теоретические методы широко используются для расчета равновесных характеристик молекул во всех трех агрегатных состояниях. Наиболее часто практический интерес представляют однофазные, а также двухфазные системы: пар–твердое (реализующиеся в процессах сублимации), пар–жидкость (в процессах конденсации) и жидкость–твердое (в процессах плавления). Случаи одновременного рассмотрения трехфазных систем на практике встречаются значительно реже, тем не менее такие системы имеют важное значение. В первую очередь, это касается возможности теоретического предсказания параметров тройной точки фазовой диаграммы. Как правило, существующие теории [1, 2] приводят к достаточно значительным отклонениям от экспериментальных данных. Это свидетельствует об их недостаточной точности. Чтобы модели давали лучшее согласие с экспериментом, параметры тройной точки используются как табличные данные, и на их основе строятся многие методы расчетов равновесия в жидких и твердых фазах вне окрестности тройных точек. Такой путь традиционно дает наилучшие согласия с экспериментом. Точно также при моделировании равновесия в газовой и жидких фазах в качестве известных табличных параметров используют параметры критической точки, тогда как при межфазных равновесиях традиционно используют экспериментальную информацию о температурной зависимости давления насыщенного пара.

Вследствие ограниченности экспериментальных возможностей часто остается неясным, как

меняются значения параметров критической и тройной точек в сильных внешних полях. В частности, серьезную проблему представляет отсутствие экспериментальной информации об условиях плавления молекул в разных пористых телах (где поля создают адсорбционные потенциалы стенок пор). Для таких систем теоретические методы представляют единственную возможность определить фазовое состояние вещества, но этот вопрос не может быть достоверно решен без аналогичного решения для объемной фазы.

Описание трехфазных систем связано с необходимостью самосогласованного расчета равновесия в газовой, жидкой и твердой фазах. Однако сегодня отсутствуют теоретические методы, обеспечивающие с достаточной степенью надежности расчет не только во всех трех фазах, а достаточно часто и внутри одной фазы. При этом возникает ситуация, когда с целью повышения точности расчетов как для разных фаз, так и для разных областей используются свои уравнения состояния [3–5]. Эти уравнения имеют свои “локальные” параметры, которые не могут быть экстраполированы на соседние области. В качестве простейшего примера рассогласования теоретических построений можно указать на традиционное разделение в уравнении состояния твердого тела вкладов от дефектности материала и от колебаний кристаллической решетки [6–8]. Аналогично разные способы описания конфигурационных и колебательных состояний молекул применяются для уравнений состояния в жидкой и паровой фазах [9, 10]. Наконец, отметим существующие

отличия областей применений в расчетах парожидкостных систем, основанных на вириальных разложениях и на теории интегральных уравнений.

В принципе самосогласованное описание равновесия в разных агрегатных состояниях может быть получено методами классической и статистической термодинамики [11–13]. Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки. Классическая термодинамика обеспечивает определение всех термодинамических функций, однако ограничена необходимостью иметь большой объем экспериментальных данных. Статистическая термодинамика опирается на информацию о потенциальных функциях взаимодействия молекул и связана с необходимостью знания потенциалов взаимодействия. Это приводит к зависимости метода расчета от способов извлечения информации о природе межмолекулярных взаимодействий (к проблеме недостаточности парных вкладов для плотных фаз, усложнения проблемы потенциала при переходе к несферическим молекулам и т.д.).

С точки зрения классической термодинамики, единое описание во всех трех фазах означает возможность расчета в каждой из фаз и определение условий равновесия сосуществующих фаз [14–16]. Для двух сосуществующих фаз эти условия равновесия отражают равенство температур ($T_1 = T_2$) и давлений ($P_1 = P_2$) в обеих фазах, а также условие равенства химических потенциалов компонентов i , находящихся в обеих фазах: $\mu_1^i = \mu_2^i$. Условию равновесия трех фаз отвечают аналогичные уравнения $T_1 = T_2 = T_3$, $P_1 = P_2 = P_3$ и $\mu_1^i = \mu_2^i = \mu_3^i$. Для однокомпонентного вещества (индекс можно i опустить), учитывая связь химического потенциала в каждой фазе с величинами давления и температуры, $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T)$, имеем два уравнения на неизвестные P_{tr} и T_{tr} , которые однозначно определяют тройную точку.

Развитие статистической термодинамики привело к появлению двух типов методов исследования: теоретических и численных. Теоретические методы априори предполагают существование полной функции распределений молекул всей системы, а численные методы генерируют эту функцию распределения в процессе вычислений. Знание полной функции распределения позволяет рассчитать статистическую сумму системы и на ее основе получить все термодинамические функции [11–14]. Однако, помимо проблем с энергетическими характеристиками, существуют проблемы статистических процедур усреднений при расчетах термодинамических функций в широких диапазонах температур и плотностей во всех теоретических методах. Это – проблемы ограниченности размерности функций распределения, используемых в теоретических методах, и проблемы надежности генераций функций рас-

пределения в численных методах. Поэтому сегодня нет гарантий ни самосогласованности способов расчета для трех агрегатных состояний, ни их равновесности во всех диапазонах температур и плотностей (или давлений). Это обстоятельство делает задачу о единых принципах описания трех фаз серьезной фундаментальной проблемой.

Цель данной работы – построение единой статистической процедуры усреднения распределения молекул в трех агрегатных состояниях, которая построена на одинаковых допущениях для всей рассматриваемой области температур и плотностей, и которая должна обеспечить соизмеримую точность расчетов для всех трех фаз. Для решения данной задачи предлагается использовать дискретные функции распределения, которые хорошо известны в модели решеточного газа (МРГ) [17–22]. Следует отметить, что область применения МРГ охватывает все обсуждаемые фазы и межфазные равновесия. Она успешно применялась для расчета термодинамических характеристик жидких и паровых систем [21, 23, 24] и границ раздела фаз [21, 25], а также для расчета кинетики поверхностных процессов в системе газ–твердое тело и процессов диффузии на поверхностях [21, 26] и в объемах твердых тел [21, 27]. Результаты ее применения многократно сопоставлялись с результатами расчетов с помощью методов Монте-Карло и молекулярной динамики [28–31], причем отмечалось хорошее согласие.

Традиционное использование МРГ [17, 18, 21] неявно опиралось на два упрощающих предположения о слабом изменении объема ячейки и о грубом описании колебательных движений молекул (по сути только внутримолекулярных). Первое предположение оправдано при малом изменении давления системы. Оно успешно использовалось для задач адсорбции, абсорбции, о смесях жидких и твердых растворов. В случае же однокомпонентного вещества или при рассмотрении произвольных давлений данное допущение следует снять. Это было выполнено в работе [32] при учете сжимаемости решетки в отсутствие учета колебаний. Однако для одновременного рассмотрения трех фаз следует обеспечить совместный учет сжимаемости решетки, дефектности вещества и его колебательных движений (т.е. нужно снять второе предположение). Будем полагать, что межмолекулярные взаимодействия слабы, чтобы существенно изменить колебательные состояния внутри молекул, но достаточно сильны, чтобы влиять на их пространственное распределение и межмолекулярные колебания.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

Традиционно, в МРГ объем исследуемой системы разбивается на элементарные ячейки (уз-

лы), линейный размер которых λ соизмерим с размером твердой сферы молекул σ ($\lambda = 2^{1/6}\sigma$) [17–22]. (Для конкретности будем использовать потенциал Леннарда–Джонса (ЛД) с двумя традиционными параметрами (ϵ , σ .) Исключается двойное заполнение ячеек молекулами системы, но допускается наличие незанятых или вакантных ячеек (в отличие от других “решеточных” моделей жидкости [2, 33–36]). Ячейки образуют некоторую решеточную структуру, которую в регулярном случае можно характеризовать числом ближайших соседей z . Задача состоит в исследовании распределения частиц по узлам (регулярной или нерегулярной) решетке размерности d ($d = 1, 2, 3$). Это существенно упрощает задачу расчета суммы по состояниям по сравнению с континуальным распределением молекул.

В МРГ объем системы равен $V = Nv_0$, где N – общее число ячеек в системе, $v_0 = \lambda^3$ – объем ячейки. Для смеси соизмеримых компонентов v_0 – средний объем ячейки. Обозначим индексом i сорт компонента смеси, $1 \leq i \leq s-1$, где $s-1$ – число компонентов смеси, s – число разных состояний занятости узлов, включая вакансии (свободные узлы). Обычно концентрацию молекул считают равной числу молекул N_i в единице объема: $c_i = N_i/V$. В МРГ концентрацию компонента смеси i характеризуют величиной парциального заполнения решетки $\theta_i = N_i/N = c_i v_0$, равной отношению числа узлов занятых молекулами сорта i в некотором объеме V к максимально возможному числу N плотно упакованных частиц в том же объеме. Связь между полной концентрацией молекул c и степенью заполнения узлов системы $\theta = \sum_{i=1}^{s-1} \theta_i$ дается формулой $c = \theta/v_0$. Это позволяет для $i = s$ ввести $\theta_s \equiv \theta_v = N_s/N$, так как $N = \sum_{i=1}^s N_i$. Величина $\theta_v = 1 - \theta$ определяет долю свободного объема.

Расстояния между узлами решеточной системы удобно измерять в номерах координационных сфер. Введем понятие о координационной сфере χ вокруг “центральной” частицы как множество узлов, находящихся на расстоянии χ вокруг любого выделенного узла f , $1 \leq f \leq N$, $1 \leq \chi \leq R$, R – радиус потенциала взаимодействия. Число узлов координационной сферы χ обозначим через $z(\chi)$.

В общем случае существуют два варианта МРГ, которые отличаются по числу узлов, занимаемых или блокируемых частицей. Введенный выше простейший вариант, когда в ячейке находится одна частица, может быть обобщен на случай, когда частица блокирует несколько ячеек ($\lambda_n = \lambda/n$, n – кратность дробления шага решетки). Этим можно учесть различия в формах и объемах компонентов смесей.

Однако формальная процедура разбиения объема системы на ячейки с целью упрощения подсчета числа различных конфигурационных состояний ансамбля молекул системы содержит в себе ряд свойств, которые дают новые потенциальные возможности для более точного расчета функций распределения по сравнению с традиционной постановкой задачи. Это связано, во-первых, с трактовкой существования самой решетки и, во-вторых, с появлением и использованием двух шкал размеров.

Подчеркнем, что принципиальным признаком МРГ является не сама решетка (решеточные модели активно использовались как способ описания весов разных конфигураций молекул в теории свободного объема [2, 33–36]), а наличие элементарных свободных объемов вне зависимости от числа узлов, заблокированных частицами. Последнее обстоятельство делает эти свободные объемы элементами конфигурационного множества, участвующего в подсчете статистических весов энтропии. Указанный факт не имеет аналога в континуальном описании, так как в теории интегральных уравнений само понятие “свободного объема” не определено. Его можно вычислить лишь как некоторую функцию от известных распределений молекул при условии дополнительного определения объема v , занимаемого молекулой (например, можно определить $v = u^3$, где $u = \sigma$ – радиус твердой сферы, или как $u = \lambda$ – радиус минимума потенциала), и способа расположения соседних молекул. Хорошо известно, что в общем случае задача расчета свободного объема при континуальном описании неоднозначна [2].

С одной стороны, существование ячеек, содержащих внутри себя частицы, по которым размещаются молекулы, можно трактовать как явное присутствие теплового термостата, с которым молекулы находятся в равновесии. Свойства ячеек зависят от конкретной задачи – области междоузлий в твердом теле при адсорбции, участки поверхности при адсорбции, либо локальное окружение соседних частиц в жидких и твердых смесях. В такой постановке задачи механическая стабильность системы неявно обеспечивается веществом термостата. С другой стороны, малый размер ячейки представляет собой чисто математический способ задания координат (хотя “мелкая” решетка также несет функции термостата), причем по мере уменьшения размера ячейки процедура описания приближается к континуальной. Это позволяет значительно повысить точность описания пространственного распределения молекул, сохраняя дискретность решетки.

Области размеров. Размер ячеек λ “автоматически” вводит меру для линейных размеров системы r . К первой области размеров относятся вели-

чины отклонений центра инерции частицы от центра ячейки внутри самой ячейки. Ко второй области размеров относятся расстояния частицы, которая находится вне рассматриваемой ячейки. Будем относить линейные размеры r к трем характерным шкалам:

$$1) r \ll \lambda, \quad 2) r \sim \lambda, \quad 3) r > \lambda. \quad (1)$$

Первая шкала размеров заведомо находится внутри ячейки, а третья – вне ячейки. Вторая шкала размеров относится к размеру ячейки. Данные шкалы имеют прямую связь с молекулярными свойствами системы. Первая шкала связана с величиной относительных смещений соседних молекул, находящихся в связанном состоянии и совершающих колебательные движения. Вторая шкала характеризует расстояние между ближайшими соседними молекулами, третья – радиус потенциала межмолекулярного взаимодействия R (для обсуждаемого ЛД-потенциала связанными считаются молекулы, находящиеся на расстоянии $\sim 3\sigma$).

Обозначим через \mathbf{r}_i координату центра инерции частицы i . Многочисленные экспериментальные данные позволили сформулировать макроскопические условия на пространственные распределения молекул в разных фазах [1, 14, 36–40]:

$$\begin{aligned} \theta_i(\mathbf{r}_i) &= \theta_i(\text{газ, жидкость}), \\ \theta_i(\mathbf{r}_i) &= \theta_i(\mathbf{r}_i + n\mathbf{a}) \quad (\text{твердое}), \end{aligned} \quad (2)$$

где \mathbf{a} – вектор кристаллической структуры твердого тела, n – любые целочисленные значения. Формулы (2) выражают постоянство плотности газа и жидкости, а твердое тело характеризуется периодичностью пространственного распределения плотности. Эти выражения, естественно, связать с наличием ячеек в МРГ следующим образом:

$$\begin{aligned} \theta_f^i(\mathbf{r}_{if}) &= \theta_f^i(\text{газ, жидкость}), \\ \theta_f^i(\mathbf{r}_{if}) &= \theta_f^i(\mathbf{r}_{if} + n\mathbf{a}) \quad (\text{твердое}), \end{aligned} \quad (2a)$$

где вектор \mathbf{r}_{if} задает положение центра инерции частицы i , находящейся в ячейке f , отсчитанное от центра этой ячейки. Для газа и жидкости условие (2a) выполняется для любых значений \mathbf{r}_{if} .

В окрестности критической точки (критическая область), а также в задачах динамики зарождения новой фазы, существенную роль играют флуктуации распределения молекул на больших расстояниях $r \gg \lambda$. Специфика этой надмолекулярной области размеров обсуждаться ниже не будет.

Два типа движения. Ограничимся простейшим вариантом молекулярной системы, состоящей из одноузельных частиц (инертных газов, или сферических молекул типа CH_4 , CCl_4 , SF_6 и т.д.). Это позволяет рассматривать только поступательные и колебательные движения частиц и исключить их вращательные движения. Поступа-

тельное движение является основным в разреженной фазе, в которой большинство частиц не связаны и не участвуют в колебательном движении. Малая доля частиц, находящихся в связанных состояниях, имеет колебательные движения, что должно быть учтено в теории (см. ниже).

Колебательное движение – основное движение частиц в твердой фазе, в которой отсутствует их поступательное движение (диффузионные перескоки атомов в твердом резко отличаются по характерным временам от поступательного движения частиц в других фазах, и для их описания существуют хорошо разработанные методы на основе кинетических уравнений [21, 26]). В промежуточной области плотностей частицы участвуют в обоих типах движения. Наиболее адекватная *физическая* картина молекулярного движения частиц в плотных газах и жидкостях дана Френкелем [41]. Согласно этой картине, общее молекулярное движение представляет собой комбинацию из локальных колебаний молекул относительно временных положений равновесия и смены этих положений равновесия.

Хорошо известно, что в связанном состоянии частицы могут совершать разнообразные колебательные движения (периодические, аperiodические и хаотические) [42, 43]. Сложность траекторий резко увеличивается с числом связанных частиц и под влиянием внешних полей. В этой связи следует отметить работы [44, 45], автор которых попытался связать новые результаты [42, 46], полученные в механике сильно нелинейных систем, со сложным типом движения молекул в жидкой фазе. Это позволило выразить характерные времена локальных структурных перестроек в жидкостях через сильную “активационную” температурную зависимость (как и в теории переходного состояния). В то же время традиционная энергия активации заменяется на более сложную характеристику динамической системы, что в принципе приводит к изменению понятия самого активационного барьера.

Такого рода результаты для сильно нелинейных систем, на первый взгляд, хорошо соотносятся с физической картиной Френкеля, однако следует учитывать, что все результаты [42, 46] относятся к *изолированным* системам с малым числом степеней свободы. Для реальных флюидов это означает рассмотрение изолированных ансамблей (кластеров). Но для них запрещен обмен как энергией, так и частицами с другим окружающими молекулами, поэтому аналогия с реальной жидкостью возможна только на очень малых интервалах времени порядка одного столкновения между молекулами. Для плотных фаз это очень малое время ($\sim 10^{-12}$ с), которое меньше времени, необходимого для выявления специфических особенностей колебательной динамики в малых кла-

стерах. (Хотя для разреженных газов внутрикластерная динамика частиц может быть интерпретирована подобным образом.)

Как отмечено выше, связанные состояния молекул в кластерах реализуются на достаточно больших расстояниях. Расстояние между двумя частицами i и j в ячейках f и g обозначим через

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_{if} + \mathbf{r}_{fg}^{ij} - \mathbf{r}_{jg}|, \quad (3)$$

где \mathbf{r}_{fg}^{ij} – вектор между двумя средними положениями молекул i и j в ячейках f и g , находящихся на расстоянии χ координационных сфер, $\chi \leq R$. При использовании ЛД потенциала связанным состояниям отвечают расстояния R до 5–6 координационных сфер. В отличие от записи для твердого тела (2а), здесь вектор \mathbf{r}_{if} задает положение центра инерции частицы i , находящейся в ячейке f , отсчитанное от среднего положения центра этой частицы внутри данной ячейки (т.е. не обязательно от центра ячейки). Этим условие (3) одновременно соответствует: 1) представлениям Френкеля [41], 2) разным пространственным шкалам (1) и (3) макроскопическим условиям на распределения частиц в разных фазах (2) или (2а). Смещения частиц на первой шкале размеров (\mathbf{r}_{if} , \mathbf{r}_{jg}) относятся к колебаниям частиц, а расстояние $|\mathbf{r}_{fg}^{ij}|$ между их средними положениями равновесия относится ко второй шкале.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ

Перед описанием молекулярных распределений следует обсудить термодинамические связи МРГ, которые должны быть одинаковыми для трех агрегатных состояний, включая условия сжимаемости решетки и деформации ячеек. Ранее [17–19] всегда принималось, что объем ячейки фиксирован. Уравнения работы [17] считаются основными в термодинамическом обосновании МРГ. Соотнесем их с уравнениями классической термодинамики [16]. Хотя исходной в МРГ является постановка задачи о межфазном обмене частицами между системой и термостатом, сначала рассмотрим решеточную систему с точки зрения многокомпонентных растворов. Согласно [16], выражение для химического потенциала записывается как

$$\mu_i = u_i - Ts_i + Pv_i,$$

где u_i , s_i и v_i – внутренняя энергия, энтропия и удельный объем компонента смеси i ; T и P – температура и давление системы; v_i – парциальный мольный объем, приходящийся на одну частицу сорта i . Потенциал Гиббса ($P, T = \text{const}$) записывается в виде $G = \sum_{i=1}^s \mu_i N_i$, где верхний индекс s

означает число компонентов смеси, N_i – число молекул сорта i .

Рассмотрим решеточную структуру, в которой каждый узел (или ячейка) занят какой-либо частицей смеси, и все компоненты имеют соизмеримые размеры. Тогда полное число узлов системы N совпадает с полным числом частиц, $N = \sum_{i=1}^s N_i$. При равенстве размеров компонентов смеси имеем $V = Nv_0$, где v_0 – средний объем частицы (или ячейки). Это построение совпадает с традиционным термодинамическим определением $v_i = \partial V / \partial n_i|_{T,P} = v_0$.

Переход от многокомпонентной смеси к МРГ связан с отождествлением одного из компонентов смеси, например, компонента, имеющего индекс s , с вакансиями. В результате общее число состояний занятости узлов решетки, включая вакансии, остается равным s , а число сортов молекул равно $(s - 1)$, тогда

$$G = \sum_{i=1}^s (u_i - Ts_i + Pv_0) N_i,$$

где введено $\mu_s = u_s - Ts_s + Pv_0$. Специфика вакансии как сорта частиц проявляется в том, что ее внутренняя энергия u_s тождественно равна нулю, а остальные вклады в μ_s сохраняются. Энергия Гельмгольца системы запишется как

$$F = G - PV = \sum_{i=1}^s (u_i - Ts_i) N_i = \sum_{i=1}^s \mu_i(\text{conf}) N_i,$$

где $\mu_i(\text{conf}) = u_i - Ts_i$ – конфигурационная часть химического потенциала, включающая в себя внутреннюю энергию и энтропию молекулы i , для вакансии $\mu_s(\text{conf}) = -Ts_s$.

Используя эти выражения, построим термодинамические выражения для МРГ. Изменение энергии запишется в виде

$$dE = TdS + \sum_{i=1}^{s-1} \mu_i(\text{conf}) dN_i + \mu_s(\text{conf}) dN_s,$$

если для вакансии считать $\mu_s = -Ts_s + Pv_0$ (заметьте, что в работе [17] не указано на необходимость использования конфигурационной части химического потенциала $\mu_i(\text{conf})$). Тогда для энергии Гельмгольца получаем

$$\begin{aligned} dF &= -SdT + \sum_{i=1}^{s-1} \mu_i(\text{conf}) dN_i + \mu_s(\text{conf}) dN_s = \\ &= -SdT + \sum_{i=1}^{s-1} \mu_i dN_i - Pv_0 dN. \end{aligned}$$

Разность между потенциалами Гельмгольца и Гиббса определяет приращение

$$d(Pv_0N) = SdT + Pv_0dN + \sum_{i=1}^{s-1} N_i d\mu_i(\text{conf}),$$

откуда следует выражение для давления “расширения”, которое играет роль уравнения состояния:

$$Nd(Pv_0) = SdT + \sum_{i=1}^{s-1} N_i d\mu_i(\text{conf})$$

или в интегральной форме записи при $T = \text{const}$:

$$Pv_0 = \beta^{-1} \int_0^{\theta} \theta'(p) d \ln p, \quad p = \sum_{i=1}^{s-1} p_i, \quad (4)$$

где p_i – парциальное давление компонента i в термостате (в идеальном газе). Формула (4) связывает общее давление в рассматриваемой системе и общее давление в термостате через химические потенциалы идеального газа. Для $s = 2$ конечное выражение (4) приведено в работе [17]. При рассмотрении двух сосуществующих плотных фаз характеристики термостата выступают как “промежуточная фаза” в виде системы сравнения.

Уравнение (4) отражает указанный выше “дуализм” МРГ: в системе присутствует термостат, который определяет существование ячеек с “реальными” молекулами, и есть давление, обусловленное межмолекулярным взаимодействием на фоне “присутствия” термостата. В этом отношении можно говорить об осмотическом давлении молекул в растворителе, которым в МРГ является вакуум. Формально запись уравнения (4) отвечает использованию уравнения Гиббса–Дюгема [15, 16] для обсуждаемой ситуации. Дуализм МРГ вызван постановкой задачи для описания чистых веществ с дефектной структурой, содержащей вакансии. Это исключает произвол в выборе стандартного состояния для химического потенциала при конечных значениях температуры и давления. Ситуации с $T \rightarrow 0$ и/или $P \rightarrow \infty$ являются предельными ($\theta_v \rightarrow 0$) с точки зрения математического описания, но не исключают вакансии как объект системы. Пренебрежение ими (т.е. величиной θ_v) вытекает из физического смысла получаемых распределений при заданных внешних условиях. Этим использование МРГ кардинально отличается от традиционной схемы с плотным многокомпонентным раствором без дефектов. В последней схеме произвол в выборе стандартного состояния неизбежен, хотя он не ограничивает удобство работы внутри рассматриваемых диапазонов температур и давлений при удачно найденных стандартных состояниях.

СЖИМАЕМОСТЬ РЕШЕТКИ

Уравнение (4) также показывает, что для сжимаемой решетки расчет давления системы P требует независимого определения $v_0(P, T)$, для чего необходимо знание концентрационной и температурной зависимости объема ячейки. Появление решетки в МРГ с целью упрощения расчета конфигурационных вкладов автоматически ставит вопрос об условии определяющем параметр решетки λ . Так как параметр λ – внутренний параметр системы, то и определять его следует из внутренних условий.

Традиционно при построении уравнения состояния твердого тела, постоянная решетки определяется из условия минимума энергии Гельмгольца F (или даже только внутренней энергии, так как вклад потенциальной энергии является определяющим) [6–8]. В общем случае условие минимума F есть следствие “внутрифазного” термодинамического соотношения [14–16]:

$$dF/dV = -P, \quad (5)$$

которое должно выполняться для любого агрегатного состояния. Однако в МРГ формула (5) определяет функциональную зависимость давления от выбранного размера ячейки $P(\lambda)$. Чтобы устранить произвол в выборе этого параметра, требуется использовать дополнительное независимое условие.

Для этого напомним о существовании для объемных фаз доказательства, что два выражения для давления, вытекающие из термодинамического соотношения (5) и из теоремы вириала, эквивалентны и независимы [47, 48] (см. также [36]). Это означает, что теорема вириала автоматически удовлетворяет минимуму энергии Гельмгольца. В статистической теории однофазных систем после нахождения функций распределений существуют два пути расчета давления: использование теоремы вириала (обычный путь в парожидкостных системах) или через производную энергии Гельмгольца по объему системы по формуле (5) (обычный путь для твердых тел).

В МРГ помимо неизвестного параметра размера ячейки λ , появляется дополнительное уравнение на давление расширения (4), которое позволяет по аналогии с однофазными системами иметь возможность расчета давления через совместное рассмотрение уравнения (4) либо с теоремой вириала (см. ниже), либо через минимизацию энергии Гельмгольца F по формуле (5), т.е.

$$P_{(4)} = P_{(т.в.)}, \quad P_{(4)} = P_{(5)}, \quad (6)$$

где через $P_{(4)}$, $P_{(5)}$, $P_{(т.в.)}$ обозначены соответственно величины давления по формулам (4), (5) и по теореме вириала. Таким образом, любое из соотношений (6) дает возможность использовать внутренние связи для нахождения λ . В результате уравнение (4) замыкает систему уравнений для

сжимаемых (деформируемых) решеток и позволяет рассматривать произвольные давления без введения свободных (неконтролируемых) параметров.

Очевидно, что первоначальной мотивацией для введения решетки и самой МРГ послужила аналогия с реальной кристаллической решеткой, которая, однако, отсутствует как для паро-жидкостной системы, так и при использовании мелкой сетки с параметром решетки λ_n меньше размера молекулы [22]. Возникает вопрос, как согласуется учет сжимаемости системы (и введение дополнительных связей (6)) в ситуациях с разными размерами λ_n с обычными континуальными представлениями: А) для реальных смесей больших молекул и Б) при дроблении шага сетки с целью детализации описания молекул в пространстве. Заметим, что в обычных условиях при относительно низком давлении по мере увеличения плотности системы в изотермических условиях среднее расстояние между молекулами уменьшается. Это изменение зависит от свойств потенциальной функции взаимодействующих молекул. Для ЛД-потенциала такие изменения имеют диапазон $\Delta\lambda \sim 0.12\lambda$.

А. В случае смеси молекул разных размеров размер вакансии полагается равным размеру наименьшего компонента λ_m (обозначим его индексом "м"). При увеличении размера наибольшего компонента смеси (обозначим его индексом "б") увеличивается энергия взаимодействия ϵ_{bm} (по аналогии с тем, как последовательно происходит переход от энергии ЛД-потенциала к константе Гамакера [49]). Такой рост ϵ_{bm} увеличивает $\Delta\lambda$ не более чем в 3 раза, в то время как большой компонент занимает все полупространство. Это означает, что с увеличением размера молекул вклад от межмолекулярной сжимаемости системы достаточно быстро уменьшается. Практически указанным эффектом можно пренебречь, когда $\lambda_b > 10\lambda_m$. Подчеркнем, что речь идет о деформации межмолекулярных связей, а не о внутримолекулярной деформируемости сложных соединений. Случай сильной деформируемости самих молекул или атомов твердого тела при высоких давлениях [50] также связан с уменьшением среднего объема, приходящегося на одну ячейку. Поэтому сформулированные общие соотношения (4) и (6) для сжимаемой решетки непосредственно сохраняют свое значение для высоких давлений. Принципиально новым по сравнению с традиционным применением МРГ будет учет взаимосвязи между внешним давлением и вариацией параметра потенциала σ . Этот аспект теории выходит за рамки статистической термодинамики в квантовую теорию межатомных связей (ссылки см., например, в [50]).

Б. В случае уменьшения размера решетки с целью более точного задания координат молекулы

отношение $\Delta\lambda_n/\lambda_n$ не зависит от степени дробления исходного размера λ . Сжимаемость решетки определяется только свойствами потенциальных функций, поэтому сохраняется связь между $\Delta\lambda_n$ и фактором дробления n . Однако уже при $\lambda_n < 0.05\lambda$ параметр мелкой сетки меньше амплитуды тепловых колебаний атомов в твердом теле (температура вблизи плавления [51]). В таких условиях мелкая решетка достаточно точно отражает взаимное распределение молекул, и эффект сжимаемости может непосредственно учитываться через число узлов, блокируемых молекулой. Поэтому, естественно, при $\lambda_n \rightarrow 0$ описание становится континуальным, и вопрос об использовании дополнительных связей (6) для определения размера решеточной структуры отпадает.

В принципе ситуация с мелкими ячейками может рассматриваться и без учета сжимаемости решетки. Тогда после определения функций распределений давление в системе рассчитывается по теореме вириала, как в теории интегральных уравнений. Размер ячейки определяется только точностью задания координат. Формулировка задачи равновесного распределения молекул в терминах МРГ позволяет автоматически перейти к неоднородным системам, для которых МРГ существенно выигрывает по точности и временным затратам из-за больших вычислительных проблем в теории интегральных уравнений.

КЛАСТЕРНОЕ РАССМОТРЕНИЕ В МРГ

В континуальном описании полная энергия смеси, содержащей $(s - 1)$ компонентов и занимающей фиксированный объем, запишется как

$$H = 0.5 \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{\sigma} M_i V_{i\sigma}^2 N_i - 0.5 \sum_{ij} \epsilon_{ij}(r_{ij}) N_{ij}(r_{ij}), \quad (7)$$

где первое слагаемое – вклад поступательной энергии частицы сорта i , обладающей массой M_i , $V_{i\sigma}$ – σ -компоненты скорости поступательного движения частицы i ($\sigma = x, y, z$); второе слагаемое – потенциальная энергия взаимодействующих компонентов смеси, имеющих координаты \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j , $1 \leq i, j \leq s - 1$, $N_{ij}(r_{ij})$ – число пар частиц ij на расстоянии r_{ij} .

Построим решеточный аналог выражения (7), основываясь на кластерном рассмотрении свойств конденсированной фазы. Любая частица в плотной фазе взаимодействует с соседями, находящимися внутри области $\chi \leq R$, поэтому внутреннее состояние центральной частицы зависит от состояний занятости всех узлов в окружающей области. Данный кластер с одной центральной частицей и R координационными сферами (для одноузельных частиц его размер равен $K = 1 + \sum_{\chi=1}^R z_{\chi}$ является частью плотной фазы (жидкости и твердого тела) и

может рассматриваться как самостоятельная частица в разреженной фазе. При фиксированном размере кластера K переходу от газа к плотной фазе отвечает усиление влияния соседей на центральную частицу. Будем считать, что кластер данного размера обладает свойствами рассматриваемой фазы. (В общем случае данное замечание не вносит ограничений, так как наше рассмотрение проводится для любого значения R .)

В традиционной дискретной форме записи состояния занятости узлов $1 \leq f \leq N$ задаются с помощью величин γ_f^i : $\gamma_f^i = 1$, если в узле находится молекула сорта i , иначе $\gamma_f^i = 0$; $1 \leq i \leq s$, где s – число разных состояний занятости любого узла, включая вакансию. Решеточная система рассматривается как система, находящаяся в равновесии с внешним термостатом, определяющим химический потенциал молекул, поэтому при статистическом описании удобно использовать большой канонический ансамбль. Полная энергия смеси в большом каноническом ансамбле записывается следующим образом [21]:

$$H = \sum_f \sum_i v_f^i \gamma_f^i - \sum_\chi \sum_{f,g} \sum_{i,j} \varepsilon_{fg}^{ij}(\chi) \gamma_f^i \gamma_g^j, \quad (8)$$

где $v_f^i = -\beta^{-1} \ln(A_f^i P_i)$ – одночастичный вклад в энергию системы, обусловленный взаимодействием молекулы сорта i с узлом решетки f ($1 \leq f \leq N$) и отношением статсумм молекул, находящихся в решеточной системе и в термостате; $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – константа Больцмана; P_i – парциальное давление молекул i в термостате, для вакансии $a_f^v P_v = 1$; $A_f^i = (F_f^i)^m \beta \exp(\beta Q_f^i) / F_i$ – локальная константа удерживания для частицы i на узле f (для адсорбции и абсорбции это константа Генри); F_f^i – статсумма молекул i в узле f , F_i – статсумма молекулы i в газовой фазе термостата, Q_f^i – энергия связи молекулы i с узлом f (это – взаимодействие с поверхностью при адсорбции или с твердым телом в междоузельном пространстве при абсорбции). В рассматриваемой ниже объемной фазе $Q_f^i = 0$. Вклад латерального взаимодействия описывается через $\varepsilon_{fg}^{ij}(\chi)$ – энергию парного взаимодействия частиц i и j , находящихся на узлах f и g на расстоянии χ ; $\varepsilon_{fg}^{iv}(\chi) = 0$ (энергия взаимодействия любой частицы i с вакансией равна нулю). Индекс g пробегает по всем узлам $z(\chi)$ координационной сферы χ .

Внутренние движения молекул. Для описания движений молекул внутри ячеек введем случайную величину $\gamma_f^i(r)$, которая определяет то, что центр массы частицы i находится в точке r внутри

ячейки f , $r \in v(f)$, где $v(f)$ – объем ячейки f [22, 52]. Тогда полная энергия смеси формально запишется как $H = H_1 + H_2$ [52], где

$$H_1 = \sum_{f,i} \int_{v(f)} v_f^i(r) \gamma_f^i(r) dr_i, \quad (9)$$

$$H_2 = -\frac{1}{2} \sum_{\chi=1}^R \sum_{f,g} \sum_{i,j} \int_{v(f)} \int_{v(g)} \varepsilon_{ij}(r_{fg}|\chi) \gamma_f^i(r) \gamma_g^j(r) dr_i dr_j,$$

где, как и выше, величина $v_f^i(r)$ отражает поступательное движение частицы i в ячейке f и усредненным образом ее колебания, которые не учитывают сорт соседних молекул; $\varepsilon_{ij}(r_{ij}|\chi)$ – энергия взаимодействия частиц ij , имеющих координаты r_{if} и r_{jg} в ячейках f и g .

Чтобы выражения (9) более точно описывали все агрегатные состояния, необходимо учесть влияние соседей на характер колебаний частицы i . Для этого следует уточнить первое слагаемое H_1 . Суть такого уточнения в том, что внутреннее состояние центральной частицы зависит от конфигурации всех соседних частиц, с которыми она взаимодействует. Поэтому следует рассматривать многочастичное влияние окружения внутри области $\chi \leq R$ размера K на локальные колебания частицы i . Будем характеризовать расположения соседей списком α . Список α однозначно связан с набором величин $\gamma_f^i(r)$. Совокупность значений индексов g и j при фиксированной конфигурации соседних частиц перечисляет список α расположения соседей вокруг центральной частицы i . Полную совокупность всех списков конфигураций обозначим через $\alpha(J)$. Усреднение по $\alpha(J)$ эквивалентно усреднению по всем реализуемым значениями g и j , которое присутствует в слагаемом H_2 .

С учетом изложенного первое слагаемое (9) переписывается следующим образом:

$$H_1 = \sum_{f=1}^N \sum_{i=1}^s \sum_{\alpha} H_f^i(\alpha), \quad (9a)$$

$$H_f^i(\alpha) = \int_{v(f)} \left\{ \prod_{\chi=1}^R \prod_{g \in v(g)} \int v_f^i(r_i|\alpha) \gamma_g^j(r_j) dr_j \right\} \gamma_f^i(r_i) dr_i,$$

где $H_f^i(\alpha)$ – кластерный гамильтониан частицы i , находящейся в узле f , вокруг которой состояния занятости j соседних узлов g описываются списком α . Как и выше, $v_f^i(\mathbf{r}_i|\alpha) = -\beta^{-1} \ln[a_f^i(\mathbf{r}_i|\alpha) p_i]$, где $a_f^i(\mathbf{r}_i|\alpha) = F_f^i(\mathbf{r}_i|\alpha) \beta / F_i$ – локальная константа удерживания частицы i в ячейке f . Выражение (9a) отражает зависимость внутренних состояний частицы i от конкретного типа расположения всех соседей α . Изменение состояния занятости любого

из соседних узлов внутри кластера K меняет потенциал, в котором движется центральная частица i , и соответственно меняются частоты колебаний. Расположение соседей, задаваемое списком α , также влияет на область поступательного движения частицы i .

ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Выражение для полной энергии системы (9) позволяет стандартным образом использовать кластерный подход [21] для расчета функций распределения компонентов смеси. Многочастичные функции распределений определяются как [21, 52]

$$\theta_f^i(\mathbf{r}_i|\alpha) = \left\langle \gamma_f^i(r) \prod_{g \in z(\chi)} \gamma_g^j(r) \right\rangle, \quad (10)$$

где $\theta_f^i(\mathbf{r}_i|\alpha)$ характеризует вероятность нахождения центральной частицы i в точке r внутри ячейки f , вокруг которой состояния занятости j соседних узлов g с координатами \mathbf{r}_{jg} описываются списком α . Угловые скобки означают усреднение с гамильтонианом (9) по всем состояниям занятости узлов внутри кластера K_1 и по всем внутренним движениям молекул j внутри каждой ячейки g на расстояниях χ , $1 \leq \chi \leq R$.

Унарные функции $\theta_f^i(\mathbf{r}_i) = \langle \gamma_f^i(r) \rangle$ характеризуют вероятность нахождения частицы i в точке r внутри ячейки f . Парные функции $\theta_{fg}^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j|\chi) = \langle \gamma_f^i(r) \gamma_g^j(r) \rangle$ характеризуют вероятность нахождения центров инерции частиц i в точке \mathbf{r}_i внутри ячейки f и частицы j в точке \mathbf{r}_j внутри ячейки g на расстоянии χ .

Уравнение состояния по теореме вириала выражается в МРГ через функции распределения в следующем виде:

$$P = \frac{kT}{v_0} \theta - \frac{1}{2dv_0} \sum_{\chi=1}^R \sum_{f, g} \sum_{i, j=1}^{s-1} \int_{v(f)} \int_{v(g)} \theta_{ij}(r_{fg}|\chi) \times \\ \times r_{ij} (\partial \epsilon_{ij}(r_{fg}|\chi) / \partial r_{ij}) dr_i dr_j. \quad (11)$$

Частный вид уравнения (11) использовался ранее в задаче расчета паро-жидкостных однокомпонентных систем ($s = 2$) в рамках дискретного варианта МРГ с параметром сжимаемой решетки как функции плотности и температуры при $R = 1$ [53–55]¹.

¹ В работе [53] отмечено, что на эквивалентность расчета давлений с использованием термодинамического определения (5) и теоремы вириала было указано Н.Н. Боголюбовым.

КОНТИНУАЛЬНОЕ КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Опуская промежуточные преобразования, выпишем замкнутую систему уравнений в континуальном квазихимическом приближении (КХП) [52]. Суть данного приближения, как и в дискретном варианте теории, состоит в аппроксимации всех высших функций распределения через унарную $\theta_f^i(\mathbf{r}_i)$ и парные $\theta_{fg}^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j|\chi)$ функции распределения. В нем учитываются прямые корреляции между взаимодействующими частицами. Многочастичные функции распределения аппроксимируются через унарные и бинарные функции следующим образом:

$$\theta_f^i(\mathbf{r}_i|\alpha) = \theta_f^i(\mathbf{r}_i) \prod_{\chi=1}^R \prod_{g \in z(\chi)} t_{fg}^{ij}(r_i r_j|\chi), \quad (12)$$

$$t_{fg}^{ij}(r_i r_j|\chi) = \theta_{fg}^{ij}(r_i r_j|\chi) / \theta_f^i,$$

где функция $t_{fg}^{ij}(r_i r_j|\chi)$ – условная вероятность нахождения рядом с частицей i в ячейке f частицы j в ячейке g на расстоянии χ , здесь $1 \leq j \leq s$; внутренняя координата в объеме ячейки для вакансий $j = s$ не “фиксируется”. Связь между индексами g и j задается списком α .

Используя данное приближение, по аналогии с процедурой вывода уравнений [21, 52], получаем выражение для унарной функции распределения

$$\theta_f^v = \int_{v(f)} dr_i \theta_f^i(r_i) \prod_{\chi=1}^R \prod_{g \in z(\chi)} \sum_j \int_{v(g)} dr_j \times \\ \times \exp\{\beta(v_f^i(r_i|\alpha) - v_f^v)\} \times \\ \times t_{fg}^{ij}(r_i r_j|\chi) \exp\{-\beta \epsilon_{fg}^{ij}(r_i r_j|\chi)\}. \quad (13)$$

Уравнение для парных функций распределения имеет подобный вид с учетом фиксации частицы l на фрагменте $\{\zeta\}$ относительно частицы i на расстоянии ρ .

$$\theta_{f\zeta}^{vl}(r_i r_l|\rho) = \int_{v(f)} dr_i \theta_f^i(r_i) t_{f\zeta}^{il}(r_i r_l|\rho) \times \\ \times \exp[-\beta \epsilon_{f\zeta}^{il}(r_i r_l|\rho)] \sum_{j=1}^R \prod_{\chi=1}^R \prod_{g \in z(\chi|\zeta)} \int_{v(g)} dr_j \times \\ \times \exp\{\beta(v_f^i(r_i|\alpha) - v_f^v)\} \times \\ \times t_{fg}^{ij}(r_i r_j|\chi) \exp\{-\beta \epsilon_{fg}^{ij}(r_i r_j|\chi)\}, \quad (14)$$

здесь $\{g\} \neq \{\zeta\}$, что обозначено как $\{g\} \in z(\chi|\zeta)$.

Для унарных и бинарных функций распределения имеют место нормировочные соотношения

$$\int_{v(f)} \theta_f^i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} = \theta_f^i, \quad (14)$$

$$\int_{v(f)} \int_{v(g)} \theta_{fg}^{ij}(r_i r_j | \chi) dr_i dr_j = \theta_{fg}^{ij}(\chi), \quad (15)$$

$$\sum_{j=1}^s \theta_{fg}^{ij}(\chi) = \theta_f^i,$$

где функции θ_f^i и $\theta_{fg}^{ij}(\chi)$ являются обычными функциями дискретной решеточной задачи, $1 \leq i, j \leq s$ [21]. В континуальном КХП решение ищется относительно функции распределения $\theta_f^i(r_i)$ и $\theta_{fg}^{ij}(r_i r_j | \chi)$. Найденное решение системы уравнений (13)–(15) позволяет рассчитать давление расширения (4) и все другие термодинамические функции смеси.

ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Построенная система уравнений (13)–(15) содержит в качестве параметров модели размер ячеек v_0 . Использование дискретных ячеек в МРГ приводит к необходимости определений условий на размер ячеек. Для устранения произвола в значениях этих параметров следует минимизировать энергию Гельмгольца системы F , что приводит к уравнению (5), либо воспользоваться выражением для давления (11) совместно с выражениями (4) и (6). В рассматриваемом приближении энергия F выражается как

$$F - F_0 = N \left[\sum_{i=1}^{s-1} \sum_{\alpha} F_f^i(\alpha) + \beta^{-1} \sum_i \int_{v(f)} \{ \theta_f^i(r_i) \ln \theta_f^i(r_i) \} + S_f / 2 \} dr_i \right],$$

$$F_f^i(\alpha) = \langle H_f^i(\alpha) \rangle =$$

$$= \int_{v(f)} \left\{ \prod_{\chi=1}^R \prod_g \int_{v(g)} v_f^i(r_i | \alpha) t_{fg}^{ij}(r_i r_j | \chi) dr_j \right\} \theta_f^i(r_i) dr_i, \quad (16)$$

$$S_f = \sum_{\chi=1}^R \sum_{g \in z(\chi)} \sum_{j=1}^s \int_{v(g)} [\theta_{fg}^{ij}(r_i r_j | \chi) \ln * \theta_{fg}^{ij}(r_i r_j | \chi) - \theta_f^i(r_i) \theta_g^j(r_j) \ln \theta_f^i(r_i) \theta_g^j(r_j)] dr_j,$$

где слагаемое $F_f^i(\alpha)$ включает в себя энергию Гельмгольца поступательного и колебательного

движений частиц i ; слагаемое F_0 – энергия Гельмгольца идеального газа в термостате – учитывает, что в (9а) используется отношение статистических сумм частицы i в системе и термостате; в последней строчке использована следующая сокращенная запись:

$$* \theta_{fg}^{ij}(r_i r_j | \chi) = \theta_{fg}^{ij}(r_i r_j | \chi) \exp[-\beta \epsilon_{fg}^{ij}(r_i r_j | \chi)]. \quad (16a)$$

Индекс f относится к произвольному узлу фазы, а узел g принадлежит χ координационной сферы узла f . Формула (16) обобщает ранее полученное выражение для энергии Гельмгольца решеточной системы [52, 56].

Химический потенциал компонента i для любой однородной фазы записывается в виде

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + \sum_{\alpha} F_f^i(\alpha) + \beta^{-1} \int_{v(f)} \left\{ \theta_f^i \ln(\theta_f^i) + \frac{1}{2} \sum_{\chi=1}^R \sum_{g \in z(\chi)} \int_{v(g)} \ln [* \theta_{fg}^{ij}(r_i r_j | \chi) / ((\theta_f^i(r_i))^2)] dr_j \right\} dr_i / \theta_i, \quad (17)$$

где μ_i° – химический потенциал молекул i в газовой идеальной фазе термостата. Данная форма записи химического потенциала (17) и энергии Гельмгольца (16) выбрана, чтобы во всех фазах наглядно отделить внутримолекулярные движения атомов в молекулах от межмолекулярных взаимодействий. Для атомов отсутствуют “внутримолекулярные движения”, и полученные формулы непосредственно описывают межатомные взаимодействия в любой плотной фазе.

Для расчета всех термодинамических характеристик системы необходимо учесть внутренние движения молекул в слагаемом $F_f^i(\alpha)$. Обычно по аналогии с идеальным газом, который удобно рассматривать в качестве термостата, записывают, что для любой статистической суммы молекулы i выполняется условие $F_f^i(\mathbf{r}_i | \alpha) = F_f^i(\mathbf{r}_i | \alpha)_{\text{пост}} F_f^i(\mathbf{r}_i | \alpha)_{\text{кол}}$ (такая же форма записи выполняется для F_i°). В плотных фазах указанное разделение вкладов требует учета влияния соседних молекул на каждый тип движения. Построенные выше уравнения учитывают специфику локальных конфигураций соседних молекул. Поэтому можно построить вклады $F_f^i(\mathbf{r}_i | \alpha)_{\text{пост}}$ и $F_f^i(\mathbf{r}_i | \alpha)_{\text{кол}}$ для каждой конфигурации α . Учет поступательного движения в зависимости от окружения соседних молекул рассмотрен в работе [32]. Поэтому ограничимся рассмотрением только колебательных движений. Необходимая для этого процедура расчета энергии относительного смещения соседней пары частиц разработана давно [33] и здесь не дублируется (см. также [39]). Отметим только, что способ

расчета этой энергии не зависит от агрегатного состояния молекул.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Согласно соотношениям (1), колебания молекул относятся к самой мелкой шкале движений. При определении частоты колебаний молекулы i рассматриваются ее малые отклонения от положения равновесия. Для каждого конкретного окружения α строятся разложения потенциальной энергии $U_f^i(\alpha)$ по малым отклонениям от среднего положения. В гармоническом приближении ограничиваются первым ненулевым членом разложения:

$$U_f^i(\alpha) = U_f^i(\alpha)_e + 0.5 \sum_{\psi\beta, \gamma\delta} G_f^i(\alpha)_{\psi\beta, \gamma\delta} u_{\psi\beta} u_{\gamma\delta},$$

$$G_f^i(\alpha)_{\psi\beta, \gamma\delta} = \partial^2 U_f^i(\alpha) / \partial u_{\psi\beta} \partial u_{\gamma\delta},$$

где $U_f^i(\alpha)_e$ – энергия в среднем положении молекул, $u_{\psi\beta}$ – компонента $(\psi\beta)$ тензора деформации, $G_f^i(\alpha)_{\psi\beta, \gamma\delta}$ – локальная компонента тензора упругости для узла f , содержащего молекулу i , окруженную совокупностью молекул α . Однако в общем случае средние положения (3) соседних частиц, находящихся в связанном состоянии, могут иметь широкий диапазон относительных расстояний. В результате для каждого состояния окружения α будем иметь свои значения локальной компоненты тензора упругости.

Для конкретности рассмотрения колебательных движений ограничимся простейшей моделью, которая является микроскопическим аналогом приближения Эйнштейна для макроскопической фазы: все частицы i с одинаковым списком соседей α имеют одинаковые локальные колебания. Если обозначать через $\sigma (=x, y, z)$ декартовы координаты, то можно ввести три компоненты модуля упругости $G_f^i(\alpha)_{\sigma\sigma} = \partial^2 U_f^i(\alpha) / \partial^2 u_{\sigma\sigma}$. Тогда каждое локальное движение рассматривается независимо, и локальные частоты колебаний при фиксированном окружении всех соседей α вдоль оси σ можно связать с этими модулями упругости по известным уравнениям [2, 6–8, 39, 57]. Далее необходимо, чтобы выражения для частот были согласованы с частотами колебаний изолированного димера [2, 36, 57] в пределе малых плотностей. Это можно сделать, используя модельные представления о квазидимерной молекуле [58, 59], в которой эффективная масса колеблющейся молекулы i зависит от окружения.

$$v_{f\sigma}^i(\alpha) = \{G_f^i(\alpha)_{\sigma\sigma} / m_f^i(\alpha)\}^{1/2} / 2\pi\lambda_{f\sigma}^{\min},$$

$$m_f^i(\alpha)^{-1} = m_i^{-1} + \left[\sum_{h \in K_1} *m_j^{(h)} \right]^{-1}, \quad (18)$$

где $\lambda_{f\sigma}^{\min}$ – размер вдоль оси σ ячейки f , определяемый из минимума энергии Гельмгольца F ; m_i – масса молекулы i , индекс h пробегает узлы кластера K_1 ; звездочка у знака суммы означает, что исключается конфигурация, в которой центральная частица окружена только вакансиями. Эффективная масса атома i представлена в виде вклада от “массивного” соседа – ближайших соседей j в узлах h при фиксированном списке соседей α , который определяет связь между номером узла h и сортом частицы j в этом узле (вероятность рассматриваемой конфигурации описывается функцией $\theta_f^i(\mathbf{r}_i|\alpha)$). Формула (18) дает соответствующее слагаемое для энергии Гельмгольца (16):

$$F_f^i(\alpha) = U_f^i(\alpha)_e + \beta^{-1} \sum_{\sigma} \ln [1 - \exp(-\beta h v_{f\sigma}^i(\alpha))].$$

Выражение (18) отражает практическую независимость эффективной массы для плотных фаз ($m_f^i(\alpha) \sim m_i$) и переход к обычному выражению для приведенной массы димера [12, 36] при переходе к газовой фазе. В случае твердого тела выражение (18) переходит в известное выражение [2, 51], так как $m_f^i(\alpha) = m_i$. Условия данного перехода “автоматически” определяются текущими значениями функций распределений. При этом с плотностью меняются значения $G_f^i(\alpha)_{\sigma\sigma}$ и $\lambda_{f\sigma}^{\min}$. Даже при минимальном размере кластера $R = 1$ по мере приближения к плотности жидкости частоты, получаемые по формулам (18), отличаются меньше, чем на 10% от частот при $m_f^i(\alpha) = m_i$. Для $R = 4$ эти отличия $\sim 1\%$.

УПРОЩЕНИЯ КОНТИНУАЛЬНОГО КХП

Полученное решение системы уравнений (13)–(16) позволяет рассчитать традиционные “дискретные” энергетические параметры решеточной системы [52]

$$\epsilon_{fg}^{ij}(\chi) =$$

$$= \frac{1}{\theta_{fg}^{ij}(\chi)} \sum_{f, g} \int_{v(f)} \int_{v(g)} \epsilon_{fg}^{ij}(r_i r_j | \chi) \theta_{fg}^{ij}(r_i r_j | \chi) dr_i dr_j, \quad (19)$$

где сумма по f и g берется по всем парам узлов, находящихся на расстоянии χ . Таким образом, имея только информацию о межмолекулярных

Характеристики, меняющиеся с плотностью, при дискретном (I) и континуальном (II) способах описания

Молекулярные факторы	I	II
Доступный объем	$F_{\text{пост}}(\theta)$	$F_{\text{пост}}(\langle\langle\varepsilon_2(\theta)\rangle\rangle)$
Колебания	$F_{\text{кол}}(\theta) + \langle\varepsilon_2(\theta)\rangle$	$\langle F_{\text{кол}}(\theta) \rangle + \langle\langle\varepsilon_2(\theta)\rangle\rangle$
Доступный объем + колебания	$F_{\text{пост}}(\varepsilon_2(\theta)) + F_{\text{кол}}(\theta) + \langle\varepsilon_2(\theta)\rangle$	$F_{\text{пост}}(\langle\langle\varepsilon_2(\theta)\rangle\rangle) + \langle\langle\varepsilon_2(\theta)\rangle\rangle + \langle F_{\text{кол}}(\theta) \rangle$

потенциалах взаимодействия и о структуре решетки, согласно (2), в МРГ можно получить полное описание термодинамических характеристик молекул смеси, находящихся в трех агрегатных состояниях. Варьирование типов структур в соотношении (2) позволяет отобрать по минимуму

$$\varepsilon_{\{f\}\{g\}}^{ij}(\chi) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{v(f)}^{v(g)} \int \varepsilon_{\{f\}\{g\}}^{ij}(r_f^i r_g^j | \lambda_{fg}(\chi)) \varphi_{\{f\}\{g\}}^{ij}(r_f^i r_g^j | \lambda_{fg}(\chi)) dr_f^i dr_g^j d\lambda_{fg}(\chi)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{v(f)}^{v(g)} \int \varphi_{\{f\}\{g\}}^{ij}(r_f^i r_g^j | \lambda_{fg}(\chi)) dr_f^i dr_g^j d\lambda_{fg}(\chi)}, \quad (20)$$

где λ_1 и λ_2 означают минимальное и максимальное значения $\lambda_{fg}(\chi) \equiv r_{ij}(\chi)$ согласно (3). Для парных функций используются нормированные функции пространственного распределения $\theta_{fg}^{ij}(\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j | \chi) = \theta_{fg}^{ij}(\chi) \varphi_{fg}^{ij}(\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j | \lambda_{fg}(\chi))$, отражающие локальные колебания в виде:

$$\begin{aligned} & \varphi_{fg}^{ij}(\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j | \lambda_{fg}(\chi)) = \\ & = \xi_{fg}^{ij}(\mathbf{r}_f^i \mathbf{r}_g^j | \lambda_{fg}(\chi)) \varphi_f^i(\mathbf{r}_f^i | \alpha) \varphi_g^j(\mathbf{r}_g^j | \alpha), \end{aligned} \quad (21)$$

$$\varphi_f^i(\mathbf{r}_f^i | \alpha) = \exp \left[- \sum_{\sigma} m_i \omega_{f\sigma}^i(\alpha) \mathbf{r}_f^i{}^2 / 2kT \right],$$

где введена корреляционная функция $\xi_{fg}^{ij}(\mathbf{r}_f^i \mathbf{r}_g^j | \lambda_{fg}(\chi))$ между соседними колеблющимися частицами i и j , причем в отсутствие корреляции $\xi_{fg}^{ij}(\mathbf{r}_f^i \mathbf{r}_g^j | \lambda_{fg}(\chi)) = 1$. Выражение (21) отражает условие разделения колебательных и поступательных движений частиц в каждой ячейке согласно соотношениям (1) и (3). Здесь локальные круговые частоты колебаний определены в (18): $\omega_{f\sigma}^i(\alpha) = 2\pi v_{f\sigma}^i(\alpha)$. Область локализации центра инерции частицы i определяется при фиксированном состоянии занятости соседей α и связана с величиной доступного объема ячейки [32]. В кристалле расстояние между средними положениями равновесия двух частиц равно

энергии Гельмгольца F наиболее устойчивое состояние твердого тела [60, 61].

Однако уравнения (13)–(16) достаточно сложны, и для упрощения расчетов можно использовать как сплайновые аппроксимации решения обсуждаемых интегральных уравнений, так и модельные представления об эффективных параметрах парного взаимодействия $\varepsilon_{fg}^{ij}(\chi)$ в зависимости от плотности и температуры системы, которые получаются из анализа полного решения этих уравнений. Возможные пути указаны в работе [22], поэтому ниже обсудим только влияние колебаний на значения эффективных парных параметров (19) (в [22] рассмотрен более общий случай с учетом тройных взаимодействий).

В общем случае с учетом реализуемых расстояний (3) уравнение (19) запишется как

χ . Для него в отсутствие корреляций получаем известный результат $\varphi_{fg}^{ij}(\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j | \lambda_{fg}(\chi)) \equiv \varphi_{fg}^{ij}(\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j | \chi) = \varphi_f^i(\mathbf{r}_i | \alpha) \varphi_g^j(\mathbf{r}_j | \alpha)$ [39].

Построенная система уравнений может быть загроблена, если пренебречь каким-либо молекулярным фактором. В таблице представлены варианты моделей, учитывающие характеристики молекулярной системы, меняющихся с плотностью.

Усреднение по списку соседей α всегда проводится при учете колебаний. Для поступательных движений имеется удовлетворительная аппроксимация [22, 32]. Дискретное описание: $F_{\text{пост}}(\theta) \equiv F_{\text{пост}}^{\text{жк}}(\theta)$ относится к газу и жидкости; $F_{\text{пост}}(\varepsilon_2(\theta))$ отражает неявную зависимость $F_{\text{пост}}$ от колебаний через изменение постоянной решетки за счет изменения латеральных вкладов (но в принципе сам фактор доступного объема можно не учитывать); $F_{\text{кол}}(\theta)$ относится ко всем трем фазам; $\langle\varepsilon_2(\theta)\rangle$ – усреднение по колебаниям парного потенциала меняет все другие свойства ($F_{\text{кол}}(\theta)$ и $F_{\text{пост}}(\theta)$).

Аналогичные возможности имеют место для континуального описания: $F_{\text{пост}}(\langle\langle\varepsilon_2(\theta)\rangle\rangle)$ – изменение постоянной решетки за счет изменения латеральных вкладов (через относительные смещения частиц в жидкости в отсутствие колебаний и

при учете колебаний); $\langle\langle\varepsilon_2(\theta)\rangle\rangle$ – расстояние между частицами жидкости в соседних ячейках изменяется за счет смещений (континуальное описание центров инерции частиц) и колебаний; $\langle F_{\text{кол}} \rangle$ – изменение частот за счет континуального описания относительных смещений частиц для жидкости.

Максимальное закругление связано с отказом от континуального описания и учетом только концентрационной зависимости объема, доступного для поступательного движения частиц. Однако любое пренебрежение колебательными движениями исключает возможность получения удовлетворительного расчета плотных систем. Традиционные способы определения параметров потенциальных функций по экспериментальным данным для жидкого и твердого состояний приводят к искаженным параметрам этих функций.

Построенные уравнения замкнуты и учитывают совместное влияние колебаний и дефектности плотности фазы. Отличия в способах описания жидкого и твердого состояний обусловлены хорошо известными физическими факторами: 1) различиями колебательных движений молекул в этих фазах, 2) отсутствием поступательного движения в твердом теле и 3) экспериментальными свидетельствами о разных типах пространственного распределения компонентов смесей (2) в разных агрегатных состояниях. Как следствие, перечисленные факторы приводят к различиям в уравнениях для локальных заполнений в жидком и твердом состояниях.

Это полностью согласуется со строгим теоретическим доказательством [14, 62] того, что между жидкостью и твердым невозможен переход по некоторому параметру порядка, так как невозможен фазовый переход второго рода типа упорядочения. Однако следует напомнить, что начиная с работы [34], которая получила очень широкое распространение, имеется большое число работ (см. например [1, 63, 64]), в которых предлагаются самые разные построения, основанные, именно, на представлениях о разупорядочении вещества при переходе из твердой фазы в жидкую. Принципиальным недостатком всех таких построений является наличие критической точки между жидкостью и твердым телом, что противоречит экспериментальным данным.

Приведенные уравнения также дают возможность избежать различных искусственных построений, основанных на введении нефизических квазисортосов частиц самой разнообразной природы, с целью введения в теорию большего числа состояний занятости узлов, увеличивающих число фазовых переходов, и принадлежности частиц разным агрегатным состояниям. Не случайно в последнее время вследствие развития теории плавления, все большее распространение получа-

ют численные методы Монте-Карло и молекулярной динамики.

Совместный учет дефектности и колебаний обеспечивает равноправный учет конфигурационных вкладов и тепловых движений молекул. Оба этих фактора оказываются взаимосвязанными, что влияет на точность расчета характеристик как тройной точки, так и критической, а также на свойства всех трех кривых сосуществования. В результате построенные уравнения обеспечивают описание как одно-, так и двухфазных областей.

Важным удобством данного подхода является то, что формулировка задачи равновесного распределения молекул в терминах МРГ позволяет автоматически перейти к неоднородным системам, для которых МРГ существенно выигрывает по сравнению с теорией интегральных уравнений. (В частности, следует отметить, что разработанный подход может быть полезным для расчета фазовых состояний нестехиометрических соединений, у которых наблюдается заметное изменение объема за счет того, что одна из подрешеток испытывает значительные изменения плотности.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Убеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 375 с.
2. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 1. и 2. 1148 с.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
4. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G. Molecular thermodynamics of fluid – phase equilibria, Second Ed., Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1986.
5. Соколова И.А. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: Изд-во ИТВ РАН, 1992. № 2 (94). С. 36.
6. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958.
7. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979.
8. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с.
9. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: ГИТТЛ, 1956. 507 с.
10. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с.
11. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
12. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
13. Маейр Дж., Генперт-Маейр М. Статистическая механика. М.: Мир, 1980.
14. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Т. 5. М.: Наука, 1964.
15. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.

16. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
17. *Hill T.L., Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications.* N.Y.: McGraw-Hill Book Comp.Inc., 1956.
18. *Фишер М.* Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 221 с.
19. *Barker I. A., Henderson D.* // *Rev. Mod. Phys.* 1976. V. 46. № 4. P. 587.
20. *Шулепов Ю.В., Аксененко Е.В.* Решеточный газ. Киев.: Наукова думка, 1981. 268 с.
21. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
22. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 12. С. 2140.
23. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.
24. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.
25. *Оно С., Кондо С.* Молекулярные теории поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. 292 с.
26. *Tovbin Yu.K.* // *Progress in Surface Science.* 1990. V. 34. № 1–4. P. 1.
27. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Э.Ю.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 35 с.
28. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. № 1. С. 127.
29. *Vozyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A.* // *Langmuir.* 1999. V. 15. P. 5713.
30. *Вишняков А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 2. С. 221.
31. *Мазо М.А., Рабинович А.Б., Товбин Ю.К.* // Там же, 2003. Т. 77. № 11. С. 2053.
32. *Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К.* // Там же, 1999. Т. 73. № 2. С. 304.
33. *Lennard-Jones J.E., Devonshire A.F.* // *Proc. Roy. Soc.* 1937. V. 163A. P. 53.
34. *Lennard-Jones J.E., Devonshire A.F.* // *Ibid.* 1939. V. 169A. P. 317.
35. *Barker J.A.* Lattice theories of the liquid state. Oxford: Pergamon Press, 1963.
36. *Гирифельдер Дж., Кертус Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
37. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с.
38. *Martunov G.A.* Fundamental Theory of Liquids: Method of Distribution Functions. Bristol: A. Hilger, 1992.
39. *Базаров И.П.* Статистическая теория кристаллического состояния. М.: Изд-во МГУ, 1972. 118 с.
40. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* Корреляционная теория кристалла. М.: Изд-во МГУ, 1981. 232 с.
41. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкости. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
42. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика. Механика. Т. 1. М.: Наука, 1965.
43. *Лихтенберг А., Либерман М.* Регулярная и стохастическая динамика. М.: Мир., 1984. 528 с.
44. *Сырников Ю.П.* Физика многочастичных систем, Киев: Наукова думка, 1987. Вып. 11. С. 83.
45. *Сырников Ю.П.* Межвуз. сб. науч. тр. “Растворы – электролитные системы”, Иваново, 1988. С. 10.
46. *Заславский Г.М.* Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984. 271 с.
47. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 97 с.
48. *Born M., Green H.S.* // *Proc. Roy. Soc. A.* 1947. V. 191. P. 168.
49. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
50. *Ионов В.Н., Селиванов В.В.* Динамика разрушения деформируемого тела. М.: Машиностроение, 1987. 272 с.
51. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.-Л.: ГИФМЛ, 1963. 312 с.
52. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 5. С. 775.
53. *Федянин В.К.* // Поверхностные явления в жидкостях. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. С. 232.
54. *Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // *Журн. физ. химии.* 1979. Т. 53. № 12. С. 3020.
55. *Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1979. Вып. 4. С. 16.
56. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
57. *Майер Дж.* // Термодинамика газов / Под ред. В.С. Зуева. М.: Машиностроение, 1970. С. 415.
58. *Товбин Ю.К.* // *Хим. физика.* 2004. Т. 23. № 12. С. 82.
59. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2005. Т. 24. № 9. С. 91.
60. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1984. 304 с.
61. *Вотьяков Е.В., Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 1. С. 391.
62. *Ландау Л.Д.* // *ЖЭТФ.* 1937. Т. 5. С. 627.
63. *Lajzerowicz J., Siverdiere J.* // *Phys. Rev. A.* 1975. V. 11. P. 2079.
64. *Imry Y., Schwartz M.* // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 21. P. 2946.

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

УДК 536.4

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА К ЖИДКИМ МЕТАЛЛАМ. ЖИДКИЙ РУБИДИЙ

© 2006 г. Д. К. Белащенко

Московский институт стали и сплавов

E-mail: dkbel@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2006 г.

Методика расчета потенциала погруженного атома (ЕАМ) для жидкого металла, использующая дифракционные данные о структуре вблизи температуры плавления, применена для рубидия при температурах 313–2150 К. При подборе параметров потенциала ЕАМ использованы данные о структуре рубидия при 313–1600 К и давлениях до 6.1 ГПа, а также термодинамические свойства рубидия при 313–2100 К. Отмечено, что при использовании единого потенциала удается хорошо предсказать структурные характеристики жидкого металла при повышении температуры вдоль линии равновесия жидкость – пар до 1400 К и несколько хуже при 1600 К, а также в области высоких давлений (до 6.1 ГПа). Установлено, что расчетный модуль всестороннего сжатия близок к фактическому до 1000 К; при более высоких температурах расчет сжимаемости затруднен из-за относительно сильных флуктуаций давления. Получено, что коэффициенты самодиффузии вдоль кривой равновесия жидкость – пар возрастают с температурой по степенному закону с показателем, близким к 1.81, однако при температурах выше 1000 К теплоемкость моделей заметно меньше фактической. Эти расхождения объяснены зависимостью реального потенциала межчастичного взаимодействия рубидия от плотности в связи с переходом металл-неметалл при нагревании вдоль кривой равновесия. С помощью вариации параметров потенциала ЕАМ, при которой эффективная электронная плотность убывает с уменьшением атомной плотности, получено хорошее согласие с термодинамическими свойствами рубидия и при этих условиях.

В последнее время в задачах моделирования кристаллических металлов довольно широкое распространение получила модель погруженного атома (Embedded Atom Model – ЕАМ). В этой модели введено коллективное взаимодействие. Потенциальная энергия металла записывается в виде (см., например, [1]):

$$U = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}), \quad (1)$$

где $\Phi(\rho_i)$ – “потенциал погружения” i -го атома, зависящий от эффективной электронной плотности ρ в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов содержит обычный парный потенциал. Эффективная электронная плотность в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле:

$$\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij}), \quad (2)$$

где $\psi(r_{ij})$ – вклад в электронную плотность от соседа номер j . В расчетах используются три подгонные функции $\Phi(\rho)$, $\varphi(r)$ и $\psi(r)$, так что возможности согласования расчетных свойств с экспериментальными очень широки. В случае кристаллов, где набор ближайших межатомных расстояний в состоянии равновесия невелик, удается правильно подогнать к опытным данным плотность,

энергию, упругие постоянные, энергию образования вакансии, поверхностные свойства и т.д.

Модель ЕАМ применяли также и для жидких металлов и сплавов. Так, в [2–4] определены с использованием потенциалов ЕАМ статические структурные факторы и некоторые термодинамические свойства жидких переходных металлов. В [5] рассчитаны структурные факторы и термодинамические свойства жидких Cu, Ag, Au и Ni вблизи от точки плавления с использованием потенциалов ЕАМ и получено неплохое согласие с дифракционными данными. В [6] аналогичные расчеты были проведены для жидких Cu, Ag, Au, Ni, Pd и Pt и получено согласие с дифракционными данными для структурного фактора, а также для энергии и энтропии жидкостей вблизи от точки плавления. В [7, 8] разработан метод моделирования жидкого железа с использованием дифракционных данных о структуре. В [9] потенциалы ЕАМ использованы для построения фазовой диаграммы системы Al–Pb, а в [10] – системы Cu–Pb. В [11] потенциал ЕАМ применен для моделирования жидких Ga и Bi, в [12] – для жидкой ртути, а в [13] – для жидкого и аморфного железа при высоких температурах и давлениях.

В случае жидких или аморфных металлов важную роль играет основная характеристика структуры – парная корреляционная функция (ПКФ).

Для сравнения структурных характеристик реального металла и его модели обычно сопоставляют их ПКФ. Степень различия двух ПКФ $g_1(r)$ и $g_2(r)$ определяется как стандартное отклонение (“невязка”) с помощью формулы:

$$R_s = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_1(r_j) - g_2(r_j)]^2 \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

где n_1 и n_2 – номера точек гистограмм ПКФ, между которыми вычисляется невязка. Если невязка имеет порядок 0.01, то две ПКФ на графике визуально практически неразличимы.

В ряде случаев потенциал ЕАМ, полученный для кристаллического металла, не пригоден для описания жидкой фазы [11]. Поэтому целесообразно разработать специально для жидких металлов методику подбора потенциалов ЕАМ, которые правильно описывали бы как термодинамические данные, так и структуру жидкости. В эту методику следует включить возможность использования дифракционных данных о структуре. Два разных варианта такой методики были предложены в работах [8, 9, 11–13].

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Выбор формы функций $\Phi(\rho)$, $\psi(r)$ и $\varphi(r)$ неоднозначен. Например, преобразование $\psi(r) \rightarrow \lambda\psi(r)$ и $\Phi(\rho) \rightarrow \Phi(\rho/\lambda)$ оставляет свойства модели неизменными. Поэтому можно использовать различные формы для этих функций. В ряде работ функция $\Phi(\rho)$ представлена в виде кусочно-непрерывной комбинации сплайнов третьей степени. Обычная форма этой функции такова: с увеличением ρ она выходит из нуля в отрицательную область, проходит через минимум и затем снова начинает возрастать.

При моделировании металла методом молекулярной динамики (МД) суммарная сила, действующая на атом i , получается путем дифференцирования полной энергии по координатам этого атома. Эту суммарную силу можно представить в виде суммы эффективных парных сил. В случае однокомпонентной системы для эффективной парной силы пары $i-j$ получается:

$$F_{ij} = - \left[\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial \rho} \right)_{\rho_i} + \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial \rho} \right)_{\rho_j} \right] \frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r_{ij}} - \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \Big|_{r_{ij}}. \quad (4)$$

Первая сумма представляет собой результат действия потенциала погружения, а вторая – вклад от парного потенциала. Производная $\partial\psi/\partial r$ по смыслу функции $\psi(r)$ отрицательна, так как эффективная электронная плотность, создаваемая атомом, должна убывать с расстоянием. Производная же $d\Phi/d\rho$ в состояниях с низкой плотностью отрицательна, а в сжатых положительна.

Аналогично [11–13], в настоящей работе для жидкого рубидия функции $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$ выбираются в достаточно простом виде:

$$\psi(r) = p_1 \exp(-p_2 r), \quad (5)$$

$$\Phi(\rho) = a_1 + a_2(\rho - \rho_0)^2 + a_3(\rho - \rho_0)^3 \quad (6)$$

при $\rho \geq \rho_1 = 0.9\rho_0$,

$$\Phi(\rho) = b_0 + b_1(\rho - \rho_1) + b_2(\rho - \rho_1)^2 + b_3(\rho - \rho_1)^3 \quad (7)$$

при $\rho < \rho_1 = 0.9\rho_0$,

причем при $\rho = \rho_1 = 0.9\rho_0$ непрерывны сама функция $\Phi(\rho)$ и ее первая производная. Это позволяет выразить коэффициенты b_0 и b_1 через a_1 , a_2 и a_3 . В итоге потенциал ЕАМ определяется семью параметрами (p_1 , p_2 , a_1 , a_2 , a_3 , b_2 , b_3), которые позволяют в принципе подогнать к экспериментальным данным такие свойства, как плотность, потенциальную энергию (энергию атомизации), модуль всестороннего сжатия и коэффициент теплового расширения. Формулы (6) и (7) для функции $\Phi(\rho)$ представляют собой начальные участки разложения в ряд. Это разложение может быть достаточно справедливым, если отклонения плотности ρ от ρ_0 или ρ_1 не слишком велики. Ниже принято, что $\rho_0 = 1$. Выражение (6) используется при моделировании состояний с повышенной плотностью, а (7) – для состояний с пониженной плотностью.

Параметр a_1 определяется преимущественно значением потенциальной энергии, параметр a_2 определяется модулем всестороннего сжатия, а параметр a_3 можно подогнать по коэффициенту теплового расширения или по плотности в каком-либо высокотемпературном или сжатом состоянии. Точность потенциала ЕАМ обеспечивается близостью значений ρ атомов к ρ_0 . При низких плотностях средняя величина $\langle \rho \rangle$ существенно уменьшается и принятая форма функции $\Phi(\rho)$ (7) может оказаться недостаточно корректной. Наоборот, при сильном сжатии металла величина $\langle \rho \rangle$ может увеличиться настолько, что разложение в ряд (6) понадобится уточнить введением добавочных членов.

Однако остается такое важное свойство жидкости, как ее структура, которая характеризуется в первую очередь формой ПКФ. Конструирование потенциала ЕАМ с использованием структуры жидкого металла уже предпринималось в работах [8, 9, 11–13]. Для воспроизведения структуры жидкости необходимо правильно распорядиться выбором парного межчастичного потенциала $\varphi(r)$.

В работах [11–13] предложена следующая последовательность расчетов. В качестве “стандартного” выберем состояние жидкого металла вблизи от его температуры плавления. Обозначим через $\langle \rho \rangle$ среднее значение электронной плотности ρ , на атомах жидкости, а через $\Phi(\langle \rho \rangle)$ – среднее значе-

ние функции $\Phi_i(\rho)$ для данного состояния жидкости. На этапе выбора потенциалов в уравнении (4) можно приближенно заменить сумму производных $s = \partial\Phi_i(\rho)/\partial\rho + \partial\Phi_j(\rho)/\partial\rho$ средним значением этой суммы по всем частицам $2\partial\Phi(\rho)/\partial\rho$ при $\rho = \langle\rho\rangle$. На самом деле сумма s зависит от выбранной пары частиц и от времени, однако если система достаточно плотная и флуктуации плотности не слишком велики, то сумма s может флуктуировать с относительно небольшой амплитудой и ее можно приближенно принять постоянной. Если это предположение принять, то уравнение (4) для суммарной эффективной силы можно записать в виде:

$$F(r) = -\frac{d\Phi_{\text{total}}}{dr} = -2\frac{d\Phi(\rho)d\psi}{d\rho dr} - \frac{d\phi}{dr}, \quad (8)$$

где Φ_{total} – суммарный эффективный потенциал, определяющий структуру жидкости, а производная $d\Phi(\rho)/d\rho$ берется при $\rho = \langle\rho\rangle$. Рассчитав Φ_{total} каким-то образом по известной ПКФ (например, с помощью алгоритма Шоммерса [14, 15]) и задавая вид функций $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$, можно вычислить парный потенциал $\phi(r)$ и провести моделирование жидкого металла методом МД.

В дальнейших расчетах параметр p_2 в (5) был подгоночным. При этом предполагали, что этот параметр обратно пропорционален координате первого пика ПКФ, и использовали результаты работ [11–13]. При таком выборе p_2 функция $\psi(r)$ у разных металлов затухает при переходе от первой координационной сферы ко второй примерно одинаково. Параметр p_1 определяли таким образом, чтобы получить для модели жидкости при температуре плавления значение $\langle\rho\rangle = \rho_0 = 1$. В этом случае в соответствии с формулой (6) $\partial\Phi(\rho)/\partial\rho = 0$ при $\rho = 1$ и из уравнения (8) получаем, что $d\phi/dr = d\Phi_{\text{total}}/dr$. Поскольку на больших расстояниях оба эти потенциала стремятся к нулю, то очевидно и $\phi(r) = \Phi_{\text{total}}(r)$. Остальные параметры можно найти, например, по известным значениям плотности, энергии испарения, модуля всестороннего сжатия и коэффициента теплового расширения.

Жидкий рубидий

Экспериментальные данные для рубидия. Критические параметры рубидия составляют: $T_c = 2017$ К, давление $p_c = 124.5$ бар, плотность 0.29 г/см³ [16] (или 2106 К, 130 бар и 0.347 г/см³ [17]), так что $p_c V_c / RT_c = 0.22$ [16]. Структуру жидкого рубидия неоднократно исследовали дифракционными методами [18–25]. В [18] приведена таблица структурных факторов рубидия при 313 – 473 К, полученных методом рассеяния рентгеновских лучей. В [19] исследовали структуру рубидия при температурах 350 – 2000 К и плотностях до 0.54 г/см³ методом рассеяния нейтронов. В [20] исследовали структуру рубидия методом EDXD с

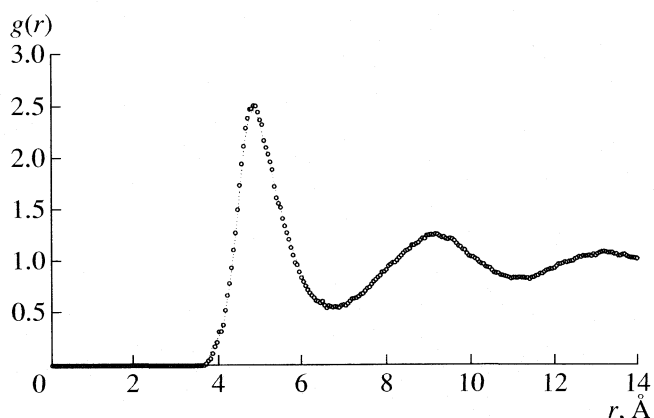


Рис. 1. Парные корреляционные функции жидкого рубидия при 313 К. Штриховая линия – дифракционные данные (расчет по структурному фактору [18]), точки – метод МД с потенциалом ЕАМ.

применением синхротронного излучения при температурах до 1573 К и давлениях до 50 бар вдоль линии равновесия жидкость–пар (плотности от 1.45 до 0.87 г/см³). Результаты работ [19, 20] довольно близки. В [21] структуру рубидия исследовали рентгеновским методом до температуры 570 К и давлений до 6.1 ГПа вдоль линии плавления. Необходимые для наших расчетов таблицы ПКФ рубидия не публиковались, так что они были получены компьютерной оцифровкой графиков из указанных работ. ПКФ при 313 К была рассчитана нами путем фурье-преобразования данных [18].

Для расчета параметров ЕАМ-потенциала используются данные по энергии атомизации и модулю всестороннего сжатия жидкости. Обзор свойств жидких щелочных металлов приведен в [17]. Согласно первому закону термодинамики, изменение энтальпии при испарении $\Delta H = \Delta U + RT$, где ΔU – изменение внутренней энергии, а RT – работа испарения (R – универсальная газовая постоянная). По данным [26], теплота испарения рубидия при 313 К равна $\Delta H = 78.71$ кДж/моль, так что изменение потенциальной энергии (энергия атомизации) равно 76.1 кДж/моль при 313 К. По данным [17], модуль всестороннего сжатия рубидия при 313 К равен 2.07 ГПа. Кроме того, при 570 К и давлении 6.1 ГПа мольный объем рубидия равен 30.11 см³/моль [21].

Подбор параметров потенциала взаимодействия жидкого рубидия. Исходным пунктом моделирования было построение модели жидкого рубидия при 313 К по дифракционным данным [18] с помощью алгоритма Шоммерса [14, 15] методом МД (алгоритм Верле). Дифракционная ПКФ жидкого рубидия при 313 К приведена на рис. 1. Компьютерная модель содержала 1968 атомов в основном кубе с длиной ребра 57.412 Å. Ее моль-

ный объем равнялся фактическому при 313 К ($57.90 \text{ см}^3/\text{моль}$, атомная плотность $0.01040 \text{ ат}/\text{Å}^3$, плотность $1.476 \text{ г}/\text{см}^3$). Радиус обрыва парного вклада в потенциал межчастичного взаимодействия выбрали равным 14.35 Å . Шаг интегрирования составлял $0.02t_0$, где t_0 – внутренняя единица времени, равная $9.412 \times 10^{-14} \text{ с}$. Алгоритм Шоммерса был немного модифицирован так, чтобы можно было получить близкое к нулю значение давления системы. С этой целью к расчетному межчастичному потенциалу добавляли поправку, имеющую вид функции Ферми–Дирака. Эта поправка практически не влияет на ПКФ жидкости. С помощью этого алгоритма была построена методом МД модель с довольно низким давлением ($8.3 \times 10^{-4} \text{ ГПа}$) и очень малой невязкой $R_g = 0.0179$ между дифракционной и модельной ПКФ. Значения потенциала были надежно определены для расстояний $r > 3.70 \text{ Å}$, которые реально встречались в модели рубидия. На интервале расстояний $3.15 < r < 3.70 \text{ Å}$ потенциал был затем скорректирован с учетом структурных данных, полученных при давлении 6.1 ГПа [21] (см. ниже). Полученный при этом эффективный парный потенциал $\phi(r)$ приведен в табл. 1.

С учетом выражения (8) и условия $\partial\Phi(\rho)/\partial\rho = 0$ при $\rho = \rho_0 = 1$, в качестве парного потенциала метода ЕАМ взяли непосредственно эффективный парный потенциал $\phi(r)$, рассчитанный алгоритмом Шоммерса (см. табл. 1). При моделировании с потенциалом ЕАМ использовали формулу (4). Дальнейший подбор параметров провели по энергии атомизации и модулю всестороннего сжатия рубидия при 313 К. По этим данным можно определить параметры a_1 и a_2 из (6). Для определения коэффициента a_3 были использованы параметры состояния, в котором $T = 570 \text{ К}$, объем $30.11 \text{ см}^3/\text{моль}$ и давление $p = 6.1 \text{ ГПа}$ [21]. По этим данным нашли описанным выше методом параметры потенциала ЕАМ (6): $p_1 = 4.4400$, $p_2 = 0.8192$, $a_1 = -0.4061$, $a_2 = 0.1111$, $a_3 = -0.0080$.

Для нахождения коэффициентов b_2 и b_3 из уравнения (7) были использованы термодинамические данные для давления и плотности рубидия вдоль кривой равновесия жидкость–пар [17]. Задавая температуру и плотность жидкости, добивались подбором этих коэффициентов, чтобы давление было как можно ближе к фактическому. Большой точности здесь добиться нельзя, потому что флуктуации давления в модели имеют порядок 10^{-2} ГПа и значительно превосходят среднее значение давления, которое имеет порядок 10^{-3} ГПа и очень невелико по атомной шкале. В итоге среднее отклонение между давлением моделей ЕАМ и опытными данными [17] вдоль линии равновесия жидкость–пар составило всего $-0.0049 \pm 0.0136 \text{ ГПа}$ при стандартной амплитуде флуктуаций давления $0.01\text{--}0.03 \text{ ГПа}$ (табл. 2). Значения параметров b та-

ковы: $b_0 = -0.404981$, $b_1 = -0.022460$, $b_2 = -0.091400$, $b_3 = -0.860667$. При достаточно малых значениях ρ ($\rho < 0.25$) аппроксимация (7) должна быть скорректирована, так как при $\rho = 0$ она дает $\Phi(\rho) = 0.16174$ вместо нуля.

Моделирование рубидия вблизи от точки кристаллизации. Используя потенциал ЕАМ с указанными параметрами, построили методом МД модель жидкого рубидия при 313 К с нормальной плотностью $1.476 \text{ г}/\text{см}^3$. Модель содержала 1968 атомов в основном кубе с длиной ребра 57.412 Å . Радиус обрыва парного вклада в потенциал межчастичного взаимодействия и потенциала погружения равнялся 14.35 Å . Усреднение свойств проводили на серии прогонов длиной 1000 шагов по времени. При указанных параметрах давление системы очень мало по атомным масштабам ($0.0165 \pm 0.0032 \text{ ГПа}$ при фактическом давлении 0.0001 ГПа). Невязка между модельной и дифракционной ПКФ равнялась $R_g = 0.0162$ и близка к невязке для модели, построенной алгоритмом Шоммерса. На рис. 1 показана ПКФ ЕАМ-модели жидкого рубидия при 313 К. При такой малой невязке она практически сливается с дифракционной.

В табл. 2 приведены некоторые свойства модели. Модуль всестороннего сжатия K_T определяли по изменению давления при небольшом (на $\sim 0.7\%$) изменении длины ребра основного куба в меньшую или большую стороны. Модуль K_T ЕАМ-модели при 293 К равен 2.05 ГПа . Как видно из табл. 2, модельные и полученные экспериментально свойства почти совпадают. Расчетный коэффициент самодиффузии был найден по наклону от времени среднего квадрата смещений частиц. Результаты для 313 К хорошо согласуются с опытными данными [27].

Моделирование рубидия при повышенных давлениях. Полученный выше потенциал ЕАМ был применен для построения моделей жидкого рубидия при различных условиях. Моделирование вели методом МД в режиме поддержания заданной температуры и плотности или заданного давления системы.

При переходе к высоким давлениям атомы жидкости сближаются. Например, при 570 К и 6.1 ГПа минимальное межчастичное расстояние, найденное из ПКФ, равно 3.15 Å [21], а при 313 К и нормальном давлении – 3.75 Å . Поэтому парный потенциал, рассчитанный методом Шоммерса при 313 К , следовало продолжить на меньшие расстояния так, чтобы он правильно описывал структуру жидкого рубидия и при 6.1 ГПа . Для этого потребовалась коррекция парного потенциала левее расстояния 3.75 Å . В табл. 1 приведен уже скорректированный потенциал. На рис. 2 показаны дифракционные и модельные ПКФ рубидия при давлениях 3.9 и 6.1 ГПа . Расхождение между двумя ПКФ здесь заметнее, чем при 313 К ,

Таблица 1. Эффективный парный потенциал рубидия при 313 К. Метод Шоммерса с коррекцией по данным при высоких давлениях

$r, \text{Å}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{Å}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{Å}$	$\varphi(r), \text{эВ}$
3.10	0.349413×10	6.90	-0.228142×10^{-1}	10.70	0.293903×10^{-4}
3.15	0.319699×10	6.95	-0.211765×10^{-1}	10.75	-0.236505×10^{-3}
3.20	0.292688×10	7.00	-0.196992×10^{-1}	10.80	-0.721253×10^{-3}
3.25	0.104769×10	7.05	-0.176501×10^{-1}	10.85	-0.802138×10^{-3}
3.30	0.439200	7.10	-0.166372×10^{-1}	10.90	-0.103117×10^{-2}
3.35	0.408850	7.15	-0.151665×10^{-1}	10.95	-0.126672×10^{-2}
3.40	0.258050	7.20	-0.138168×10^{-1}	11.00	-0.160330×10^{-2}
3.45	0.248180	7.25	-0.120441×10^{-1}	11.05	-0.162526×10^{-2}
3.50	0.235670	7.30	-0.108512×10^{-1}	11.10	-0.206861×10^{-2}
3.55	0.205780	7.35	-0.940409×10^{-2}	11.15	-0.215274×10^{-2}
3.60	0.177691	7.40	-0.825540×10^{-2}	11.20	-0.236790×10^{-2}
3.65	0.189107	7.45	-0.692710×10^{-2}	11.25	-0.256076×10^{-2}
3.70	0.132656	7.50	-0.595765×10^{-2}	11.30	-0.294589×10^{-2}
3.75	0.115384	7.55	-0.447480×10^{-2}	11.35	-0.266625×10^{-2}
3.80	0.113732	7.60	-0.340419×10^{-2}	11.40	-0.284803×10^{-2}
3.85	0.724631×10^{-1}	7.65	-0.243394×10^{-2}	11.45	-0.287984×10^{-2}
3.90	0.719049×10^{-1}	7.70	-0.117212×10^{-2}	11.50	-0.291336×10^{-2}
3.95	0.505858×10^{-1}	7.75	-0.181917×10^{-3}	11.55	-0.307981×10^{-2}
4.00	0.438542×10^{-1}	7.80	0.573579×10^{-3}	11.60	-0.311406×10^{-2}
4.05	0.360865×10^{-1}	7.85	0.175396×10^{-2}	11.65	-0.312872×10^{-2}
4.10	0.248988×10^{-1}	7.90	0.257200×10^{-2}	11.70	-0.307771×10^{-2}
4.15	0.139973×10^{-1}	7.95	0.361924×10^{-2}	11.75	-0.330272×10^{-2}
4.20	0.387831×10^{-2}	8.00	0.432197×10^{-2}	11.80	-0.304917×10^{-2}
4.25	-0.535191×10^{-2}	8.05	0.501866×10^{-2}	11.85	-0.348089×10^{-2}
4.30	-0.139027×10^{-1}	8.10	0.581416×10^{-2}	11.90	-0.308962×10^{-2}
4.35	-0.220131×10^{-1}	8.15	0.628288×10^{-2}	11.95	-0.314616×10^{-2}
4.40	-0.295617×10^{-1}	8.20	0.691153×10^{-2}	12.00	-0.316367×10^{-2}
4.45	-0.375927×10^{-1}	8.25	0.773103×10^{-2}	12.05	-0.315919×10^{-2}
4.50	-0.446260×10^{-1}	8.30	0.815899×10^{-2}	12.10	-0.311638×10^{-2}
4.55	-0.509766×10^{-1}	8.35	0.855573×10^{-2}	12.15	-0.318044×10^{-2}
4.60	-0.565968×10^{-1}	8.40	0.886461×10^{-2}	12.20	-0.292189×10^{-2}
4.65	-0.609311×10^{-1}	8.45	0.903795×10^{-2}	12.25	-0.303565×10^{-2}
4.70	-0.650099×10^{-1}	8.50	0.978700×10^{-2}	12.30	-0.301225×10^{-2}
4.75	-0.681626×10^{-1}	8.55	0.976537×10^{-2}	12.35	-0.308195×10^{-2}
4.80	-0.712366×10^{-1}	8.60	0.978458×10^{-2}	12.40	-0.297366×10^{-2}
4.85	-0.733324×10^{-1}	8.65	0.996482×10^{-2}	12.45	-0.288022×10^{-2}
4.90	-0.754565×10^{-1}	8.70	0.993656×10^{-2}	12.50	-0.290955×10^{-2}
4.95	-0.768652×10^{-1}	8.75	0.100617×10^{-1}	12.55	-0.263433×10^{-2}
5.00	-0.778076×10^{-1}	8.80	0.102275×10^{-1}	12.60	-0.270711×10^{-2}
5.05	-0.786600×10^{-1}	8.85	0.974502×10^{-2}	12.65	-0.255783×10^{-2}
5.10	-0.790802×10^{-1}	8.90	0.100363×10^{-1}	12.70	-0.241765×10^{-2}
5.15	-0.793171×10^{-1}	8.95	0.977519×10^{-2}	12.75	-0.216041×10^{-2}
5.20	-0.796700×10^{-1}	9.00	0.967443×10^{-2}	12.80	-0.233421×10^{-2}
5.25	-0.797063×10^{-1}	9.05	0.941832×10^{-2}	12.85	-0.195055×10^{-2}
5.30	-0.792415×10^{-1}	9.10	0.950396×10^{-2}	12.90	-0.214152×10^{-2}

Таблица 1. Окончание

$r, \text{Å}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{Å}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{Å}$	$\varphi(r), \text{эВ}$
5.35	-0.786149×10^{-1}	9.15	0.903458×10^{-2}	12.95	-0.197269×10^{-2}
5.40	-0.782249×10^{-1}	9.20	0.885241×10^{-2}	13.00	-0.171873×10^{-2}
5.45	-0.771429×10^{-1}	9.25	0.874149×10^{-2}	13.05	-0.181716×10^{-2}
5.50	-0.764687×10^{-1}	9.30	0.838135×10^{-2}	13.10	-0.171184×10^{-2}
5.55	-0.751623×10^{-1}	9.35	0.814247×10^{-2}	13.15	-0.163132×10^{-2}
5.60	-0.739259×10^{-1}	9.40	0.774552×10^{-2}	13.20	-0.144453×10^{-2}
5.65	-0.726738×10^{-1}	9.45	0.735380×10^{-2}	13.25	-0.146702×10^{-2}
5.70	-0.711440×10^{-1}	9.50	0.705071×10^{-2}	13.30	-0.129810×10^{-2}
5.75	-0.696880×10^{-1}	9.55	0.641529×10^{-2}	13.35	-0.148569×10^{-2}
5.80	-0.680141×10^{-1}	9.60	0.658604×10^{-2}	13.40	-0.112477×10^{-2}
5.85	-0.661024×10^{-1}	9.65	0.623602×10^{-2}	13.45	-0.117616×10^{-2}
5.90	-0.641786×10^{-1}	9.70	0.608867×10^{-2}	13.50	-0.104860×10^{-2}
5.95	-0.622846×10^{-1}	9.75	0.574498×10^{-2}	13.55	-0.870512×10^{-3}
6.00	-0.599696×10^{-1}	9.80	0.560212×10^{-2}	13.60	-0.776979×10^{-3}
6.05	-0.574508×10^{-1}	9.85	0.516579×10^{-2}	13.65	-0.751547×10^{-3}
6.10	-0.555605×10^{-1}	9.90	0.501849×10^{-2}	13.70	-0.818095×10^{-3}
6.15	-0.533955×10^{-1}	9.95	0.468971×10^{-2}	13.75	-0.599008×10^{-3}
6.20	-0.510586×10^{-1}	10.00	0.445170×10^{-2}	13.80	-0.688761×10^{-3}
6.25	-0.486899×10^{-1}	10.05	0.402078×10^{-2}	13.85	-0.469564×10^{-3}
6.30	-0.465350×10^{-1}	10.10	0.359525×10^{-2}	13.90	-0.437306×10^{-3}
6.35	-0.442480×10^{-1}	10.15	0.345738×10^{-2}	13.95	-0.383785×10^{-3}
6.40	-0.424083×10^{-1}	10.20	0.324555×10^{-2}	14.00	-0.309798×10^{-3}
6.45	-0.400711×10^{-1}	10.25	0.283388×10^{-2}	14.05	-0.301627×10^{-3}
6.50	-0.381356×10^{-1}	10.30	0.261466×10^{-2}	14.10	-0.262489×10^{-3}
6.55	-0.364917×10^{-1}	10.35	0.234182×10^{-2}	14.15	-0.239795×10^{-3}
6.60	-0.335129×10^{-1}	10.40	0.173587×10^{-2}	14.20	-0.170691×10^{-3}
6.65	-0.322447×10^{-1}	10.45	0.163516×10^{-2}	14.25	-0.134206×10^{-3}
6.70	-0.300381×10^{-1}	10.50	0.116448×10^{-2}	14.30	0.101632×10^{-3}
6.75	-0.278066×10^{-1}	10.55	0.103706×10^{-2}	14.35	0.101632×10^{-3}
6.80	-0.257735×10^{-1}	10.60	0.691967×10^{-3}	14.40	0.101632×10^{-3}
6.85	-0.242746×10^{-1}	10.65	0.394504×10^{-3}		

и невязка выше (0.113 и 0.178). Невязка при этих условиях может быть выше как из-за недостаточно точной формы потенциала погружения, так и из-за большей экспериментальной ошибки расчета структурного фактора и ПКФ.

В табл. 2 приведены также результаты для других свойств моделей. Потенциальная энергия при высоких давлениях значительно выше, чем найденная вдоль линии равновесия жидкость–пар, за счет работы сжатия жидкости. Модуль всестороннего сжатия K_T модели рассчитывали по формуле $K_T = -V(dP/dV)_T$. С увеличением плотности модуль K_T быстро возрастает и при давлении

6.1 ГПа превосходит данные при температуре плавления в 11 раз. Коэффициент самодиффузии при нагревании вначале увеличивается, но при давлениях выше 3.9 ГПа начинает убывать.

Моделирование рубидия вдоль кривой равновесия жидкость–пар. Используя потенциал ЕАМ, можно построить модели с параметрами, отвечающими состояниям вблизи линии равновесия жидкость–пар. Такие модели были построены при 900, 1000, 1400, 1600, 1800 и 2000 К. Плотность моделей задавали равной экспериментальным значениям [17, 19]. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Расчетные свойства рубидия, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ

T, К	d, г/см ³	ρ, ГПа ЕАМ	ρ, ГПа опыт	⟨ρ⟩	R _g	-U _{пот} , кДж/моль		K _T , ГПа		D × 10 ⁵ , см ² /с	
						ЕАМ	Опыт [17]	ЕАМ	Опыт [17]	ЕАМ	Расчет по (9)
313	1.476	0.0165 ± 0.0032	0.0001	0.9983 ± 0.0814	0.0162	76.18	76.25	2.05	2.07	3.23	3.91 [27] 2.69
450	2.14	1.859 ± 0.013	2.0 [21]	1.721 ± 0.094	0.109	65.35	73.6	8.65	-	3.35	-
540	2.50	3.743 ± 0.031	3.9 [21]	2.143 ± 0.101	0.113	50.18	71.9	15.5	-	4.22	-
570	2.84	6.113 ± 0.060	6.1 [21]	2.538 ± 0.097	0.178	32.65	71.3	22.6	-	3.36	12.3 при 600 К
900	1.230	-0.0103 ± 0.0067	0.081 [19]	0.8315 ± 0.1343	0.0427	66.86	65.54	1.41	-	-	-
900	1.226	-0.0151 ± 0.0112	0.0001 [17]	0.8368 ± 0.1315	-	66.84	65.54	0.97	1.03	22.3	27.5
1000	1.1826	-0.0215 ± 0.0073	0.0001 [17]	0.7970 ± 0.1342	-	65.18	63.67	0.88	0.89	24.1	33.5
1400	0.9719	-0.0105 ± 0.0338	0.002 [19]	0.7397 ± 0.1865	0.0891	58.18	-	-	-	-	-
1400	0.9875	0.0025 ± 0.0182	0.002 [17]	0.7480 ± 0.1842	-	59.38	55.34	0.39	(0.82)	47.0	61.4
1600	0.8702	0.0049 ± 0.0149	0.0040 [19]	0.6853 ± 0.2000	0.1713	56.10	50.18	0.07	-	56.9	77.4
1800	0.7289	-0.0044 ± 0.0110	0.0074 [17]	0.6128 ± 0.2187	-	51.02	43.86	-	-	74.7	94.6
2000	0.5220	0.0033 ± 0.0082	0.0116 [17]	0.5436 ± 0.2151	-	46.08	40.4	-	-	100	-

Из этих данных видно, что давления построенных моделей довольно близки к фактическим. Расхождение между теми и другими составляет в среднем -0.018 ± 0.030 ГПа. Сжимаемость жидкого рубидия очень велика. Поэтому найти точное значение плотности при заданных давлении и температуре довольно сложно из-за значительных флуктуаций давления.

Данные для потенциальной энергии $U_{пот}$ можно сравнить с экспериментальными, используя значения энтальпии реального рубидия и вычитая кинетический вклад в энергию $(3/2)RT$. Началом отсчета для потенциальной энергии являлся газ рубидия. На линии равновесия жидкость – пар при температурах до 1000 К согласие по потенциальной энергии между данными ЕАМ и опытом вполне удовлетворительное и не превышает 2.4%, однако при дальнейшем повышении температуры до 1600–2000 К ухудшается. Это расхождение объясняется тем, что теплоемкость C_p моделей ЕАМ растет с температурой не так быстро, как экспериментальная. Например, в интервале 1000–1400 К средняя $C_p(ЕАМ) = 27.0$ Дж/(моль К), а $C_p(опыт) = 33.3$ Дж/(моль К); в интервале 1600–1800 К средняя $C_p(ЕАМ) = 37.9$ Дж/(моль К), а $C_p(опыт) = 44.1$ Дж/(моль К). Ниже показано, что расхождения с опытными данными при пониженной плотности обусловлены переходом металл-неметалл и могут быть устранены соответствующей коррекцией потенциала. Расчетный модуль всестороннего сжатия K_T неплохо согласуется с опытными данными при температурах до 1000 К. При более высоких температурах ошибка опре-

деления модуля в МД-опытах становится довольно большой из-за очень слабой зависимости давления от объема и из-за больших флуктуаций давления. Из табл. 2 видно, что при 1600 К величина K_T становится меньше 0.1 ГПа.

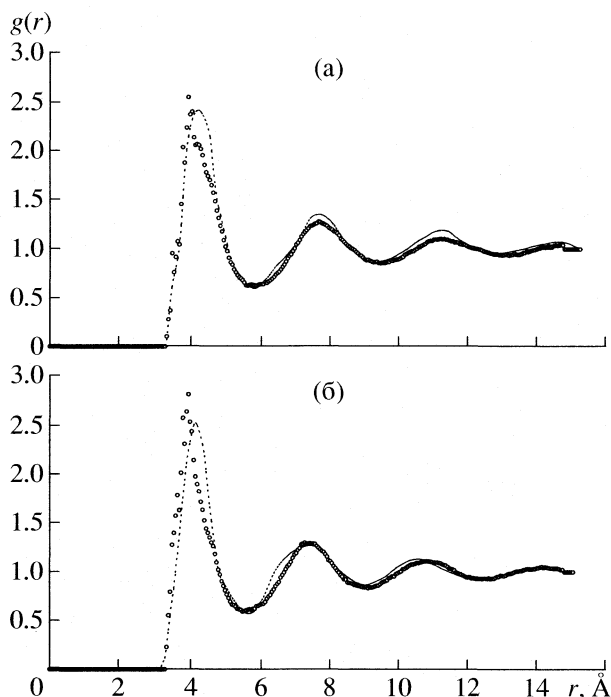


Рис. 2. ПКФ жидкого рубидия при 540 (а) и 570 К (б) и давлении 3.9 (а) и 6.1 ГПа (б). Штриховая линия – дифракционные данные [21], точки – метод МД с потенциалом ЕАМ.

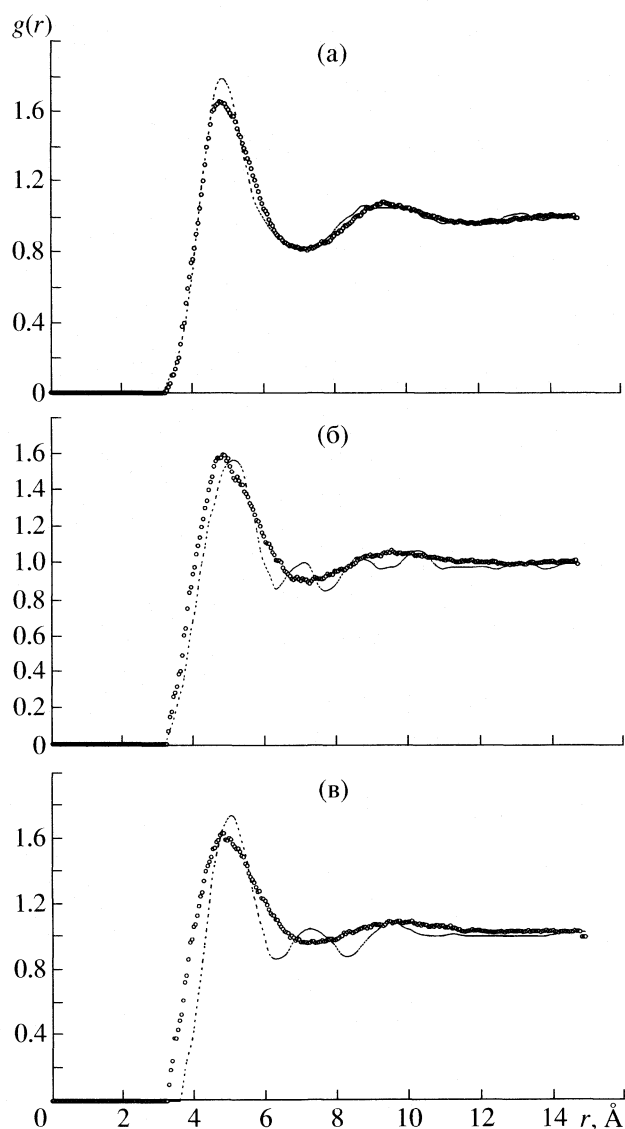


Рис. 3. ПКФ жидкого рубидия при 900 (а), 1400 (б) и 1600 К (в), плотности 1.230 (а), 0.972 и 0.870 г/см³ (в). Штриховая линия – дифракционные данные [19], точки – метод МД с потенциалом ЕАМ.

Экспериментальные данные по самодиффузии при 313 К [27] хорошо согласуются с МД-расчетом по ЕАМ. При остальных температурах коэффициенты самодиффузии можно сравнить с оценками по формуле Стокса–Эйнштейна:

$$D = kT/6\pi\eta r_a, \quad (9)$$

где η – динамическая вязкость, k – постоянная Больцмана, а r_a – “радиус атома”. Принимая для r_a значение 1.49 Å (радиус однозарядного иона), можно рассчитать коэффициенты самодиффузии по данным вязкости из [17]. Они приведены в табл. 2. Вблизи от температуры плавления расчет по (9) занижает коэффициент D примерно на 20%, од-

нако при более высоких температурах оценка по (9) занижает эффективный радиус иона рубидия примерно на 30%. Температурная зависимость $D(T)$ хорошо описывается степенным выражением:

$$D, \text{ см}^2/\text{с} = 9.605 \times 10^{-10} T^{1.81035}. \quad (10)$$

Выражения такого типа хорошо выполняются для многих жидких металлов [28, 29].

Структура жидкого рубидия. На рис. 2, 3 дано сравнение ПКФ моделей жидкого рубидия при повышенных температурах и давлениях с имеющимися экспериментальными данными. Согласие между ними неплохое, но заметно ухудшается с ростом температуры и давления. Невязка R_g при этом возрастает от минимальной величины 0.016 (когда различие графиков вообще незаметно) до ~0.17, когда два графика явно различаются. Причина этого двоякая: с одной стороны, потенциал ЕАМ не вполне адекватен, а с другой стороны ошибка определения ПКФ в дифракционном эксперименте при этом также сильно возрастает. Однако в целом потенциал ЕАМ позволяет получить разумное согласие с дифракционными данными о структуре. Даже при 1400 и 1600 К координаты и высоты первых пиков ПКФ близки к дифракционным. Осцилляции дифракционных ПКФ в средней области расстояний на рис. 3б, 3в являются, видимо, ложными. Маловероятно также, чтобы минимальное межчастичное расстояние при 1600 К было больше, чем при 1400 К (как это видно на рис. 3б, 3в для дифракционных кривых).

Прохождение через критическую точку. Ранее в работах [11, 12] удалось определить критическую температуру жидких галлия, висмута и ртути методом МД с использованием ЕАМ-потенциала. С этой целью строили серию моделей с параметрами либо вдоль “прямолинейного диаметра”, либо с постоянной плотностью, равной половине плотности жидкости при температуре плавления. Прохождение через критическую точку можно было заметить по максимуму какого-либо свойства, например, амплитуды флуктуаций объемов многогранников Вороного. В случае жидкого рубидия этот способ также дает возможность оценить критическую температуру. Ниже показано, что при использовании скорректированного потенциала ЕАМ, учитывающего изменение межчастичного взаимодействия из-за перехода металл–неметалл, величина флуктуаций объемов многогранников Вороного проходит через резкий максимум вблизи 2000 К.

О правильности описания свойств жидкости вблизи критической точки можно судить также по тому, насколько хорошо описывается зависимость давления от температуры вдоль кривой равновесия жидкость–пар. Из табл. 2 видно, что во всем интервале до 2000 К расчетная зависимость для рубидия близка к фактической.

Таблица 3. Подгонка параметров потенциала ЕАМ при низких плотностях

T, К	ρ , г/см ³	Параметры потенциала (7)			$\langle \rho \rangle$	p , ГПа		U , кДж/моль	
		p_1	b_2	b_3		Модель	Опыт [17]	Модель	Опыт [17]
313	1.476	4.44	-0.091400	-0.860667	0.9983 ± 0.0814	0.0165	0.0001	76.18	76.25
1400	0.9875	2.34	0.000266	-0.249556	0.3847 ± 0.0967	0.0048	0.0018	-55.94	-55.34
1600	0.8702	2.40	-0.016400	-0.360667	0.3565 ± 0.1101	0.00042	0.004	-51.12	-50.18
1800	0.7289	1.80	-0.024734	-0.416222	0.2401 ± 0.0893	0.0136	0.0074	-42.50	-43.86
2000	0.5220	2.10	-0.033066	-0.471778	0.2553 ± 0.1126	0.0177	0.0116	-39.73	-40.40

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные выше результаты показывают, что выражения (5)–(7) для функций, конструирующих потенциал ЕАМ, в общем адекватно описывают поведение структурных и термодинамических свойств жидкого рубидия в широком интервале температур и плотностей. В этом отношении метод ЕАМ имеет предсказательную силу и позволяет рассчитывать свойства жидкого металла по сравнительно небольшому набору экспериментальных данных, относящихся к нескольким различным состояниям жидкости. Использование дифракционных данных вблизи температуры плавления позволяет неплохо предсказывать поведение ПКФ при перегревах почти на тысячу градусов. Однако, начиная от 1400 К, при уменьшении плотности рубидия согласие между расчетными и фактическими значениями потенциальной энергии $U_{\text{пот}}$ ухудшается (см. табл. 2). Например, при 2000 К разница между модельной и фактической потенциальной энергией составляет 5.7 кДж/моль, т.е. 14%. Эффект быстрого возрастания величины $U_{\text{пот}}$ при нагревании не удается отразить в рамках принятого формализма ЕАМ с не зависящими от плотности и температуры значениями параметров потенциала.

Обнаруженные расхождения в потенциальной энергии связаны с переходом металл–неметалл, который происходит в рубидии при уменьшении плотности. При этом усиливается локализация электронных состояний и происходит дополнительное понижение эффективной электронной плотности, фигурирующей в формализме метода ЕАМ. В наших обозначениях при этом должен убывать параметр p_1 . Это предположение можно проверить методом МД.

Такую проверку провели при температурах 1400–2000 К. При каждой температуре добивались согласия модельной и опытной потенциальной энергии, варьируя величину параметра p_1 , ответственного за амплитуду эффективной электронной плотности. Естественно было считать, что с усилением локализации электронов этот параметр должен уменьшаться. Параметры p_2 , a_1 , a_2 , a_3 не изменяли. Параметры b_2 и b_3 потребова-

лось несколько скорректировать, чтобы давление вдоль линии равновесия жидкость–пар соответствовало фактическому, иначе оно отклонялось от требуемой величины на 0.03–0.05 ГПа.

Результаты этой серии приведены в табл. 3. С уменьшением плотности рубидия значения параметра p_1 действительно приходится выбирать существенно меньше, чем при более высоких плотностях (4.4400 при $T \leq 1000$ К). При этом одновременно требуется уменьшать коэффициенты b_2 и b_3 разложения в ряд (7), чтобы давление жидкости оставалось близким к фактическому. Немонотонность изменения величины p_1 с ростом температуры (табл. 3) обусловлена, видимо, особенностями поведения экспериментальной энтропии жидкого рубидия [17].

Используя скорректированный потенциал ЕАМ, можно получить оценку критической температуры. С этой целью была построена серия моделей при температурах 1900–2150 К и при постоянной плотности 0.3631 г/см³, близкой к критической плотности рубидия. Ниже приведена среднеквадратичная ширина распределения объемов многогранников Вороного σ_V :

T, К	1900	1950	1975	2000	2025	2050	2100	2150
σ_V , Å ³	338	341	356	394	351	357	344	317

Действительно, ширина распределения σ_V проходит через острый максимум вблизи 2000 К. Более точно определить критическую температуру не просто из-за сильных флуктуаций структуры и больших отклонений распределения объемов от гауссовой формы.

Ранее было выполнено несколько исследований по восстановлению межчастичных потенциалов жидких металлов по их структуре [15], в том числе металлов с низкими критическими температурами: ртути [30–32], рубидия [33] и цезия [34–36]. Эти работы были выполнены в приближении парного взаимодействия с использованием алгоритмов Шоммерса и Реатто. У ртути крутизна отталкивательной ветви потенциала возрастает при приближении к критической точке. Переход от температуры 1273 К (плотность 10.98 г/см³) к

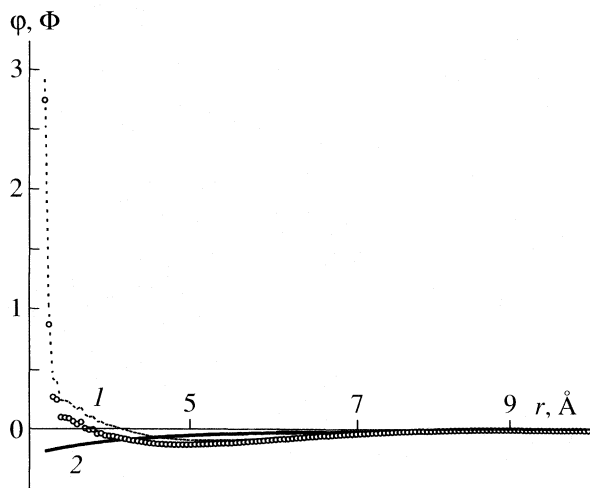


Рис. 4. Вклады в потенциал жидкого рубидия при 2000 К вблизи от линии равновесия жидкость–пар: 1 – парный потенциал $\varphi(r)$, 2 – вклад от потенциала погружения (формула (12)), точки – суммарный потенциал по (12), эВ.

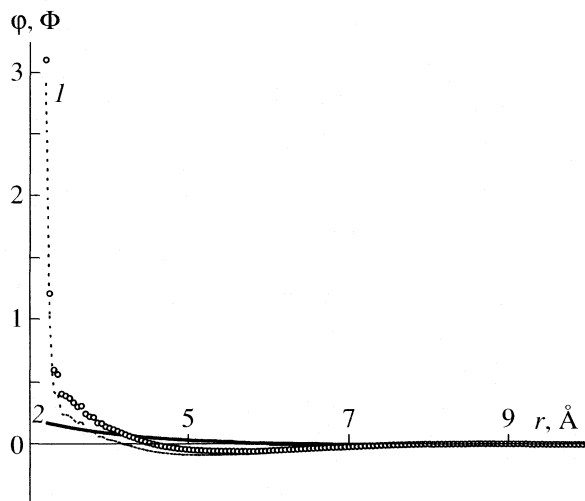


Рис. 5. Вклады в потенциал жидкого рубидия при 570 К и давлении 6.1 ГПа. Обозначения см. рис. 4.

1803 К (плотность 6.8 г/см^3) приводит к увеличению глубины минимума эффективного парного межчастичного потенциала примерно в 2 раза [31]. Это связано с переходом металл–неметалл. По данным [30], глубина минимума эффективного парного потенциала ртути при 293 К равна 25 мэВ, а при 1803 К достигает 104 мэВ, то есть увеличивается в 4 раза. При уменьшении плотности жидкой ртути реальный потенциал межчастичного взаимодействия становится более жестким. Этот эффект отмечен и при описании структуры и свойств жидкой ртути на основе потенциала ЕАМ [12]. Неуспех описания структуры жидкой ртути во всем интервале плотностей и температур единым потенциалом ЕАМ вида (6), (7) с неизменяемыми функциями $\Phi(\rho)$, $\varphi(r)$ и $\psi(r)$ объясняется тем, что фактический потенциал существенно зависит от плотности, а формальная структура потенциала ЕАМ не воспроизводит эту зависимость [12]. Задача затрудняется также ростом экспериментальных ошибок определения ПКФ при высоких температурах.

Увеличение жесткости отталкивательной ветви межчастичного потенциала при приближении к критической точке наблюдалось пока только для ртути. В случае жидких Rb [33] и Cs [34–36] потенциалы ведут себя по-другому. Например, в [33] потенциал $\varphi(r)$ рубидия, найденный по структурным данным [19] в приближении парного взаимодействия (методом Реатто), мало меняется при переходе от 300 к 900 К; далее расчетные функции $\varphi(r)/kT$ почти не меняются в интервале 900–1700 К, т.е. сами потенциалы возрастают примерно пропорционально температуре. При нагревании же от 1700 до 2000 К потенциал становится

гораздо менее крутым и резко уменьшается его глубина минимума.

В схеме ЕАМ можно анализировать поведение эффективного парного потенциала, если принять, что все атомы погружены в одинаковую эффективную электронную плотность $\rho = \langle \rho \rangle$. Тогда из (8) следует, что

$$\Phi_{\text{total}}(r) = 2 \frac{d\Phi(\rho)}{d\rho} \psi(r) + \varphi(r), \quad (11)$$

и производная берется при $\rho = \langle \rho \rangle$. При расширении металла и приближении к критической точке производная $d\Phi/d\rho$ в уравнении (12), будучи отрицательной, должна убывать по абсолютной величине. При этом отрицательный вклад от потенциала погружения в суммарный межчастичный потенциал постепенно исчезает, и суммарный потенциал приближается к парному $\varphi(r)$. Эти эффекты можно видеть на рис. 4, где показаны результаты моделирования рубидия при 2000 К с параметрами потенциала ЕАМ из табл. 3. Вклад от потенциала погружения относительно невелик, он всюду отрицателен и немного увеличивает глубину минимума суммарного потенциала, однако мало влияет на жесткость отталкивательной ветви. Точно так же выглядят графики вкладов в потенциалы при 1400 и 1600 К. Вообще в нашей схеме ЕАМ при уменьшении плотности жидкого металла суммарный потенциал постепенно приближается к парному, рассчитанному при 313 К. Вывод же работы [33] о резком изменении парного потенциала рубидия при переходе от 1700 к 2000 К основан на использовании дифракционных данных [19], которые при высоких температурах могут быть не слишком достоверными.

Таблица 4. Сравнение потенциалов Φ_{total} и потенциалов из [33]

T, K	$r_{min}, \text{Å}$		$-\Phi_{min}, \text{эВ}$	
	Φ_{total}	[33]	Φ_{total}	[33]
313–350	5.25	~4.9	0.0797	~0.05
900	5.20	5.0	0.0823	0.042
1600	4.95	5.0	0.1038	0.074
2000	4.90	5.0	0.1185	0.056

На рис. 5 показаны вклады в суммарный потенциал, рассчитанные для рубидия при 570 К и давлении 6.1 ГПа. Здесь вклад от потенциала погружения положителен и уменьшает глубину минимума Φ_{total} , однако так же слабо влияет на отталкивательную ветвь, как и при пониженных плотностях. Тем не менее учет этого вклада необходим для того, чтобы ПКФ модели согласовалась с дифракционной.

Интересно сравнить потенциалы, рассчитанные методом ЕАМ (Φ_{total}) в нашей работе и в приближении парного взаимодействия [33] (см. табл. 4). Через r_{min} и Φ_{min} в табл. 4 обозначены координата и глубина минимума потенциала. Данные из [33] сняты с очень мелкого графика и не очень точны. Из таблицы видно, что координаты минимумов, полученные двумя методами, довольно близки, а глубина минимума может отличаться в 1.5–2 раза. Как известно, задача восстановления межчастичного потенциала только по дифракционным данным решается неоднозначно и в каждом случае может существовать семейство потенциалов, генерирующих одну и ту же ПКФ [15]. Преимущество потенциала ЕАМ состоит в том, что, кроме структурных характеристик, удается правильно описать и термодинамические свойства жидкости.

Автор благодарит Л.Р. Фокина за интерес к теме статьи и ценное обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ (грант РНП.2.1.1.712).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daw M.S., Baskes M.I. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. P. 6443.
2. Foiles S.M. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 6. P. 3409.
3. Foiles S.M., Adams J.B. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 9. P. 5909.
4. Sadigh B., Grimvall G. // Ibid. 1996. V. 54. № 22. P. 15742.
5. Bhuiyan G.M., Rahman A., Khaleque M.A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 250–252. P. 45.
6. Alemany M.M.G., Calleja M., Rey C. et al. // Ibid. 1999. V. 250–252. P. 53.
7. Mendeleev M.I., Srolovitz D.J. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 014205. (1–9).

8. Mendeleev M.I., Han S., Srolovitz D.J. et al. // Phil. Mag. A. 2003. V. 83. P. 3977.
9. Landa A., Wynblatt P., Siegel D.J. et al. // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 1753.
10. Hoyt J.J., Garvin J.W., Webb E.B. III, Asta M. // Modeling Simul. Mater. Sci. Eng. 2003. V. 11. P. 287.
11. Белащенко Д.К., Островский О.И. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 602.
12. Белащенко Д.К. // ТВТ. 2006. Т. 44. № 4. В печати.
13. Белащенко Д.К. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 872.
14. Schommers W. // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 3599.
15. Белащенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ: Научное издание. М.: МИСИС, 2005. 408 с.
16. Jünger S., Knuth B., Hensel F. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2160.
17. Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука. 1988. 263 с.
18. Waseda Y. The Structure of Non-crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980. 325 p.
19. Franz G., Freyland W., Gläser W. et al. // J. Physique (Paris). Coll. 1980. V. 41. № C8. P. 194.
20. Hosokawa S., Pilgrim W.-C., Hensel F. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 250–252. P. 159.
21. Tsuji K., Katayama Y., Morimoto Y., Shimomura O. // J. Non-Crystalline Solids. 1996. V. 205–207. P. 295.
22. Pilgrim W.-C., Winter R., Hensel F. et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1991. Bd 95. S. 1133.
23. Pilgrim W.-C., Winter R., Hensel F. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. B183.
24. Winter R., Pilgrim W.-C., Hensel F. // Ibid. 1994. V. 6. P. A245.
25. Pilgrim W.-C., Ross M., Yang L.H., Hensel F. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 3685.
26. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2.
27. Balucani U., Torcini A., Vallauri R. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 3011.
28. Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970.
29. Белащенко Д.К. // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 4. С. 361.
30. Белащенко Д.К. // ТВТ. 2002. Т. 40. № 2. С. 240.
31. Munejiri Sh., Shimojo F., Hoshino K. // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 4963.
32. Munejiri Sh., Shimojo F., Hoshino K. // J. Non-Crystalline Solids. 1999. V. 250–252. P. 144.
33. Munejiri Sh., Shimojo F., Hoshino K., Watabe M. // Ibid. 1996. V. 205–207. P. 278.
34. Munejiri Sh., Shimojo F., Hoshino K., Watabe M. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 3303.
35. Белащенко Д.К., Гинзбург А.С. // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 1. С. 50.
36. Белащенко Д.К., Гинзбург А.С., Менделев М.И. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 669.

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА
ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ**

УДК 546.212

**ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ МАКСИМУМ НА КРИВОЙ РАДИАЛЬНОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ И ЕГО СВЯЗЬ С ТОПОЛОГИЕЙ СЕТКИ
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ЖИДКОЙ ВОДЕ**

© 2006 г. А. Б. Соловей, В. И. Лобышев

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

E-mail: lob@phys.msu.ru

Поступила в редакцию 23.01.2006 г.

Проведен анализ структуры комплекса молекулы воды с молекулами первой и второй координационных сфер. С помощью расчета модельных структур с использованием потенциалов ТРЗР и Полтева-Маленкова установлено, что могут существовать устойчивые структуры из четырех молекул воды, в которых атомы кислорода находятся на характерных расстояниях 0.37 нм, что соответствует “промежуточному” максимуму на кривой радиального распределения. Отмечено, что существование таких структур коррелирует с образованием бифуркатных связей в жидкой воде. Показано, что такой результат можно получить, сохраняя тетраэдричность элементов структуры и изменяя ее топологию.

Структура жидкой воды обсуждается уже много десятилетий. К настоящему времени твердо установлено, что электронная структура атома кислорода воды обладает тетраэдрической симметрией. Валентный угол НОН в молекуле воды в газовой фазе (104.5°) несколько меньше соответствующего угла в идеальном тетраэдре ($109^\circ 28'$). Неподделенные электронные пары атома кислорода также расположены приблизительно по тетраэдрическим направлениям [1]. Благодаря этой симметрии, молекулы воды могут образовывать от одной до четырех небифуркатных водородных связей, вследствие чего в жидкой воде возможно образование непрерывной сетки водородных связей. Много лет наиболее популярной была двухструктурная модель, которая приобрела множество модификаций, но ее суть сводилась к описанию жидкого состояния как аддитивной смеси льдоподобной структуры и несвязанных одиночных молекул воды. В настоящее время подобные модели также достаточно популярны в различных вариантах, отличающихся от первоначальной модели [2].

Широко используемыми методами для изучения структуры жидкой воды являются методы рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов [3–5]. Один из часто используемых методов для изучения кривой радиального распределения – метод изохорных температурных дифференциалов, основанный на изменении структурного фактора $S(Q)$ воды при разных температурах, но при одинаковой плотности вблизи максимума плотности при 4°C [4].

Результатом экспериментальных исследований структуры жидкой воды, как правило, являются функции радиального распределения или структурного фактора, зависящих от давления и температуры.

До настоящего времени в литературе обсуждается вопрос, действительно ли на радиальной функции распределения для жидкой воды присутствует максимум в области 0.37 нм. Впервые этот пик был обнаружен в экспериментах по рассеянию рентгеновских лучей [3] и интерпретирован наличием так называемых “пустотных” молекул воды, находящихся внутри решетки льда-Ih и не образующих водородных связей ни с одной из молекул воды решетки. Позже было предположено, что присутствие этого максимума связано с тем, что при обратном Фурье-преобразовании структурного фактора, интегрирование ведется не по всему интервалу, а вынуждено быть прерванным на определенной величине, что может привести к появлению ложного пика на кривой радиального распределения. Однако этот же максимум был также обнаружен в экспериментах по рассеянию нейтронов [4]. Данные по рассеянию рентгеновских лучей были еще раз проанализированы, и было выяснено, что максимум на 0.37 нм действительно присутствует. В настоящее время большинство исследователей сходятся во мнении, что наличие пика 0.37 нм на кривой радиального распределения не является артефактом.

Максимум на радиальной функции (рис. 1) должен соответствовать некоторой устойчивой в энергетическом смысле структуре. Поскольку расстояние 0.37 нм составляет примерно половину от размера диагонали ячейки льда, появилось

предположение [6], что этому максимуму могут соответствовать молекулы внутри льдоподобного каркаса жидкой воды, не связанные с молекулами, составляющими каркас. Следует отметить, что расстояние O..O во льду-Ih (0.275 нм) меньше длины аналогичной водородной связи в воде [1] (см. рис. 2). Гипотеза о расположении этих “пустотных молекул” в модифицированной ячейке льда хорошо коррелирует с “двуструктурной” моделью воды.

К настоящему времени “двуструктурная” модель воды, которая предполагает присутствие жесткой сетки Н-связей с топологией льда-Ih и свободных молекул воды, которые не связаны с этой сеткой, подвергнута в значительной мере критике. Одним из аргументов критики данной модели служит тот факт, что ИК-спектры жидкой воды не могут быть интерпретированы таким образом, как если бы в ней были молекулы, не связанные водородными связями с другими молекулами [7]. В этой работе на основе анализа ИК-спектров сделан вывод об отсутствии разорванных Н-связей и высказано предположение о том, что вода существует как непрерывная структура деформированных водородных связей, а также о микрогетерогенном строении воды. В сетке Н-связей существуют определенные области – “глобулы” (по терминологии авторов [7]), в которых структура тетраэдрической сетки менее искажена, чем в области, находящейся в “межглобульном” пространстве.

Радиальная функция жидкой воды при нормальных условиях, как правило, интерпретируется следующим образом: первый максимум в области 0.27–0.29 нм – это четыре соседа по тетраэдрическим направлениям, с которыми связана данная молекула воды, в двух случаях выступая донором, а в двух – акцептором этих связей. Промежуточный максимум на радиальной функции – в области 0.37 нм – это “пустотные” молекулы. Второй максимум на радиальной функции – довольно широкий – в области 0.4–0.5 нм это молекулы второй координационной сферы, связанные тетраэдрическими связями с молекулами первой координационной сферы.

В некоторых работах [2, 4, 5] показано, что координационное число молекулы воды >4 , т.е. интеграл под радиальной функцией до первого минимума на ней >4 . В [4] при вычислении интеграла под радиальной функцией $g_{OO}(r)$ от 0 до 0.37 нм, оказалось, что его значение, нормированное на количество атомов кислорода, равно 5.

Рассмотрим микроскопическую модель структуры ближнего окружения молекулы воды более подробно. Большая часть молекул воды организована в тетраэдрическую сетку, по крайней мере, на расстоянии двух координационных сфер от центральной, то есть на расстоянии порядка 0.5 нм.

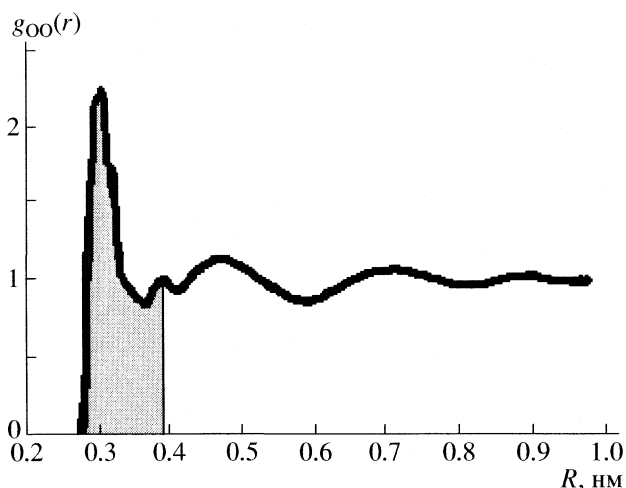


Рис. 1 Экспериментальная радиальная функция $g_{OO}(r)$ жидкой воды [4]. Закрашена область, в которой у молекулы воды пять соседей.

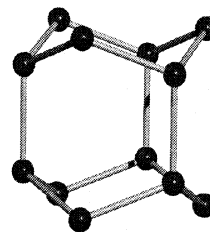


Рис. 2. Положения атомов кислорода в решетке льда-Ih. Расстояние между центром ячейки и крайними атомами кислорода составляет ~ 0.35 нм.

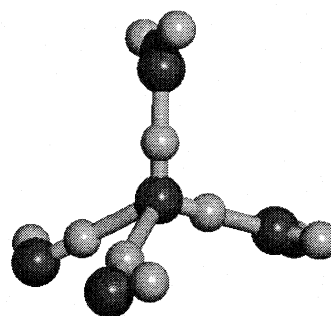


Рис. 3. Первая тетраэдрическая координационная сфера воды.

Тогда первая координационная сфера будет выглядеть как на рис. 3.

Молекула воды с первой и второй координационными сферами в тетраэдрической конфигурации представлены на рис. 4.

В настоящей работе анализируется модификация второй координационной сферы в “коллапси-

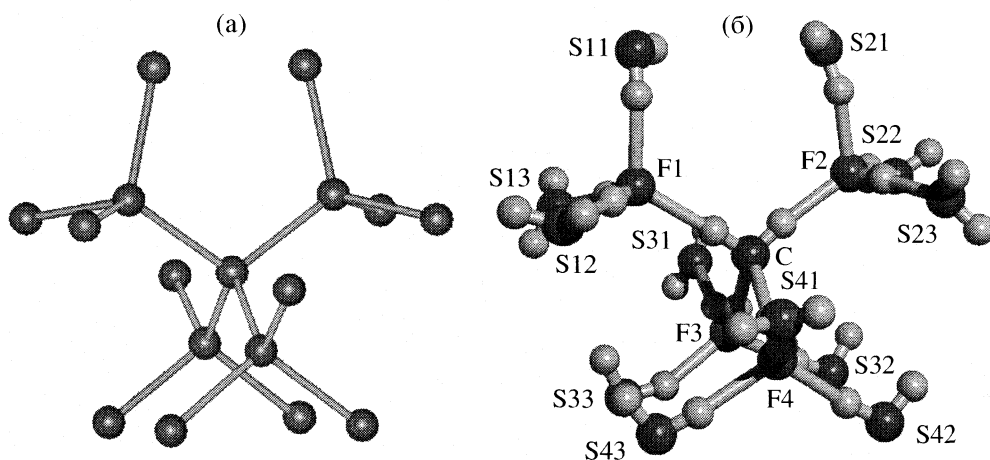


Рис. 4. Схема второй координационной сферы воды (а). Показаны положения атомов кислорода. Вторая координационная сфера воды (б). Символом “С” указана центральная молекула, F1, F2, F3, F4 – молекулы первой координационной сферы, S11, ...S43 – молекулы второй координационной сферы. На схеме символы расставлены таким образом, что молекулы S11, S12, S13 второй координационной сферы связаны с молекулой F1 первой координационной сферы, S21, S22, S23 – с F2 и так далее.

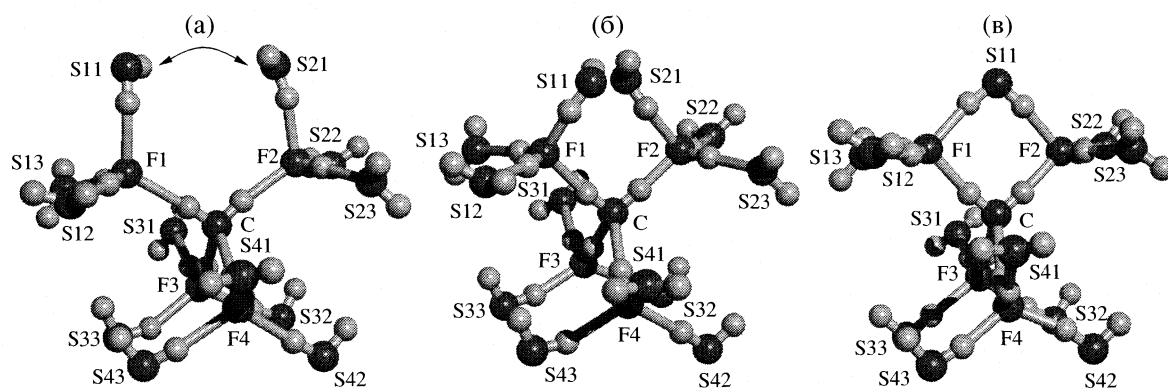


Рис. 5. Последовательные стадии коллапса фрагмента второй координационной сферы в “коллапсирующую” структуру (К-структуру). Обозначения см. текст.

рующую” структуру. Сближаются молекулы S21 и S11 настолько, что одна из этих молекул уходит из второй координационной сферы (например, S21), а вторая молекула образует связь с молекулой первой координационной сферы с образованием циклической четырехвершинной структуры при сохранении локальной тетраэдричности каждой вершины. В изображенной на рис. 5 структуре появляется новая связь S11-F2. Следует отметить, что эта модификация структуры подобна операции “разрезание–склеивание”, часто используемой в топологии (см. рис. 5, рис. 6).

Моделирование анализируемых структур проводилось с использованием двух потенциалов: TIP3P [8, 9] и Полтева-Маленкова [10]. Задавалась начальная конфигурация молекул: в данном случае шесть молекул воды, из которых одна молекула была жестко привязана к координатной

сетке. Каждая молекула воды моделировалась как твердое тело и описывалась шестью координатами: три координаты – радиус-вектор атома кислорода, две координаты – направление вектора биссектрисы между направлениями на атомы водорода и одна координата – угол поворота плоскости НОН относительно плоскости, образуемой вектором биссектрисы угла НОН и некоторым заданным вектором. Тем самым, задача минимизации N -молекул – это задача минимизации функции $6(N-1)$ -переменных, из которых $3(N-1)$ -переменные – периодические угловые.

Минимизация реализована с помощью симплекс-метода, который выбран как наиболее простой и хорошо отлаженный. Критерием нахождения минимума является значение модуля градиента меньше некоторой заданной величины

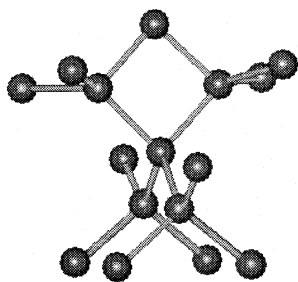


Рис. 6. Схема К-структуры.

(1 ккал/(моль Å)ⁿ), где n – число переменных в функции

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования особенностей радиальной функции и объяснения максимума на 0.37 нм имеет смысл рассматривать не всю состоящую из 16 молекул структуру, а ее фрагмент С-F1-S11-F2 (четыре молекулы) в составе всей структуры (рис. 5в).

Если мы определим водородную связь как вектор, схематично указывая стрелкой направление от атома кислорода с валентно связанным атомом водорода к другому атому кислорода водородной связи, то, в зависимости от расстановки стрелок будет изменяться и результирующая фигура. С учетом симметрии получается несколько видов конфигураций четырехвершинного цикла, который можно представить как ориентированный граф (рис. 7).

Можно ожидать, что в случае I (рис. 7) – расстояние между напротив лежащими вершинами будет ~0.4 нм – диагональ квадрата со стороной 0.28 нм. Однако моделирование в потенциалах показало, что в случаях II и IV, когда из одной вершины выходят две стрелки – оказывается, что эта диагональ четырехугольника становится существенно меньше, чем 0.4 нм (рис. 7).

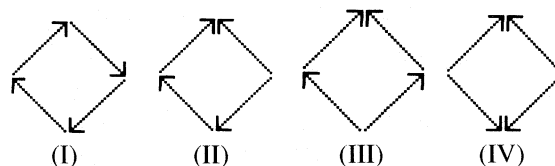


Рис. 7. Возможные конфигурации графов цикла С-F1-S12-F2.

Результаты расчетов соответствующих конфигураций второй координационной сферы и графов четырехвершинного цикла представлены в таблице 1. Было получено, что устойчивой конфигурацией обладают лишь циклы II и IV, а циклы I и III превращаются в разомкнутые структуры.

Из таблицы следует, что у центральной молекулы С в коллапсирующей структуре существует один сосед на расстоянии ~0.36 нм, что и соответствует максимуму на радиальной функции $g_{OO}(r)$. Следует отметить, что отмечавшийся в [2] предполагаемый угол О-О-О около ~60° вовсе не означает присутствие молекул, не связанных водородной связью с другими. Если сетка водородных связей может формировать четырехугольные ячейки, то все молекулы будут охвачены водородными связями.

В работе [2] сделано предположение, что появление максимума плотности на температурной зависимости жидкой воды связано именно с существованием молекул, находящихся между первой и второй координационными сферами, на расстоянии ~0.37 нм от центральной молекулы. Сформулировано это предположение так: некоторые молекулы покидают тетраэдрическую связанную сетку и становятся “пустотными”.

Понятие тетраэдрической сетки определено не строго. Обычно, когда говорят о тетраэдрической сетке водородных связей, имеют в виду, что частицы сетки связаны между собой по тетраэдрическим связям, т.е. угол между направлениями на соседние частицы соответствует тетраэдриче-

Результаты расчета в потенциалах ТРЗР и Полтева-Маленкова

Структура	$-E_{\text{ТРЗР}}$	$-E_{\text{PM}}$	$-E_{\text{ТРЗРуд}}$	$-E_{\text{PMуд}}$	$R_{\text{ТРЗР}}$	R_{PM}
Вторая координационная сфера (рис. 5а)	89.32	76.8	7.44	6.4	0.489	0.460
Коллапс второй координационной сферы (рис. 5в)	77.82	79.02	6.49	6.59	0.376	0.38
Цикл (рис. 11б)	22.68	22.13	5.67	5.53	0.367	0.359
Цикл (рис. 11а)	20.29	21.11	5.07	5.28	0.369	0.345

Обозначения: $E_{\text{ТРЗР}}$ – энергия в потенциале ТРЗР, E_{PM} – энергия в потенциале Полтева-Маленкова, $E_{\text{ТРЗРуд}}$ – удельная энергия в расчете на одну связь в потенциале ТРЗР, $E_{\text{PMуд}}$ – удельная энергия в расчете на одну связь в потенциале Полтева-Маленкова, R_{PM} – расстояние С-S12, т.е. расстояние от центрального атома кислорода до лежащего напротив для структуры, рассчитанной в потенциале Полтева-Маленкова, $R_{\text{ТРЗР}}$ – расстояние С-S12 для структуры в потенциале ТРЗР; Энергии даны в ккал/моль, расстояния – в нм.

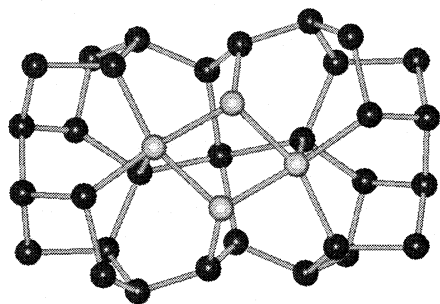


Рис. 8. Схема четырехмолекулярного фрагмента в составе составного кластера из L-кластеров. При данном соединении возможно возникновение молекул с бифуркатной водородной связью.

скому углу ($109^{\circ}28' = \arccos(-1/3)$). Но, в этом случае, тетраэдрической можно назвать структуры типа структуры газогидратов, состоящие преимущественно из доэкаэдрических структур, потому что угол в ячейках, составляющих газогидраты, и составляет $109^{\circ}28'$.

С другой стороны, можно понимать тетраэдричность как специфическую топологию сетки, т.е., например, “похожесть” ее в некотором смысле на сетку типа льда-Ih или алмаза. В этом случае “тетраэдричность” сетки можно определять как статистику по циклам, образуемым сеткой. Тогда идеально тетраэдрической будет сетка, состоящая только из шестичленных циклов частиц, имеющих по четыре связи.

Для того, чтобы точно описать некоторую молекулярную структуру, необходимо описать весь набор внутренних параметров, т.е. межчастичные расстояния, валентные и торсионные углы. Зная значения внутренних параметров структуры, можно вычислить ее энергию, поскольку энергия есть функция внутренних параметров. Тем самым можно сказать, что вопрос конформации структуры – вопрос как геометрический, так и энергетический.

По-видимому, для описания структуры жидкой воды следует использовать как геометрические, так и топологические термины и использовать понятие тетраэдричности только для локального окружения некоторой отдельно взятой молекулы

воды. В настоящей работе показано, что именно изменение топологии сетки при сохранении тетраэдричности ее элементов может привести к появлению характерного расстояния, соответствующего промежуточному максимуму на кривой радиального распределения.

Если принять [7], что сетку водородных связей воды нужно воспринимать как сетку с отсутствующими разорванными водородными связями, то можно воспринимать динамику сетки, как процесс переключения водородных связей между молекулами воды. Примером такого переключения может быть переход из канала льда-Ih в спираль 30/11 [11]. В связи с вышесказанным представляется интересным обсудить возможный механизм этого переключения через механизм образования бифуркатной водородной связи, исследуемой в [12, 13].

Не следует разделять “каркасные” и “пустотные” молекулы в структуре, так как все молекулы могут быть связаны в единую, непрерывающуюся сетку, и каждый элемент этой сетки обладает тетраэдрической симметрией.

Можно показать, что тетраэдрические L-кластеры, построенные в [11, 14, 15], можно соединить в кластер, в котором будет присутствовать исследуемый в настоящей работе фрагмент (рис. 8).

На рис. 8 видно, что у центральных частиц L-кластера пять связей. Если предположить существование подобных структур в жидкой воде, когда частицы L-кластера реализуются как молекулы воды, то подобные структуры должны находиться в комплексах с бифуркатной водородной связью.

Следует отметить, что сравнительно недавние работы, связанные с квантовохимическим расчетом кластеров воды, состоящих из небольшого числа молекул воды (до шести молекул), показали, что, начиная с пятимолекулярного и шестимолекулярного кластеров, устойчивыми являются конформации “клетки”. В случае гексамера воды показано, что конформация “клетка” это конформация с минимальной энергией [16].

Отметим тот факт, что используемые в качестве модульных элементов для построения структур воды конформации “твист-ванны” и “клетки” практически ничем не отличаются по геометрии

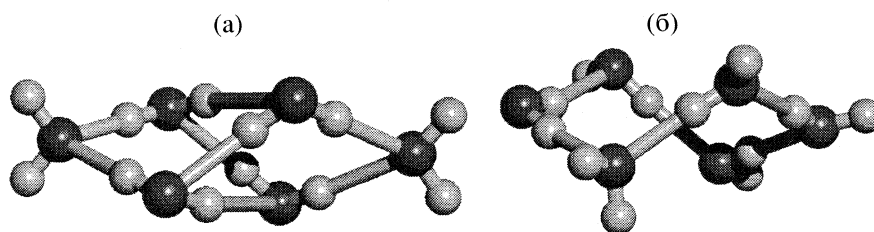


Рис. 9. Конформации “клетка” (а) и “твист-ванна” (б) гексамера воды.

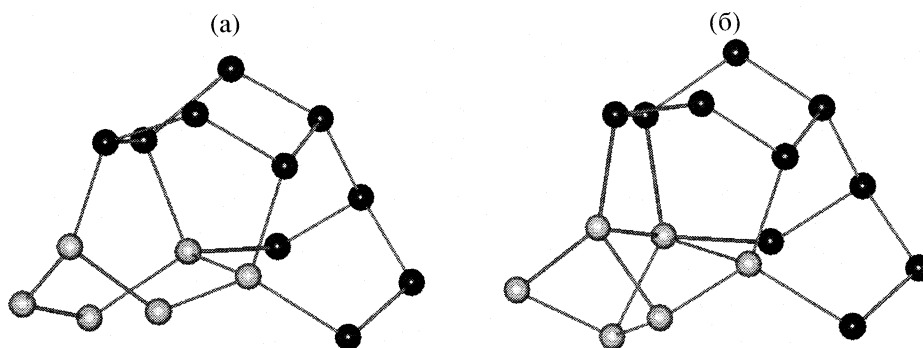


Рис. 10. Конформации “твист-ванна” и “клетка” гексамера в составе сложного кластера.

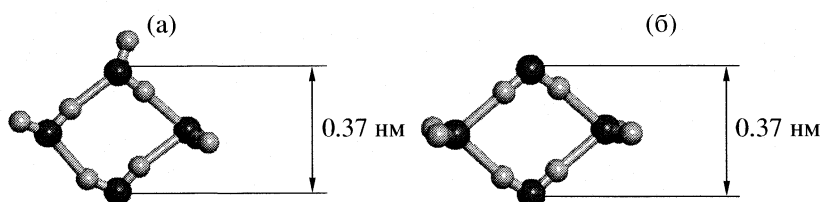


Рис. 11. Четырехмолекулярный фрагмент с характерным расстоянием 0.37 нм между лежащими напротив атомами кислорода.

ческим параметрам, т.е. расположения молекул воды друг относительно друга (рис. 9).

Следует отметить, что при переходе гексамера из конформации “твист-ванна” в конформацию “клетка” в составе сложного кластера с необходимостью образуется бифуркатная связь при сохранении общей конфигурации структуры (рис. 10).

Таким образом, можно заключить, что ниже следующие утверждения согласуются друг с другом с позиций предлагаемой модели:

- 1) наличие бифуркатной водородной связи в жидкой воде,
- 2) предпочтительная организация молекул воды в гексациклы конформации “твист-ванна”,
- 3) кооперативный переход гексациклов конформации “твист-ванна” в конформацию “клетка” и обратно,
- 4) минимальная по энергии конформация “клетка” для изолированного гексамера воды,
- 5) наличие максимума 0.37 нм на кривой радиального распределения $g_{OO}(r)$. Этот максимум объясняется присутствием устойчивой структуры в жидкой воде (рис. 11).

Предлагаемая модель изменения топологии водородных связей второй координационной сферы в жидкой воде объясняет как наличие промежуточного максимума на кривой радиального распределения, так и наблюдаемые бифуркатные связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
2. Jedlovsky P., Mezei M., Vallauri R. // Chem. Phys. Lett. 2000. V.318. P.155.
3. Narten A.H., Danford M.D., Levy H.A. // Faraday Discuss. 1967. V.43. P.97.
4. Bosio L., Chen S.-H., Teixeira J. // Phys. Rev. A. 1983. V.27. P.1468.
5. Soper A., Ricci M.A. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 2881.
6. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во. АН СССР. 1976. 256 с.
7. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химич. 1980. Т. 21. С. 95.
8. Mahoney M.M., Jorgensen W.L. // J. Chem. Phys. 2000 V. 112. P. 8910.
9. Chaplin M. <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
10. Poltev V.I., Grokhlina T.I., Malenkov G.G. // J. Biomolec. Struct. and Dynamics. 1984. V. 2. P. 413.
11. Бульенков Н.А. // Биофизика. 1991. Т. 36. С. 181.
12. Чумаевский Н.А., Родникова М.Н., Сироткин Д.А. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 364. С. 640.
13. Chumaevsii N.A., Rodnikova M.N. // J. Mol. Liq. 2003. V. 106. P. 167.
14. Lobyshev V.I., Solovey A.B., Bulienkov N.A. // J. Mol. Liq. 2003. V. 106. P. 277.
15. Лобышев В.И., Соловей А.Б., Бульенков Н.А. // Биофизика. 2003. Т. 48. С. 1011.
16. Recent Theoretical and Experimental Advances in Hydrogen Bonded Clusters. / Ed. by S.S. Xantheas. NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences. Kluwer Academic Publishers. 2000. V. 561.

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА
ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ**

УДК 541.18

**ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ МОДУЛЬНАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВОДЫ**

© 2006 г. Н. А. Бульенков, Е. А. Желиговская

Российская академия наук

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: lmm@phycbe.ac.ru

Поступила в редакцию 03.04.2006 г.

Показано, что создание связной модели поверхностного слоя (ПС), универсального по своему строению для всех жидкостей, невозможно. Установлено, что связность структуры ПС, определяющая его стабильность и создаваемое им поверхностное натяжение, зависит от стереохимии образующих слой атомов и молекул (валентные углы и координационные числа в связных структурах с подобными им частицами). С использованием понятия “модуль”, непосредственно относящегося к связности стабильных структур твердого тела, включая и кристаллы, а также симметричного метода их сборки создана предельно упорядоченная двумерная кристаллическая модель (аппроксимант) связной структуры ПС воды толщиной ~ 5 Å из унитарных модульных строительных блоков. В структуре ПС воды выделен инвариант в виде сетки молекул воды со свободными Н-связями, определяющий взаимодействие этого слоя с гидрофильными группами поверхностно-активных веществ (ПАВ) – молекул и полимеров. Установлено, что особенности строения ПС воды целиком определяют его функциональные свойства: сверхпластичность, высокую электропроводность, поляризацию его сторон, проницаемость для ионов и молекул газа, идеальную смачиваемость и несмачиваемость поверхностей ряда веществ и т.д. Рассмотрены механизмы этапов кооперативных преобразований структуры аппроксиманта ПС воды при взаимодействии с молекулами ПАВ вплоть до окончательного формирования на его основе структуры монослоев Ленгмюра. Для каждого этапа перестройки аппроксиманта под воздействием молекул ПАВ и давления поджатия формирующегося монослоя рассчитаны площади, приходящиеся на одну молекулу ПАВ, что позволяет предложить отличную от общепринятой трактовку формирования монослоя Ленгмюра на различных участках изотермы сжатия.

Поверхностные слои (ПС) жидкости определяют многие явления, происходящие на поверхностях раздела жидкости с другими фазами, в том числе и поверхностное натяжение. Структурные особенности строения ПС жидкости во многом обуславливают не только физико-химические и механические свойства этого слоя, но и механизмы процессов, протекающих с его участием. В настоящее время не только не существует достоверных экспериментальных и теоретических методов изучения ПС жидкостей, но противоречивы и представления о его состоянии (жидком или твердом). Поэтому необходимость создания модели ПС жидкости, адекватной его строению и свойствам, несомненна.

Для решения этой задачи первоначально необходимо определиться по следующим вопросам: а) какое состояние ПС жидкости выбрать для создания модели его структуры; б) возможно ли создание универсальной модели структуры ПС для всех типов жидкости; в) какие методы использовать для создания модели его структуры (расчетно-энергетические или структурно-геометрические).

Лаплас рассматривал ПС жидкости как тонкую сплошную пленку, обладающую упругими свойствами твердого тела [1]. Были предприняты неоднократные попытки изучить дифракционными методами кристаллическое или упорядоченное квазикристаллическое строение ПС жидких металлов и концентрированной H_2SO_4 [2]. Предполагалось, что строение ПС универсально для всех жидкостей [3, 4]. Мгновенное образование ПС жидкости, постоянство значений определяемого им поверхностного натяжения, возможность образования на нем нанокристаллов некоторых неорганических веществ со стороны водного субстрата [5] позволяют сделать вывод, что структура ПС представляет собой связную структуру твердого тела.

Твердотельное строение ПС жидкостей не исключает того, что время оседлой жизни образующих его атомов или молекул существенно не отличается от аналогичных значений в объемной жидкости, но все-таки существует принципиальное отличие между атомами и молекулами, образующими ПС и находящимися в объеме жидкости. В ПС частицы, образующие его связную структуру, также часто покидают свои позиции,

но в отличие от объемной фазы для сохранения связности и стабильности структуры ПС, а также его свойств, покинутые молекулами позиции в ПС будут заниматься другими молекулами воды.

Условия стыковки связей для образования стабильных связных структур сильно различаются в зависимости от координационного числа атомов, образующих структуру, и углов между их связями. В структурах, образованных атомами с тетраэдрической симметрией, условия связности являются наиболее жесткими, так как угол между тетраэдрическими связями (109.5°) максимальный, а координационное число минимальное (4) по сравнению со значениями для всех других трехмерных конфигураций связей у атомов с более высокими значениями координационных чисел. Именно поэтому существуют только два кристаллических типа веществ из атомов с идеальной тетраэдрической симметрией (алмаз – сфалерит и лонсдейлит – вюрцит), а также их комбинации в виде структур политипов SiC и CdS [6, 7]. Вследствие того, что связность структур зависит от симметрии образующих атомов и их координационных чисел, по-видимому, существование универсальной для всех жидкостей структуры ПС нереально. Поэтому в данной работе будет сконструирована модель структуры ПС воды, исходя из стереохимии Н-связей, кристаллохимии молекулы H_2O и образованных ею связных структур льдов.

Основной недостаток расчетно-энергетических методов моделирования структур – невозможность учета особенностей стереохимии частиц, образующих структуры, и направленных взаимодействий типа sp^3 - или Н-связей между ними. Кроме того, в “недедуктивных” уравнениях, в которых левая часть соответствует известным экспериментальным значениям, баланс достигается либо за счет введения вкладов новых различных сил и взаимодействий, либо за счет подгоночных параметров. Поэтому Дж. Мэддокс писал в 1988 г. в колонке главного редактора “Nature”: “One of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from a knowledge of their chemical composition” [8].

При моделировании, использующем достоверно известные особенности симметрии частиц, образующих структуру, и их стерео- и кристаллохимические параметры, дедуктивно созданная предельно упорядоченная (аппроксимантная) структура не допускает изменения исходных положений и введения различных нововведений, “спасающих” исходные постулаты. По этой причине эталоном доказательства служит геометрия [9].

Новое понятие “модуль” соответствует однозначному трехмерному разбиению по всем имеющимся связям структур твердого тела и в том числе кристаллических. Модульный дизайн – основной

метод модульного обобщения кристаллографии – позволил создать аппроксимантные модели структур объектов, не относящихся к классической решеточной кристаллографии: кластеров [10, 11], квазикристаллов [11, 12], детерминированных структур связанной воды – матриц самоорганизации различных молекулярных биосистем [13–15], биоминеральных композитов [16].

ИММАНЕНТНЫЕ СИСТЕМООБРАЗУЮЩИЕ ГОМОГЕННЫЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ – МАТРИЦА ДЛЯ САМООРГАНИЗАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

Непреодолимым препятствием для создания теоретической биологии, помимо сложности ее систем, является гетерогенность их строения при явно детерминированном и симметричном строении многих из них. Но метод симметрии – основной метод кристаллографии – применим только к системам, состоящим из частей, эквивалентных по составу и форме. Поэтому создание теоретической биологии с использованием аксиоматического метода стало бы возможным, если бы в гетерогенных биосистемах удалось выделить некую имманентную системообразующую составляющую, определяющую их морфологию и строение. А.А. Любищев, один из творцов теории номогенетической (закономерной) эволюции, определяемой такими имманентными структурами, утверждал, что в эволюции нет подлинного новообразования форм, а формообразование биосистем является главной задачей теоретической биологии, для решения которой достаточно создать соответствующее обобщение кристаллографии [17].

Структурированная (связанная) вода – неотъемлемая часть нативных (природных) форм всех биосистем, и ее роль в их самоорганизации признана. По-видимому, ее разнообразные детерминированные структуры могут быть матрицей и строительными лесами для самоорганизации гетерогенных биосистем всех уровней. Такая установка отражает системный, а не преобладающий ныне редуccionистский подход к проблеме самоорганизации и формообразования биосистем.

Имманентная системообразующая детерминированная структура поверхностного слоя воды–матрицы для самоорганизации на нем гетерогенных систем (монолог Ленгмюра и бислоиных мембран)

Системообразующие структуры воды, дополнительно стабилизированные системой направленных Н-связей с соразмерными с ними структурами органических составляющих, могут образовывать наблюдаемые в процессе самоорганизации молекулярных биосистем промежуточные и пре-

дельно гидратированные состояния (интермедиа-ты), в которых структуры воды выполняют роль “строительных лесов”, определяющих “архитектуру” их строения. Затем в уже сложившейся нативной биосистеме структуры воды частично и обратимо разрушаются, уменьшая энергию всей системы [15].

По-видимому, детерминированная имманентная структура ПС воды может выполнять подобную роль в самоорганизации гетерогенных систем на его основе, определяя их “архитектуру” некими своими структурными инвариантами, остающимися неизменными на всех этапах перестройки ПС от аппроксиманта до конечной формы, неравновесной, но стабильной. Детерминированные структуры воды, созданные на основе понятия “модуль” и метода симметрии, являются аппроксимантами с предельно возможным симметричным строением при данных алгоритмах их сборки. Последовательное устранение в строении аппроксиманта ПС некоторых структурных инвариантов при сохранении главного из них, ответственного за самоорганизацию гетерогенных систем на его основе, позволит изучить всю последовательность кооперативных переходов от исходного до конечного состояния монослоя. Поэтому стабильная структура аппроксиманта ПС воды должна быть динамичной и не утрачивающей своей упорядоченности в процессе таких переходов.

Для создания структуры аппроксиманта ПС применяется модульный дизайн – основной метод модульной обобщенной кристаллографии. Все детерминированные структуры воды, построенные методом модульного дизайна, собраны из унитарных строительных блоков – модулей и кластеров из них, соответствующих различным уровням иерархии. Поскольку процесс поэтапного перехода от структуры аппроксиманта ПС к его окончательной структуре в монослое Ленгмюра возможен только за счет разрушения последовательности структурных инвариантов (по иерархии “сверху вниз”), рассмотрим эту последовательность, общую для всех модульных структур связанной воды.

Иерархия инвариантов, определяющих образование связных модульных системообразующих структур воды

Если для детерминированного иерархического конструирования системообразующих структур воды используются крупные модули и симметричные кластеры из них, то иерархию уровней однозначно характеризующих их структурных инвариантов полезнее проследить на молекулярном уровне сборки таких “строительных блоков”. На структурной последовательности этих инвариантов удобнее проследить проявление системных принципов их сборки из отдельных молекул (точнее, их димеров), тем более, что реальная са-

моорганизация модулей, по-видимому, происходит таким образом.

Эмпирические принципы самоорганизации биосистем (“система систем”, “узнавание” и “все или ничего”) также проявляются в молекулярной самосборке инвариантов и модулей из них, являющихся унитарными строительными блоками всех детерминированных структур связанной воды. Это связано с тем, что сплетения групп симметрии, использованные в качестве алгоритмов их построения, соответствуют всем принципам системной сборки имманентных системообразующих структур воды. Особая точка пассивной (P) точечной группы сплетения, относящаяся к эквивалентным частям гомогенных по строению систем, смещена на вектор \mathbf{r} относительно центральной точки активной (A) группы самого сплетения.

Симметрия сплетения групп симметрии, отражающая расположение частей в системе, соответствует произведению группы пересечения $G = A \cap P$ и орбитальной группы L ($A = G \times L$ или $A = P^L_s A$) [11, 18]. Группа пересечения $G = A \cap P$ отражает принцип “узнавания”, по которому части системы могут объединяться в целое, если только они находятся в определенной ориентации относительно друг друга в образованной ими системе. Созданная система в дальнейшем может стать частью системы следующего иерархического уровня, симметрия которой также может быть описана сплетением групп (принцип “система систем”). Принцип “все или ничего” обуславливает единственно возможную структуру нативных форм биосистем с определенной симметрией группы A в сплетении и системную взаимосвязь функциональных (структурно-чувствительных) и динамических свойств всей гетерогенной системы и ее системообразующей составляющей в виде имманентных структур воды.

Используя сплетения групп симметрии, можно дедуктивно вывести всю иерархическую последовательность структурных инвариантов, однозначно характеризующих все разнообразие модульных системообразующих структур воды. Две тетраэдрических молекулы H_2O (с учетом направленности ее четырех Н-связей) образуют димер с торсионным углом $\theta \approx 38^\circ$ по общей связи (рис. 1а) по алгоритму сплетения групп $T_{r_1}^{C_2} D_3$, где группа пересечения $D_3 \cap T = C_3$, орбитальная группа C_2 , а \mathbf{r}_1 – вектор между особыми точками групп D_3 и T сплетения. С учетом направленности своих тетраэдрических связей два таких димера образуют двумерную замкнутую петлю (модуль) в виде ($t-h$)-гексацикла с конформацией “твист-ванна”, симметрию которого можно записать сплетением

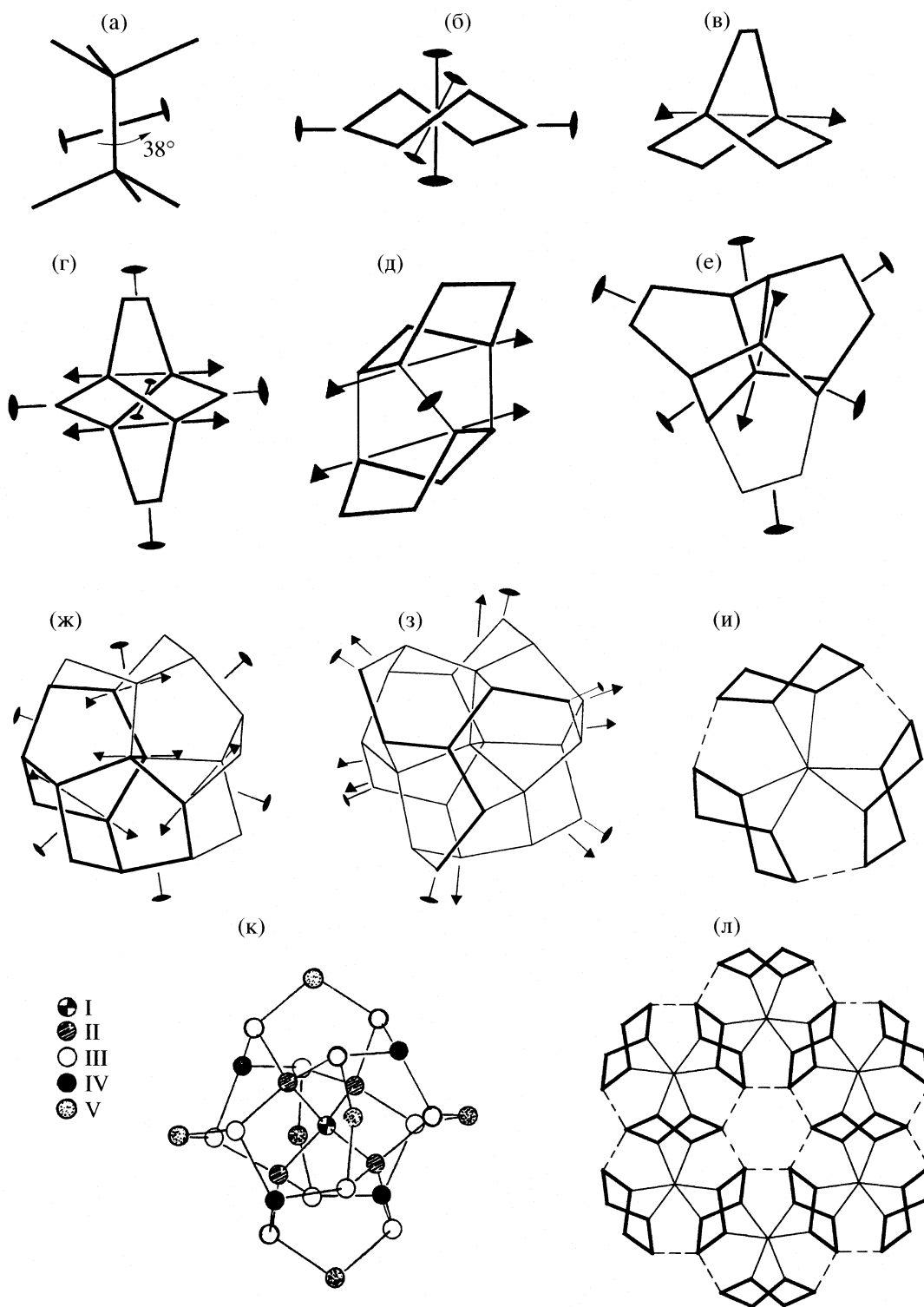


Рис. 1. Структурные инварианты (а, б), модули (в–е) и кластеры из них (ж–л): димер из двух молекул H_2O (а); гексацикл в конформации “твист–ванна”, состоящий из двух димеров (б); модули, образованные из трех (в), пяти (г, д) и девяти (е) гексациклов; триплет (ж, и) – кластер из 20 молекул H_2O , состоящий из 15 (*t-h*)-гексациклов (б) или из трех Н-модулей (д), или одного димера (а) и трех гексациклов (и); Т-кластер в установке по тройной (з) или двойной (к) оси, образованный из четырех взаимопроникающих триплетов или одного триплета и трикетра (выделенного на рис. 1з жирными линиями). Молекулы H_2O , образующие Т-кластер, являются вершинами двух дуальных тетраэдров (II и IV), икосаэдра (III) и октаэдра (IV) (к). Гексагональный кластер (л) из шести триплетов с каналом.

симметрии следующего уровня $[(T_{r_1}^{C_2} sD_3)_{r_2}^{C_2} sD_2]$, $D_{3_{r_2}} \cap D_2 = C_2$ (рис. 1б).

Кластер из трех ($t-h$)-гексациклов (рис. 1в) можно создать присоединением димера из двух молекул H_2O к выступам ($t-h$)-гексацикла по сплетению $\{[(T_{r_1}^{C_2} sD_3)_{r_2}^{C_2} sD_2]_{r_3}^{C_3} sD_3\}$. Присоединение еще одного димера к двум другим выступам того же ($t-h$)-гексацикла (рис. 1б) приводит к образованию первого связного стабильного кластера из 10 молекул H_2O (рис. 1г), который можно рассматривать как двойник из кластеров предыдущего уровня (рис. 1в), соответствующий сплетению $\langle\{[(T_{r_1}^{C_2} sD_3)_{r_2}^{C_2} sD_2]_{r_3}^{C_3} sD_3\}_{r_4}^{C_4} sD_2\rangle$. Эти кластеры из молекул H_2O , соответствующие четырем последовательным уровням, составляют закономерную последовательность структурных инвариантов, характерных для всех связных имманентных модульных структур воды, которые нельзя разрушить, так как в таком случае сохранившиеся остатки не будут иметь никакого отношения к связным структурам воды. Кроме того, все модули и кластеры из них можно получить путем симметричного соединения этих инвариантов. Например, H-модуль (12 молекул H_2O , D_2) может быть получен из двух ($t-h$)-гексациклов (рис. 1д), из которого можно вывести все модули и их кластеры, используя те же сплетения групп симметрии, но с разными векторами g_i и группами $G = A \cap P$ и L (рис. 1е–1з). Самый симметричный и максимально возможный по размерам T -кластер ($T-23$; 27 молекул H_2O) (рис. 1з, 1к) состоит из четырех взаимопроникающих триплетов (D_3 ; 20 молекул H_2O) (рис. 1ж). На рис. 1к видно, что в T -кластере (в установке по одной из его осей C_2) все молекулы воды, образующие этот кластер, занимают вершины четырех платоновых тел с треугольными гранями (два дуальных тетраэдра (II и IV), икосаэдр (III) и октаэдр (IV)), которые соединены между собой почти не искаженными тетраэдрическими связями. Принципиально важная роль слабых направленных H-связей и “золоточисленной метрики” имманентных структур воды в иерархической самоорганизации биосистем подробно освещена в [15, 19]. Из структурных инвариантов (рис. 1а, 1б) можно получить все модули (рис. 1в–1е) и модульные кластеры из них (рис. 1ж, 1з) путем симметричного соединения по их общим точкам, как показано на рис. 1и, 1л. Молекулы H_2O со свободными H-связями, занимающие эти позиции в структуре, можно использовать как для соединения модулей в системообразующих структурах воды, так и для присоединения по их направленным H-связям молекул других веществ с соответствующими гидрофильными группами.

Принципы модульного дизайна аппроксимантов системообразующих структур воды

Понятие “модуль” связано с разбиением стабильных связных структур на двумерные и трехмерные замкнутые петли, образованные всеми содержащимися в структурах твердого тела атомами и соединяющими их связями. Универсальный для всех связных структур твердого тела механизм модульной самоорганизации напоминает процесс вязания, в котором каждая новая петля начинается только после завершения предыдущей, причем граница между двумя петлями является общей для них. Поэтому процесс модульного дизайна можно формально реализовать, соединяя по бинарным операциям симметрии модульные строительные блоки по их общим ограничивающим элементам.

Самоорганизация этих структур происходит путем присоединения димеров к выступам ($t-h$)-гексациклов, но при конструировании структур приходится пользоваться модулями, так как при каждом переходе на последующий иерархический уровень внутренние координаты этих структур (d – диаметр связи, θ – торсионные и α – валентные углы) несколько изменяются. Кроме того, дисконтинуальный характер структур воды допускает ветвление путей их агрегирования из модулей. Поэтому только модульный дизайн по строго определенным алгоритмам соединения модулей по бинарным операциям симметрии сохраняет связность и стабильность структур и потому является наиболее эффективным способом создания динамичных нерешеточных, но регулярных структур модульной обобщенной кристаллографии [11, 19, 20].

В отличие от классической (решеточной) кристаллографии, которая может достоверно изучать различными дифракционными методами только кристаллические структуры, а также описывать и классифицировать их, модульная обобщенная кристаллография, используя свой основной метод (модульный дизайн), может создавать потенциально возможные структуры, не противоречащие законам структурной химии, для изучения которых пока не существует достоверных теоретических и экспериментальных методов.

Выбор одного из двух возможных вариантов модульных структур аппроксиманта ПС воды

Триплеты из 20 молекул H_2O (рис. 1ж) можно объединить между собой или по их общим инвариантам – ($t-h$)-гексациклам (рис. 1б) – в направлении трех двойных осей симметрии триплета (группа D_3) или по “трикветру” T -кластера, выделенному на рис. 1з в направлении одной из его четырех тройных осей симметрии. Во втором случае каждый трикветр является “днищем” следующего трипле-

та, что приводит к образованию стержня из соединенных Н-связями триплетов. Отметим, что в стержне соединение триплетов происходит по бинарной операции симметрии C_2 и охватывает все свободные Н-связи триплета, направленные почти параллельно его тройной оси. Объединение триплетов по одной из трех спиралей (30/11), которые перпендикулярны их тройным осям симметрии, приводит к образованию периодической ленточной структуры из триплетов. На рис. 2а жирными линиями выделены положения молекул H_2O со свободными Н-связями в инвариантных ($t-h$)-гексациклах, которые определяют возможности соединения этих лент в слои и объединения подбных слоев между собой в трехмерные периодические структуры. Кроме того, к молекулам H_2O в этих позициях на наружной стороне ПС воды можно присоединить молекулы ПАВ для образования из них монослоев Ленгмюра. Параллельные ленты из триплетов (рис. 2а) соединяются по общим ($t-h$)-гексациклам в кристаллическую двумерную структуру аппроксиманта ПС воды. На рис. 2б эти инварианты выделены жирными линиями.

Другие варианты соединения триплетов в плоские слои невозможны вследствие отсутствия у триплетов других общих инвариантов, необходимых для образования плоских структур. Структура двумерного кристалла из триплетов (рис. 2б) характеризуется плоской пространственной группой $G_2^3 - P622$ с периодом гексагональной решетки $a = 10.2 \text{ \AA}$ (при длине Н-связи 2.75 \AA), в элементарной ячейке которой содержатся 22 молекулы H_2O . На рис. 2в показан разрез такого слоя толщиной $\sim 5 \text{ \AA}$, на котором видны периодически повторяющиеся каналы спиралей (30/11), компланарные ПС воды с диаметром $\sim 4 \text{ \AA}$. В слое из триплетов вследствие их тригональной симметрии существуют три системы компланарных спиралей (30/11), образующих гексагональную сетку-кагоме с гексагональными полостями. Направления спиралей (30/11) на рис. 2б показаны стрелками. Сетка молекул H_2O со свободными Н-связями на одной из сторон ПС воды, эквивалентная с обеих сторон слоя вследствие наличия в его пространственной группе симметрии $G_2^3 - P622$ двойных осей симметрии, компланарных ПС воды, представлена на рис. 2г. На структуре этой сетки можно выделить второй тип инвариантов структур связанной воды – этаноподобный димер (рис. 1а), являющийся тройной осью триплетов (рис. 1ж) с двумя тройками молекул H_2O со свободными Н-связями на обеих сторонах ПС воды, повернутыми относительно друг друга на угол $\sim 38^\circ$. Эти треугольники охватывают все узлы сетки свободных Н-связей ПС воды и определяют возможности соединения аналогичных слоев из триплетов между собой.

В сетке свободных Н-связей ПС воды (рис. 2г) можно выделить гексагоны, вершины которых также охватывают все молекулы H_2O со свободными Н-связями. По этим гексагонам возможен только один тип соединения слоев из триплетов, при котором слои соединяются через промежуточный плоский гексацикл из молекул воды, и происходит поворот слоев относительно друг друга по оси канала из гексагонов на 30° (рис. 2б и 2в). Вследствие этого по каждому гексагональному каналу первого слоя из триплетов можно присоединить не целый слой, подобный первому, а только кластеры из шести триплетов, показанные на рис. 2б и 2д жирными линиями. Эти кластеры не только развернуты относительно друг друга, но между ними имеются зазоры, не позволяющие им образовать сплошной слой по общим инвариантным ($t-h$)-гексациклам. Данная динамичная модель сплошного наружного ПС воды с закрепленными на нем со стороны жидкой фазы фрагментарными участками из нескольких слоев, соединенных с ним по гексагональным каналам через промежуточные гексациклы, вполне соответствует экспериментально установленному слоистому строению ПС воды [21]. Более подробно особенности строения двумерного аппроксиманта ПС воды во взаимосвязи с ее уникальными функциональными свойствами описаны ниже.

Другой возможный вариант трехмерной структуры из слоев триплетов можно получить, используя другой тип инвариантов в сетке свободных Н-связей (рис. 2г) в виде треугольников, соответствующих этаноподобным кластерам (рис. 1а) в триплетах и охватывающих все молекулы воды с такими связями на обеих сторонах слоя из триплетов. Слои соединяются по каждому второму триpletу слоя с образованием бесконечных стержней с псевдопериодом, равным 12.86 \AA , обусловленным симметрией стержня из триплетов $p6_322$. Вследствие такой симметрии второй слой повернут относительно первого и третьего слоев по оси стержня на 60° . Из рис. 3а видно, что каналы спиралей (30/11), компланарных плоскостям слоев, связаны трансляцией 12.86 \AA в первом и третьем слоях, а во втором – повернуты на 180° и поэтому находятся по другую сторону оси b_3 стержня триплетов.

В элементарной ячейке этой трехмерной гексагональной структуры ($G_3^3 - P6_322$, $a = 10.2 \text{ \AA}$, $c = 12.58 \text{ \AA}$) содержатся 44 молекулы воды, а расчетная плотность равна 1.12 г/см^3 . Если учесть, что плотность льда Ih при 98 К и нормальном давлении равна 0.92 г/см^3 , то такая структура из стержней триплетов с плотностью, на $\sim 20\%$ превышающей плотность обычного льда, могла бы реализоваться в областях существования льдов II ($\rho = 1.17 \text{ г/см}^3$ при 123 К и 1 атм) и IX ($\rho = 1.13 \text{ г/см}^3$ при 110 К и 1 атм) [22]. Такая фаза из стержней

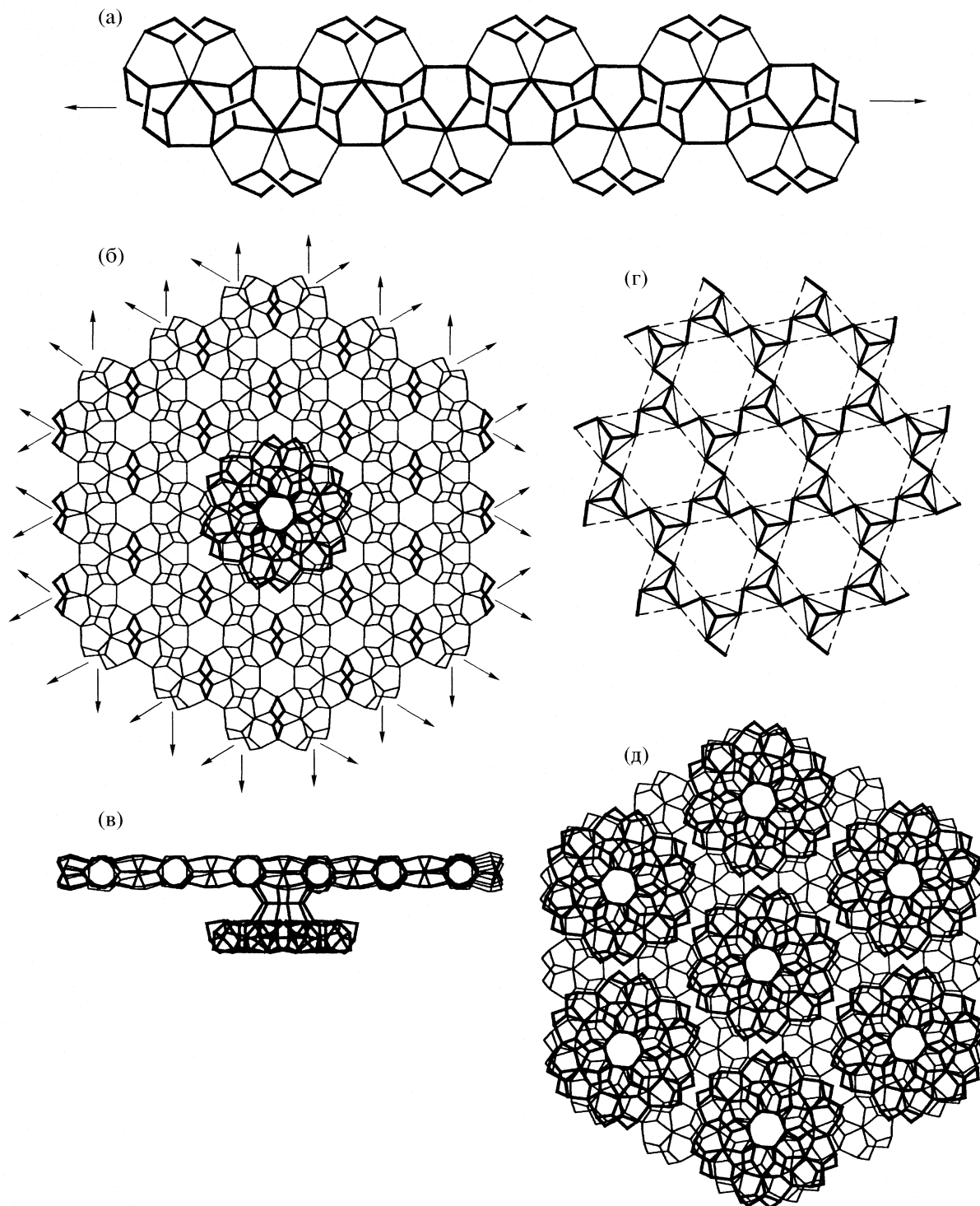


Рис. 2. Этапы формирования структуры плоских слоев из триплетов и трехмерной структуры из этих слоев: а – лента из триплетов, созданная их соединением по общей спирали (30/11) (ее ось выделена стрелками), в которой жирными линиями выделены инвариантные гексациклы (рис. 1б) и модули (рис. 1д); б – слой из лент триплетов, соединенных по общим инвариантным гексациклам (на 2а и 2б показаны жирными линиями), с фрагментом структуры такого же слоя (выделенным жирными линиями), соединенным с ним по гексагональному каналу из шести триплетов (рис. 1л) через промежуточный плоский гексацикл со стороны жидкой фазы; стрелками показаны направления компланарных плоскости слоя осей спиралей (30/11); в – структура слоя с присоединенным к нему фрагментом в виде кластера из шести триплетов (рис. 1л) в поперечном разрезе, на котором хорошо виден промежуточный плоский гексацикл; г – главный структурный инвариант ПС воды – сетка молекул H_2O со свободными Н-связями, которая определяет возможности соединения слоя с подобными слоями и взаимодействие слоя с гидрофильными головками молекул ПАВ, образующих монослой Ленгмюра; д – “не стыкующиеся” фрагменты слоя на внутренней стороне сплошного ПС воды, выделенные на его фоне жирными линиями.

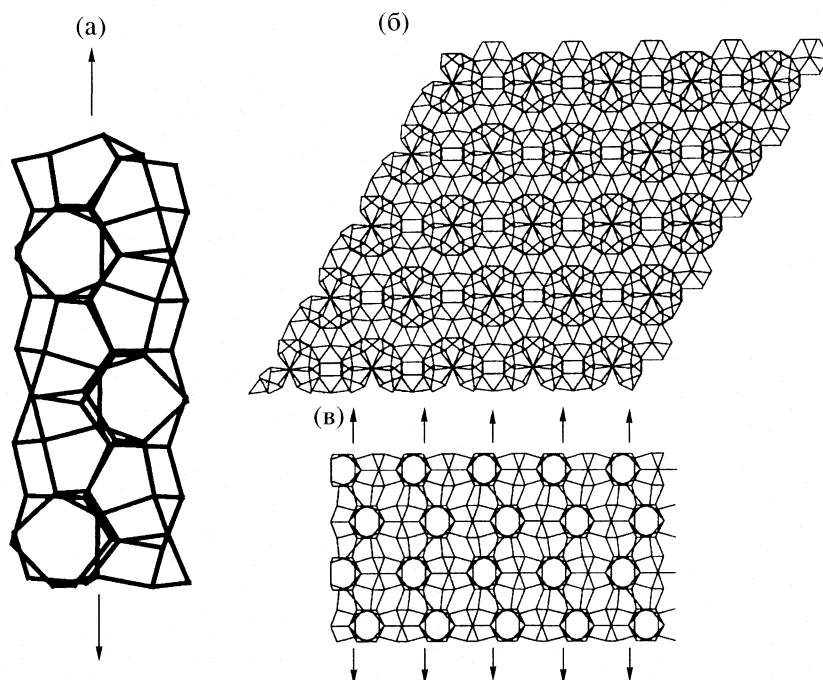


Рис. 3. Кристаллическая кластерно-стержневая структура аппроксиманта квазикристалла с локальной додекагональной симметрией из тетраэдрических молекул H_2O (с учетом симметрии их Н-связей): а – одномерный кристаллический стержень из триплетов ($G_1 - p6_322$) с квазипериодом $c/3 = 12.86 \text{ \AA}$; б – трехмерная кристаллическая структура аппроксиманта квазикристалла в проекции по оси стержней; в – поперечный разрез этой структуры, на котором стрелками показаны оси стержней, а также видны каналы спиралей (30/11), компланарные плоским слоям из триплетов, образующих эту структуру.

триплетов молекул воды может представлять интерес при изучении многочисленных кооперативных фазовых переходов в полиморфных модификациях льдов высокого давления [23]. Следовательно, только двумерная модель слоя из триплетов (рис. 2б) по своей структуре и обусловленным ею функциональным свойствам вполне адекватна строению ПС воды.

Трехмерная структура из стержней, соединяющих слои из тех же триплетов (рис. 3б), как видно из проекции структуры по [0001], представляет собой аппроксимант кристаллического квазикристалла с локальной орбитой запрещенной оси симметрии 12 порядка, превышающей его период $a = 10.2 \text{ \AA}$. В отличие от длиннопериодических структур аппроксимантов обычных квазикристаллов из атомов металлов с координационным числом, равным 12, и преобладающей икосаэдрической симметрией, структура этого аппроксиманта образована тетраэдрическими атомами. Модели кристаллических аппроксимантов квазикристаллов всех возможных четырех типов симметрии, построенные методом модульного дизайна, также являются кластерно-стержневыми структурами [12].

Другой тип кластерно-стержневых структур из триплетов – детерминированные дисконтинуальные самоподобные фрактальные структуры

всех модульных связанных структур воды с масштабом подобия $M^i = (3\phi + 1)^i$, где $i = (\sqrt{5} + 1)/2 = 1.618\dots$, i – иерархический уровень фрактальных структур [11, 15, 16, 24]. Самоподобные фрактальные структуры первого иерархического уровня двух структурных инвариантов (рис. 4а и 4б) и двух кластеров модулей – триплета (рис. 4в) и T -кластера (рис. 4г) – соответствуют их молекулярным аналогам, изображенным на рис. 1а, 1б, 1ж и 1з соответственно. Фрактальные структуры разных иерархических уровней с алгоритмом структуры аппроксиманта ПС воды (рис. 2б) могут быть матрицей самоорганизации коллоидных кристаллов [25], двумерных кристаллов макромолекул [26], сферических капсул вирусов [27] и сеток клатрина на поверхности цитоматрикса клеток [28]. Роль фрактальных структур в изучении процесса самоорганизации биосистем показана в [15].

Функциональные свойства структуры аппроксиманта ПС воды

Уникальные свойства ПС воды в основном определяются свойствами направленных Н-связей и специфическими особенностями структуры ПС воды. В ПС воды возникает двойной электрический слой с высокой проводимостью, проницаемый для молекул газов воздуха и ионов. Кроме то-

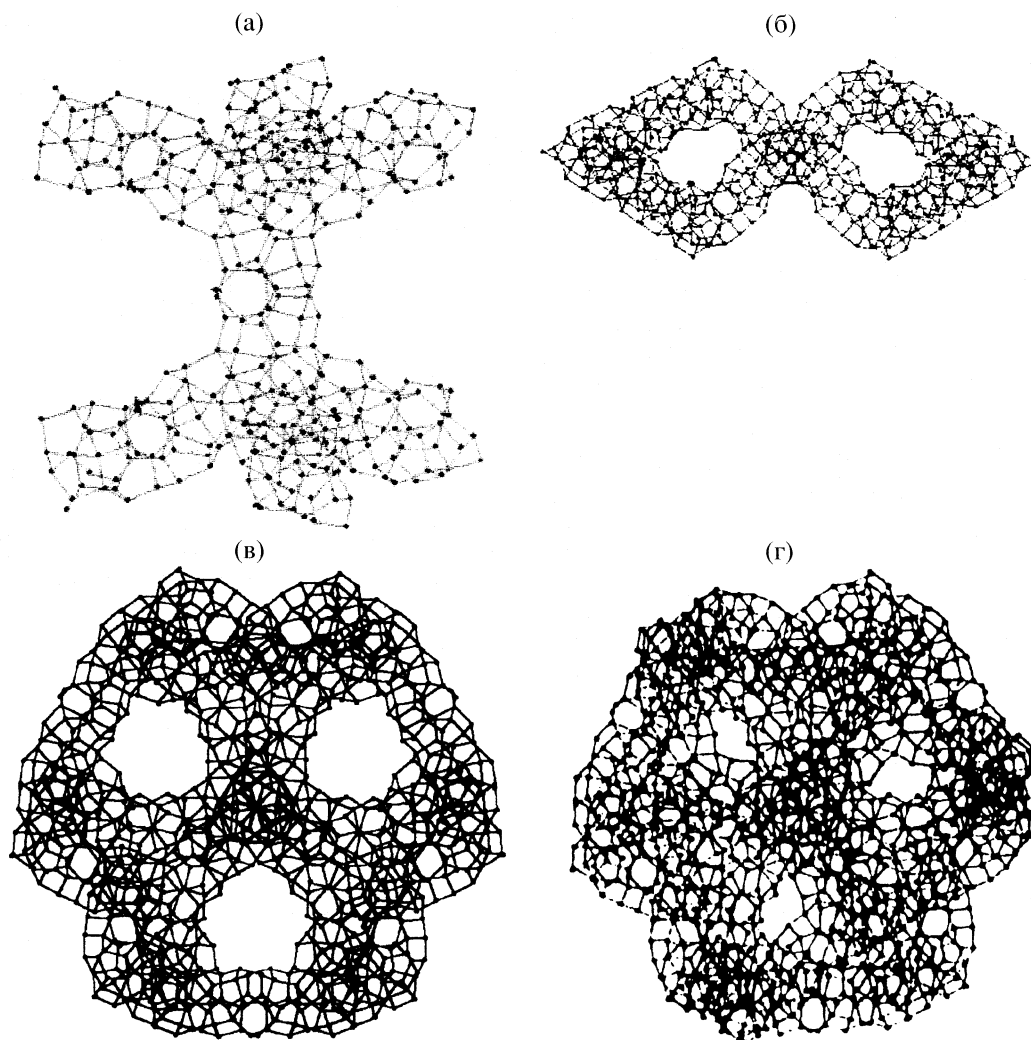


Рис. 4. Детерминированные кластерно-стержневые структуры из стержней триплетов (см. рис. 3а) с масштабом подобия $M_f^1 = 3 \times 1.618 + 1 = 5.854$ и фрактальной размерностью $d_F = 2.28$, подобные инвариантам структур связанной воды и модульным кластерам: а – структура из 450 молекул воды, подобная димеру (см. рис. 1а); б – структура из 337 молекул воды, подобная $(t-h)$ -гексациклу (см. рис. 1б); в – структура из 1150 молекул воды, подобная триpletу (см. рис. 1ж); г – структура из 1518 молекул воды, подобная T -кластеру (см. рис. 1з).

го, для этого слоя характерны идеальная смачиваемость определенных граней кристаллов металлов (Ag, Au, Pt и Pd) и пластинок слюды, а также сверхпластичность при увеличении объема капли воды и т.д. Высокую проводимость ПС воды при его диэлектрической поляризации можно объяснить возможностью возникновения в триплетной модели его двумерной структуры двух типов непрерывных цепочек давидовских солитонов ($\dots O-H \dots O-H \dots O-H \dots$) и ($\dots H-O \dots H-O \dots H-O \dots$) [29]. Напомним, что в любой связанной структуре воды на каждой Н-связи находится по одному протону, а атомы кислорода занимают все позиции с тетраэдрической симметрией, причем вблизи каждого атома кислорода может быть только два протона (рис. 5а).

В выделенной элементарной ячейке ПС воды содержатся 22 молекулы H_2O и 38 Н-связей внутри структуры аппроксиманта. В элементарной ячейке структуры ПС воды содержатся 12 “свободных” Н-связей, по шесть связей на каждой стороне слоя. В 22 молекулах H_2O имеются 44 протона, из которых 38 находятся на “внутренних” связях, образующих структуру ПС воды. Следовательно, на 12 свободных Н-связей приходится только шесть протонов. На рис. 5а структурные инварианты показаны тонкими двойными и пунктирными линиями в виде треугольников, в вершинах которых находятся молекулы H_2O со свободными Н-связями на верхней и нижней сторонах ПС воды. Из рис. 5а видно, что свободные Н-связи этих молекул H_2O содержат только по одному протону, а вторые протоны находятся на

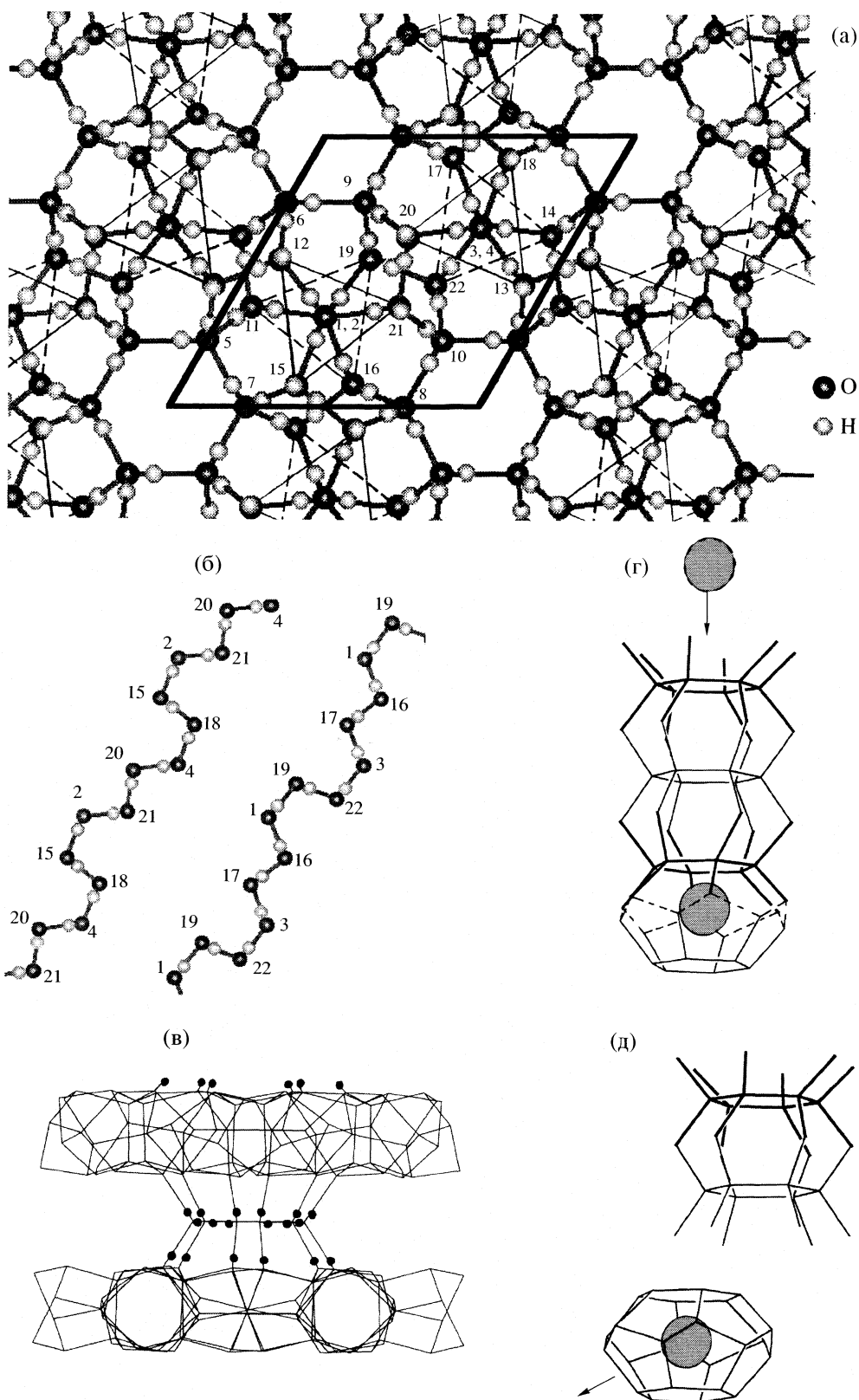


Рис. 5. Протонная упорядоченность в структуре ПС воды; а – элементарная ячейка структуры аппроксимантного плоского слоя из триплетов (см. рис. 2б), атомы кислорода пронумерованы, период ячейки 10.2 Å; б – цепочки давидовских солитонов на обеих сторонах ПС; в – возникновение двойного электрического слоя в структуре ПС воды; г – возможность образования гексагональных каналов, пронизывающих стенку слоев из триплетов и позволяющих молекулам газов (крупные шары на рис. 5г и 5д) проникать из воздуха в объем воды; д – растворение этих молекул в клатратной форме в виде тетракайдекаэдров $5^{12}6^2$.

направленных вверх свободных Н-связей. На свободных Н-связях молекул H_2O , находящихся в вершинах треугольников, изображенных на рис. 5а пунктирными линиями, протонов нет.

Упорядоченные цепочки давидовских солитонов (рис. 5а и 5б) определяют высокую проводимость ПС воды, при том, что этот слой электрически поляризован вследствие наличия протонов у свободных Н-связей на одной его стороне и их отсутствия на другой. Электрическая поляризация ПС воды объясняет отклонение вертикально падающей тонкой струи из водопроводного крана под воздействием статического электричества, возникающего в пластиковой ручке при ее трении о шерсть [30]. Плотность зарядов протонов на каждой стороне ПС воды равна числу протонов на свободных Н-связях в элементарной ячейке, деленной на ее площадь. Для ячейки с периодом $a = 10.2 \text{ \AA}$ ее площадь равна $s = a^2 \sqrt{3} / 2 = 90.1 \text{ \AA}^2$, а плотность заряда равна 6.66 зарядов протона/см².

Поляризация сплошного ПС воды также объясняет его соединение со стопками его фрагментов по всем гексагональным каналам, где сосредоточены все свободные Н-связи без протонов на его внутренней стороне (рис. 5в). Все Н-связи, образующие эти каналы, также протоноупорядочены, как и во всей структуре ПС воды. В поперечном сечении такой структуры ПС воды видно чередование слоев молекул воды на расстоянии $\sim 2.5\text{--}2.7 \text{ \AA}$ друг от друга (рис. 2в). Такое строение согласуется с осциллирующими силами взаимодействия в тонкой прослойке воды между поверхностями слюды [21]. Подобное строение предполагал Дж. Бернал: “Я подозреваю, что ПС жидкостей оказывается практически кристаллическим и притом на достаточную глубину...” [31]. Сверхпластичность ПС воды при быстром росте объема капли объясняется тем, что при наличии фрагментов слоев с внутренней стороны сплошного слоя при их легком скольжении становится возможным залатывание ими разрывов во внешнем сплошном слое.

Существование ПС воды со связанной кристаллической структурой объясняет ее высокое поверхностное натяжение. Наличие в структуре ПС воды компланарных и наклоненных к его поверхности каналов спиралей (30/11) (рис. 2в) делает структуру ПС проницаемой для катионов, радиус которых не превышает $1.5\text{--}1.6 \text{ \AA}$, так как диаметр канала спиралей $\approx 4.0 \text{ \AA}$, а его внутренняя поверхность заряжена отрицательно. Гексагональные каналы (рис. 2а–2в) проницаемы для некрупных анионов и молекул газа воздуха, растворимых в воде, а их структура объясняет механизм образования замкнутой оболочки из молекул воды вокруг каждой молекулы растворенного газа, которая предотвращает их объединение в микропузырьки и их удаление из воды [32].

На рис. 5г показано, что присоединение к последнему фрагменту ПС, погруженному в объем воды, еще 12 молекул H_2O приводит к образованию клатратной ячейки $5^{12}6^2$ (тетракайдекаэдр) (рис. 5д), характерной для структур кристаллических газогидратов [33]. Молекулы газа воздуха стабилизируют эту структуру (капсулы $5^{12}6^2$) и она отсоединяется от канала (рис. 5г и 5д).

Еще одно функциональное свойство ПС – идеальная смачиваемость водой плоскости спайности слюды и граней {111} некоторых ГЦК-металлов (Au, Ag, Pt, Pd) с периодом решетки от 3.924 до 4.077 \AA и расстояниями М–М от 2.77 до 2.85 \AA [34], которые почти равны длине Н-связей ($2.75\text{--}2.85 \text{ \AA}$) в структурах воды. Если рассматривать идеальную смачиваемость как следствие образования максимально возможного числа Н-связей между соразмерными сетками граней {111} этих металлов и свободных Н-связей структуры ПС воды, то структурное соответствие служит причиной проявления этого свойства воды. Указанные металлы образуют совершенные эпитаксиальные пленки, ориентированные по [111] на слюде вследствие высокого структурного соответствия их атомных сеток [35].

В структуре слюды слой (Al, Mg)-октаэдров находится между двумя квазигексагональными слоями из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Плоскости идеальной спайности слюды по атомно-гладким поверхностям выложены треугольными гранями этих тетраэдров (рис. 6а). При длине связи Si–O, равной 1.75 \AA , ребро тетраэдра $[\text{SiO}_4]$ равно $1.75 \times 2 \sin 54.45^\circ = 2.83 \text{ \AA}$, что почти соответствует длинам связей М–М в этих металлах и Н-связи в структурах воды. Идеальное соответствие сеток атомов кислорода плоскости спайности слюды из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и атомов металлов показано на рис. 6б, где атомы кислорода слюды изображены в виде темных кружков, а положению атомов металлов в атомной сетке грани {111} соответствуют пересечения пунктирных линий. Поэтому совместимость сетки свободных Н-связей ПС воды с атомными сетками смачиваемых водой поверхностей слюды и этих металлов определяет их смачиваемость водой. Соразмерность гексагональных атомных сеток ПС воды и плоскости спайности слюды также очевидна из равенства удвоенного периода слюды ($5.19 \times 2 = 10.38 \text{ \AA}$) периоду ПС (10.2 \AA) с ошибкой 1.7%.

При попадании воды на гидрофобную поверхность возможен механизм кооперативного превращения гидрофильной поверхности внешней стороны ПС воды в гидрофобную, для чего необходимо устранить на ней все свободные Н-связи. Если все молекулы H_2O со свободными Н-связями на одной из сторон триплета соединить с триквотром, то он превратится в Т-кластер (см. рис. 1з). Этот присоединенный триквотр вместе с верхней

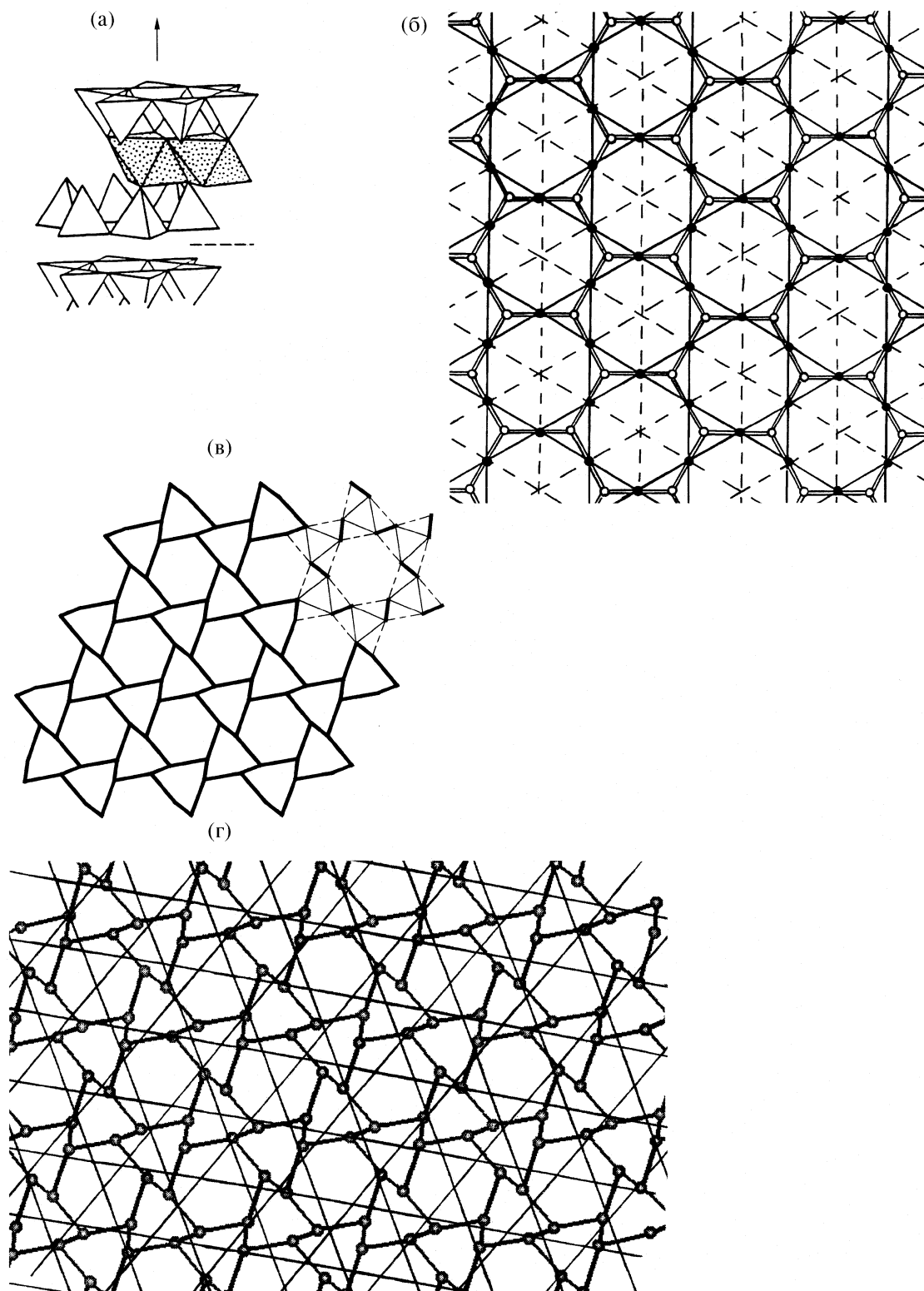


Рис. 6. Механизм идеальной смачиваемости водой поверхностей граней {111} кристаллов ГЦК-металлов (Ag, Au, Pt, Pd) и плоскости спайности слюды и ее плоскости спайности [7]; б – совмещение атомных сеток {111} этих ГЦК-металлов (пунктирные линии) и сетки атомов кислорода (светлые кружки) на гранях тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ компланарной плоскости спайности слюды; в – структура инвариантной сетки молекул H_2O со свободными Н-связями на одной из сторон ПС воды с выделенными в верхнем правом углу инвариантами этой сетки в виде треугольников и гексагонов, определяющих возможности структуры ПС воды взаимодействовать с другими структурами, молекулами и полимерами с использованием своих свободных Н-связей (см. также рис. 2г); г – наложение сеток атомов кислорода на плоскости спайности слюды (тонкие линии) и молекул H_2O (кружки) со свободными Н-связями, объясняющее идеальную смачиваемость водой плоскости спайности слюды.

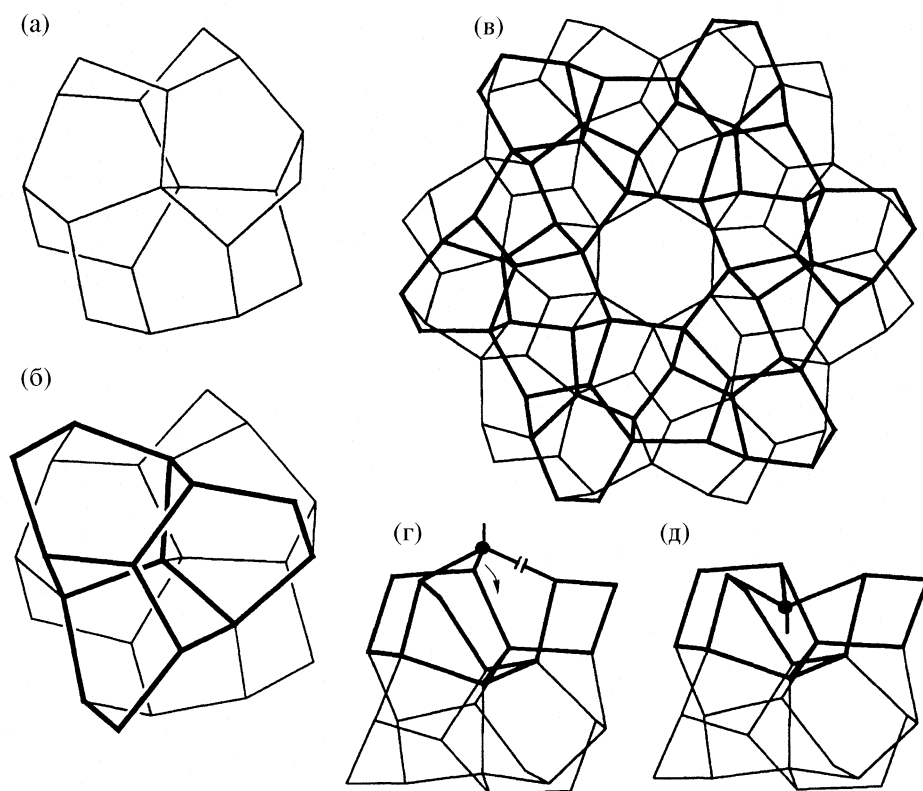


Рис. 7. Механизм превращения гидрофильного ПС воды в гидрофобный при попадании капли воды на жирную несмазываемую поверхность (а, б). В результате присоединения к триплету (а) по его свободным Н-связям трикветра число свободных Н-связей в элементарной ячейке решетки ПС воды уменьшается с шести до двух; в – образование из модулей рис. 1е сплошной сетки (жирные линии) на структуре ПС; единственную свободную Н-связь, оставшуюся по тройной оси симметрии на каждом триплете слоя, можно убрать внутрь структуры так, как показано на схемах (г) и (д), и ПС воды превращается в гидрофобный, изменив при этом свою толщину.

крышкой триплета образует модуль рис. 1е, выделенный на рис. 7б жирными линиями. В гексагональном фрагменте структуры ПС воды трикветры можно присоединить к каждому триплету, в результате чего на ПС воды образуется слой из модулей рис. 1е, выделенный на рис. 7в жирными линиями.

Таким образом, на наружной стороне ПС воды образуется еще один сплошной связный атомный слой и число свободных Н-связей, приходящихся на каждый триплет на наружной стороне ПС воды, уменьшается с трех до одной (рис. 7в). Указанную связь можно убрать внутрь структуры ПС воды, оборвав одну Н-связь и повернув молекулу H_2O . При этом внешняя сторона ПС воды превратится в гидрофобную (рис. 7г). Поверхность контакта капли воды, попавшей на гидрофобную поверхность, также становится гидрофобной. Вследствие сил отталкивания и утолщения своей оболочки она приобретает почти сферическую форму. При искривлении фрагменты слоев ПС внутри капли (рис. 2д) сближаются и могут образовывать между собой некогерентные границы. Такой механизм превращения ПС воды в гидрофобные поверхности объясняет, почему вода в жир-

ных жидких средах (нефть и др.) может находиться не только в виде суспензий из сферических обращенных мицелл, но и в виде макроскопических по величине ламеллярных включений.

Наконец, структура аппроксиманта ПС воды позволяет объяснить структурную причину того, что вода не замерзает в очень тонких капиллярах, в которых значительная часть ее объема приходится на структурированный ПС. На рис. 8а и 8б показан кооперативный переход структуры триплета (20 молекул H_2O , D_3) в повторяющийся фрагмент структуры льда 1h (26 молекул H_2O , D_{3h}), в котором сохраняются 20 молекул H_2O , соединенных жирными линиями. Кроме добавления шести молекул H_2O , находящихся на пересечениях связей, изображенных на рис. 8б тонкими линиями, необходимо еще три верхних гексацикла повернуть на 38° относительно трех аналогичных нижних. В структуре ПС воды локальные преобразования триплетов во фрагменты льда 1h возможны только в половине триплетов (рис. 8в). В результате между образовавшимися фрагментами льда 1h, выделенными на рис. 8в жирными линиями, возникли бы многочисленные разрывы

(обозначены стрелками), что делает невозможным замерзание воды в очень тонких капиллярах.

Важное значение имеет гексагональная симметрия кристаллического ПС воды для образования на его основе цилиндрических и сферических поверхностей простых и обращенных мицелл, а также оболочек вирусов с икосаэдрической симметрией на основе фрактальной структуры самоподобной ПС [27]. Для этого необходимо упорядоченно ввести в структуру ПС воды, образованную из гексагональных кластеров из шести триплетов (рис. 1л) только 12 дисклинаций “+60°” с минимально возможным угловым параметром (60°) [36].

ДИНАМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПС ВОДЫ И ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЭТАПНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ НА НЕМ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА И БИСЛОЙНЫХ МЕМБРАН

На механизм образования монослоев Ленгмюра и бислойных мембран возможны две точки зрения, отражающие существующие взгляды на самоорганизацию иерархических гетерогенных систем, в том числе и биологических. Распространена точка зрения, отражающая редукционистский подход, и потому ограничивающаяся только учетом межмолекулярного взаимодействия жирных хвостов молекул ПАВ, образующих монослой и мембраны. Предполагается, что указанные взаимодействия почти целиком определяют самоорганизацию структуры этих систем. Другая, системная номогенетическая точка зрения основана на том, что имманентная структура ПС воды служит матрицей самоорганизации монослоев и бислойных мембран [13, 14, 18, 19]. Гидрофильные головки молекул ПАВ взаимодействуют с молекулами H₂O на внешней стороне ПС воды, имеющими “свободные” Н-связи.

Если функциональные свойства ПС воды обусловлены особенностями строения, то свойства его динамической структуры проявляются при взаимодействии с разными веществами: а) молекулами ПАВ, образующими монослой и снижающими поверхностное натяжение воды; б) катионами и анионами, присутствующими в водном субстрате и образующими нанокристаллы на внутренней стороне ПС [37]; в) иммобилизованными на его поверхности полимерами [38]; г) молекулами газа, вызывающими обратимую перестройку ПС воды в бислойной мембране и оказывающими наркотическое действие на организм [39] и т.д. Динамические свойства аппроксимантной структуры ПС воды делают возможной ее поэтапную перестройку, не затрагивающую главного инварианта (связную сетку молекул H₂O со свободными Н-связями), который определяет ее взаимодействие с гидрофильными головками молекул ПАВ.

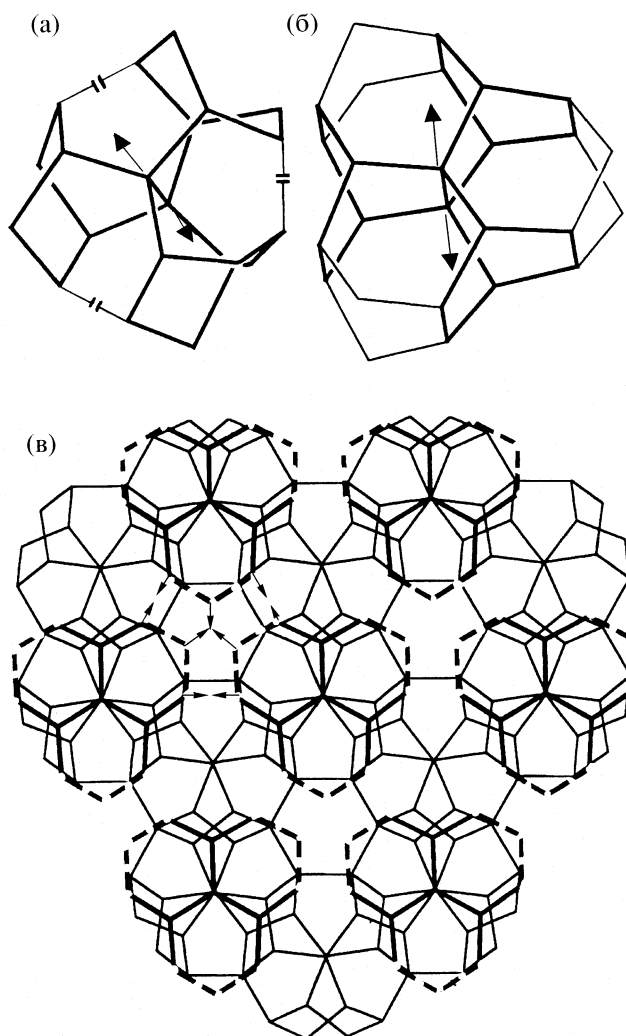


Рис. 8. К невозможности замерзания воды в очень тонких слоях и капиллярах: структуры триплета (а) и повторяющегося фрагмента кристаллической структуры льда Ih (б), которые могут обратимо преобразовываться друг в друга, сохраняя все молекулы H₂O и часть соединяющих их Н-связей, выделенную жирными линиями; в – локальные преобразования триплетов в структуре аппроксиманта ПС воды во фрагменты структуры льда Ih, которые выделены жирными линиями, и показанные стрелками разрывы, возникающие между этими фрагментами в структуре ПС воды.

На заключительных этапах самоорганизации монослоев, которым соответствует значение площадей, приходящихся на одну молекулу ПАВ в монослое $s < 22 \text{ \AA}^2$, запрет на взаимодействие хвостов молекул ПАВ снимается, и структура монослоя почти такая же, как в окончательной форме, где межмолекулярные взаимодействия достаточно сильны, и поэтому “строительные леса” в виде аппроксимантной структуры ПС воды могут частично демонтироваться, уменьшая энергию всей гетерогенной системы. Естественно, что должен измениться существующий взгляд на строение монослоев на разных этапах формиро-

вания их структуры, проявляющихся в характере изменения кривой изотермы сжатия.

Релаксационные изменения в напряженной структуре аппроксиманта ПС воды

Ленты триплетов (рис. 2а), соединенные по общей спирали (30/11), образуются не плоскими, а закрученными. Угловой параметр этой спирали $\alpha = 360^\circ \times (11/30) = 132^\circ$ определяет на проекции спирали на ее ось угол между двумя димерами, последовательно присоединенными к (*t-h*)-гексациклам, через которые проходит ось спирали. Расстояние между двумя периодически повторяющимися тройными осями триплетов, образующих эту ленту, равно 10.2 Å, и в плоской ленте димеры, соответствующие этим осям, должны быть параллельны между собой и перпендикулярны к плоскости ПС воды. Но для $\alpha = 132^\circ$ угол между тройными осями периодически повторяющихся триплетов ленты равен $132^\circ \times 8 = 1056^\circ$ или -24° (по mod 360°), так как для создания фрагмента спирали (30/11) от оси одного триплета до оси следующего необходимо присоединить восемь димеров. Поэтому для того, чтобы сделать ленту триплета плоской, надо закрутить этот фрагмент спирали на 24° [$1056^\circ + 24^\circ = 1080^\circ$ или 0° (по mod 360°)], после чего становится возможным создание плоской структуры аппроксиманта ПС из таких лент. При этом формула спирали изменяется с (30/11) ($132^\circ \times 30 = 3960^\circ = 360^\circ \times 11$) на (8/3) ($135^\circ \times 8 = 1080^\circ = 360^\circ \times 3$).

В результате соединения лент в структуру ПС воды, как показано на рис. 2б, в ней возникают упругие напряжения, которые в значительной степени сосредоточены в Н-связях, образующих гексагональные каналы в кластерах из шести триплетов (рис. 9а). Разрыв связей, показанный на рис. 9а, в значительной мере уменьшает упругие напряжения в структуре ПС. Из рис. 9а–9в видно, что при этом сохраняются все структурные инварианты аппроксиманта: сетка молекул воды со свободными Н-связями, цепочки модулей из 10 молекул H₂O со связной структурой (рис. 1г), образующих отрелаксировавшие спирали (30/11), связные каркасы кластеров из шести триплетов с гексагональными каналами в них (рис. 1л). Период решетки частично отрелаксировавшей структуры ПС воды остается равным 10.2 Å.

Вследствие наличия упругих напряжений в структуре ПС воды, возникших не вследствие условий его образования, а в силу специфической неевклидовой геометрии модулей, структура ПС воды не является равновесной несмотря на периодичность ее строения. Неевклидова природа образующих ее блоков определяется тем, что модуль (12 мол. H₂O, C₂), изображенный на рис. 1д, можно получить из модуля равновесной структуры льда Ih “+60°”-диспирационным преобразова-

нием, содержащим “+60°”-дисклинационную компоненту [11, 13, 18]. Для образования таких напряженных структур необходимо затратить энергию. Структуры из таких модулей, в отличие от равновесных кристаллических структур, способны недиссипативно поглощать “внешнюю” энергию, необходимую для осуществления таких структурных преобразований модулей и возникновения неизбежных упругих напряжений в них. При деформации таких структур энергия будет выделяться, а не поглощаться, как при плавлении кристаллов. Но закономерное разрушение структуры аппроксиманта ПС воды, в значительной степени под влиянием взаимодействия с молекулами ПАВ, происходит поэтапно и с сохранением основных структурных инвариантов, подтверждающих их принадлежность к структурам связанной воды на каждом этапе перестройки.

Переход к сетчатой, упруго деформируемой структуре под воздействием внешнего давления

Возможны два симметричных варианта предельно допустимого заселения молекулами ПАВ сетки молекул H₂O со свободными Н-связями на внешней стороне ПС воды в аппроксимантном и отрелаксировавшем состояниях, не отличающиеся друг от друга по максимальному числу молекул ПАВ в элементарной ячейке (рис. 10а, 10б). Сохранившийся связный характер отрелаксировавшей структуры ПС не позволяет заметно упруго деформировать его при воздействии внешнего давления, необходимого для формирования монослоев Ленгмюра. Повышение плотности молекул ПАВ в монослое и уменьшение площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ в нем, при неизменном мотиве заселения сетки молекул H₂O со свободными связями возможно только за счет уменьшения периода решетки ПС вследствие его упругой деформации. Но для этого необходимо возможно полностью устранить связность структуры ПС, сохранив структурные инварианты, определяющие не только взаимодействие молекул ПАВ с ПС, но и мотив заселения ими сетки молекул со свободными Н-связями.

Для упругой деформации сжатия на 5% свободной цепочки молекул H₂O из тетраэдрических связей (без изменения их длины) следует изменить у каждой молекулы воды угол между двумя Н-связями в этой цепочке всего на 5.5° (от 109.5° до 104°). Для того, чтобы такая деформация сжатия была возможна при низких давлениях сжатия, необходимых для формирования монослоя Ленгмюра (≈ 10 – 20 мН/м), следует в отрелаксировавшей структуре ПС воды удалить в каждом гексагональном канале, образованном из шести триплетов (рис. 9а), все шесть молекул H₂O, между которыми были разорваны Н-связи на этапе релаксации напряжений в структуре аппроксиман-

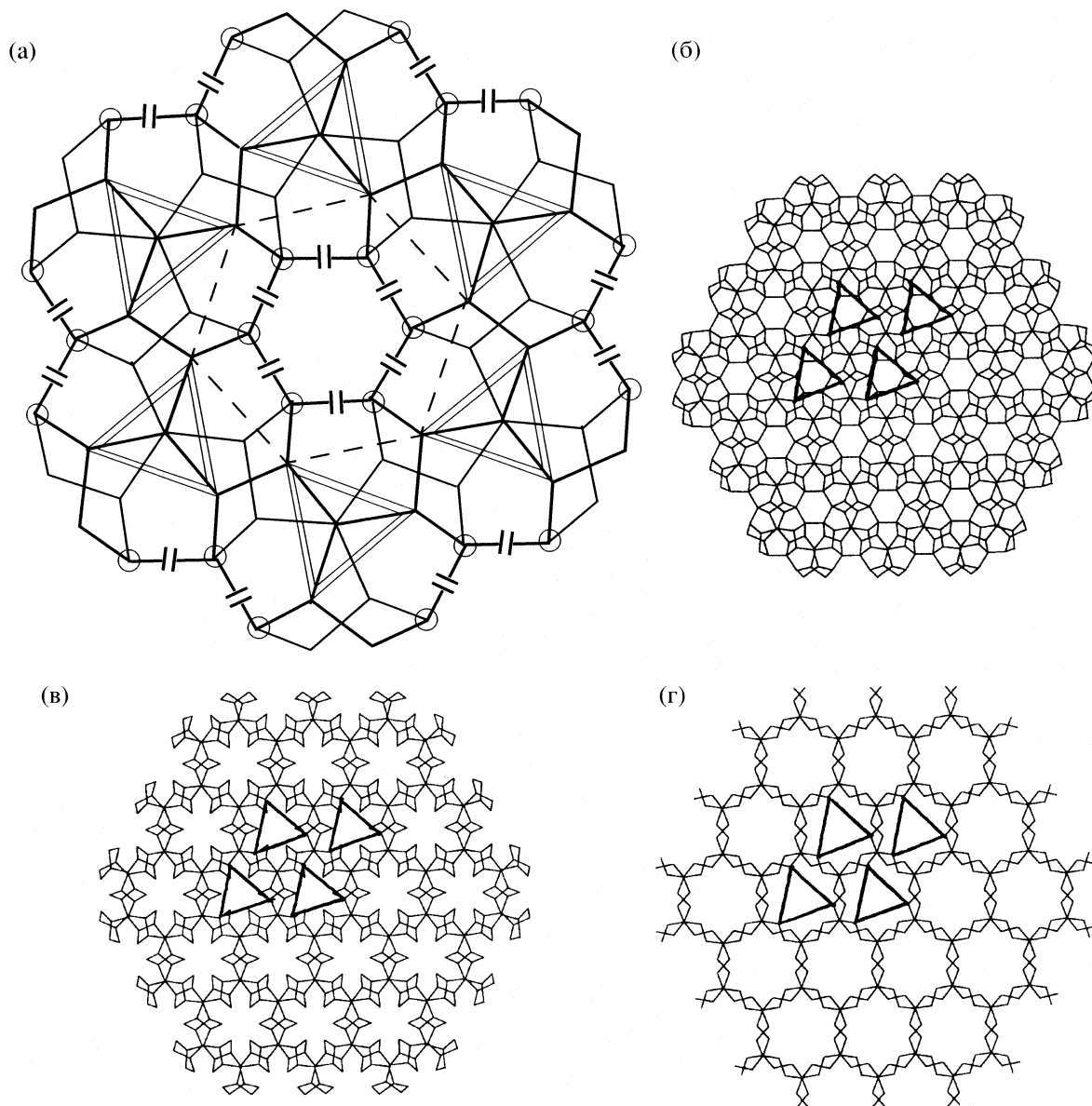


Рис. 9. Фрагмент структуры аппроксиманта ПС воды (а), в котором выделены жирными линиями Н-связи на внешней стороне ПС, двойными линиями – треугольники, в вершинах которых находятся молекулы H_2O со свободными Н-связями, пунктирными линиями – гексагон, в вершинах которого находятся молекулы H_2O со свободными Н-связями, соединяющими ПС через промежуточный плоский гексагон с фрагментами ПС со стороны жидкой фазы (см. также рис. 2в и 3в); показанные разрывы Н-связей необходимы для релаксации напряжений в структуре аппроксиманта ПС; кружками – молекулы H_2O , которые необходимо затем удалить для последующего перехода отрелаксировавшей структуры ПС в сетчатую. Структуры, образующиеся на последовательных этапах кооперативного преобразования аппроксиманта ПС воды (б) в отрелаксировавшую (в) и затем в сетчатую структуры (г). Жирными линиями на рис. 9б–г выделены треугольники, в вершинах которых находятся позиции в сетке молекул H_2O со свободными Н-связями, соответствующие максимально возможному заселению молекулами ПАВ в монослой (по три молекулы ПАВ в каждой элементарной ячейке решеток этих структур); см. также рис. 10б, где эти треугольники изображены пунктирными линиями.

та. В образовавшейся таким образом сетчатой структуре возможна упругая деформация сжатия (до 5%) при давлениях, применяемых в ваннах для получения пленок Ленгмюра на начальных этапах их формирования.

В результате период гексагональной решетки в сетчатой структуре станет равным $10.2 \text{ \AA} \times 0.95 = 9.7 \text{ \AA}$ при такой же максимальной плотности заселения молекулами ПАВ сетки молекул H_2O со свободными Н-связями, а площадь, занимаемая

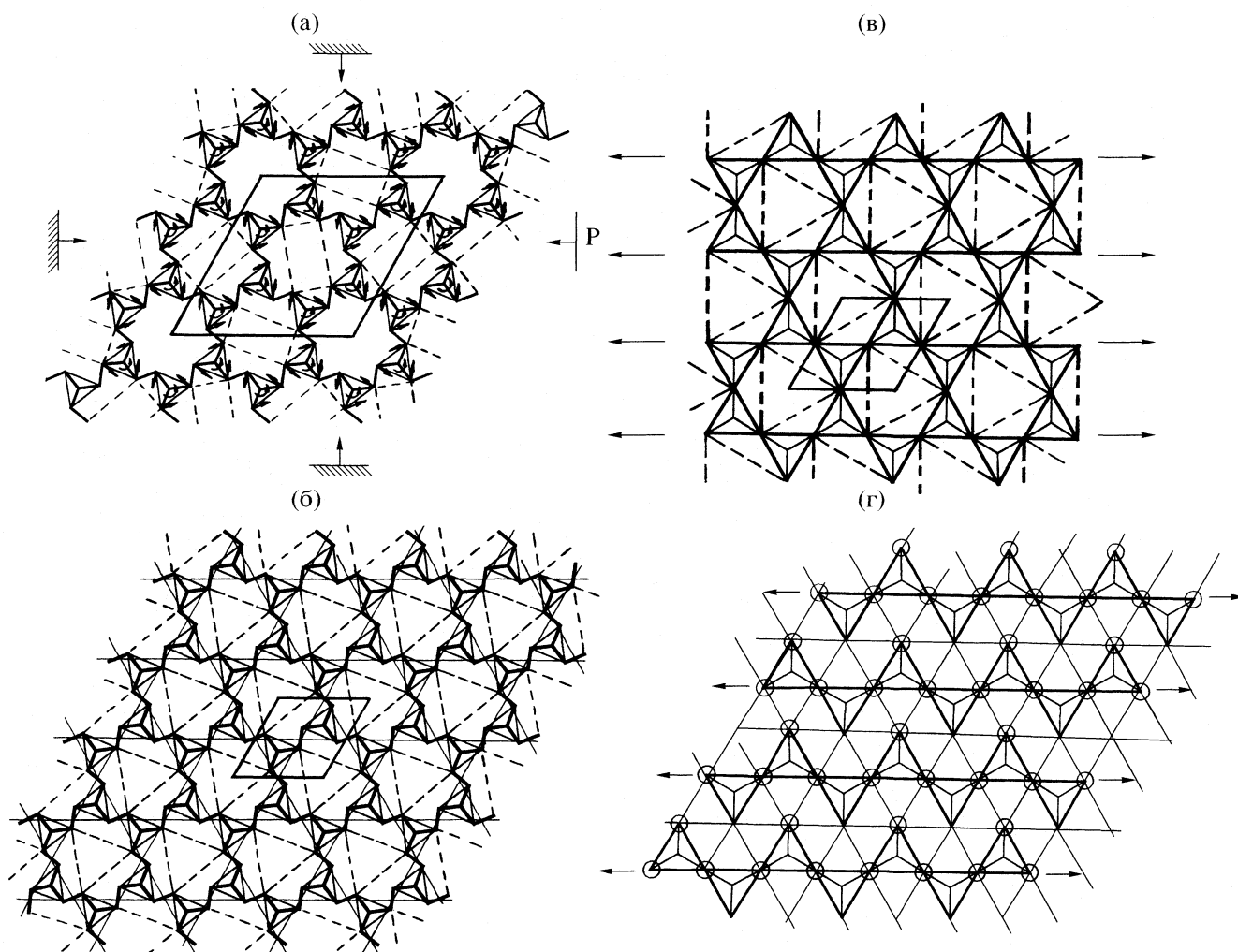


Рис. 10. Возможные варианты заселения молекулами ПАВ позиций в инвариантной сетке молекул H_2O со свободными Н-связями на различных этапах преобразования динамичной сетчатой структуры ПС воды (а, б) в слоистую (в), а затем фибриллярную с гексагональной упаковкой молекул ПАВ (г). Вариантам заселения молекулами ПАВ возможных позиций на внешней стороне ПС воды на разных этапах кооперативной перестройки его структуры соответствуют вершины прямоугольников и треугольников в гексагональных полостях их сеток (рис. 10а–в). При перестройке сетчатой структуры ПС (а, б) в слоистую (в) число молекул ПАВ в элементарных ячейках их решеток не изменяется ($N = 3$). На последнем этапе перестройки слоистой структуры ПС в фибриллярную первоначально не все возможные позиции заселены (на рис. 10г заселенные позиции показаны кружками). Предельному заселению соответствует 1 молекула ПАВ на элементарную ячейку плотноупакованной структуры ($a = 4.45 \text{ \AA}$).

одной молекулой ПАВ, снизится от 30 \AA^2 (в отрелаксировавшей структуре) до 27.16 \AA^2 (в сетчатой). Дальнейшее увеличение плотности молекул ПАВ в монослое Ленгмюра возможно при последующей более радикальной перестройке сетчатой структуры, которая должна быть согласована с одним из двух симметричных способов максимально возможного заселения молекулами ПАВ сетки молекул H_2O со свободными Н-связями.

Сетчатую структуру, показанную на рис. 9г, образуют две эквивалентные сетчатые структуры на внешней и внутренней сторонах ПС воды, соединенные между собой периодически повторяющимися димерами, соответствующими тройным осям бывших триплетов. Оба варианта воз-

можных мотивов заселения молекулами ПАВ сохраняются в аппроксимантной отрелаксировавшей и сетчатой структурах, потому что инвариантная сетка молекул H_2O со свободными Н-связями не претерпевает изменений в ходе поэтапных перестроек в структуре ПС воды.

На сетчатой структуре, где выделена только сетка одной внешней стороны ПС воды (рис. 10а), можно нагляднее показать, какой из двух вариантов ее заселения молекулами ПАВ предпочтительнее для реализации последующего этапа перестройки, увеличивающего плотность молекул ПАВ в монослое Ленгмюра. Жирными линиями на рис. 10а и 10б показаны цепочки Н-связей в сетке, а в вершинах треугольников, выделенных

тонкими линиями, находятся молекулы H_2O со свободными Н-связями. Вершины треугольников соединяются Н-связями (2.75 \AA), находящимися в плоскости ПС воды. Пунктирными линиями показаны также прямоугольники (рис. 10а) и треугольники (рис. 10б) внутри полостей сетки, в вершинах которых могут находиться молекулы ПАВ, заселяющие по этим мотивам сетку со свободными Н-связями.

Оба мотива заселения исключают соседство молекул ПАВ в формирующемся монослое ближе, чем на расстоянии 5 \AA . С учетом неоднородного мотива заселения полостей сетки молекулами ПАВ, согласно которому, четыремя молекулами заселены три из четырех полостей сетки, для расчета площади монослоя, приходящегося на одну молекулу ПАВ, выделим в сетке, изображенной на рис. 10а, элементарную ячейку с удвоенным периодом решетки ($9.7 \text{ \AA} \times 2 = 19.4 \text{ \AA}$). Видно, что в такой ячейке содержится 12 молекул ПАВ, и, следовательно, на обычную элементарную ячейку этой сетки приходится $12 : 4 = 3$ молекулы ПАВ.

При варианте однородного заселения сетки (рис. 10б) на каждую гексагональную полость сетки и элементарную ячейку ее решетки также приходится по три молекулы ПАВ. Площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ, на этом этапе формирования структуры монослоя Ленгмюра равна 27.16 \AA^2 .

С самого начала формирования монослоя на аппроксимантных, отрелаксировавших и сетчатых структурах ПС можно выделить возможные позиции в ПС воды для заселения молекулами ПАВ. На рис. 9б–9г жирными линиями выделены треугольники, вершины которых соответствуют позициям, разрешенным для заселения молекулами ПАВ. Таким образом, все указанные позиции оказываются занятыми молекулами ПАВ уже на этих этапах перестройки ПС воды, а на дальнейших этапах формирования происходит только перестройка ПС без перемещения молекул ПАВ со своих позиций.

Перестройка сетчатой структуры ПС воды в слюдоподобную

При неизменном гексагональном строении инвариантной сетки молекул H_2O со свободными Н-связями, соответствующей на рис. 10а и 10б вершинам треугольников, выделенных тонкими линиями, дальнейшее увеличение плотности заселения молекулами ПАВ этой сетки невозможно, так как оставшиеся незаселенными позиции отстоят от заселенных на расстояние длины Н-связи (2.75 \AA). Поэтому дальнейшее уплотнение молекул ПАВ в монослое, который сохраняет неизменным строение инвариантной сетки молекул H_2O со свободными связями, образованной вершинами треугольников этаноподобных кластеров (рис. 1а),

возможно только за счет попарного объединения в одну вершин, смежных в цепи треугольников. Вследствие этого возможно образование гексагональной сетки молекул H_2O со свободными Н-связями с мотивом, соответствующим сетке атомов кислорода на плоскости спайности слюды (рис. 6а, 6б). Период такой сетки равен длине двух сторон треугольников ($2 \times 2.75 \text{ \AA} \times 2 \sin 54.75^\circ = 8.9 \text{ \AA}$), изображенных на рис. 10а и 10б, но в этой структуре все вершины гексагональных полостей сетки могут быть заселены молекулами ПАВ (рис. 10в) по алгоритму, сходному с алгоритмом однородного заселения сетчатой структуры ПС воды (рис. 10б).

В условиях сжатия ПС воды и формирующегося под действием давления поджатия монослоя в ванне (Р), а также давления, оказываемого задней и боковыми стенками ванны (на рис. 10а обозначены крупными стрелками), в сетчатой структуре ПС станут возможны повороты треугольников этаноподобных инвариантов (рис. 1а) вокруг тройных осей триплетов. Направления поворотов треугольников, которые могут привести к кооперативному превращению сетчатой структуры в слюдоподобную, показаны мелкими стрелками на рис. 10а. В результате стороны всех треугольников в сетчатой структуре окажутся параллельны самим себе и сетке-кагоме, проведенной через середины всех Н-связей, соединяющих вершины соседних треугольников. На рис. 10б эти сетки показаны тонкими линиями. Стороны треугольников в сетке-кагоме меньше, чем у треугольников, образующих инвариантную сетку свободных Н-связей. Поэтому при образовании структуры слюдоподобной сетки период ее гексагональной решетки, равный удвоенной стороне треугольника в инвариантной сетке ($2 \times 2.75 \text{ \AA} \times 2 \sin 54.75^\circ = 8.9 \text{ \AA}$), окажется меньше периода решетки сетчатой структуры ПС (9.7 \AA). Следовательно, при неизменном мотиве заселения молекулами ПАВ площадь, занимаемая в монослое одной молекулой, уменьшится от 27.16 \AA^2 до 22.86 \AA^2 .

Кооперативный механизм перестройки сетчатой структуры ПС в слюдоподобную, не требующий перемещения молекул ПАВ со своих уже занятых позиций на новые, возможен только при однородном алгоритме заселения сетчатой структуры (рис. 10б), сохраняющемся и в слюдоподобной структуре (рис. 10в). При таком механизме перехода от сетчатой структуры ПС к слюдоподобной, по-видимому, должна утрачиваться связь между инвариантной структурой цепочек молекул H_2O со свободными Н-связями на внешней стороне ПС воды со своим аналогом на его внутренней стороне, так как период слюдоподобной структуры стал на $\sim 10\%$ меньше, чем у подобной сетки на внутренней стороне ПС, вероятно, не изменившейся.

Метрика примитивных решеток и сверхструктур на их основе в монослоях различных молекул ПАВ

ПАВ	a , Å	b , Å	β , град	s , Å ²	s/s_{\min}
Арахидат [40]	4.6	4.45	79	20.31	1.016
Фосфолипиды [41]	4.8	4.8	60	19.99	1.0
Соли жирных кислот [41]	4.5	7.4	90	36.26	1.813
Стеарат холестерина [41]	10.2	7.7	90	78.54	3.928

Обозначения: s – площадь элементарной ячейки, s_{\min} – площадь минимальной элементарной ячейки монослоя.

Переход от слюдоподобной к окончательной фибриллярной структуре монослоя Ленгмюра

В слюдоподобной структуре все молекулы ПАВ заняли все позиции в сетке молекул H_2O со свободными Н-связями, но площадь монослоя, приходящаяся на одну молекулу ПАВ, все еще велика ($s \sim 22.86 \text{ Å}^2$). Для уменьшения s необходимы дополнительные молекулы ПАВ, а они все уже обрели свои позиции в слюдоподобной структуре ПС. Остается одна возможность для преодоления указанных препятствий – фрагментирование структуры монослоя на мелкие домены размером в 100–200 Å, что вполне соответствует экспериментальным данным [38]. В результате разрушения сетчатой структуры, где все возможные позиции заняты молекулами ПАВ, на периферии доменов и на их границах и, особенно, в тройных стыках границ образуются незакрепленные молекулы ПАВ на ПС воды. Новые незаселенные позиции внутри доменов могут возникнуть в результате кооперативного сдвигового механизма, преобразующего слюдоподобную структуру (рис. 10в) в фибриллярную, в которой возникает 25% новых позиций от их общего числа для заселения их “новыми” молекулами ПАВ (на рис. 10г эти позиции не отмечены кружками). Кооперативный механизм, позволяющий фибриллам не только смещаться относительно друг друга, но и изменять расстояния между ними, может оказаться эффективным для доставки молекул ПАВ в глубь доменов для заселения образующихся позиций в фибриллах без изменения положения молекул ПАВ на ранее заселенных позициях. В итоге возникает гексагональная плотная двумерная упаковка молекул ПАВ на ПС воды с периодом решетки $a = 4.45 \text{ Å}$ и углом между ребрами элементарной ячейки $\alpha = 60^\circ$. Площадь на одну молекулу ПАВ в фибриллярной структуре равна 17.15 Å^2 , что соответствует предельным экспериментальным значениям этого параметра в монослоях Ленгмюра.

Закономерная метрика периодов решетки монослоев различных молекул ПАВ

В ряде случаев метрика двумерной решетки монослоев молекул ПАВ отличается от значений соответствующих периодов решетки их трехмерных кристаллических форм, так как строение мо-

нослоев определяется не только взаимодействиями образующих их молекул. В метрике решеток монослоев, образованных молекулами ПАВ с различным строением жирных хвостов и их гидрофильных головок, несмотря на казалось бы большие различия, наблюдается закономерность в значениях их периодов (см. таблицу) [40, 41].

Следует отметить, что значение площадей минимальных по размеру элементарных ячеек арахидата и фосфолипида почти соответствуют расчетному значению периода ячейки моделируемого монослоя на основе конечной фибриллярной структуры ПС ($a = 4.45 \text{ Å}$, $\beta = 60^\circ$, $s = a^2 \sqrt{3}/2 = 17.53 \text{ Å}^2$). Почти целочисленные отношения площадей элементарных решеток монослоев из различных молекул ПАВ позволяют предположить, что все они суть производные от примитивной плотноупакованной двумерной гексагональной решетки с периодом 4.5–4.6 Å и являются ее сверхструктурами с числом узлов в ячейке, равным 2 (фосфолипид) и 4 (стеарат холестерина). В случае арахидата примитивная гексагональная ячейка, по-видимому, претерпела аффинное искажение.

Образование сверхструктур на основе двумерной сетки примитивной гексагональной решетки (рис. 10г) связано с тем, что молекулы ПАВ, занимающие ее узлы, соответствующие молекулам H_2O со свободными Н-связями, либо становятся кристаллографически неэквивалентными вследствие наклона своих хвостов в разные стороны, либо поперечное сечение их хвостов увеличивается почти вдвое, если они образованы не одной, а двумя углеводородными цепями. Фибриллярное строение монослоя Ленгмюра наиболее удобно для реализации такой схемы образования сверхструктур, содержащих несколько узлов в элементарной ячейке, и закономерного искажения их периодов.

На рис. 11а–11в двусторонними стрелками обозначены фибриллярные цепочки из молекул ПАВ, а также показаны направления наклона их хвостов. Понятно, что наклон хвостов вдоль направления фибрилл не может привести к заметному изменению периода решетки монослоя вдоль этого направления, и данный период останется примерно таким же, как в фибриллярной структуре ПС воды (4.45 Å). Направления наклона хвостов молекул ПАВ в перпендикулярном и наклонном направлениях к соседним фибрилляр-

ным цепям вызовут увеличение расстояния между ними по сравнению с аналогичным расстоянием в идеальной гексагональной решетке ($4.45 \text{ \AA} \times \sqrt{3} \times 1/2 = 3.85 \text{ \AA}$). Наконец, наклон хвостов соседних молекул ПАВ из смежных фибрилл уменьшит расстояние между этими фибриллами за счет возникшего между указанными молекулами ПАВ межмолекулярного взаимодействия (рис. 11в). Малые сдвиги фибрилл относительно друг друга вызывают аффинное искажение угла, в исходной гексагональной решетке равного 60° .

Взаимосвязь этапов преобразования динамичной структуры ПС воды – матрицы для самоорганизации монослоя с изменениями на изотерме его сжатия

В предыдущих разделах было показано, что на всех этапах перестройки ПС воды неизменным сохраняется алгоритм однородного и упорядоченного заселения молекулами ПАВ сетки молекул H_2O со свободными Н-связями (рис. 9б–9г, 10б, 10в). Это означает, что на всех последних этапах преобразования матричной структуры ПС воды молекулы ПАВ не изменяют ранее занятых позиций в инвариантной сетке молекул H_2O на внешней стороне ПС после их заселения в структуре аппроксиманта и этапа релаксации напряжений в ней. Следовательно, причиной проявления динамичных свойств структуры ПС воды, приводящих к ее закономерной поэтапной перестройке, служит внешнее поджимающее давление на формирующийся монослой молекул ПАВ. В процессе перестроек эти молекулы кооперативно перестраиваются вместе с “декорированной” ими инвариантной сеткой молекул H_2O со свободными Н-связями. Увеличение концентрации молекул ПАВ на ПС воды в отсутствие приложенного давления сжатия во многом подобно его воздействию на структуры ПС: повышает динамичность и уменьшает связность. В результате поверхностное натяжение воды уменьшается с ростом концентрации нерастворимых ПАВ. Исходя из того, что в процессе формирования структуры монослоя происходят последовательные преобразования структуры ПС воды, на которой молекулы ПАВ занимают неизменные позиции, можно вычислить значение площади, приходящейся только на одну молекулу, на каждом этапе изменения структуры ПС и сравнить его с аналогичными экспериментальными данными.

Значения площади монослоя, приходящейся на одну молекулу ПАВ, соответствующие изломам на изотерме сжатия, являются важнейшей количественной характеристикой его самоорганизации, которая экспериментально определяется без привлечения представлений о строении монослоя и ПС воды. На рис. 12б показан ход гипо-

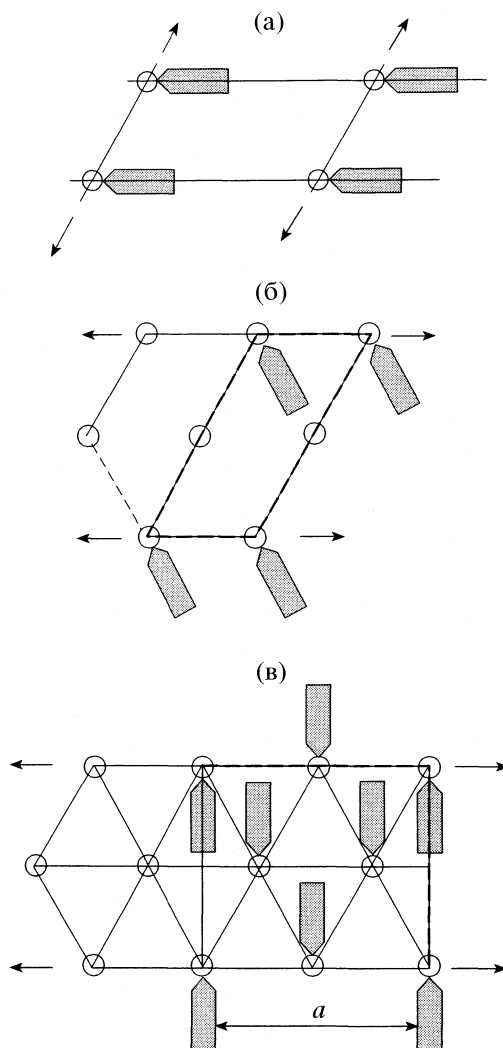


Рис. 11. Схемы образования элементарных ячеек на основе гексагональной решетки в фибриллярной структуре монослоев Ленгмюра с различным числом молекул ПАВ в них ($N = 1$ (а), 2 (б) и 4 (в)). Аффинное искажение примитивной гексагональной решетки монослоя (а) и образование сверхструктур (б, в) с несколькими молекулами ПАВ в элементарной ячейке происходит вследствие различного наклона хвостов молекул ПАВ, показанного на рис. 11а-в. Стрелками показано направление фибрилл слоя; параметры ячеек: $a = 4.5$ (а, б) и 8.9 \AA (в); $b > 4.5$ (а), $b > 2a = 8.9$ (б) и $b > a \sqrt{3} = 7.79 \text{ \AA}$ (в); $\beta = 60$ (а, б) и 90 град (в).

тетической изотермы (без указания давлений) с изломами, соответствующими расчетным значениям площадей на одну молекулу ПАВ и приходящимися на завершение одного этапа перестройки структуры ПС воды и начало другого. При $s = 30 \text{ \AA}^2$ завершается заселение молекулами ПАВ по одному значению алгоритму сетки молекул H_2O со свободными Н-связями в структуре аппроксиманта и его отрелаксировавшей формы (рис. 9в, 9г). На этом этапе образование монослоя может происходить без изменения приложенного давления или даже в его отсутствие. Последую-

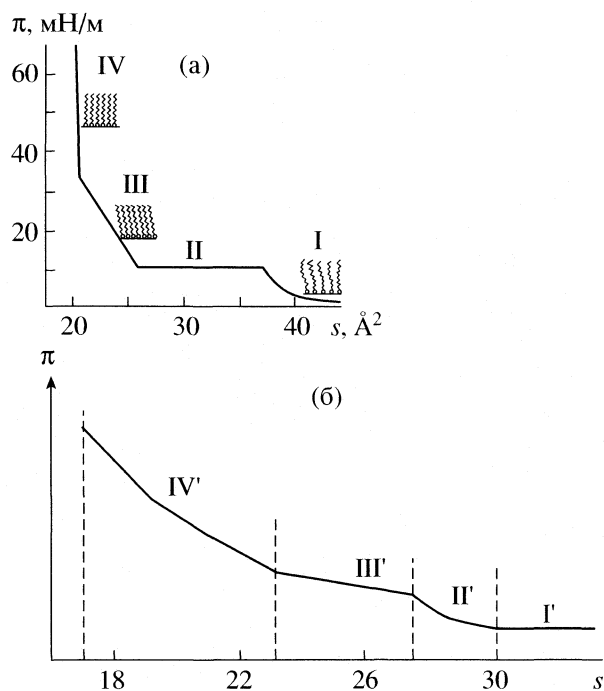


Рис. 12. Наиболее общий тип изотермы сжатия монослоев Ленгмюра (а) со схематическим изображением и интерпретацией их строения на разных участках изотермы [42] (фазы: I – жидкая растянутая, II – конденсированная + жидкая растянутая, III – конденсированная наклоненная, IV – конденсированная ненаклоненная); б – принципиально возможная изотерма сжатия на различных этапах изменений в динамической системообразующей структуре ПС воды по мере формирования на нем структуры монослоя Ленгмюра: I' – аппроксимант и отрелаксировавшая структура ($a = 10.2 \text{ \AA}$, $N = 3$, $s = 30 \text{ \AA}^2$); II' – сетчатая упругодеформируемая структура ПС ($a = 9.7 \text{ \AA}$, $N = 3$, $s = 27.16 \text{ \AA}^2$); III' – слюдоподобная структура ПС ($a = 8.9 \text{ \AA}$, $N = 3$, $s = 22.86 \text{ \AA}^2$); IV' – фибриллярная гексагональная структура ПС ($a = 4.45 \text{ \AA}$, $N = 1$, $s = 17.15 \text{ \AA}^2$).

щее образование сетчатой структуры (рис. 9г), период которой может уменьшаться в результате упругой деформации сжатия, происходит при незначительном росте давления и по завершении этого этапа $s = 27.16 \text{ \AA}^2$. Образование слюдоподобной структуры (рис. 10в) требует более заметных усилий для кооперативной перестройки сетчатой структуры (рис. 10а) и, по-видимому, сопровождается более заметным ростом давления.

Наконец, переход от слюдоподобной структуры ПС к его фибриллярной форме (рис. 10в) требует еще больших значений давления, необходимого не только для образования фибрилл и их скольжения относительно друг друга, но, главное, и для возникновения мелких доменов размером $\sim 100 \text{ \AA}$. В результате гексагональные ячейки с периодом решетки 4.45 \AA по периферии доменов разрушаются и возникают свободные молекулы ПАВ, которые кооперативно, за счет скольжения фибрилл в доменах, проникают внутрь них и зани-

мают пустые позиции в сетке молекул H_2O со свободными Н-связями (до $s = 17.19 \text{ \AA}^2$), возникшие при образовании фибрилл из слюдоподобной сетки (рис. 10г). На заключительном этапе потребуются более значительные напряжения, чем в начале процесса заполнения молекулами ПАВ вновь образовавшихся позиций в фибриллярной структуре вследствие его естественного замедления на конечном этапе.

На рис. 12а приведена схематичная изотерма сжатия, наиболее общая для монослоев Ленгмюра [42]. Интерпретация самоорганизации, исходящая только из редукционистской модели и учитывающая только взаимодействие жирных хвостов молекул ПАВ в системной структуре монослоя, в корне отлична от того, что изложено в данной работе и схематически показано на рис. 12б.

По мере увеличения концентрации катионов в растворе воды изотерма монослоев, образующихся на его поверхности, сдвигается вправо по абсциссе (s) вследствие того, что катионы, попадая в каналы спиралей (30/11), стабилизируют отрелаксировавшую структуру аппроксиманта, затрудняя ее переход в сетчатую структуру ПС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время отсутствуют экспериментальные и теоретические достоверные методы для изучения строения некристаллических тел даже с регулярно повторяющимся строением. Это обстоятельство явилось главной причиной развития различных методов конструирования, а не предсказания потенциально возможных структур. Такая тенденция развития науки соответствует характеру становления теоретических основ нанотехнологии и тому, что важнейшими объектами и целями исследования становятся иерархические системы и изучение процессов их самоорганизации, а возможность управления ими на атомно-молекулярном уровне будет отличительной чертой науки и технологий в XXI веке. Поэтому в дальнейшем целью науки станет не изучение и описание существующих объектов, а конструирование потенциально возможных ансамблей на основе законов структурной химии и их последующая реализация.

Применение метода модульного дизайна для создания моделей связанных максимально упорядоченных аппроксимантных структур с использованием возможности их закономерных локальных модульных преобразований позволит подойти к изучению поэтапных закономерных промежуточных состояний в различных структурных процессах, включая и самоорганизацию. Все эти особенности отражены в данной работе, в которой представлена непротиворечивая картина процесса самоорганизации монослоев Ленгмюра на основе исходной аппроксимантной модульной структу-

ры ПС воды, позволяющая наметить некоторые перспективы дальнейших исследований в этом направлении.

Во-первых, наметился структурный подход для изучения топохимических реакций образования двумерных ультратонких сетчатых полимерных пленок на поверхности воды [38]. Во-вторых, этим методом можно эффективно изучать процесс самоорганизации органо-минеральных композитов на основе монослоев Ленгмюра, а также более сложных процессов образования естественных биоминеральных композитов [43]. В третьих, динамическая модель аппроксиманта ПС воды и возможность ее протонного упорядочения с образованием цепочек давидовских солитонов позволяет подойти к изучению не только структурных механизмов реакций с участием ПС воды, но и воздействия различных физико-химических факторов на них (рН среды, воздействие электрических зарядов, давления и т.д.), а также к отбору молекул различных веществ, ускоряющих или замедляющих эти процессы. Наконец, трудно переоценить роль структуры ПС воды в изучении различных процессов коллоидной химии, материаловедения и т.п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаплас П.С. Изложение системы мира. М.: Наука, 1982. 368 с.
2. Талмуд Д.Л., Бреслер С.Е. Поверхностные явления. М.; Л.: ГТТИ, 1934. 131 с.
3. Сумм Б.Д. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. № 1. С. 59.
4. Сумм Б.Д. // Журн. физ. химии. 2005. № 2. Т. 79. С. 1999.
5. Wickman H.H., Korley J.N. // Nature. 1998. V. 393. P. 445.
6. Либау Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 410 с.
7. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1988. 583 с.
8. Maddox J. // Nature. 1988. V. 335. P. 201.
9. Огурцов А.П. // Методология науки: проблемы и история. М.: Ин-т философии РАН, 2005. С. 221.
10. Бульенков Н.А., Тытик Д.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 1. С. 1.
11. Bulienkov N.A. // Quasicrystals and Discrete Geometry. The Fields Inst. Monographs 1998. V. 10. P. 67. Amer. Mathem. Soc. Providence. R.I.
12. Bulienkov N.A., Phan Van An // Proc. of the 48th Intern. SAMPE Symp. Long Beach. 2003. Book 1. P. 1191.
13. Бульенков Н.А. // Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. С. 181.
14. Bulienkov N.A. // J. Mol. Liq. 2003. V. 2–3. P. 257.
15. Бульенков Н.А. // Биофизика. 2005. Т. 50. № 5. С. 934.
16. Phan Van An, Bulienkov N.A. // Mater. Sci. Res. Intern. (The Soc. of Mater. Sci., Japan). 2000. V. 6. № 1. P. 22.
17. Любщев А.А. Проблемы формы систематики и эволюции организмов. М.: Наука, 1982.
18. Бульенков Н.А. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 2. С. 422.
19. Бульенков Н.А. // Современные проблемы физической химии. М.: Изд. ИФХ РАН, 2005. С. 71.
20. Бульенков Н.А. // Методология науки: статус и программы. М.: Изд. Ин-та философии РАН, 2005. С. 223.
21. Izraelashvili J., Wennerstrom H. // Nature. 1996. V. 379. P. 219.
22. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 1. С. 64.
23. Debenedetti P.G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. R1669.
24. Бульенков Н.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 1. С. 147.
25. Larsen A.E., Grier D.G. // Nature. 1997. V. 385. P. 230.
26. Reviakine J., Bergsma-Schutter W., Brisson A. // Abstr. XVIII Europ. Cryst. Meeting, Praha, 1998. P. 144.
27. Бульенков Н.А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 1. С. 155.
28. Фултон А. Цитоскелет. Архитектура и хореография клетки. М.: Мир, 1987. 117 с.
29. Давыдов А.С. Солитоны в биоэнергетике. Киев: Наукова думка, 1986. 156 с.
30. Bramwell S.T. // Nature. 1999. V. 397. P. 212.
31. Бернал Дж.Д. // Кристаллография. 1962. Т. 7. № 4. С. 50.
32. Бернал Дж.Д. Возникновение жизни. М.: Мир, 1969.
33. Jeffzey G.A. // Inclusion Compounds / Ed. by J.L. Atwood, I.E.D. Davies, D.D. Mc Nicol. L.: Acad. Press, 1984. V. 1. P. 135.
34. Su X., Lianos L., Shen Y.R., Somorjai G.A. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 1533.
35. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. 403 с.
36. Bellissent-Funel M.-C. // New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances. NATO Science Series, II Mathematics, Physics and Chemistry. V. 81 / Ed. by V.V. Brazhkin et al. Dordrecht: Kluwer Acad., 2002. P. 335.
37. Fendler J.H. Meldrum // Adv. Mater. 1995. V. 7. № 7. P. 607.
38. Арсланов В.А., Шейнина Л.С., Калинина М.С. // Современные проблемы физической химии. М.: ИФХ РАН, 2005. С. 94.
39. Габуда С.П. Связанная вода: факты и гипотезы. Новосибирск: Наука, 1982. 156 с.
40. Viswanathan R., Zasadinsky I.A., Schwartz D.K. // Nature. 1994. V. 368. P. 440.
41. Орехова Л.Л. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т кристаллографии РАН, 1997.
42. Kaganer W., Möhwald H., Dutta P. // Rev. Modern Phys. 1999. V. 71. № 3. P. 779.
43. Mann S., Ozin G.A. // Nature. 1996. V. 382. P. 313.

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА
ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

УДК 540.8

МЕХАНИЗМ СОЛЬФОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

© 2006 г. М. Н. Родникова

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

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 20.03.2006 г.

Предложен механизм сольвофобных взаимодействий, основанный на упругости пространственной сетки водородных связей растворителя, выталкивающей растворенные сольвофобные частицы или сольвофобные части молекул и заставляющей их агрегировать. Упругость пространственной сетки оценена из данных по изотермической сжимаемости – модуль всестороннего сжатия, и из данных по структурной релаксации – мгновенный модуль сдвига. Сделан вывод, что именно упругость пространственной сетки Н-связей является движущей силой сольвофобных взаимодействий.

Сольвофобные эффекты, проявляющиеся только в растворителях с пространственной сеткой водородных связей, весьма важны, особенно для биологических систем [1, 2]. Термодинамика этих явлений более менее исследована [3–6], но механизм сольвофобных взаимодействий до сих пор неясен.

Сольвофобные эффекты состоят как бы из двух этапов: сольвофобной сольватации и сольвофобного взаимодействия. Существует много моделей как сольвофобной сольватации, так и сольвофобных взаимодействий. Все они так или иначе построены на основе реорганизации структуры растворителя [7–9]. Мы связываем первый этап – сольвофобную сольватацию, с лабильностью пространственной сетки Н-связей, с широким распределением по углам и расстояниям Н-связей без их разрыва, возможностью легко образовывать достаточно большие полости, способные принять сольвофобную частицу или сольвофобную часть молекулы [10, 11]. Наибольшей лабильностью обладает трехмерная сетка воды, что следует из ее Раман-спектров, показывающих дискретный набор составляющих полосы О-Н колебаний, отвечающий набору Н-связей разной фуркатности [12–14]. Большая лабильность пространственной сетки воды объясняется строением самой ее молекулы, в которой нет ни стерических препятствий, ни внутримолекулярной Н-связи, затрудняющей образование полости.

Второй этап – сольвофобные взаимодействия – агрегация неполярных частиц в достаточно разбавленных растворах неэлектролитов, объясняемая обычно энтропийным эффектом – увеличением энтропии системы за счет десольватации ассоциирующихся частиц и перехода сольватных молекул в объемную часть растворителя [6, 9]. Мы связываем процесс сольвофобного взаимодействия с упругостью пространственной сетки

Н-связей растворителя – стремлением сетки сохранить первоначальную конфигурацию и вытолкнуть примеси, заставляя их объединяться [11] так, чтобы уменьшить сольвофобную поверхность.

Механизм первого этапа сольвофобных эффектов – сольвофобной сольватации, более или менее понятен. Сольвофобная часть молекулы, образуя нужную ей полость в пространственной сетке Н-связей, входит в нее, создавая “эффект” препятствия для окружающих ее молекул растворителя, и лишает их определенной степени свободы. Следствием этого является упрочнение Н-связей во всей системе, но, прежде всего, в сольватной оболочке неполярной частицы. Это объясняет как большую отрицательную величину изменения энтальпии растворения, так и отрицательное изменение энтропии растворения.

Механизм же второго этапа – сольвофобного взаимодействия, до сих пор неясен. Непонятно, что является движущей силой этого процесса. Если это упругость пространственной сетки Н-связей, то необходимо знать ее величину. Мы попытались оценить упругость сетки в легкой и тяжелой воде, а также в трех рядах растворителей, обладающих такой сеткой: диаминах, диолах и аминокспиртах [11].

И.З. Фишер, рассматривая упругость жидкостей, указывал на два предельных случая: медленного и быстрого воздействия внешних сил [15]. При медленном воздействии, вследствие текучести жидкости, упругой реакцией ее будет сопротивление всестороннему сжатию, характеризуемое коэффициентом изотермической сжимаемости

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

или модулем всестороннего сжатия $K_T = 1/\beta_T$. Измерив изотермические сжимаемости жидкостей

разной природы: жидких алканов, алифатических спиртов – жидкостей, не обладающих пространственной сеткой Н-связей, а также жидкостей с трехмерной сеткой водородных связей: воды, диаминов, диолов и аминспиртов, мы обнаружили, что последние имеют ~ в 4 раза меньшую сжимаемость, чем жидкие алканы, и ~ в 2 раза меньшую, чем алифатические спирты. Кроме того, нами было отмечено, что с увеличением углеводородного мостика в молекуле алканов и алифатических спиртов изотермическая сжимаемость уменьшается, а в рядах диаминов, диолов и аминспиртов – растворителей с пространственной сеткой Н-связей, увеличивается. Мы объяснили это тем, что углеводородный мостик играет роль дефекта сетки Н-связей и мешает ей функционировать как целое. Именно поэтому изотермическая сжимаемость диаминов, диолов и аминспиртов связана именно с упругостью пространственной сетки Н-связей этих растворителей [16–18]. Мерой упругости будет модуль всестороннего сжатия K_T – объемная величина, а не упругость одной Н-связи, характеризуемая силовой постоянной заторможенного трансляционного или либрационного колебаний [16]. Величина модуля всестороннего сжатия, т.е. упругости сетки, оказалась весьма большой – порядка десятков тысяч атмосфер или $\sim 10^6$ дин/Å². Это дало нам основание предположить, что движущей силой сольвофобных взаимодействий является упругость пространственной сетки Н-связей.

Второй предельный случай упругости жидкости – это реакция на быстрое воздействие внешних сил. Она характеризуется мгновенным модулем сдвига μ_∞ [19]. В этом случае жидкость обнаруживает упругие свойства того же типа, что в твердом теле. Мгновенный модуль сдвига имеет смысл адиабатического модуля и может быть рассчитан по формуле $\mu_\infty = \eta/\tau_K$, где η – сдвиговая вязкость, τ_K – время структурной релаксации по координатам [19]. В [19] эта формула выведена на основании модели взаимодействующих нелинейных осцилляторов и диффузии Арнольда [20]. Мы рассчитали мгновенный модуль сдвига для некоторых жидкостей. Результаты представлены в таблице. В работе [21] мгновенный модуль сдвига для ряда жидкостей вычислен из модели скачок – ожидание. Некоторые данные из этой работы мы также приводим в таблице. В этой же таблице мы приводим и модули всестороннего сжатия (K_T) для этих же жидкостей, хотя они характеризуют упругий отклик на другой, изотермический процесс всестороннего сжатия, медленного воздействия на жидкость [15], но так же как и μ_∞ являются характеристикой упругости.

Из данных таблицы видно, что жидкости с пространственной сеткой Н-связей: вода и этиленгликоль, обладают наибольшей упругостью как при изотермическом, так и при адиабатиче-

Модули всестороннего сжатия (K_T) и мгновенные модули сдвига (μ_∞) различных жидкостей при 298 К

Жидкости	$K_T \times 10^{-9}$ Н/м ² [18]	$\mu_\infty \times 10^{-9}$ Н/м ²
C ₆ H ₁₄	0.61	0.24
C ₃ H ₇ OH	1.0	0.62 0.81 [21]
CCl ₄	0.96	0.87 [21]
H ₂ O	2.2	2.4
D ₂ O	2.1	2.5
HOCH ₂ CH ₂ OH	2.8	1.2

ском процессах, что связано с упругостью именно пространственной сетки водородных связей. Величина этой упругости весьма большая $\sim 10^9$ Н/м² или несколько десятков тысяч атмосфер. Поэтому естественно считать, что именно упругость пространственной сетки Н-связей является движущей силой сольвофобных взаимодействий. Именно упругая сетка выталкивает растворенные в ней неполярные частицы, заставляя их объединяться в местах дефектов этой сетки. При этом происходит десольватация неполярных частиц и переход сольватных молекул в объемный растворитель. Этот процесс не компенсируется сольватацией агрегатов и энтропия системы возрастает.

Таким образом, если сольвофобная сольватация связана с лабильностью пространственной сетки Н-связей, то механизм сольвофобных взаимодействий определяется упругостью трехмерной сетки водородных связей растворителя. Этот механизм согласуется и объясняет термодинамическую трактовку этого процесса [7–9].

Автор благодарит проф. Ю.П. Сырникова и Д.Б. Каюмову за обсуждение данной работы. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32605) и гранта ОХНМ РАН 4.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kauzmann W. // Adv. Protein Chem. 1959. V. 14. P. 1.
2. Привалов П.Л. // Биофизика. 1987. Т. 32. № 5. С. 742.
3. Tanford S. "The Hydrophobia Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes". 2nd Wiley. N.Y. 1980.
4. Ben-Naim A., Marcus Y. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2016.
5. Privalov P.L., Gill S.J. // Adv. Protein Chem. 1988. V. 39. P. 191.
6. Ashbaugh H., Truskett T., Debenedetti P.C. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 7. P. 2907.
7. Hummer G., Garde S., Garcia A.E., Pratt L.R. // Chem. Phys. 2000. V. 258. P. 349.
8. Franks F. // Water. A comprehensive treatise. 1974. V. 4. P. 1.

9. *Paschek D.* // *Cond. mat.* 0402202. 2004. V. 1. P. 1.
10. *Маленков Г.Г.* // *Журн. структур. химии.* 1966. Т. 7. № 3. С. 331.
11. *Родникова М.Н.* // *Журн. физ. химии* 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
12. *Чумаевский Н.А., Родникова М.Н.* // *Докл. АН* 1999. Т. 364. № 2. С. 640.
13. *Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N.* // *J. Mol. Liquids.* 2003. V. 106. № 2–3. P. 167.
14. *Чумаевский Н.А., Родникова М.Н., Сироткин Д.А.* // *Журн. неорганич. химии.* 2005. Т. 50. № 4. С. 634.
15. *Фишер И.З.* *Статистическая теория жидкостей.* М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. С. 280.
16. *Родникова М.Н., Вальковская Т.М., Карцев В.Н., Каюмова Д.Б.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 10. С. 1917.
17. *Rodnikova M.N., Val'kovskaya T.M., Kartzev V.N., Kayumova D.B.* // *J. Mol. Liquids* 2003. V. 106. № 2–3. P. 219.
18. *Родникова М.Н.* // *Современные проблемы общей и неорганической химии.* М.: РАН ИОНХ, 2004. С. 276.
19. *Сырников Ю.П.* // *Растворы – электролитные системы.* Иваново: ИХТИ, 1988. С. 10.
20. *Заславский Г.М.* *Стохастичность динамических систем.* М.: Наука, 1984. С. 271.
21. *Soctkiewicz E., Ernst S., Glinski J.* // *Acustica.* 1983. V. 53. P. 37.

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА
ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ**

УДК 532.78

**МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОРМЫ САМООРГАНИЗАЦИИ
СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

© 2006 г. Н. А. Смирнова

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

E-mail: smirnova@nonel.pu.ru

Поступила в редакцию 22.03.2006 г.

Обсуждены направления исследований, проводимых автором и сотрудниками для водных растворов, содержащих два поверхностно-активных вещества (ПАВ) или ПАВ и различные добавки. Акцент сделан на системы, в которых смешение сопровождается синергетическими эффектами (значительное понижение критической концентрации мицеллообразования, рост агрегатов, увеличение вязкости, изменение вида диаграмм растворимости и др.). Приведены экспериментальные данные и результаты моделирования с использованием молекулярно-термодинамических подходов разного уровня.

Хорошо известно, что свойства растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут резко изменяться при добавлении некоторых других ПАВ или низкомолекулярных веществ. В ряде случаев наблюдаются синергетические эффекты, сопровождающиеся существенным уменьшением поверхностного натяжения и критической концентрации мицеллообразования (ККМ), ростом агрегатов, возрастанием вязкости, изменением фазового поведения [1–5]. При комбинировании различных веществ существенно возрастают возможности получения систем, обладающих требуемыми свойствами. В последние десятилетия смеси ПАВ привлекают значительное внимание и находят многообразные применения в производстве моющих, лекарственных и косметических средств, пищевых продуктов и красителей, в технологии нефтедобычи, разнообразных химических, биохимических и фармацевтических производствах. Исследования смешанных мицеллярных растворов ведутся весьма интенсивно, и для работ последних лет характерно повышенное внимание к внутренней структуре агрегатов, возможности изучения которой сильно расширились благодаря современной экспериментальной технике.

Значительное место в исследованиях занимают методы термодинамического и молекулярно-статистического моделирования свойств смешанных мицеллярных систем. Здесь решаются следующие основные задачи: 1) установление количественной связи между физико-химическими свойствами системы при заданных внешних условиях, ее наноструктурной организацией и молекулярными характеристиками ее компонентов; 2) разработка молекулярно-термодинамических моделей для прогнозирования структуры и макроскопического поведения системы с целью направленного

поиска новых материалов и технологий, использования в инженерных расчетах. Центральное место как в исследованиях, так и в приложениях занимают водные растворы ПАВ, где явления самоорганизации наиболее выражены и многообразны, что обусловлено особыми свойствами воды как растворителя.

Возможности различных модельных подходов и некоторые экспериментальные закономерности иллюстрируются в данной работе главным образом на примере исследований, проводимых автором и сотрудниками. Рассмотрены следующие характеристики, относящиеся к важнейшим для растворов ПАВ:

- тенденция раствора образовывать мицеллы, что отражается в ККМ;
- структура агрегатов, распределение мицелл по размерам и формам, которое влияет на вязкость и другие макросвойства раствора;
- фазовое поведение.

**НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ДАННЫЕ ОБ ЭФФЕКТАХ
ПРИ СМЕШЕНИИ ПАВ**

На фазовой диаграмме температура–состав для системы ПАВ–вода мицеллярная область ограничена линией ККМ со стороны низких концентраций и границей перехода к жидким кристаллам – со стороны высоких. Нижняя температурная граница определяется равновесием раствора с твердой фазой. Нередко в некоторой области температур и составов наблюдается расслаивание растворов. Добавки других веществ к раствору ПАВ изменяют положение фазовых границ, а иногда и сам тип фазовой диаграммы. Для ПАВ близкой природы эффекты смешения

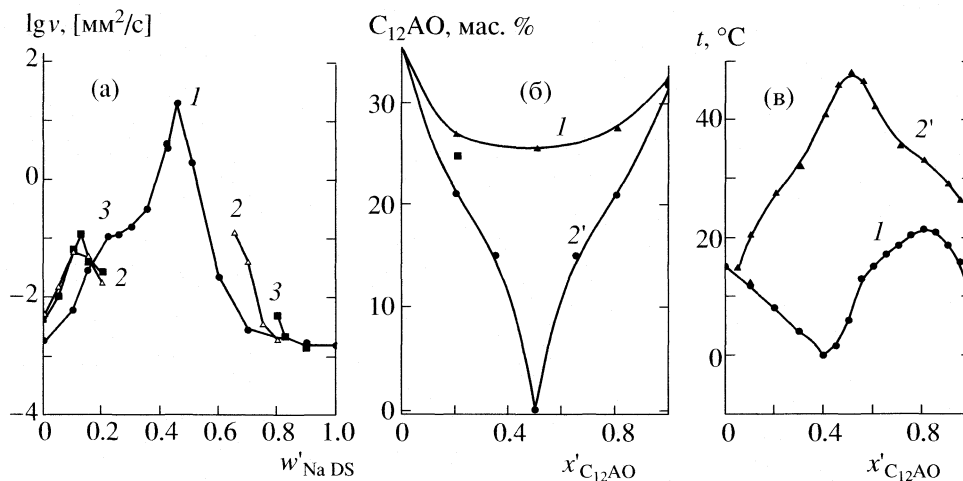


Рис. 1. Зависимости вязкости (а), положения концентрационной границы изотропный раствор–жидкий кристалл (б) и температуры кристаллизации ПАВ (в) от относительного содержания ПАВ ($x'_{C_{12AO}} = x_{C_{12AO}} / (x_{C_{12AO}} + x_{NaDS})$; $w'_{NaDS} = w_{NaDS} / (w_{C_{12AO}} + w_{NaDS})$; x_i – мольная доля, w_i – массовая доля компонента i в растворе, $i = C_{12AO}, NaDS$) в водных растворах C_{12AO} – $NaDS$ при различных значениях $x'_{HCl} = x_{HCl} / (x_{HCl} + x_{C_{12AO}})$: 1 – 0, 2 – 0.2, 3 – 0.33, 2' – 0.6; общее содержание ПАВ: а – 10, б и в – 0.1 мол. % [9]; $T = 308.2$ К.

близки к таковым для идеальной смеси (это, например, смеси гомологов метилалканолглюкамина MEGA- n , где $n = 8, 10, 12$ [6], смеси додецилсульфатов натрия и калия KDS– $NaDS$ [7], додецилсульфата и этокси додецилсульфата натрия $NaDS$ – NaE_2DS [8]). Некоторые ПАВ (например, имеющие углеводородные и перфторуглеродные неполярные хвосты) демонстрируют плохую совместимость, в их смешанных растворах часто наблюдается сосуществование двух типов мицелл – с преимущественным содержанием того или другого ПАВ.

Наиболее интересны, однако, системы, в которых образование смешанных мицелл термодинамически выгодно, так что смешение ПАВ понижает ККМ, способствует росту агрегатов. Заметно уменьшить ККМ может добавка неионного ПАВ к ионному (полярные головки неионного ПАВ, располагаясь между заряженными головками ионного, уменьшают их отталкивание, что способствует агрегации). Катионное и анионное ПАВ при смешении образуют ионные пары, получается как бы цвиттер-ионное ПАВ с двойным хвостом, и ККМ становится весьма низким (иногда наблюдается осаждение эквимольного соединения) [3]. Сильные синергетические эффекты, усиливающиеся при подкислении раствора, наблюдаются в смесях анионного ПАВ и слабоосновного, способного протонироваться (алкиламин, алкилэтоксамин). В кислой области система становится аналогичной смеси анионного и катионного ПАВ и характеризуется очень низкими значениями ККМ, как видно из

приводимых ниже данных для водных растворов додецилсульфата натрия ($NaDS$), додецилдиметиламинооксида (C_{12AO}) и их эквимольной смеси ($T = 323.16$ К) [9]:

ПАВ	NaDS	C_{12AO}	NaDS– C_{12AO} (1 : 1)	
			без добавки HCl	pH 2
ККМ, мМ	9.5	1.6	0.65	0.003

Соотношение ПАВ и кислотность очень сильно влияют на концентрацию перехода от изотропного раствора $NaDS$ – C_{12AO} к жидкокристаллическому, на температуру кристаллизации из раствора и вязкость, что видно на рис. 1. Данные о вязкости коррелируют с результатами измерения гидродинамических радиусов частиц методом динамического рассеяния света (ДРС) [10] (рис. 2) и указывают на то, что в некоторой области составов смешанных растворов образуются весьма крупные агрегаты. Ряд смесей обнаруживает вязкоэластичность, что характерно для систем, в которых червеобразные агрегаты переплетаются, образуя сетку. Данные ДРС свидетельствуют о наличии в некоторых растворах агрегатов нескольких типов.

Существенное влияние на ККМ и рост мицелл могут оказать добавки солей и органических низкомолекулярных веществ. Росту мицелл ионных ПАВ в особенности способствуют добавки солей с гидрофобными противоионами, встраивающимися между головными группами ПАВ. Приме-

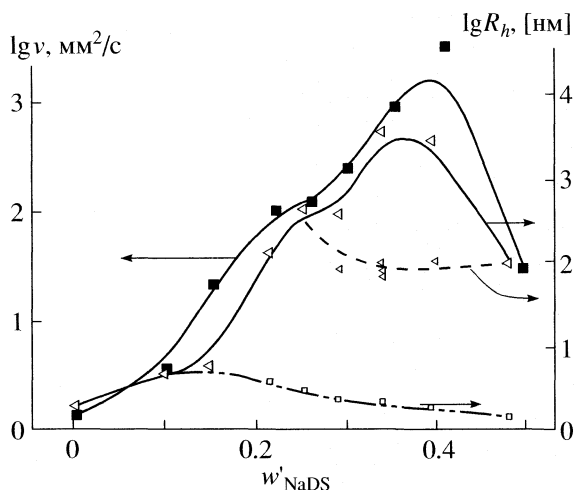


Рис. 2. Сравнение данных о вязкости и среднем гидродинамическом радиусе частиц (R_h) в водных растворах $C_{12}AO-NaDS$; общее содержание ПАВ 8 мас. %, $T = 308.16$ К [10].

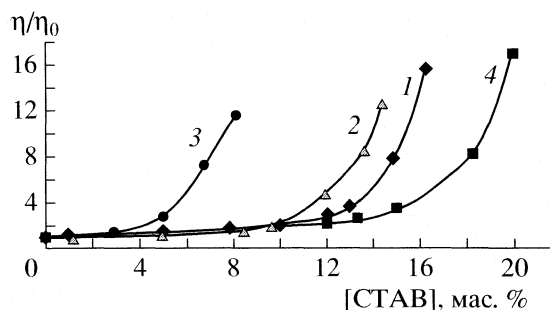


Рис. 3. Влияние добавок бензоата натрия, 2-пропанола и их смеси на относительную вязкость (η/η_0) водных растворов СТАВ при 308.2 К [12]; 1 – раствор без добавок; $c_{PrOH} = 0$ (2), 0.4 (3) и 0.8 М (4); $c_{BenzNa} = 0$ (4), 0.4 (3) и 0.8 М (2).

ром может служить комбинация бромида цетилтриметиламмония (СТАВ) и салицилата натрия [11]. Данные рис. 3 иллюстрируют влияние добавок бензоата натрия, изопропанола и смеси этих веществ на вязкость растворов СТАВ [12]. По этим данным можно сделать заключение, что бензоат натрия способствует росту мицелл, причем эффект усиливается в присутствии изопропанола, который в виде индивидуальной добавки неактивен. Вязкоэластичные свойства, сохраняющиеся и при высоких температурах, обнаруживают в присутствии солей некоторые катионные ПАВ с ненасыщенными углеводородными хвостами [13]. Об интересе к вязкоэластичным растворам ПАВ свидетельствуют многочисленные публикации последних лет и регулярно публикуемые обзоры в Current Opinion in Colloid and Interface Science [14–16].

Важная характеристика растворов ПАВ – температура равновесия с твердой фазой, которая определяет нижнюю температурную границу существования гомогенных растворов ПАВ (граница Крафта). При разработке промышленных композиций ПАВ нередко встает задача понижения границы Крафта с помощью различных добавок. С другой стороны, кристаллизация – эффективный способ выделения чистых ПАВ из смесей. В этом случае знание диаграмм кристаллизации требуется для оптимизации соответствующих процессов. Большая часть опубликованных в литературе данных о кристаллизации из растворов смесей ПАВ касается фазовых границ при постоянной температуре (концентрация добавки в зависимости от концентрации ПАВ в насыщенном растворе), основное внимание уделяется влиянию солевых добавок на осаждение анионного ПАВ

(см. ссылки в обзоре [5]). До недавнего времени данных о зависимости температуры осаждения от относительного содержания ПАВ при их закреплённом общем содержании было немного, и они относились к невысоким суммарным концентрациям ПАВ, часто незначительно превышающим ККМ [17–20].

В наших работах были получены диаграммы “температура кристаллизации–относительная концентрация ПАВ” при весьма высоком общем содержании двух ПАВ (иногда более 10 мас. %). Твёрдые фазы, кристаллизующиеся из мицеллярных растворов, имели постоянный состав (чистое ПАВ или его гидрат, некоторый смешанный комплекс двух ПАВ, лёд), так что диаграммы были эвтектического типа. В простейшем случае это диаграммы с двумя ветвями, каждая из которых отвечает осаждению индивидуального ПАВ или льда. Такого вида диаграммы были получены для водных смесей додецилсульфатов, имеющих разные противоионы (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}); смесей додецилсульфата и додецилэтоксисульфата натрия, растворов, содержащих два разных гомолога MEGA- n , где $n = 8, 10, 12$ (рис. 4) [6–8, 21, 22]. Было выявлено специфическое поведение смеси додецилсульфата натрия или магния $Mg(DS)_2$ с алкилдиметиламиноксидом $C_{12}AO$ (неионное ПАВ, способное протонироваться в кислых средах и проявлять свойства катионного). Впервые обнаружено, что диаграммы растворимости существенно трансформируются, изменяется топология при изменении кислотности (рис. 1в) [9]. На диаграмме “температура осаждения–относительная мольная доля $C_{12}AO$ ” (при постоянном общем содержании ПАВ) в кислых растворах наблюдается максимум, отвечающий соединению 1 : 1.

Методами химического анализа и рентгеноструктурным было показано, что из этих растворов при близком соотношении двух ПАВ кристаллизуется катион-анионный комплекс 1 : 1

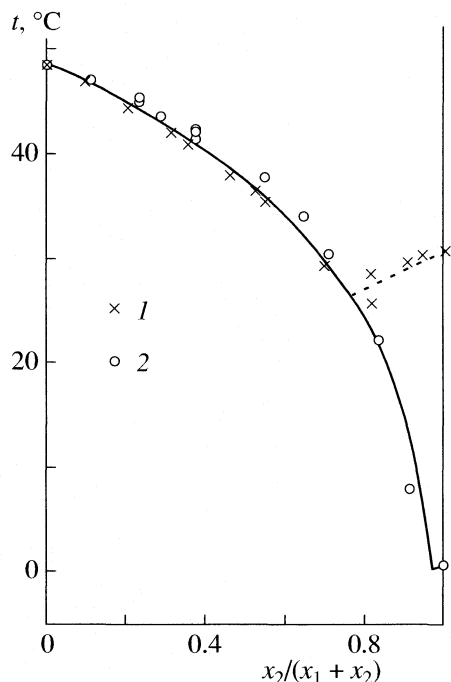


Рис. 4. Температура равновесия раствор – твердая фаза для водных смесей MEGA-12 (1)–MEGA-*n* (2) в зависимости от соотношения ПАВ; *n* = 8 (1) и 10 (2). Общее содержание ПАВ в растворе от 10 до 45 мас. % [6].

($C_{12}AOH^+DS^-$), причем природа катиона в додецилсульфате не играет роли. При большом относительном содержании $C_{12}AO$ помимо комплекса 1 : 1, по-видимому, образуются также соединения другой стехиометрии. Для соединений $C_{14}AO$ и $C_{16}AO$ также выявлена способность к комплексообразованию с додецилсульфатом натрия. Помимо смесей двух ПАВ изучались водные растворы NaDS, MEGA-12 и СТАВ, содержащие добавки низкомолекулярных веществ (солей, спиртов) [12, 23, 24]. Понижение температуры кристаллизации ПАВ из раствора под влиянием добавок (рис. 5) связано с сольubilизацией последних и дает информацию о распределении добавок между мицеллами и водным окружением (таблица).

Коэффициент распределения $K_x = x_3^M/x_3^W$ и предельные значения коэффициента активности γ_3^W и γ_3^M алканолов (компонент 3) в водной (W) и мицеллярной (M) псевдофазах растворов MEGA-12, $T = 323.2$ К [24]

Алканол	K_x	γ_3^W	γ_3^M
EtOH	7.8	4.65	0.60
<i>n</i> -PrOH	34.1	17.5	0.51
<i>n</i> -BuOH	102	48.9	0.48

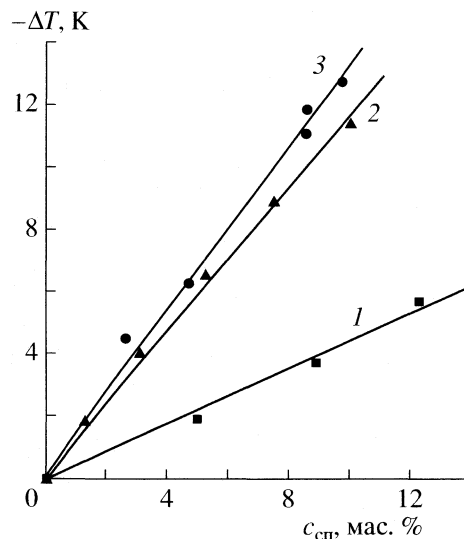


Рис. 5. Понижение температуры кристаллизации MEGA-12 из водного раствора при добавке спирта; MEGA/ $H_2O = 2/3$ (по массе); 1 – этанол, 2 – *n*-пропанол, 3 – *n*-бутанол [24].

МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Обращаясь к методам молекулярно-термодинамического моделирования многокомпонентных растворов ПАВ, выделим три основных подхода: 1) псевдофазная модель мицеллярного раствора, 2) квазихимическая модель агрегации, учитывающая молекулярные характеристики ПАВ, а также влияние состава раствора и внешних условий на размеры и форму агрегатов, и 3) компьютерное моделирование методами Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД).

Псевдофазная модель рассматривает гомогенный мицеллярный раствор как совокупность двух псевдофаз: водной и мицеллярной [25]. Эта модель имеет принципиальные ограничения, анализ которых дан в [26], но она оказывается весьма полезной для описания эффектов смешения. Прежде всего, это касается актуальной задачи определения ККМ и температуры кристаллизации в системах, содержащих два и более ПАВ, по данным о ККМ и границе Крафта для растворов индивидуальных ПАВ. На основании псевдофазной модели для ККМ неидеальной смеси ПАВ Холландом и Рубином получено выражение:

$$\frac{1}{KKM} = \frac{y_1}{f_1KKM_1} + \frac{y_2}{f_2KKM_2}, \quad (1)$$

где $y_i = c_i/(c_1 + c_2)$ – относительная мольная доля, c_i – молярная концентрация ПАВ *i* в растворе, f_i – его коэффициент активности в мицелле ($f_i = 1$ для

мицеллы, содержащей только ПАВ i); $i = 1, 2$ [27]. Обычно в приближении регулярного раствора

$$f_1 = \exp[\beta(1 - x_1)^2], \quad f_2 = \exp[\beta x_1^2], \quad (2)$$

где безразмерный параметр β представляет собой энергию взаимодействия, деленную на kT (k – постоянная Больцмана, x_i – мольная доля компонента i в мицелле). Значение параметра β находят эмпирически, обычно по значениям ККМ индивидуальных ПАВ и одного раствора, содержащего оба ПАВ. Такие оценки проведены для многих мицеллярных систем [28]. Имеются системы почти идеальные ($\beta \approx 0$), с положительными отклонениями от идеальности ($\beta > 0$, например, смеси ПАВ с углеводородными и перфторуглеродными хвостами) и с отрицательными отклонениями ($\beta < 0$), иногда очень большими (смеси катионного и анионного ПАВ). Модель по существу феноменологическая, направленная на корреляцию данных о ККМ для индивидуальных ПАВ и смесей. Следует отметить, что во многих случаях простая однопараметрическая модель регулярного раствора не работает. Предложены и другие варианты псевдофазной модели. В частности, для описания ККМ смеси анионных ПАВ, имеющих различные противоионы, сформулированы приближения, учитывающие электростатический вклад в изменение энергии Гиббса при переносе иона ПАВ (например, додецилсульфат-иона) из раствора на заряженную поверхность мицеллы [29–31]. Однако и в этом случае молекулярная архитектура молекул ПАВ и структура мицелл по существу игнорируются.

Остановимся на возможностях использования псевдофазной модели для предсказания диаграмм растворимости в тройных системах по данным о водных растворах индивидуальных ПАВ (температура кристаллизации при заданной концентрации раствора, энтальпия растворения).

Условия равновесия раствора с твердой фазой могут быть записаны в переменных любой из двух псевдофаз, водной (x_i^w) или мицеллярной (x_i^M), где x_i – мольная доля компонента i . В случае ионных ПАВ традиционным является использование переменных состава водной псевдофазы и концепции произведения растворимости [32]. Однако применение такого подхода в области составов, далеких от ККМ, встречает трудности, связанные с оценкой концентраций свободных ионов ПАВ и противоионов. Показано, что возможность применения псевдофазной модели для предсказания фазового поведения смешанных растворов в области сравнительно высоких концентраций по данным о растворах индивидуальных ПАВ могут быть расширены, причем не только для неионных, но и для ионных ПАВ целесообразно ис-

пользовать концентрационные переменные мицеллярной псевдофазы [22, 23]. Так как последняя содержит практически только два ПАВ (компоненты 1 и 2) и содержанием воды (компонент 3) можно пренебречь, то уравнения равновесия тройного раствора с твердым ПАВ сводятся формально к уравнениям двухфазного равновесия для двухкомпонентной системы 1–2. На линии кристаллизации ПАВ 1

$$\Delta T \approx \frac{RTT_0}{\Delta H_1} \ln a_1(x_1^M), \quad (3)$$

где T_0 и T – температура осаждения ПАВ из его индивидуального водного раствора и из смешанного раствора соответственно (при одинаковой общей концентрации ПАВ), ΔH_1 – энтальпия растворения, a_1 – активность в смешанной мицелле ($a_1 = 1$ при $x_1^M = 1$), $\Delta T = T - T_0$, R – газовая постоянная. Если мицеллярная псевдофаза ведет себя как идеальный раствор, то

$$\Delta T \approx \frac{RTT_0}{\Delta H_1} \ln x_1^M. \quad (4)$$

Уравнения (3) и (4) справедливы и для растворов ПАВ, содержащих добавки веществ, которые сами по себе мицелл не образуют (допустим, легких спиртов). Из уравнений следует, что существенное понижение температуры растворения может быть вызвано добавками, образующими смешанные мицеллы с основным ПАВ, и важной характеристикой является коэффициент распределения добавки между мицеллами и водным окружением [24]. В случае смеси неионных ПАВ или раствора ионных ПАВ без солевого фона при концентрациях заметно выше ККМ состав мицелл очень близок к составу смеси ПАВ без учета растворителя: $x_1^M \approx x_1/(x_1 + x_2)$, так что величина ΔT зависит только от относительной концентрации двух ПАВ, но не от их общего содержания. В этом случае прогнозирование диаграммы “температура кристаллизации – относительное содержание ПАВ” оказывается наиболее простым; требуются данные о температуре и энтальпии кристаллизации из растворов индивидуальных ПАВ при заданной общей концентрации и знание зависимости активности ПАВ от состава смешанной мицеллы.

Существенно, что диаграммы для смесей ионных ПАВ без солевого фона и смесей неионных ПАВ можно моделировать аналогичным образом, причем в случае ионных ПАВ такой подход проще, чем основанный на концепции произведения растворимости. Для растворов ионных ПАВ в присутствии солей следует принять во внимание ионный обмен между мицеллами и водным окружением [22], в случае легких амфифильных доба-

вок – коэффициент распределения между мицеллой и водным окружением. Важным моментом моделирования является учет неидеальности смешанных мицелл и водной псевдофазы, для чего используются приближенные модели, развитые для молекулярных растворов (модели регулярного раствора, Флори–Хаггинса и др.). Сильное влияние кислотности раствора на вид диаграммы растворимости в системе додецилсульфат натрия–алкиламинооксид–вода воспроизводится моделью, учитывающей протонирование алкиламинооксида и образование катион-анионного комплекса [9, 23].

Изучение диаграмм растворимости, представляя самостоятельный интерес, в том числе, прикладной, является также эффективным способом получения информации о термодинамических свойствах мицеллярных растворов и степени отклонения поведения смешанных мицелл от идеального [24], о специфических взаимодействиях между компонентами [9]. Основные трудности при расчетах диаграмм растворимости для мицеллярных растворов смесей ПАВ связаны с учетом неидеальности, а также с тем обстоятельством, что во многих случаях необходимые данные о температуре и энтальпии растворения индивидуальных ПАВ отсутствуют. Очевидно, расширение банка экспериментальных данных представляет актуальную задачу.

Квазихимические модели мицеллообразования позволяют учесть влияние молекулярных характеристик ПАВ, состава раствора и температуры на состав, размеры и форму мицелл. Эти модели следующим образом связывают молярные доли агрегатов (X_g) и мономеров (X_{1A} , X_{1B}) в растворе ПАВ А и В:

$$X_g = X_{1A}^{s_A} X_{1B}^{s_B} \exp[-g\Delta\mu_g^\circ/kT].$$

Здесь $g = g_A + g_B$ – число агрегации, $\Delta\mu_g^\circ$ – стандартная энергия Гиббса мицеллообразования на молекулу. Величина $\Delta\mu_g^\circ$ связана с молекулярными характеристиками компонентов и зависит от температуры, числа агрегации g , состава мицелл, а также от формы агрегатов [26, 33–40]. Оценка $\Delta\mu_g^\circ$ – ключевая задача моделирования агрегативного поведения системы. Если эта задача решена, то может быть выполнен расчет концентрации агрегатов разного размера, состава и формы при заданной концентрации мономеров (определенном общем составе раствора). ККМ часто определяют как концентрацию мономеров в растворе, где половина молекул ПАВ находится в агрегатах, половина – в мономерной форме. Обычно мицеллы представляют в виде сфер, глобул (эллипсоидов), цилиндров (сфероцилиндров). Проанализировано, каким образом устойчивость агрегатов определенной формы зависит от условий упаков-

ки молекул ПАВ [34]. Для каждого типа агрегатов характерен определенный интервал значений так называемого фактора упаковки $P = v/al$, где a – площадь поверхности углеводородного ядра на молекулу ПАВ в агрегате, v – объем на молекулу и l – длина углеводородного хвоста. При изменении типа агрегатов в направлении: сферические мицеллы \rightarrow стержнеобразные мицеллы \rightarrow плоские бислои фактор упаковки возрастает как $1/3 \rightarrow 1/2 \rightarrow 1$. Значения фактора упаковки больше единицы отвечают обратным мицеллам, образующимся в неполярной среде.

Величину $\Delta\mu_g^\circ$ записывают как сумму нескольких вкладов, связанных с

- переносом углеводородного хвоста из водного раствора в гидрофобное ядро агрегата, который рассматривается как бесструктурный жидкий углеводород;
- деформацией углеводородного хвоста, возникающей за счет ограничений на конфигурацию углеводородного радикала, которые налагает форма агрегата;
- поверхностным натяжением на границе углеводородное ядро мицеллы – водное окружение;
- стерическим отталкиванием гидрофильных групп молекул ПАВ, расположенных на поверхности агрегата;
- диполь-дипольными взаимодействиями полярных групп;
- электростатическими взаимодействиями заряженных гидрофильных групп с окружающим раствором (для ионогенных ПАВ);
- смешением молекул А и В в мицелле (присутствует только в случае смешанных мицелл, тогда как остальные вклады относятся как к индивидуальным, так и смешанным мицеллам).

Первый из перечисленных вкладов (потенциал переноса) является движущей силой процесса агрегации и связан с гидрофобным эффектом, в котором определяющую роль играют энтропийные факторы. Этот вклад не зависит от размера и формы агрегата, тогда как на другие вклады указанные характеристики в той или иной степени оказывают влияние (в частности, они сильно влияют на электростатический вклад). Выражения для вкладов получены на основе теоретических оценок и с использованием определенных экспериментальных данных, причем разные варианты квазихимических моделей отличаются тем, какие приближения рассматриваются. Наиболее разработанными и широко апробированными являются модели Рукенштейна–Нагараджана [35, 36] и Бланкштейна [37–40]. Достоинства их – детальная проработка методов оценки указанных выше вкладов, определение для широкого круга ПАВ модельных параметров. Некоторые из них оцениваются с использованием экспериментальных

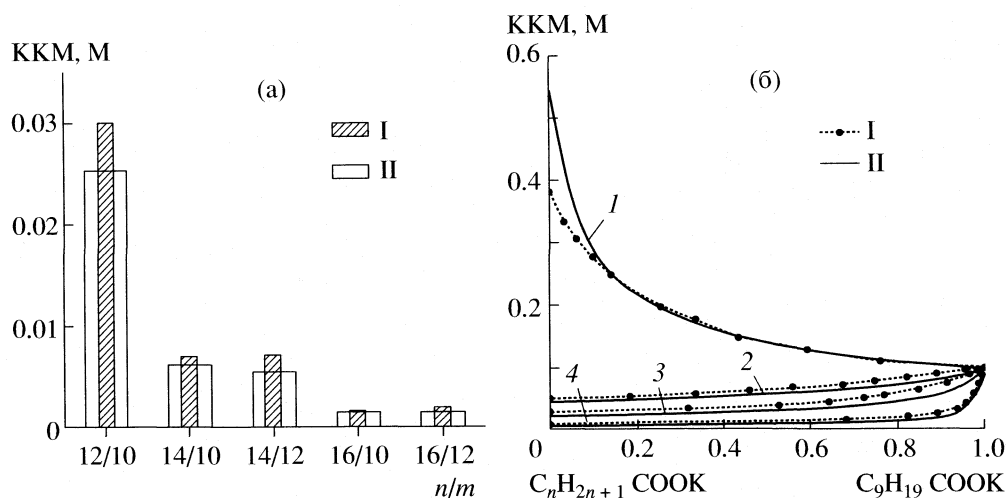


Рис. 6. Экспериментальные (I) и предсказанные с помощью квазихимической модели (II) значения ККМ для смесей ПАВ в водном растворе; а – смеси $C_nTAV + C_mTAV$, б – $C_9H_{19}COOK + C_nH_{2n+1}COOK$, $n = 7$ (1), 10 (2), 11 (3) и 13 (4).

данных о ККМ какой-либо системы исследуемого типа, однако, если параметры определены, их можно использовать в предсказательных целях для других систем с той же полярной головкой.

В работе [41] расчеты распространены на ПАВ, углеводородные хвосты которых содержат двойные связи; с помощью модели Нагараджана–Рукештейна изучена связь между рядом молекулярных параметров ПАВ и ККМ, средним числом агрегации, полидисперсностью распределения. Оценивались факторы, способствующие росту мицелл (удлинение углеводородного радикала, добавка соли, размер полярной группы). Разработаны эффективные алгоритмы расчета размеров и состава мицелл в системах, содержащих два ПАВ. С помощью модели предсказаны ККМ для смесей ПАВ (рис. 6), синергетические эффекты в смесях ионного ПАВ и неионного, катионного и анионного. Если в псевдофазной модели энергия взаимодействия выступает как подгоночный параметр, то квазихимическая модель дает возможность рассчитать этот параметр с учетом молекулярных характеристик ПАВ [39, 40].

Модель Рукештейна–Нагараджана была нами модифицирована с целью уточнения факторов влияния солей на агрегативное поведение ионных ПАВ (лучшей оценки электростатического вклада, учета эффектов специфической адсорбции противоионов и эффекта высаливания углеводородных цепей ПАВ из водной среды) [42]. Трудности в оценке электростатического вклада, зависящего от размера и формы агрегатов и испытывающего сильное влияние солевого фона, связаны с тем, что для искривленных заряженных поверхностей в солевом растворе точного аналитического решения нелинеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана не получено. В моделях

агрегации электростатический вклад описывают чаще всего приближенным решением уравнения Пуассона–Больцмана для сферических и цилиндрических поверхностей, которое получено Эвансом и Нинемом [43]. При этом природу полярной группы молекулы ПАВ и противоиона учитывают обычно через параметр δ , характеризующий расстояние от поверхности гидрофобного ядра до центра связанного противоиона. Существенный недостаток приближения Эванса и Нинема в том, что оно плохо работает в области низких концентраций ПАВ и соли (при большом радиусе ионной атмосферы). В литературе предложены и другие приближения, некоторые из них более точны. Анализ различных приближений для оценки электростатического вклада в случае сферических и цилиндрических поверхностей дан в работе [44].

Важные приложения модели агрегации связаны с оценкой концентрации перехода сфера–цилиндр (второй ККМ), зависимости средних чисел агрегации от состава, определением так называемой кроссоверной концентрации, при которой длинные червеобразные мицеллы начинают переплетаться (что сопровождается сильным возрастанием вязкости), и концентрации, отвечающей началу ветвления стержнеобразных мицелл, которое приводит к уменьшению вязкости (в этом случае на кривых вязкость–концентрация ПАВ появляется максимум). Проведена аналитическая оценка электростатического вклада в энергию Гиббса для Y-образных сочленений, образующихся при разветвлении цилиндрических мицелл. В работе [45] впервые получено приближенное аналитическое решение линеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана для тороидальной седловидной поверхности; хорошая точность решения подтверждена согласием с результатами численных расчетов. На основе комбинации

сформулированного подхода и молекулярно-статистической теории Зилмана–Сафрана [46] рассчитаны фазовые диаграммы, отвечающие переходу от раствора индивидуальных переплетенных мицелл к сетке разветвленных мицелл (в эксперименте – переход от вязкоэластичной фазы к менее вязкой). Определены структурные характеристики пространственной сетки мицелл (среднее расстояние между дефектами, точки перколяции) для водно-солевых растворов ряда ПАВ.

В целом, однако, модельные оценки ККМ более успешны, чем расчеты концентрации перехода сфера–цилиндр или средних чисел агрегации при росте мицелл, поскольку изменения размера и формы мицелл зависят от более тонких эффектов, чем ККМ. Существующие варианты квазихимических моделей агрегации все же игнорируют многие факторы, влияющие на мицеллообразование, и опираются на весьма упрощенную схему структуры мицеллы. Прежде всего, это относится к полярной короне, которая по существу заменяется эффективной поверхностью; ее реальная протяженность, неоднородное строение, проникновение воды моделью обычно не учитывается. Квазихимические модели, как и псевдофазная модель, включают полуфеноменологические параметры, для оценки которых требуются некоторые экспериментальные данные. Однако принципиальными преимуществами квазихимических моделей являются учет молекулярной архитектуры компонентов и структуры агрегатов, “переносимость” параметров, весьма большие возможности предсказывать агрегативное поведение – в частности, для смесей ПАВ.

Для дальнейшего развития квазихимических моделей агрегации важны как экспериментальные данные о структуре мицелл, так и изучение этой структуры методами компьютерного моделирования.

МД-моделирование мицеллярных растворов позволяет получить информацию об их структуре и динамических характеристиках, которая подчас недоступна в прямом физическом эксперименте. Работы в этой области интенсивно развиваются [47]. Возможности МД-расчетов иллюстрируются ниже на примере мицелл хлорида цетилтриметиламмония (СТАС) в водном растворе с добавками.

Было проведено полноатомное МД-моделирование сферической и цилиндрической мицелл СТАС в окружении воды и в водном растворе, содержащем бензоат натрия и/или изопропанол [48]. Взаимодействия присутствующих в системе частиц (в растворе молекулы ПАВ и соли полностью диссоциируют на ионы) описывали с помощью объединенно-атомных потенциалов, сочетающих ван-дерваальсовский и кулоновский вклады. Для частичных зарядов на атомах приняты значе-

ния из силового поля `ffgm` (GROMACS) [49]. Молекула воды описана моделью SPC [50]. Суммирование взаимодействий производилось по всем парам атомов (или атомных группировок CH_2), принадлежащих различным молекулам либо расположенных друг относительно друга не менее, чем через четыре химические связи. Число молекул ПАВ в основной ячейке моделирования составляло 320 в случае цилиндрических мицелл и 90 в случае сферических; число молекул воды варьировало в небольших пределах около 25000; содержание добавок отвечало экспериментальным составам растворов СТАВ, изученным ранее [12] (замена СТАВ на СТАС не должна существенным образом повлиять на изучаемые эффекты). Расчеты выполнены с помощью программного продукта GROMACS для температуры 300 К и давления 1 бар. Стационарное состояние в системах без добавок достигалось за 500–700 пс. Время моделирования ~1 нс.

Профили локальной плотности, характеризующие структуру мицелл, были рассчитаны для молекул воды, полярных групп и углеродных атомов хвоста ПАВ, бензоат- и хлорид-анионов, катионов натрия и молекул изопропанола. Профили свидетельствуют о значительном проникновении молекул изопропанола и бензоат-анионов внутрь мицеллы, подтверждая выдвинутую ранее интерпретацию экспериментальных фактов. Ионы Cl^- в отсутствие BenzNa концентрируются в полярной короне мицеллы вблизи атома азота, распределение их около поверхности мицеллы диффузное. Добавка бензоата натрия вызывает значительные изменения локальных профилей. Мицеллярная корона становится более тонкой, анионы Cl^- вытесняются бензоат-анионами. Молекулы спирта проникают в мицеллу более глубоко по сравнению с анионами бензоата, однако мало влияют на локальный профиль ионов Cl^- .

Согласно результатам МД-расчетов, область проникновения воды в глубь мицеллы и ее контакта с углеводородными хвостами ПАВ весьма протяженная, что в приближенных моделях мицеллообразования обычно не учитывается. Рассчитанное значение площади поверхности мицеллы на одну молекулу ПАВ (a) уменьшается с добавкой бензоата натрия, увеличивается при добавлении изопропанола в водный раствор СТАС и почти не изменяется в случае смешанной добавки. В согласии с правилами упаковки, малые значения a способствуют росту мицелл, так что МД-оценки этого параметра согласуются с найденными в эксперименте тенденциями изменения концентрации перехода сфера–цилиндр (ККМ2) под влиянием исследованных добавок. Однако требуются дальнейшие исследования для уяснения природы синергетического эффекта, обнаруженного экспериментально в случае смешанной добавки.

МД-расчеты для полноатомных моделей, несомненно, дают ценную информацию о локальной структуре агрегатов заданной формы. Однако они позволяют исследовать процессы продолжительностью не более нескольких наносекунд, что далеко недостаточно для моделирования образования и диссоциации мицелл, нахождения их стабильных размеров и формы. Для того, чтобы убедиться в достижении системой стабильного равновесного состояния, необходимо увеличить время наблюдения за системой как минимум на порядок. Актуально использование для этих целей крупнозернистого (coarse grain) приближения; работы в этом направлении начали интенсивно развиваться [51].

В заключение еще раз отметим, что успехи в изучении смесей ПАВ достигаются при тесном взаимодействии теории, физического и компьютерного эксперимента. Исследования названных систем все более смыкаются с работами по изучению процессов самоорганизации в других жидких или “мягких” (в частности, биологических) объектах. В числе общих задач – установление связи между молекулярными характеристиками веществ и их способностью к самоорганизации, оценка роли воды и ее структурных перестроек в процессах самоорганизации, интерпретация синергетических эффектов и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04–03–33050) и программы “Ведущие научные школы РФ” (грант НШ-5557.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mixed Surfactant Systems / Ed. by P.M. Holland, D.N. Rubingh. ACS Symp. Ser. 501. Washington: DC, 1992.
- Mixed Surfactant Systems / Ed. by K. Ogino, M. Abe. Surfactant Sci. Ser. 46. N.Y.: Marcel Dekker, 1993.
- Khan A., Marques E.F. // Curr. Opinion Colloid Interface Sci. 2000. V. 4. P. 402.
- Hines J.D. // Curr. Opinion Colloid Interface Sci. 2001. V. 6. P. 350.
- Смирнова Н.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 138.
- Alexeeva M., Churjusova T., Smirnova N., Vlasov A. // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 136. P. 173.
- Савчук К.Р., Пукинский И.Б., Смирнова Н.А. // Вестн. С-Пб. ун-та. 2002. Сер. 4. Вып. 2 (№ 12). С. 62.
- Морозова Ю.Г., Чурюсова Т.Г., Смирнова Н.А. // Там же. 2002. Сер. 4. Вып. 2 (№ 12). С. 51.
- Smirnova N.A., Murch B., Pukinsky I.B. et al. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 3446.
- Сафонова Е.А., Алексеева М.В., Филиппов С.К. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
- Hoffmann H., Ebert G. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1989. V. 27. S. 902.
- Selivanova N.S., Selivanov S.I., Pukinsky I.B., Smirnova N.A. // Int. Symposium and Summer School in St. Petersburg: Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter, Saint Petersburg, 12–16 July 2004. Book of Abstracts. 2004. P. 67.
- Raghavan S.R., Kaler E.W. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 300.
- Richtering W. // Curr. Opinion Colloid Interface Sci. 2001. V. 6. P. 446.
- Walker L.M. // Ibid. 2001. V. 6. P. 451.
- Yang J. // Ibid. 2002. V. 7. P. 276.
- Moroi M.Yo., Oyama T., Matuura R. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 60. P. 103.
- Tsujii K., Okahashi K., Takeuchi T. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 1437.
- Nakama Y., Harusawa F., Murotani I. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1990. V. 67. P. 717.
- Гермашева И.И. // Успехи коллоидной химии / Под ред. А.И. Русанова. Л.: Химия, 1991. С. 82.
- Смирнова Н.А., Смирнова И.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 1841.
- Смирнова Н.А., Смирнова И.В., Власов А.Ю. // Там же. 2000. Т. 74. С. 1236.
- Smirnova N.A. // Colloids Surf. A. 2001. V. 183–185. P. 635.
- Alexeeva M.V., Churjusova T.G., Mokrushina L.V., Smirnova N.A. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 5263.
- Shinoda K., Hutchinson E. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 577.
- Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С.-П.: Химия, 1992.
- Rubingh D.N. // Solution Chemistry of Surfactants / Ed. by K.L. Mittal. V. 1. N.Y.: Plenum, 1979. P. 337.
- Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. 2nd ed. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1989.
- Moroi Y., Motomura K., Matuura R. // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 46. P. 111.
- Мокрушина Л.В., Смирнова Н.А., Алексеева М.В., Мессов У. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 1095.
- Eriksson J.C., Bergstrom M., Persson M. // Rus. J. Phys. Chem. 2003. V. 77. Suppl. 1. P. 87.
- Scamehorn J.F. // Mixed Surfactant Systems / Ed. by P.M. Holland, D.N. Rubingh. ACS Symp. Ser. 501. Washington: DC, 1992. P. 392.
- Tanford C. The Hydrophobic Effect. 2nd ed. N.Y.: Wiley, 1980.
- Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1976. V. 72. P. 1525.
- Ruckenstein E., Nagarajan R. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 2622.
- Nagarajan R., Ruckenstein E. // Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures / Ed. by J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White Jr. IUPAC. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 589.
- Shiloach A., Blankschtein D. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 7166.
- Reif I., Mulqueen M., Blankschtein D. // Ibid. 2001. V. 17. P. 5801.
- Shiloach A., Blankschtein D. // Ibid. 1997. V. 13. P. 3968.

40. *Shiloah A., Blankschtein D.* // *Ibid.* 1998. V. 14. P. 4105.
41. *Яковлев Д.С., Андреев В.А., Смирнова Н.А.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. С. 1797.
42. *Власов А.Ю., Андреев В.А., Дрыга А.Ю., Смирнова Н.А.* // *Тез. докл. XV Междунар. конф. по химической термодинамике в России (RCST-2005).* 27 июня–2 июля 2005 г. Москва, 2005. Т. II. С. 310. OV-3.
43. *Evans D.F., Ninham B.W.* // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. P. 5025.
44. *Андреев В.А., Власов А.Ю., Смирнова Н.А.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. С. 39.
45. *Andreev V.A., Victorov A.I.* // *Abstr. 21st European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT2005).* Jurata, Poland, June 1–5, 2005. P. 21.
46. *Zilman A.G., Safran S.A.* // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 66. P. 51107.
47. *Rajagopalan R.* // *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.* 2001. V. 6. P. 357.
48. *Smirnova N.A., Safonova E.A., Vanin A.A.* // *Book of Abstr. 29th Intern. Conf. on Solution Chemistry (ICSC 2005).* Portoroz, Slovenia, August 2005. P. 139.
49. *Lindahl E., Hess B., van der Spoel D.* // *J. Mol. Mod.* 2001. V. 7. P. 306.
50. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., Hermans J.* // *Intermolecular Forces* / Ed. by B. Pullman. Dordrecht: Reidel, 1981. P. 331.
51. *Nielsen S.O., Lopez C.F., Srinivas G., Klein M.L.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004. V. 16. P. 481.

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА
ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

УДК 541.183

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТА

© 2006 г. Г. Н. Герасимов*, Е. Р. Шукин*, В. Ф. Громов*,
М. А. Кожушнер**, Л. И. Трахтенберг*

*Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

**Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 11.01.2006 г.

Проведено математическое моделирование сорбции двух видов катионов из разбавленного неподвижного жидкого раствора на поверхности плоского сорбента. Определены условия перехода от кинетического режима сорбции, при котором селективность сорбента определяется соотношением между константами скоростей реакции различных катионов раствора с адсорбционными центрами на поверхности сорбента, к диффузионному режиму, при котором селективность обусловлена различием в коэффициентах диффузии катионов к поверхности сорбента. Получены формулы, позволяющие оценивать зависимость поверхностной концентрации адсорбированных катионов от времени. Отмечено, что результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Селективные сорбенты получают, закрепляя на поверхности подложек специфические адсорбционные центры в виде сложных молекул, образующих стабильные комплексы с рассматриваемыми видами катионов [1, 2]. Такие сорбенты имеют большое практическое значение и используются, в частности, для извлечения из водных растворов катионов радиоактивных и тяжелых металлов. Поэтому исследование процессов адсорбции катионов на сорбентах с различными адсорбционными центрами и разработка модели этих процессов является важной и актуальной задачей.

В данной работе рассматривается модель адсорбции катионов из неподвижного раствора на поверхности плоской пластины сорбента, содержащего адсорбционные центры одного типа. Адсорбции катионов на поверхности сорбента предшествует их диффузия из объема раствора [3, 4]. Предполагается, что: 1) размеры пластины сорбента достаточно велики, чтобы процесс диффузии можно было считать одномерным, и 2) концентрация ионов мала настолько, что можно пренебречь взаимодействием катионов друг с другом, как в растворе, так и на поверхности субстрата. Таким образом, отрицательное влияние двойного электрического слоя на процесс адсорбции не учитывается.

В рассматриваемой модели диффузия катионов протекает в полубесконечном пространстве вдоль пространственной координаты x , отсчитываемой от плоской поверхности сорбента в направлении, перпендикулярном этой поверхности. В начальный момент времени $t = 0$ концентрация катионов в растворе $n_{i0}^{(v)}$, где индекс i обозначает

вид катиона (в данном случае $i = 1$ или 2), не зависит от x . Реакция поглощения катионов адсорбционными центрами на поверхности субстрата приводит к уменьшению концентрации катионов в приповерхностном слое раствора, что вызывает диффузию катионов к поверхности. Решение задачи расчета диффузионного потока определяется граничными условиями модели. При $x = \infty$ концентрация катионов i -го вида в растворе $n_i^{(v)}(x, t)|_{x=\infty}$ в данной модели является постоянной величиной и при любых t равна $n_{i0}^{(v)}$. В то же время, при $x = 0$ вблизи поверхности концентрация катионов $n_i^{(v)}(x, t)|_{x=0}$, которая определяется реакцией поглощения катионов адсорбционными центрами на поверхности субстрата, меняется во времени в соответствии с уменьшением скорости этой реакции из-за снижения концентрации свободных адсорбционных центров. Зависимость граничных условий от времени приводит к нелинейному диффузионно-кинетическому процессу.

Скорость поглощения катионов i -го вида адсорбционными центрами на поверхности сорбента пропорциональна произведению концентрации этих катионов у активной поверхности сорбента на поверхностную концентрацию адсорбционных центров. При этом плотность потока катионов $q_i^{(+)}$, оседающих на поверхности сорбента, можно приближенно оценивать по следующей формуле:

$$q_i^{(+)} = h_i g(t) n_i^{(v)}(x, t)|_{x=0}, \quad (1)$$

в которой $g(t) = N(t)/N_0$, $N(t)$ и N_0 – значения концентрации свободных адсорбционных центров на поверхности в момент времени t и в начальный момент времени $t = 0$, а $h_i = k_i N_0$, где k_i – константа скорости образования комплекса катиона с адсорбционным центром. Концентрация $N(t) = N_0 - n^{(s)}(t)$, где $n^{(s)}(t) = n_1^{(s)}(t) + n_2^{(s)}(t)$, $n_i^{(s)}(t)$ – поверхностная концентрация адсорбированных катионов i -го сорта. Поэтому

$$g(t) = 1 - \varepsilon(t), \quad \varepsilon(t) = n^{(s)}(t)/N_0. \quad (2)$$

Кинетика процесса сорбции катионов описывается следующей системой кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} dn_1^{(s)}/dt &= h_1 g(t) n_1^{(v)}(0, t), \\ dn_2^{(s)}/dt &= h_2 g(t) n_1^{(v)}(0, t) \end{aligned} \quad (3)$$

с начальным условием $n_i^{(s)}|_{t=0} = 0$. Проинтегрировав с учетом (1) систему (3), получаем:

$$\begin{aligned} n_i^{(s)}(t) &= h_i \int_0^t n_i(0, \tau) \exp(-u(\tau)) d\tau, \\ n^{(s)}(t) &= N_0 [1 - \exp(-u(t))], \end{aligned} \quad (4)$$

где $i = 1, 2$;

$$u(t) = \frac{1}{N_0} \int_0^t (h_1 n_1^{(v)}(0, \tau) + h_2 n_2^{(v)}(0, \tau)) d\tau.$$

При рассмотренных ограничениях распределения $n_1^{(v)}(x, t)$ и $n_2^{(v)}(x, t)$ описываются следующей нелинейной граничной задачей (5):

$$\begin{aligned} D_1 \frac{\partial^2 n_1^{(v)}}{\partial x^2} &= \frac{\partial n_1^{(v)}}{\partial t}, \quad n_1^{(v)}|_{t=0} = n_{10}^{(v)}, \\ D_1 \frac{\partial n_1^{(v)}}{\partial x} \Big|_{x=0} &= h_1 n_1^{(v)} - \varepsilon h_1 n_1^{(v)} \Big|_{x=0}, \\ D_2 \frac{\partial^2 n_2^{(v)}}{\partial x^2} &= \frac{\partial n_2^{(v)}}{\partial t}, \quad n_2^{(v)}|_{t=0} = n_{20}^{(v)}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$D_2 \frac{\partial n_2^{(v)}}{\partial x} \Big|_{x=0} = h_2 n_2^{(v)} - \varepsilon h_2 n_2^{(v)} \Big|_{x=0},$$

где D_i – коэффициент диффузии; $n_{i0}^{(v)}$ – концентрация катионов металла i -го вида при $t = 0$; x – пространственная координата, отсчитываемая от поверхности сорбента в направлении, перпендикулярном плоской поверхности.

В задачу (5) входит параметр $\varepsilon < 1$, который согласно (2) является отношением занятых поверхностных центров к общему числу центров. В этом случае решение задачи (5) можно проводить с помощью метода последовательных приближений, где ε является параметром малости. Таким образом, это приближение хорошо работает при небольших степенях заполнения поверхности. При этом граничная задача (5) представляется в следующем виде:

$$\begin{aligned} D_1 \frac{\partial^2 n_1^{(v,k)}}{\partial x^2} &= \frac{\partial n_1^{(v,k)}}{\partial t}, \quad n_1^{(v,k)} \Big|_{t=0} = n_{10}^{(v)}, \\ D_1 \frac{\partial n_1^{(v,k)}}{\partial x} \Big|_{x=0} &= h_1 n_1^{(v,k)} - \varepsilon^{(k-1)} h_1 n_1^{(v,k-1)} \Big|_{x=0}, \\ D_2 \frac{\partial^2 n_2^{(v,k)}}{\partial x^2} &= \frac{\partial n_2^{(v,k)}}{\partial t}, \quad n_2^{(v,k)} \Big|_{t=0} = n_{20}^{(v)}, \\ D_2 \frac{\partial n_2^{(v,k)}}{\partial x} \Big|_{x=0} &= h_2 n_2^{(v,k)} - \varepsilon^{(k-1)} h_2 n_2^{(v,k-1)} \Big|_{x=0}, \end{aligned} \quad (6)$$

где верхние числовые индексы k и $k - 1$ указывают номер приближения; $k = 0, 1, \dots, n, \dots$; $\varepsilon_i^{(k)} = 0$, $n_i^{(v,k)} = 0$ при $k = -1$; $i = 1, 2$;

$$\varepsilon^{(k-1)}(t) = [1 - \exp(-u^{(k-1)}(t))],$$

$$u^{(k-1)}(t) = \frac{1}{N_0} \int_0^t (h_1 n_1^{(v,k-1)}(0, \tau) + h_2 n_2^{(v,k-1)}(0, \tau)) d\tau.$$

В k -ом приближении выражения для $n_i^{(s)}(t)$ и $n^{(s)}(t)$ равны:

$$\begin{aligned} n_i^{(s,k)} &= h_i \int_0^t n_i^{(v,k)}(0, \tau) \exp(-u^{(k)}(\tau)) d\tau, \\ n^{(s,k)} &= (1 - \exp(-u^{(k)}(t))), \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$u^{(k)}(t) = \frac{1}{N_0} \int_0^t (h_1 n_1^{(v,k)}(0, \tau) + h_2 n_2^{(v,k)}(0, \tau)) d\tau.$$

Формулы для $n_i^{(v,k)}(0, t)$ находятся с помощью полученного в процессе решения задачи (6) следующего рекуррентного соотношения:

$$n_i^{(k)}(0, t) = n_i^{(v,0)}(0, t) + \frac{h_i^2}{D_i} \int_0^t (\varepsilon^{(k-1)}(\tau) n_i^{(v,k-1)}(0, \tau) G(z_i - y_i)) d\tau, \quad (8)$$

где $z_i = h_i^2 t/D_i$, $y_i = h_i^2 \tau/D_i$,

$$G(z_i - y_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}(z_i - y_i)^{1/2}} - [\exp(z_i - y_i)] \operatorname{erfc}(z_i - y_i)^{1/2}. \quad (9)$$

Выражение для нулевого приближения $n_i^{(v,0)}(x, t)$ находится в процессе решения задачи (10):

$$\frac{\partial^2 n_i^{(v,0)}}{\partial x^2} = \frac{\partial n_i^{(v,0)}}{\partial t}, \quad n_i^{(v,0)}|_{t=0} = n_{i0}^{(v)}, \quad D_i \frac{\partial n_i^{(v,0)}}{\partial x} \Big|_{x=0} = h_i n_i^{(v,0)} \Big|_{x=0}. \quad (10)$$

Решение этой задачи равно [5]:

$$n_i^{(v,0)}(x, t) = n_{i0}^{(v)} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{x h_i}{2 D_i \sqrt{z_i}} \right) + \left[\exp \left(\frac{x h_i}{D_i} + z_i \right) \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{x h_i}{2 D_i \sqrt{z_i}} + \sqrt{z_i} \right) \right\}, \quad (11)$$

где $\operatorname{erf} \sqrt{z_i} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{z_i}} \exp(-\xi^2) d\xi$, $\operatorname{erfc} \sqrt{z_i} = 1 - \operatorname{erf} \sqrt{z_i}$,

$z_i = h_i^2 t/D_i$. При этом

$$n_i^{(v,0)}(0, t) = n_{i0}^{(v)} H^{(0)}(z_i), \quad H^{(0)}(z_i) = (\exp z_i) \operatorname{erfc}(\sqrt{z_i}). \quad (12)$$

Выражения (11) и (12) описывают распределение катионов в растворе, когда изменение концентрации адсорбционных центров в ходе процесса настолько мало, что во всем исследованном интервале t значения $N(t) \approx N_0$ (это имеет место, в частности, когда количество поглощенных катионов за время t составляет малую долю от числа адсорбционных центров). В этом случае выражение для поверхностной концентрации $n_i^{(s)}(t)$ имеет следующий вид:

$$n_i^{(s)}(t) = N_0 \gamma_i F^{(0)}(z_i). \quad (13)$$

В формуле (13)

$$\gamma_i = \frac{n_{i0}^{(v)} D_i}{N_0 h_i}, \quad z_i = \frac{h_i^2 t}{D_i}, \quad F^{(0)}(z_i) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{z_i} + H^{(0)}(z_i) - 1 \right). \quad (14)$$

Формулы, описывающие зависимости $n_i^{(s)}$ и $n^{(s)}$ от t с учетом изменения концентрации адсорбционных центров в ходе процесса, в нулевом приближении равны:

$$n_i^{(s,0)}(t) = N_0 \gamma_i \int_0^{z_i} [H^{(0)}(y_i) \exp(-u^{(0)}(\tau))] dy_i, \quad n^{(s,0)}(t) = N_0 [1 - \exp(-u^{(0)}(t))], \quad (15)$$

где

$$y_i = \frac{h_i^2 \tau}{D_i}, \quad y_1 = \left(\frac{h_1^2 D_2}{h_2^2 D_1} \right) y_2, \quad y_2 = \left(\frac{h_2^2 D_1}{h_1^2 D_2} \right) y_1,$$

$$u^{(0)}(\tau) = \gamma_1 F^{(0)}(y_1) + \gamma_2 F^{(0)}(y_2),$$

$$H^{(0)}(y_i) = (\exp y_i) \operatorname{erfc}(\sqrt{y_i}),$$

$$F^{(0)}(y_i) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{y_i} + H^{(0)}(y_i) - 1 \right).$$

При $D_1 = D_2 = D$, $h_1 = h_2 = h$ формула для $n_i^{(s,0)}$ (15) переходит в выражение (16):

$$n_i^{(s,0)} = \frac{n_{i0}^{(v)}}{(n_{10}^{(v)} + n_{20}^{(v)})} [1 - \exp(-\gamma F^{(0)}(z))] N_0, \quad (16)$$

где $\gamma = (n_{10}^{(v)} + n_{20}^{(v)}) D/N_0 h$, $z = z_1 = z_2$.

С достаточной точностью зависимости $n_i^{(s)}(t)$ и $n^{(s)}(t)$ от t описывают следующие выражения для $n_i^{(s,1)}(t)$ и $n^{(s,1)}(t)$:

$$n_i^{(s,1)}(t) = N_0 \gamma_i \int_0^{z_i} [H^{(1)}(y_i) \exp(-u^{(1)}(\tau))] dy_i, \quad (17)$$

$$n^{(s,1)}(t) = N_0 [1 - \exp(-u^{(1)}(t))], \quad (18)$$

где $v_1 = (h_1^2 D_2/h_2^2 D_1) v_2$,

$$H^{(1)}(y_i) = \left\{ H^{(0)}(y_i) + \int_0^{y_i} [1 - \exp(-u^{(0)}(\tau))] H^{(0)}(v_i) G(y_i - v_i) dv_i \right\},$$

$$u^{(0)}(\tau) = \gamma_1 F^{(0)}(v_1) + \gamma_2 F^{(0)}(v_2),$$

$$u^{(1)}(\tau) = \gamma_1 \int_0^{y_1} H^{(1)}(v_1) dv_1 + \gamma_2 \int_0^{y_2} H^{(1)}(v_2) dv_2,$$

$$u^{(1)}(t) = \gamma_1 \int_0^{z_1} H^{(1)}(v_1) dv_1 + \gamma_2 \int_0^{z_2} H^{(1)}(v_2) dv_2.$$

При $D_1 = D_2 = D$ и $h_1 = h_2 = h$ выражения (17) и (18) переходят в формулы (19):

$$n_i^{(s,1)}(t) = N_0 \frac{n_{i0}^{(v)}}{n_{10}^{(v)} + n_{20}^{(v)}} \left[1 - \exp\left(-\gamma \int_0^z H^{(1)}(y) dy\right) \right], \quad (19)$$

$$n^{(s,1)}(t) = N_0 \left[1 - \exp\left(-\gamma \int_0^z H^{(1)}(y) dy\right) \right],$$

где $\gamma = (n_{10}^{(v)} + n_{20}^{(v)})D/N_0h$, $z = h^2t/D$,

$$H^{(1)}(y) = \left\{ H^{(0)}(y) + \int_0^y (1 - \exp(-\gamma F^{(0)}(v))) H^{(0)}(v) G(y - v) dv \right\}.$$

При $\sqrt{z_i} < 0.1$ (чисто кинетический режим адсорбции) выражение для $n_i^{(s)}(t)$ равно:

$$n_i^{(s)} = N_0 \frac{\Delta_i}{(\Delta_1 + \Delta_2)} [1 - \exp(-(\Delta_1 + \Delta_2)t)], \quad (20)$$

где $\Delta_i = h_i n_{i0}^{(v)}/N_0$.

В случае $\sqrt{z_i} \gg 1$ и $\Psi = \gamma_1 \sqrt{z_1} + \gamma_2 \sqrt{z_2} < 2$ (диффузионный режим адсорбции) зависимость $n_i^{(s,1)}(t)$ от t можно оценивать по следующей асимптотической формуле:

$$n_i^{(s,1)} = N_0 \frac{\beta_i}{(\beta_1 + \beta_2)} \times \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{2}{\sqrt{\pi}} \Psi \left[1 + \frac{a}{\pi} \Psi - \frac{2a}{3\pi^{3/2}} \Psi^2 \right] \right) \right\}, \quad (21)$$

в которой $a = \left(\frac{96}{19} - \sqrt{\pi} \frac{103}{60} \right)$, $\beta_i = n_{i0}^{(v)} \sqrt{D_i}$, $\Psi = (n_{10}^{(v)} \sqrt{D_1} + n_{20}^{(v)} \sqrt{D_2}) \sqrt{t}/N_0$.

При адсорбции на поверхности селективного сорбента катионов только первого вида формулы (17), (20) и (21) переходят в следующие более простые выражения:

$$n_1^{(s,1)}(t) = N_0 (1 - \exp(-\gamma_1 F^{(1)}(z_1))), \quad (22)$$

$$n_1^{(s,1)} = N_0 (1 - \exp(-\gamma_1 z_1)), \quad (23)$$

$$n_1^{(s,1)} = N_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{2}{\sqrt{\pi}} \gamma_1 \sqrt{z_1} \left(1 + \frac{a}{\pi} \gamma_1 \sqrt{z_1} - \frac{2a}{3\pi^{3/2}} \gamma_1^2 z_1 \right) \right) \right], \quad (24)$$

где

$$F^{(1)}(z_1) = \int_0^{z_1} H^{(1)}(y_1) dy_1,$$

$$H^{(1)}(z_1) = \left\{ H^{(0)}(z_1) + \int_0^{z_1} (1 - \exp(-\gamma_1 F^{(0)}(y_1))) H^{(0)}(y_1) G(z_1 - y_1) dy_1 \right\},$$

$$H^{(0)}(y_1) = (\exp y_1) \operatorname{erfc}(\sqrt{y_1}),$$

$$F^{(0)}(y_1) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{y_1} + H^{(0)}(y_1) - 1 \right).$$

Нами были проведены эксперименты по осаждению катионов свинца Pb^{++} из водных растворов с $\rho_{Pb^{2+}}^{(v)} = 5 \times 10^{-4}$ моль/л ($n_i^{(v)} = 3 \times 10^{17}$ молек/см³) на шитых полиакриламидных пленках, содержащих в качестве адсорбционных центров молекулы циклического краун-эфира 18-краун-6. Концентрация краун-эфира, равномерно распределенного в объеме пленки, составляла около 5×10^{-5} моль/см³. Согласно предложенной модели катионы поглощаются только молекулами краун-эфира на поверхности пленки. Можно предположить, что такими "поглотителями" катионов являются молекулы краун-эфира, содержащиеся в поверхностном мономолекулярном слое полимерной пленки с толщиной около 5 Å. Это означает, что величина N_0 в нашем случае составляет, в первом приближении, 2×10^{-12} моль/см². Оценка константы k_i на основании данных [6] дает $k_i \approx 5 \times 10^4$ см³/(моль с). Таким образом, константа $h_i = k_i N_0 \approx 10^{-7}$ см/с.

С учетом полученного значения h_i и коэффициента диффузии $D_{\text{Pb}^{2+}} = 0.8 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, вычисленного по формуле Эйнштейна [7], можно рассчитать параметр $(z_i)^{1/2} = h_i(t/D_i)^{1/2}$, определяющий, как было показано выше, режим процесса адсорбции катионов из раствора на пленке полимерного сорбента в зависимости от времени процесса t : процесс протекает в кинетическом режиме при $(z_i)^{1/2} < 0.1$, а переход к чисто диффузионному процессу происходит при $(z_i)^{1/2} \gg 1$, т.е. тогда, когда характеристическое время столкновения катиона с адсорбционным центром на поверхности сорбента значительно больше времени адсорбции катиона на этом центре после столкновения.

В данном случае $(z_i)^{1/2} \approx 3 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1/2} t^{1/2}$, т.е. $(z_i)^{1/2}$ превышает 1 только при $t > 10^9 \text{ с}$. Это означает, что в условиях проведенных экспериментов диффузионный режим адсорбции практически не реализуется, а адсорбция катионов Pb^{2+} протекает в кинетическом режиме, когда в процессе адсорбции $n_{\text{Pb}^{2+}}^{(v)}(0, t) \cong n_{\text{Pb}^{2+}}^{(v)}$. В таблице проведено сравнение экспериментальных и теоретических результатов по зависимости отношения $n_{\text{Pb}^{2+}}^{(s)} = n_{\text{Pb}^{2+}}^{(s)}(t)/(n_{\text{Pb}^{2+}}^{(s)}(t)|_{t=10 \text{ мин}})$ от времени. Оценки были проведены по формуле (23). Как видно из этой таблицы, результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

При расчетах предполагалось, что константа скорости реакции внедрения катиона в полость краун-эфира на поверхности сорбента такая же, как константа этой реакции для катиона с краун-эфиром в водной среде. Это предположение, вероятно, справедливо для исследованного сорбента, в котором краун-эфир растворен в полиакриламидной пленке, тем более что эта пленка набухает в воде. Соответственно, селективность такого полимерного сорбента, “работающего”, как было показано, в кинетическом режиме, по отношению к различным катионам аналогична селективности краун-эфира в водном растворе. Образование химических связей краун-эфира с полимерным или неорганическим субстратом может привести к торможению конформационных перестроек при формировании комплекса катиона с краун-эфиром и тем самым повлиять на константу скорости реакции комплексообразования и, соответственно, на селективность сорбента с химически привитым краун-эфиром.

В заключение необходимо отметить, что разработанная модель осаждения катионов на поверхность субстрата с адсорбционными центрами имеет большое значение не только для исследования и усовершенствования чрезвычайно важных в практическом отношении процессов извлечения из водных растворов катионов радиоактив-

Сравнение теоретических и экспериментальных результатов по зависимости отношения $n_{\text{Pb}^{2+}}^{(s)}/(n_{\text{Pb}^{2+}}^{(s)}(t)|_{t=10 \text{ мин}})$ от времени t

t , мин	$n_{\text{Pb}^{2+}}^{(s)\text{экс}}$	$n_{\text{Pb}^{2+}}^{(s)\text{теор}}$ (23)
10	1	1
30	2.07	2.18
90	3.28	3.18

ных и тяжелых металлов. Как указывалось в начале статьи, в этой модели предполагается, что кулоновские взаимодействия между ионами малы, и ими можно пренебречь. Это означает, что разработанная модель может быть использована также для теоретического исследования осаждения нейтральных частиц, например, атомов или молекул, на поверхность твердых тел в условиях, когда взаимодействие этих частиц с поверхностью и, соответственно, вероятность закрепления их на поверхности меняется в ходе процесса осаждения. В этом случае для определения диффузионного потока к поверхности твердого тела нужно решать задачу с нелинейными граничными условиями того же типа, что задача, рассмотренная в данной работе. Результаты работы представляют, в частности, особый интерес для исследования формирования кластеров различного состава из разнотипных частиц, содержащихся в твердой матрице. В том случае, когда эти частицы образуют смешанные кластеры, например, кластеры из атомов Pd и Pt, константа скорости “прилипания” частицы к растущему кластеру зависит от его состава, который меняется в ходе формирования кластера. В настоящее время проводится теоретическое исследование образования смешанных Pd–Pt кластеров в твердой полимерной матрице. Для моделирования роста кластеров в твердой матрице предложенную в данной работе модель нужно модифицировать применительно к осаждению не на плоскости, а на квазисферической поверхности кластера и с учетом ограниченного объема ячейки твердой матрицы, откуда растущий кластер “собирает” атомы металла.

Таким образом, разработана математическая модель кинетики сорбции катионов на поверхности сорбента с учетом влияния заполнения поверхности сорбента катионами на скорость адсорбции. Методом последовательных приближений проведено решение нелинейной граничной задачи, описывающей процесс адсорбции. Получены формулы, позволяющие оценивать зависимость поверхностной концентрации катионов от

времени с учетом заполнения поверхности сорбента катионами. Показано что адсорбция на поверхности пленки, содержащей краун-эфир, протекает в кинетическом режиме. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32493а) и МНТЦ (проект 2708).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьева Г.А., Волков В.И., Николаев Н.И. и др. // Ионный обмен. М.: 1981. С. 91.
2. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 605.
3. Левиг В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР. 1952. 533 с.
4. Синайский Э.Г. Гидродинамика физико-химических процессов. М.: Недра, 1997. 357 с.
5. Полянин А.Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 576 с.
6. Coxand V.G., Schneider H. // Pure and Appl. Chem. 1990. V. 62. P. 2259.
7. Дамаскин В.В., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высш. школа, 1987. 280 с.

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА
ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

УДК 536.7:532.73

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}
В СМЕСИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА С ТОЛУОЛОМ

© 2006 г. А. М. Колкер*, Н. И. Исламова*, Н. В. Авраменко**, А. В. Козлов*

*Российская академия наук. Институт химии растворов. Иваново

E-mail: amk@isc-ras.ru

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

Поступила в редакцию 14.03.2006 г.

Измерена растворимость фуллерена C_{60} в системе четыреххлористый углерод – толуол во всей области составов смешанного растворителя в интервале температур 298.15–338.15 К. Предложено уравнение, описывающее растворимость C_{60} от температуры и состава смешанного растворителя, которое позволило рассчитать термодинамические характеристики процесса растворения фуллерена. Найдено, что в изученной системе C_{60} – $CCl_4/C_6H_5CH_3$ происходит образование двух типов твердых сольватов фуллерена с растворителем. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены энтальпии и температуры инконгруэнтного плавления обнаруженных кристалло-сольватов. Получены термодинамические характеристики растворения и сольватации C_{60} в CCl_4 и $C_6H_5CH_3$. Показана определяющая роль энтропийного фактора в изменении энергии Гиббса сольватации фуллерена с температурой.

Фуллерены – единственная растворимая форма углерода. Они обладают заметной растворимостью в широком классе органических растворителей [1]. Ранее были обнаружены некоторые особенности растворов фуллеренов в неводных растворителях по сравнению с растворами других крупных молекул неэлектролитов. Так, было найдено, что в некоторых растворителях наблюдаются немонотонная температурная зависимость растворимости фуллерена C_{60} [2, 3], уменьшение парциального мольного объема при переходе в раствор [4] и др. Кроме того, фуллерены C_{60} и C_{70} склонны к образованию кристаллосольватов [5, 6].

К настоящему времени имеются многочисленные данные по растворимости фуллеренов в индивидуальных растворителях [7–9]. В то же время отсутствуют систематические исследования, направленные на установление закономерностей в процессах растворения и сольватации фуллеренов, а также влияния на них температуры. Имеется незначительное количество работ [9, 10], посвященных изучению растворимости индивидуальных фуллеренов в смеси органических растворителей. Между тем, такие исследования представляют практический интерес, поскольку установление механизма сольватации фуллеренов позволит селективно проводить реакции с их участием, целенаправленно разработать критерии подбора наиболее эффективных растворителей для разделения смесей C_{60}/C_{70} .

В данной работе измерена растворимость фуллерена C_{60} в четыреххлористом углероде и толу-

оле, а также в их смеси. Получены термодинамические функции процесса растворения и сольватации C_{60} в указанных выше растворителях в широкой области температур и составов смешанного растворителя. Обнаружено образование твердых сольватов фуллерена C_{60} с растворителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы фуллерена C_{60} чистоты 99.9% (продукт фирмы “Фуллереновые технологии”, г. Санкт-Петербург). Четыреххлористый углерод марки “х.ч.” очищали по методике, описанной в [11]. Толуол марки “ч.д.а” перед использованием осушали и дважды перегоняли.

Растворимость фуллерена C_{60} изучали на сконструированной нами установке. Насыщение проводили в стеклянных ампулах объемом 1 мл, которые закрепляли в металлической рамке и помещали в термостат. В каждую ампулу помещали избыточное количество C_{60} по отношению к растворителю для обеспечения насыщения раствора. Температуру в термостате поддерживали с точностью ± 0.05 К. Перемешивание осуществляли путем вращения рамки с ампулами вокруг своей оси. Экспериментально было установлено, что время, необходимое и достаточное для насыщения, составляет не более 48 ч.

Определение концентрации растворенного фуллерена C_{60} проводили на жидкостном хроматографе “LIQUOCHROM MODEL 2010”. Калибровку хроматографа проводили по серии растворов C_{60} – толуол/*n*-гексан известного состава с последую-

Таблица 1. Растворимость ($x \times 10^4$) фуллерена C_{60} в системе $CCl_4-C_6H_5CH_3$

$X_S(C_6H_5CH_3)$	298.15 К	308.15 К	318.15 К	328.15 К	338.15 К
0	0.376	0.423	0.401	0.407	0.413
0.103	0.503	0.510	0.517	0.525	0.532
0.302	0.680	0.831	0.828	0.839	0.793
0.502	1.18	1.25	1.22	1.33	1.33
0.706	1.82	1.77	1.83	1.97	1.75
0.890	2.83	3.07	2.56	2.44	2.32
1	3.61	3.31	3.12	3.00	2.80

щим получением аналитической зависимости площади пика от концентрации C_{60} . Температуру колонки при элюировании растворов фуллеренов поддерживали равной 298 К. В качестве подвижной фазы использовали *n*-гексан. Хроматограммы обрабатывали с помощью программы "Мультихром 1.5". Погрешность полученных результатов составила 5%.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для обнаружения кристаллосольватов выполняли на установке "Mettler DSC 30", относящейся к дифференциальным сканирующим калориметрам теплопроводящего типа. Регистрацию кривых ДСК проводили со скоростью 10 К/мин. Перед проведением измерений все приготовленные образцы, содержащие фуллерен и растворитель, выдерживали при низких (260 ± 2 К) температурах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты по измерению растворимости фуллерена C_{60} в бинарном растворителе $CCl_4-C_6H_5CH_3$ представлены в табл. 1. Величины растворимости C_{60} в CCl_4 и $C_6H_5CH_3$ при 298.15 К хорошо согласуются с литературными данными [7]. Анализ полученных нами данных по растворимости C_{60} в зависимости от состава смешанного растворителя при каждой конкретной температуре осуществлен на основе следующего уравнения:

$$\ln(x/x_{CCl_4}) = KX_S, \quad (1)$$

где x_{CCl_4} – мольная доля C_{60} в чистом CCl_4 для каждой температуры, x – мольная доля C_{60} в смеси растворителей определенного состава, X_S – мольная доля $C_6H_5CH_3$, K – эмпирическая константа.

Описание экспериментальных данных с помощью (1) показало, что зависимость величины K от обратной температуры практически линейна. Линейность соблюдается до значений раствори-

мости, отмеченных в табл. 1 жирным шрифтом. Допущение, что в достаточно узком интервале температур изменением теплоемкости при растворении можно пренебречь, позволило применить уравнение (2)

$$\ln x_{CCl_4} = -\frac{\Delta_{sol}H_{CCl_4}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_{sol}S_{CCl_4}^{\circ}}{R}. \quad (2)$$

Подстановка (2) в (1) при условии

$$K = K^{298.15} - T^2 \frac{\partial K}{\partial T} (1/T - 1/298.15) \quad (3)$$

дает итоговое выражение для описания растворимости в системе от состава и температуры

$$\ln x = -\frac{\Delta_{sol}H_{CCl_4}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_{sol}S_{CCl_4}^{\circ}}{R} + K^{298.15} X_S - T^2 \frac{\partial K}{\partial T} (1/T - 1/298.15) X_S. \quad (4)$$

Итоговые значения параметров уравнения (4) следующие: $\Delta_{sol}H_{CCl_4}^{\circ} = 0$, $\Delta_{sol}S_{CCl_4}^{\circ} = -84.1 \pm \pm 0.1$ Дж/(моль К), $K^{298.15} = 2.15 \pm 0.03$, $T^2 \partial K / \partial T = 420 \pm 170$ К.

Дифференцирование уравнения (4) по температуре дает возможность получить значения изменения энтальпии при растворении фуллерена:

$$\Delta_{sol}H^{\circ} = T^2 \frac{\partial K}{\partial T} R X_S. \quad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что величина $\Delta_{sol}H^{\circ}$ при всех рассмотренных составах смешанного растворителя не зависит от температуры и линейно возрастает с увеличением мольной доли толуола в смеси.

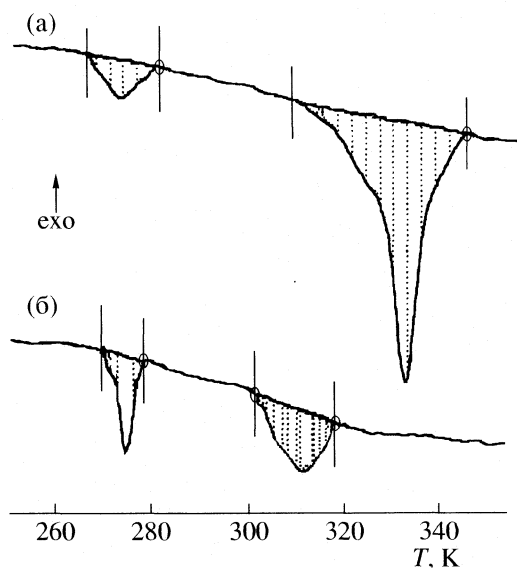
Для растворов C_{60} в $C_6H_5CH_3$ изменение энтальпии при растворении рассчитали по температурной зависимости растворимости фуллерена (-5.10 кДж/моль). Полученные в прямом калориметрическом эксперименте значения $\Delta_{sol}H^{\circ}(C_{60})$,

кДж/моль = -8.6 ± 0.7 [12], -7.54 ± 0.01 [13], -5.62 ± 0.07 [14]. Как видно наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных и рассчитанных величин.

Как показывают данные, в изученном температурном диапазоне растворимость фуллера в чистом толуоле с увеличением температуры падает, что согласуется с литературными данными [2, 3]. К тому же уменьшение растворимости с ростом температуры наблюдается для растворов C₆₀ в *n*-гексане [3] и *o*-ксилоле [2], CS₂ [2, 3], тетралине [15], 1,2-дихлорбензоле [15, 16] и 1,3-дифенилацетоне [15] и др. Обращает на себя внимание немонотонный характер температурной зависимости растворимости, проходящий через максимум. Авторы работ [2, 3], изучив растворимость C₆₀ в C₆H₅CH₃, обнаружили на температурной зависимости максимум около 273 К. Позднее была предложена термодинамическая модель [5, 6, 12, 17], объясняющая ход температурной зависимости растворимости фуллеренов образованием и разложением твердых сольватов фуллеренов с растворителем.

По результатам термического анализа (ДСК) системы C₆₀/CCl₄-C₆H₅CH₃ установлено образование двух типов кристаллосольватов (I и II) при различных составах смеси (рисунок). Разложение образовавшихся сольватов происходит как инконгруэнтное плавление, т.е. плавление с образованием твердой фазы (C₆₀) и жидкого растворителя. Термодинамические характеристики обнаруженных кристаллосольватов C₆₀ в изученной системе приведены в табл. 2. Величины изменения энтропий для процессов инконгруэнтного плавления рассчитаны как для фазового перехода: $\Delta_r S = \Delta_r H / T_{\text{imp}}$. В системе, где обнаруживается сольват II, при повторных сканированиях образцов сразу после охлаждения наблюдается наличие кристаллосольвата с температурой разложения при 312.8 ± 1.4 К (рисунок б). По-видимому, в этом случае для образования устойчивой формы II недостаточно времени выдерживания при низких температурах (~2 ч) и происходит образование либо метастабильных форм, либо кристаллосольватов другого состава.

Как следует из табл. 1, в смесях с большим содержанием толуола (0.9 и 0.7 мол. доли), а также в чистом толуоле растворимость C₆₀ в исследуемом температурном интервале уменьшается с ростом температуры. В остальных смесях (от 0 до 0.5 мол. доли C₆H₅CH₃) наблюдается монотонное изменение растворимости от температуры: или небольшое возрастание, или постоянство в пределах погрешности эксперимента. Можно предположить, что в последнем случае либо кристаллосольваты в данных системах не существуют (не образуются), либо они разлагаются в другом температурном интервале.



Кривые нагревания ДСК системы C₆₀ – C₆H₅CH₃/CCl₄ (9 : 1); а – первое нагревание, б – повторное нагревание сразу после охлаждения до 123 К.

Данные по температурной зависимости растворимости фуллеренов позволяют рассчитать термодинамические характеристики процессов их растворения и сольватации. Согласно [18, 19], в системе C₆₀-CCl₄ образуется высокотемпературный сольват C₆₀ · 2CCl₄ ($T_{\text{imp}} = 402$ К, $\Delta_r H = 9.2$ кДж/моль). Поэтому в работе были рассчитаны термодинамические характеристики растворения и сольватации C₆₀ в CCl₄ из пересчитанных величин растворимости (x^{hyp}). Величину x^{hyp} следует рассматривать как гипотетическую растворимость фуллера, когда в твердой фазе находится не кристаллосольват, а чистый фуллерен. В случае чистого C₆H₅CH₃ значение $x^{\text{hyp}} = x^{\text{exp}}$, так как в изученном нами температурном интервале кристал-

Таблица 2. Термодинамические свойства твердых сольватов C₆₀ со смешанным растворителем CCl₄-C₆H₅CH₃

X _S	Сольват	T _{imp} , К	Δ _r H, кДж/моль	Δ _r S, Дж/(моль К)
1		281.6 ± 0.2	19 ± 1	67 ± 2
		321 ± 2*	10 ± 2*	35 ± 2*
0.9	I	277.0 ± 0.1	10.3 ± 0.1	37 ± 1
	II	334 ± 1	11 ± 2	33 ± 6
0.1	I	277.3 ± 0.1	10.3 ± 0.1	37 ± 1
		283.0 ± 0.3		

* – Метастабильная форма.

Таблица 3. Термодинамические функции (ΔH° , ΔG° в кДж/моль, ΔS° в Дж/(моль К)) растворения и сольватации C_{60} в CCl_4 , $C_6H_5CH_3$

T, K	$-\ln x^{hyp}$	$-\Delta_{sol}H^\circ$	$\Delta_{sol}G^\circ$	$-\Delta_{sol}S^\circ$	$-\Delta_{solv}H^\circ$	$-\Delta_{solv}S^\circ$	$-\Delta_{solv}G^\circ$
CCl_4							
298.15	9.2	9.7	22.9	109	193.4	236	123
308.15	9.2	9.7	23.7	108	193.4	234	121
318.15	9.4	9.7	24.9	109	193.4	234	119
328.15	9.5	9.7	25.9	108	193.4	233	117
338.15	9.6	9.7	26.9	108	193.4	232	115
$C_6H_5CH_3$							
298.15	7.9	5.1	19.6	83	188.8	210	126
308.15	8.0	5.1	20.5	83	188.8	209	124
318.15	8.1	5.1	21.4	83	188.8	208	122
328.15	8.1	5.1	22.1	83	188.8	207	121
338.15	8.2	5.1	23.0	83	188.8	207	119

лосольватов не обнаружено. Использованные для этого уравнения приведены ниже [12]:

$$\Delta_{sol}G^\circ = -RT \ln x + \Delta_r G^\circ = -RT \ln x^{hyp}, \quad (6)$$

$$\Delta_{sol}H^\circ = RT^2 \partial \ln x / \partial T + \Delta_r H^\circ, \quad (7)$$

$$\Delta_{sol}S^\circ = \Delta_{sol}H^\circ / T + R \ln x^{hyp}, \quad (8)$$

$$x^{hyp} = x \exp[-\Delta_r G^\circ / RT], \quad (9)$$

где $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ(1 - T/T_{imp})$ – изменение энергии Гиббса для реакции образования кристаллосольвата по уравнению: $C_{60}(s) + nS(liq) = C_{60}S_n$. Изменение энтропии данного процесса при T_{imp} вычисляется по формуле: $\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ / T_{imp}$, и в расчетах предполагается независимость $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ от температуры. Термодинамические параметры C_{60} в состоянии идеального газа и в кристалле были взяты из работы [20]. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Большие положительные значения изменения энергии Гиббса растворения $\Delta_{sol}G^\circ$ определяются большим энтропийным вкладом. Так как в изученном нами температурном интервале величины энтальпии сублимации фуллеренов практически не изменяются, то энтальпия сольватации не зависит от температуры. Величина $\Delta_{solv}G^\circ$ отрицательна, и ее значение определяет энтальпийная составляющая. В то же время изменения энергии Гиббса сольватации фуллерена с температурой в основном определяются энтропийным фактором. Как видно из представленных в табл. 3 данных, с повышением температуры он становится более

значимым. Это приводит к тому, что сольватация фуллерена при низких температурах более выгодна, чем при высоких. Также необходимо отметить, что фуллерен лучше сольватирован в $C_6H_5CH_3$, чем в CCl_4 . Это и обуславливает его более высокую растворимость в $C_6H_5CH_3$ по сравнению с CCl_4 .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32696).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
2. Zhou X., Liu J., Jin Z. et al. // Fullerene Sci. and Technol. 1997. V. 5. № 1. P. 285.
3. Ruoff R.S., Malhotra R., Huestis D.L. et al. // Nature. 1993. V. 362. P. 140.
4. Ruelle P., Farina-Cuendet A., Kesselring U.W. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 1777.
5. Smith A.L., Walter E., Korobov M.V. et al. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 6775.
6. Коробов М.В., Миракьян А.Л., Авраменко Н.В. и др. // Докл. АН. 1996. Т. 349. № 3. С. 346.
7. Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 13. P. 3379.
8. Sivaraman N., Dhamodaran R., Kaliappan I. et al. // J. Org. Chem. 1992. V. 57. P. 6077.
9. Beck M.T., Mandi G. // Fullerene Sci. and Technol. 1997. V. 5. № 2. P. 291.
10. Beck M.T. // Pure and App. Chem. 1998. V. 70. № 10. P. 1881.

11. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика / Пер. с англ. Е.Л. Розенберга, С.И. Коппеля. М.: Мир, 1976. 542 с.
12. *Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 1339.
13. *Yin J., Wang B.-H., Li Z.-F. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 1996. V. 28. P. 1145.
14. *Smith A.L., Strawhecker K., Shirazi H. et al.* // Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials / Ed. by K.M. Kadish, R.S. Ruoff. 1997. PV 97 – 14. P. 599.
15. *Doome R.J., Dermaut S., Fonseca A. et al.* // Fullerene Sci. and Technol. 1997. V. 5. № 7. P. 1593.
16. *Islamova N.I., Kinchin A.N., Kozlov A.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2005. V. 15. № 2. P.86.
17. *Avramenko N.V., Mirakyan A.L., Korobov M.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 299. P. 141.
18. *Barrio M., Lopes D.O., Tamarit J.L. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. P. 78.
19. *Nagano Y., Tamura T.* // Ibid. 1996. V. 252. P. 362.
20. *Дукуй В.В., Кабо Г.Я.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 107.

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА
ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ**

УДК 541.8;537.226

**СВЧ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ФТОРИДОВ КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ**

© 2006 г. Д. В. Логинова, А. С. Лилеев, А. К. Лященко

Российская академия наук

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

E-mail: lilaser@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2006 г.

Изучены высокочастотные диэлектрические свойства водных растворов фторидов калия и цезия на частотах 13–25 ГГц в широкой области концентраций в интервале температур 288–308 К. Рассчитаны статическая диэлектрическая проницаемость (ϵ_s), время (τ) и энтальпия активации (ΔH_{ϵ}^{++}) процесса диэлектрической релаксации. Показано, что нарушающее воздействие ионов на сетку водородных связей воды в растворах фторидов выражено в значительно меньшей степени по сравнению с растворами других галогенидов.

Структура и свойства водных растворов фторидов щелочных металлов изучались разными экспериментальными методами [1–7]. Методы высокочастотной диэлькометрии и диэлектрической спектроскопии также применялись для этих целей [8–14]. Диэлектрические свойства водных растворов фторидов калия исследованы в работах [8–11]. Однако измерения проводились лишь при одной температуре на двух-трех частотах. Диэлектрические свойства водных растворов фторида аммония исследованы в интервале температур 278–328 К, но только на трех частотах 9.4, 14, 25 ГГц [13].

Наиболее подробно исследованы СВЧ-диэлектрические свойства водных растворов фторидов натрия [14], калия [12, 14] и цезия [14]. В разбавленных растворах фторидов калия и натрия (0.098–0.86 М) измерения выполнены в широком интервале частот (0.45–89 ГГц). В [14] показано наличие сольватно-разделенных ионных пар в водных растворах фторидов калия и натрия. При более высоких концентрациях (≥ 1 М) растворы фторидов калия и цезия изучены на частотах 2.5, 8.262, 10.015, 11.88, 27.2, 38.5 ГГц. Однако отсутствуют измерения в частотном интервале 12–27 ГГц, наиболее важном для нашего рассмотрения, так как он соответствует области максимальной дисперсии диэлектрической проницаемости воды в растворах и позволяет наиболее точно рассчитывать параметры релаксации молекул воды. Кроме того, измерения были выполнены лишь при одной температуре 298 К. Это не позволяет рассчитывать активационные характеристики процесса диэлектрической релаксации,

на основе которых можно делать выводы об изменении степени связанности и структурированности сетки водородных связей воды под воздействием растворенных ионов.

В данной работе измерения высокочастотных диэлектрических свойств осуществлялись в области максимальной дисперсии диэлектрической проницаемости воды при 288, 298 и 308 К. Этот температурный интервал был выбран, так как в нем линейна зависимость логарифма времени диэлектрической релаксации от обратной температуры. Как следует из работ [15, 16], ионы калия и цезия являются отрицательно гидратированными, а ион фтора положительно гидратирован. Таким образом, на примере водных растворов фторидов калия и цезия мы можем проследить, как изменяются диэлектрические параметры от концентрации и температуры при отрицательно гидратированных катионах и положительно гидратированном анионе, образующем сильные водородные связи с молекулами воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ' и потери ϵ'' водных растворов фторидов калия и цезия в широкой области концентраций (молярность $m = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ моль/кг воды) на частотах $f = 13, 14, 16, 18.9, 22, 25$ ГГц, при температурах 288, 298, 308 К. Для измерений комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов в сантиметровом диапазоне длин волн использован метод “цилиндрического стерженька” в волноводе [17]. Более подробно аппаратура и методика измерений описана в [18, 19].

Таблица 1. Электропроводность (κ , См/м), энергия активации электропроводности (E_a , кДж/моль), ионные потери водных растворов фторида калия (m – моляльность)

m	κ	E_a	ϵ_i'' при f , ГГц				
			13	16	18.9	22	25
288 К							
0.50	3.9		5.4	4.4	3.7	3.2	2.8
1.00	7.023		9.7	7.9	6.7	5.8	5.1
2.00	11.3		15.6	12.7	10.8	9.2	8.1
3.00	15.29		21.2	17.2	14.6	12.5	11.0
4.00	18.16		25.1	20.4	17.3	14.9	17.3
5.00	20.31		25.6	20.8	17.6	15.2	13.3
298 К							
0.50	4.794	14.3	6.6	5.4	4.6	3.9	3.5
1.00	8.597	13.9	11.9	9.7	8.2	7.0	6.2
2.00	13.71	13.9	19.0	15.4	13.1	11.2	9.9
3.00	18.71	13.9	25.9	21.1	17.8	15.3	13.5
4.00	22.21	13.9	30.8	25.0	21.2	18.2	16.0
5.00	24.9	14.0	34.5	28.0	23.7	20.4	17.9
308 К							
0.50	5.75		8.0	6.5	5.5	4.7	4.1
1.00	10.25		14.2	11.5	9.8	8.4	7.4
2.00	16.46		22.8	18.5	15.7	13.5	11.9
3.00	22.31		30.9	25.1	21.3	18.3	16.1
4.00	26.44		36.6	29.7	25.2	21.6	19.0
5.00	29.7		41.1	33.4	28.3	24.3	21.4

Значения относительной погрешности ϵ' и ϵ'' составляют 1.5–2 и 2–2.5% соответственно. Растворы для исследований готовились весовым методом из солей KF и CsF квалификации “ос.ч.” и бидистиллята.

Водные растворы электролитов являются проводящими жидкостями. Диэлектрические потери таких систем имеют две составляющие: дипольную и ионную. Поэтому для определения дипольных потерь следует учитывать потери, вносимые электропроводностью. С этой целью была измерена низкочастотная удельная электропроводность водных растворов фторидов калия и цезия (на частоте 1 кГц). Удельную электропроводность κ измеряли в U-образной стеклянной ячейке с гладкими платиновыми электродами цифровым

измерителем Е 7–8 на частоте 1 кГц. Термостатирование ячейки осуществлялось в термостате У–8 с точностью ± 0.05 К. Погрешность измерения электропроводности не превышала $\pm 0.5\%$. Дипольные потери рассчитывались по формуле

$$\epsilon_d'' = \epsilon'' - \epsilon_i'', \quad (1)$$

где $\epsilon_i'' = \kappa/\epsilon_0\omega$ – ионные потери, ω – круговая частота, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения κ и ϵ_i'' приведены в табл. 1, 2. Видно, что растворы фторида цезия обладают более вы-

Таблица 2. Электропроводность (κ , См/м), энергия активации электропроводности (E_a , кДж/моль), ионные потери водных растворов фторида цезия (m – моляльность)

m	κ	E_a	ϵ'' при f , ГГц					
			13	14	16	18.9	22	25
288 К								
0.50	3.806		5.3		4.3	3.6	3.1	2.7
1.00	7.074		9.8		8.0	6.7	5.8	5.1
2.00	12.49		17.3		14.1	11.9	10.2	9.0
2.97	16.38		18.4		22.7	15.6	13.4	11.8
3.99	19.76		27.4		22.2	18.8	16.2	14.2
5.00	22.31		30.9		18.3	21.2	18.3	16.1
6.00	24.05		33.3		19.7	22.9	19.7	17.3
298 К								
0.50	4.643	13.8	6.4	6.0	5.2	4.4	3.8	3.3
1.00	8.59	13.4	11.9	11.0	9.7	8.2	7.0	6.2
2.00	15.05	12.8	20.9	19.4	16.9	14.3	12.3	10.8
2.97	19.64	12.7	27.2	25.3	22.1	18.7	16.1	14.1
3.99	23.59	12.3	32.6	30.3	26.5	22.4	19.3	17.0
5.00	26.51	12.0	36.7	34.1	29.8	25.2	21.7	19.1
6.00	28.85	12.1	39.6	36.7	32.1	27.2	23.4	20.6
308 К								
0.50	5.518		7.7	7.1	5.3	5.3	4.5	4.0
1.00	10.18		14.1	13.1	9.7	9.7	8.3	7.3
2.00	17.7		24.5	22.8	16.9	16.9	14.5	12.7
2.97	23.09		32.0	29.7	22.0	22.0	18.9	16.6
3.99	27.62		38.3	35.5	26.3	26.3	22.6	19.9
5.00	30.91		42.8	39.7	29.4	29.4	25.3	22.2
6.00	33.43		46.3	43.0	31.8	31.8	27.3	24.0

сокой электропроводностью и ионными потерями, чем растворы фторида калия.

Значения ϵ' и ϵ''_d растворов приведены в табл. 3, 4. Для всех изученных частот ϵ' уменьшается с ростом концентрации соли. Различия значений ϵ' растворов фторидов калия и цезия невелики и часто лежат в пределах погрешности эксперимента. Концентрационные зависимости ϵ''_d водных растворов фторидов калия и цезия убывают. Значения ϵ''_d водных растворов фторида цезия выше,

чем фторида калия при всех исследованных частотах и температурах. Было проведено сопоставление ионных и дипольных потерь на различных частотах (табл. 5). С увеличением концентрации растворов и с повышением температуры значительно увеличивается вклад ионных потерь в величину ϵ'' . Это затрудняет получение точных значений ϵ''_d растворов при высоких концентрациях и температурах.

Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости в данных системах при

Таблица 3. Диэлектрическая проницаемость и дипольные потери водных растворов фторида калия

<i>m</i>	13 ГГц		16 ГГц		18.9 ГГц		22 ГГц		25 ГГц	
	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d
288 К										
вода	47.6	38.3	39.7	38.4	33.5	37.2	28.3	35.4	24.3	33.4
0.50	44.9	35.1	37.6	35.0	32.4	34.3	27.7	33.0	23.7	30.8
1.00	42.5	32.5	35.8	32.1	30.8	31.5	26.8	30.6	23.2	28.9
2.00	39.7	29.0	34.0	28.9	29.2	28.6	25.6	27.9	22.2	25.9
3.00	36.3	25.3	31.9	25.7	27.5	25.0	24.5	24.3	21.1	22.9
4.00	33.2	22.2	29.3	22.4	25.5	22.0	22.6	21.4	20.2	20.4
5.00	30.8	19.1	26.7	19.4	24.1	24.1	21.7	18.5	19.3	17.7
298 К										
вода	55.5	34	48.5	36.1	42.5	36.7	36.9	36.4	32.4	35.5
0.50	53.3	29.3	46.5	33.0	41	33.5	36	33.4	31.2	32.4
1.00	50.7	26.6	44.5	29.5	39.1	30.8	33.4	30.4	30.2	29.8
2.00	48.0	23.3	41.5	26.0	36	27.1	31.3	27.1	28.6	26.8
3.00	44.6	18.9	39.0	22.7	33.7	23.9	30	24.0	26.4	23.5
4.00	41.8	41.8	36.4	19.9	31.6	20.6	28.6	21.2	24.5	20.2
5.00	39.2	13.2	34.9	17.0	29.5	18.5	25.7	18.6	22.8	17.8
308 К										
вода	59.7	28.8	54.2	31.9	49.1	33.7	44.0	34.7	39.5	35.0
0.50	56.8	25.8	51.7	29	46.5	30.8	41.0	32.3	37.1	32.5
1.00	54.0	23.2	49.1	26.7	44.6	28.9	39.0	30.0	34.6	30.3
2.00	49.0	19.9	45.0	23.1	41.0	24.8	36.2	26.6	31.9	26.9
3.00	45.7	17.0	41.7	19.4	38.1	20.9	33.9	22.7	29.0	22.9
4.00	43.0	14.6	39.7	16.4	35.6	18.9	31.8	20.1	27.4	20.8
5.00	40.3	11.3	37.3	14.3	33.7	16.6	29.5	18.1	25.9	18.3

всех изученных температурах и концентрациях соли описывается уравнением Коула–Коула:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon'_s - \epsilon_\infty}{1 + i\tau\omega^{1-\alpha}}, \quad (2)$$

где ϵ'_s – низкочастотный предел области дисперсии, который в отсутствие добавочных низкочастотных процессов является статической диэлектрической константой ϵ_s , τ – время диэлектриче-

ской релаксации, α – параметр распределения времен релаксации, ϵ_∞ – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии. Для растворов было принято $\epsilon_\infty = 5$. Температурная и концентрационная зависимости этого предела не учитывались, также как и в работах [20, 21], где было показано, что изменения значений ϵ_s и τ , обусловленные небольшими отличиями ϵ_∞ от 5, находятся в пределах погрешности определения ϵ_s и τ .

Таблица 4. Диэлектрическая проницаемость и дипольные потери водных растворов фторида цезия

<i>m</i>	13 ГГц		14 ГГц		16 ГГц		18.9 ГГц		22 ГГц		25 ГГц	
	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d
288 К												
0	47.6	38.3	–	–	39.7	38.4	33.5	37.2	28.3	35.4	24.3	33.4
0.50	44.7	35.7	–	–	38.0	35.5	32.1	35.2	27.7	33.1	23.6	31.4
1.00	42.1	33.2	–	–	36.3	33.2	30.6	32.5	26.7	31.3	23.1	29.9
2.00	38.5	29.9	–	–	34.2	29.8	29.0	28.9	24.9	27.7	21.8	26.9
2.97	35.5	35.5	–	–	31.9	26.2	27.2	25.6	23.4	24.7	21.1	23.7
3.99	31.8	31.8	–	–	28.3	22.6	25.3	22.4	22.3	21.7	19.6	20.9
5.00	29.7	29.7	–	–	26.8	19.8	23.9	19.9	21.0	19.2	19.1	18.4
6.00	27.5	27.5	–	–	25.1	16.9	22.7	16.9	20.2	16.6	18.3	15.8
298 К												
0	55.5	34.0	53.1	34.9	48.5	36.1	42.5	36.7	36.9	36.4	32.4	35.5
0.50	53.1	31.1	50.8	31.8	46.3	32.8	41.3	33.7	35.6	33.3	31.3	32.7
1.00	50.2	27.9	47.8	28.6	44.0	30.1	38.6	31.1	34.0	31.0	30.1	29.5
2.00	46.8	24.6	45.2	25.6	41.1	26.6	36.3	27.2	31.7	27.2	28.2	26.5
2.97	44.2	21.4	41.9	22.2	38.9	23.6	33.4	24.3	29.8	24.2	26.6	23.7
3.99	40.9	18.1	39.5	19.1	36.3	19.9	31.3	21.1	28	21.3	25.5	21.3
5.00	38.5	15.8	36.9	16.9	34.0	17.5	29.8	19.0	25.8	18.9	23.9	19.0
6.00	36.5	14.0	35.1	15.0	32.0	16.0	28.3	17.3	24.6	17.6	22.3	17.0
308 К												
0	59.7	28.8	57.9	30.0	54.2	31.9	49.1	33.7	43.9	34.7	39.5	35.0
0.50	56.9	26.4	55.2	27.2	51.4	29.7	47.0	31.8	42.1	31.9	38.4	32.7
1.00	54	24.1	52.2	24.9	48.4	26.5	43.9	28.5	39.8	29.2	35.8	30.2
2.00	49.9	21.1	48.2	22.1	45.9	23.6	41.3	25.9	36.8	26.5	32.8	27.1
2.97	46.7	17.8	45.1	18.9	42.7	20.7	38.6	22.5	34.5	23.5	30.2	24.3
3.99	43.9	14.7	42.1	15.8	39.3	17.6	36.0	19.6	32.3	20.5	28.3	21.4
5.00	40.9	13.5	39.8	13.5	37.5	14.9	34.0	16.7	30.5	18.3	26.1	19.0
6.00	38.7	11.2	37.4	11.2	35.5	13.1	32.2	14.7	29.2	16	24.9	16.8

Уравнение (2) при разделении ϵ^* на действительную и мнимую части приобретает вид:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{1 + (\tau\omega)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)}{1 + (\tau\omega)^{2(1-\alpha)} + 2(\tau\omega)^{(1-\alpha)} \sin(\pi\alpha/2)} (\epsilon'_s - \epsilon_\infty), \quad (3)$$

Таблица 5. Значения ϵ'_i (в % от ϵ'') для растворов KF и CsF

<i>T</i> , К	<i>f</i> , ГГц	KF	CsF	KF	CsF
<i>m</i> = 0.5					
288	13	12	13	57	51
308	13	21	22	75	76
<i>m</i> = 5					
288	25	7	8	43	47
308	25	10	10	53	54

$$\epsilon'' =$$

$$= \frac{(\tau\omega)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + (\tau\omega)^{2(1-\alpha)} + 2(\tau\omega)^{(1-\alpha)} \sin(\pi\alpha/2)} (\epsilon'_s - \epsilon_\infty). \quad (4)$$

На комплексной плоскости: по оси действительных чисел ϵ' , а по оси мнимых ϵ''_d были построены круговые диаграммы. На рис. 1 представлены полученные диаграммы Коула–Коула водных растворов фторидов калия и цезия. Низкочастотный предел области дисперсии ϵ'_s определяли по диаграммам Коула–Коула круговой экстраполяцией на нулевую частоту. С ростом концентрации соли значения ϵ'_s убывают. В интервале концентраций $m = 0.5\text{--}3$ значения статической диэлектрической проницаемости растворов фторида цезия выше, чем фторида калия.

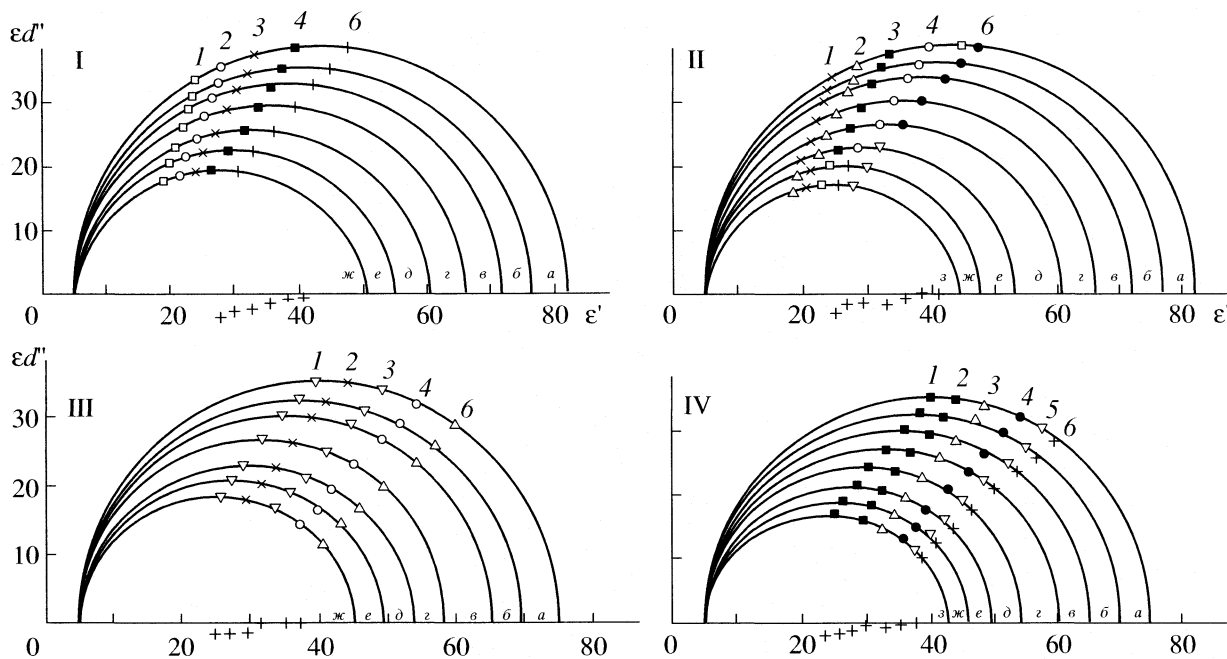


Рис. 1. Диаграммы Коула–Коула водных растворов фторидов калия (I, II) и цезия (III, IV) при 288K (I, III) и 308K (II, IV). $m = 0$ (а), 0.50 (б), 1.00 (в), 2.0 (г), 3.00 (д), 4.00 (е), 5.00 (ж) и 6.00 (з); $f = 25$ (1), 22 (2), 18.9 (3), 16 (4), 14 (5), 13 ГГц (6).

Температурные зависимости ϵ'_s в первом приближении являются линейными. С ростом концентрации соли зависимость ϵ'_s растворов фторида цезия от температуры становится слабее и практически исчезает для $m = 6$ (рис. 2). Значения ϵ'_s водных растворов фторида калия, так же, как воды, уменьшаются с ростом температуры (табл. 6). С ростом концентрации растворов фторида калия коэффициент наклона температурных зависимостей ϵ'_s фактически не меняется.

На рис. 3 представлены диаграммы Коула–Коула водных растворов фторидов калия и цезия, содержащие наши результаты и данные [12, 14]. Наблюдается хорошее соответствие результатов на высоких частотах. На низких частотах (начиная с 8 ГГц) возникают расхождения. В работе [14] при концентрациях растворов 0.098–0.833 М фторида калия приведены значения ϵ'_s (низкочастотный предел области релаксации молекул воды) и ϵ_s (низкочастотный предел области релаксации сольватно-разделенных ионных пар). Отличие между значениями ϵ'_s и ϵ_s составляет ~2%. Значения ϵ'_s , полученные в [14], согласуются с нашими данными. Исходя из диаграмм Коула–Коула водных растворов фторидов калия и цезия, построенных по ϵ' и ϵ''_d совместно с литературными данными при 298 К (рис. 3) рассчитаны ϵ_s . Значения ϵ_s

отличаются от наших данных в пределах погрешности (табл. 6, 7).

Время релаксации, найденное из совместных диаграмм, выше на 2–4%, чем полученное нами, но меньше приведенного в [12, 14]. Время диэлектрической релаксации τ во всех случаях находили графически с использованием метода, в котором анализируется частотная зависимость функции

$$f = [(\epsilon_s - \epsilon')^2 + (\epsilon''_d)^2] / [(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + (\epsilon''_d)^2].$$

Данная функция в логарифмическом масштабе соответствует прямой линии, а точка пересечения функции f с осью абсцисс отвечает частоте максимума дипольных потерь ω_0 , $\tau = 1/\omega_0$. Для вычисле-

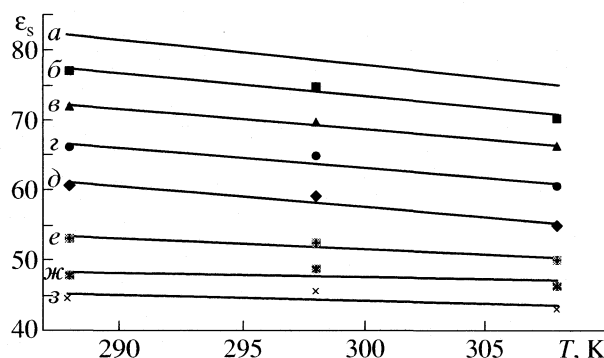


Рис. 2. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s водных растворов CsF, а–з – см. рис. 1.

Таблица 6. Диэлектрические свойства водных растворов фторидов калия

m	288 К			298 К			308 К			ΔH_{ϵ}^{++}	ΔG_{ϵ}^{++}	$T\Delta S_{\epsilon}^{++}$
	ϵ_s	τ , пс	α	ϵ_s	τ , пс	α	ϵ_s	τ , пс	α	кДж/моль		
0	82.1	11.0	0.00	78.4	8.25	0.00	74.9	6.45	0.00	17.2	9.8	7.4
0.50	76.5	10.8	0.01	71.8/73.0	7.8	0.00	69.7	6.5	0.00	16.4	9.5	7.0
1.00	71.8	10.7	0.03	66.9/68.9	7.7	0.01	65.4	6.5	0.00	15.5	9.4	6.0
2.00	66.2	10.6	0.05	62.1/62.3	7.6	0.05	58.4	6.3	0.00	15.5	9.4	6.1
3.00	60.8	10.5	0.09	55.2/55.9	7.3	0.05	53.9	6.3	0.07	12.5	9.3	3.2
4.00	54.9	10.4	0.11	51.2/51.0	7.3	0.10	49.4	6.2	0.07	11.6	9.3	2.3
5.00	50.7	10.4	0.16	47.0/47.0	7.3	0.13	45.2	6.2	0.07	10.1	9.3	0.8

Примечание. Второе указанное значение ϵ_s при 298 К определялось с учетом как собственных, так и литературных данных [12, 14].

ния активационных параметров процесса релаксации (энтальпии ΔH_{ϵ}^{++} , энергии Гиббса ΔG_{ϵ}^{++} и энтропии ΔS_{ϵ}^{++}) были применены соотношения теории абсолютных скоростей реакций. Зависи-

мость $\ln \tau$ от обратной температуры для исследуемых растворов в рассматриваемом интервале температур приблизительно линейна. Параметры ϵ_s , τ , α , ΔH_{ϵ}^{++} , ΔG_{ϵ}^{++} и $T\Delta S_{\epsilon}^{++}$ рассчитаны с использованием диаграмм, приведенных на рис. 1, представлены в табл. 6, 7 и на рис. 4, 5. Значения τ , определенные в серии расчетов для разного набора исследованных частот, совпадают (в пределах погрешности.) Это доказывает правильность выбора модели Коула–Коула. Таким образом, изучая данную релаксационную область, мы рассматриваем релаксацию, не перекрытую влиянием потерь, связанных с релаксацией сольватно-разделенных ионных пар.

На рис. 4 при 298 К проведено сопоставление значений τ водных растворов фторидов калия и цезия, полученных нами и имеющих в литера-

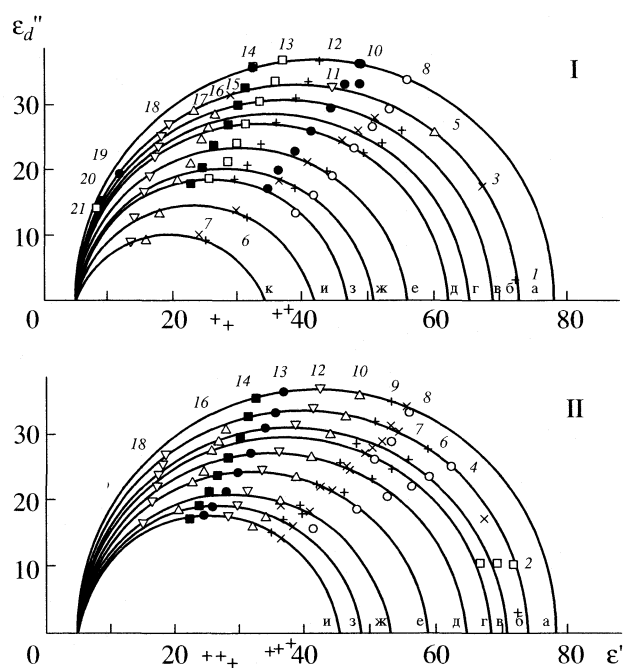


Рис. 3. Диаграммы Коула–Коула водных растворов фторидов калия (I) и цезия (II) при 298 К. $f = 1.1$ (1), 2.5 (2), 5.3 (3), 8.262 (4), 9.2 (5), 10.015 (6), 11.88 (7), 13 (8), 14 (9), 16 (10), 16.5 (11), 18.9 (12), 22 (13), 25 (14), 27 (15), 27.2 (16), 33 (17), 38.5 (18), 60 (19), 75 (20), 89 ГГц (21); 8–10 и 12–14 – наши измерения, остальные – [12, 14]; $m = 0$ (а), 0.50 (б), 1.00 (в), 1.5 (г), 2.0 (д), 3.00 (е), 4.00 (ж), 5.00 (з), 6.00 (и) и 8.00 (к).

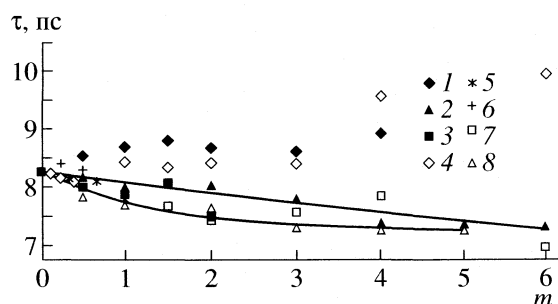


Рис. 4. Концентрационные зависимости времени диэлектрической релаксации τ водных растворов CsF (1, 2, 8) и KF (3–7) по разным экспериментальным данным: 1 – [12], 2 – наши данные, 4 – [12, 14], 5 – [9], 6 – [10]; 3, 7 – на частотах 27.2, 38.5 ГГц, наш расчет по данным [12]; 8 – CsF на частотах 27.2, 38.5 ГГц, наш расчет по данным [12].

Таблица 7. Диэлектрические свойства водных растворов фторидов цезия

m	288 К			298 К			308 К			$\Delta H_{\varepsilon}^{++}$	$\Delta G_{\varepsilon}^{++}$	$T\Delta S_{\varepsilon}^{++}$
	ε_s	τ , пс	α	ε_s	τ , пс	α	ε_s	τ , пс	α	кДж/моль		
вода	82.1	11.0	0.00	78.4	8.3	0.00	74.9	6.5	0.00	17.8	9.7	8.1
0.50	77.0	10.9	0.00	74.5/74.0	8.2	0.03	70.1	6.3	0.00	17.1	9.6	7.5
1.00	71.9	10.8	0.00	69.2/70.7	8.0	0.04	65.4	6.3	0.01	17.6	9.5	8.1
2.00	66.0	10.7	0.02	64.7/64.6	8.0	0.09	60.3	6.3	0.02	17.1	9.5	7.6
2.97	60.6	10.6	0.06	58.9/58.8	7.8	0.10	54.3	6.2	0.02	16.7	9.5	7.2
3.99	53.1	10.5	0.06	52.5/52.9	7.4	0.11	49.8	6.1	0.05	17.2	9.3	7.8
5.00	47.8	9.9	0.08	48.7/48.7	7.4	0.14	46.1	6.1	0.08	15.2	9.3	5.8
6.00	44.5	9.9	0.15	45.5/45.5	7.3	0.15	42.9	6.1	0.12	15.7	9.3	6.4

Примечание. Второе указанное значение ε_s при 298 К определялось с учетом как собственных, так и литературных данных [12].

туре. Значения τ , полученные в эксперименте при концентрациях $m \leq 1$, хорошо согласуются. В работах [12, 14] значения τ с ростом концентрации раствора увеличиваются и превышают значения, полученные нами, на 8–20%. Такое различие может быть вызвано тем, что измерения проводились в различающихся частотных диапазонах, и тем, что расчет τ производился разными способами.

Нами были рассчитаны τ водных растворов фторидов калия и цезия при $m > 1$ с использованием значений ε' и ε'' из [12], взятых только на частотах 38.5 и 27.2 ГГц. При таком расчете значения τ убывают с ростом концентрации и близки к полученным в настоящей работе (рис. 4). Изменение τ с частотой в данном случае, возможно, свидетельствует о том, что при $m > 1$ на частотах 8.26, 10, 11.8 ГГц проявляется релаксация не только молекул воды, но и сольватно-разделенных ионных пар, выделенных на более низких частотах. Тогда объясняются возрастающие концентрационные зависимости τ в работе [12].

С ростом концентрации солей происходит уменьшение времени диэлектрической релаксации τ растворов фторидов калия и цезия (рис. 4, 5). Зависимость τ от концентрации является более сильной при 288 К. Значения τ при 288 и 298 К растворов фторида калия ниже, чем растворов фторида цезия. При 308 К значения τ различаются в пределах погрешности. Как видно из рис. 5, величины $\Delta H_{\varepsilon}^{++}$ растворов фторида калия и цезия также уменьшаются с ростом концентрации соли по сравнению с чистой водой.

Таким образом, уменьшение τ и $\Delta H_{\varepsilon}^{++}$ свидетельствует о нарушении сетки Н-связей воды рас-

творенными ионами в исследованных растворах. Однако оно значительно меньше, чем в растворах хлорида калия [22]. Наблюдается следующий ряд изменений τ и $\Delta H_{\varepsilon}^{++}$ вода > фторид цезия > > фторид калия > хлорид калия. Уменьшение значений τ и $\Delta H_{\varepsilon}^{++}$ в рассматриваемом ряду указывают на увеличение вращательной подвижности молекул воды и уменьшение степени связанности сетки водородных связей. В растворах фторидов, где ион фтора образует сильные связи с молекулами воды, дестабилизация исходной структуры воды значительно меньше, чем в других случаях.

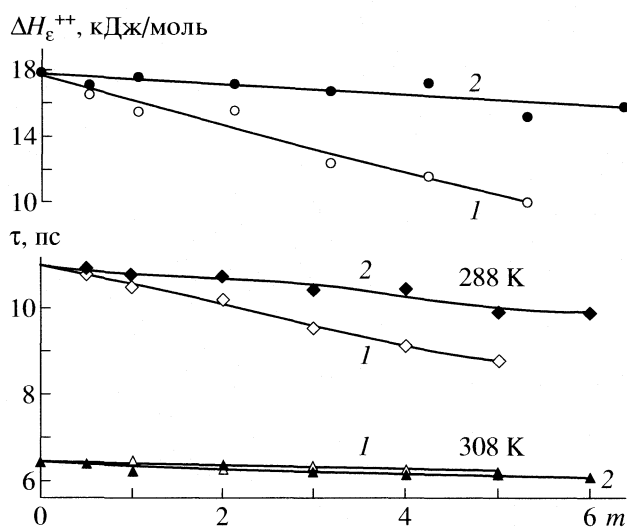


Рис. 5. Концентрационные зависимости времени τ и энthalпии активации $\Delta H_{\varepsilon}^{++}$ диэлектрической релаксации водных растворов KF (1) и CsF (2).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В.В., Тростин В.Н. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 4. С. 60.
2. Федотова М.В. Метод интегральных уравнений в структурных исследованиях водных растворов 1 : 1 электролитов в широких интервалах параметров состояния. Дис. ... докт. хим. наук. Иваново, 2005. 365 с.
3. Schaumburg K., Deverell C. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 2495.
4. Deverell C., Schaumburg K., Bernstein H. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 1276.
5. Tong J., Langford C., Stengle T. // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 1721.
6. Larson J., McMahon T. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 2944.
7. Lyashchenko A.K. // Relaxation Phenomena in Condensed Matter Ed. by W. Coffey. Advances in Chem. Phys. Ser. 1994. V. 87. P. 379.
8. Harris F., O'Konski C. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 310.
9. Haggis G., Hasted J., Buchanan T. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1453.
10. Hasted J., Riston D., Collie C. // Ibid. 1948. V. 16. P. 1.
11. Kraeft W., Gerdes E. // Z. Phys. Chem. 1965. B. 228. S. 331.
12. Barthel J., Kruger J., Schollmeyer E. // Z. Phys. Chem. NF 1977. B. 104. S. 59.
13. Лященко А.К., Коковина Г.В., Лилеев А.С. // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. С. 88.
14. Buchner R., Heftner G., Barthel J. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1994. V. 90. P. 2475.
15. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР. Москва. 1957. 182 с.
16. Buslaeva M.N., Samoilov O.Ya. // The Chemical Physics of Solvation / Ed. by R. Dogonadze et al. N.Y. etc: Elsevier, 1985. P. 391-414.
17. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах, М.: Изд-во физ.-мат. лит. 1963. 402 с.
18. Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 250.
19. Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. и др. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 10. С. 1686.
20. Засецкий А.Ю., Лященко А.К. М., 1999. 63 с. Деп. ВИНТИ. 06.07.99. № 2181-В99.
21. Lyashchenko A.K., Zasetky A. Yu. // J. Mol. Liquids. 1998. V. 77. P. 61.
22. Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 9. С. 1558.

**МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА
ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ**

УДК 541.8

**О ВРЕМЕНИ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
РАЗЛИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

© 2006 г. Д. Б. Каюмова, Ю. П. Сырников, **Н. В. Пенкина**, М. Н. Родникова

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

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 22.03.2006 г.

Время структурной релаксации в рядах различных жидкостей (алканов, алифатических спиртов и диолов) рассчитано из данных по сдвиговой вязкости и теплоте испарения на единицу объема. Показано, что жидкости, обладающие пространственной сеткой водородных связей, (диолы) имеют времена структурной релаксации на один-два порядка бóльшие, чем жидкости, не обладающие ею (алканы, алифатические спирты).

Релаксационные процессы перестройки структуры жидкости в результате объемной деформации носят название структурной релаксации [1]. Эти процессы связаны с изменением объема и температуры и проявляются в виде объемной вязкости, определяющей диссипативные процессы в системе. Необычным свойством объемной вязкости является то, что она возникает лишь при адиабатическом процессе, так как изотермическая деформация не связана с появлением диссипативных сил. Микроскопическая картина объемной вязкости такая же, как и сдвиговой [2]. Именно это дало возможность оценки времени структурной релаксации по координатам τ_q в жидких си-

стемах по данным о сдвиговой вязкости и теплоте испарения на единицу объема [3, 4]:

$$\tau_q = \eta / Q_{\text{исп}}, \quad (1)$$

где τ_q – среднее время релаксации для величин, определяемых пространственными координатами, η – сдвиговая вязкость, $Q_{\text{исп}}$ – теплота испарения на единицу объема, которая может быть приравнена к внутренней энергии единицы объема.

Величина $Q_{\text{исп}}$ может быть рассчитана по уравнению

$$Q_{\text{исп}} = (\Delta_f H^\circ(298, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(298, \text{ж}))\rho / M, \quad (2)$$

Времена структурной релаксации

Вещество	$M \times 10^3$, кг/моль	$\rho \times 10^{-3}$, кг/м ³	$Q_{\text{исп}} \times 10^{-9}$, Дж/м ³	$\eta \times 10^3$, Па с	$\tau_q \times 10^{12}$, с
Вещества без пространственной сетки водородных связей					
Этанол	46.07	0.7851 [6]	0.72	1.08 [8]	1.50
n-Пропанол	60.09	0.7995 [7]	0.63	1.93 [7]	3.06
изо-Пропанол	60.09	0.7807 [7]	0.60	1.99 [7]	3.33
1-Бутанол	74.12	0.8058 [8]	0.56	2.56 [9]	4.58
2-Бутанол	74.12	0.8201 [10]	0.54	3.05 [11]	5.68
Гексан	86.18	0.6549 [12]	0.24	0.29 [13]	1.22
Гептан	100	0.6795 [14]	0.25	0.39 [13]	1.58
Октан	114.23	0.6986 [13]	0.26	0.54 [15]	2.10
Вещества, обладающие пространственной сеткой водородных связей					
Этиленгликоль	62.07	1.1130 [16]	1.02	16.16 [16]	16.25
1,3-Пропандиол	76.09	1.0547 [17]	1.00	40.07 [13]	39.99
1,2-Пропандиол	76.09	1.0364 [13]	0.97	46.40 [13]	47.85
1,2-Бутандиол	90.12	0.9989 [13]	0.81	57.46 [13]	70.72
1,3-Бутандиол	90.12	1.0059 [13]	0.76	97.25 [13]	128.1
1,4-Бутандиол	90.12	1.0126 [13]	0.89	72.62 [13]	81.50

где $\Delta_f H^\circ(298, \text{г})$ и $\Delta_f H^\circ(298, \text{ж})$ – стандартная теплота образования газообразного и жидкого вещества при 298 К, ρ – плотность жидкости при 298 К, M – молярная масса. В работе [5] по формулам (1) и (2) были рассчитаны времена структурной релаксации в алифатических спиртах. Было показано, что величина $Q_{\text{исп}}$, являющаяся структурно-энергетической характеристикой системы, с увеличением молекулярной массы заметно уменьшается, а величина τ_q , характеризующая динамику системы, увеличивается. Заметим, что мы рассматриваем среднее время релаксации, поскольку при объемной деформации в системе происходят разные процессы, каждый со своим временем структурной релаксации. Кроме того, мы рассматриваем только ту часть структурного времени релаксации, которая связана с изменением пространственных координат частиц.

В данной работе мы попытаемся сравнить времена структурной релаксации для нескольких рядов соединений, как обладающих пространственной сеткой водородных связей, так и не обладающих ею. Рассчитанные нами из литературных данных времена структурной релаксации приводятся в таблице.

Из таблицы видно, что во всех рядах соединений – алканах, алифатических спиртах и диолах – время структурной релаксации растет с увеличением молекулярной массы и зависит от строения молекулы (пропанол и изопропанол, 1,4- и 1,3-бутандиол). Но главный вывод, который можно сделать из таблицы, это то, что жидкости, обладающие пространственной сеткой водородных связей, – диолы – имеют времена структурной релаксации на 1–2 порядка больше, чем жидкости, не обладающие ею – алканы и алифатические спирты. Именно наличие трехмерной сетки Н-связей объясняет бóльшую вязкость диолов. Увеличение же $Q_{\text{исп}}$, обусловленное наличием пространственной сетки, значительно меньше, чем увеличение вязкости.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32605) и грантом ФИОХНМ-02.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. “Основы молекулярной акустики”. М.: Наука. 1964. С. 514
2. Мандельштам Л.И., Леонтович М.А. // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 438.
3. Сырников Ю.П. // Межвуз. сб. “Растворы – электролитные системы”. Иваново: ИХТИ, 1986. С. 10.
4. Syrnikov Y.P., Penkina N.V. // J. Mol. Liquids. 2003. V. 106. № 2-3. P. 215.
5. Пенкина Н.В., Сырников Ю.П., Каюмова Д.Б. // Журн. физ. химии 2005. Т. 79. № 8. С. 1531.
6. Peleteiro J., Troncoso J., Gonzalez-Salgado D. et al. // Int. J. Thermophys. 2004. V. 25. P. 787.
7. Ali A., Nain A.K., Chand D., Ahmad R. // Phys. Chem. Liq. 2005. V. 43. P. 205.
8. Nikam P.S., Shirsat L.N., Hasan M. // J. Chem. Eng. Data 1998. V. 43. P. 732.
9. Martinez S., Garriga R., Perez P, Gracia M. // Ibid. 2000. V. 45. P. 1182.
10. Faranda S., Foga G., Marchetti A. et al. // J. Mol. Liq. 2004. V. 111. P. 117.
11. Tu C.-H., Lee S.-L., Peng I.-H. // J. Chem. Eng. Data 2001. V. 46. P. 151.
12. Bolotnikov M.F., Neruchev Yu.A. // Ibid. 2003. V. 48. P. 739.
13. Aminabhavi T.M., Patil V.B. // Ibid. 1997. V. 42. P. 641.
14. Barbosa E.F.G., Sousa S.M.C., Santos M.S.C.S., Lampreia I.M.S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 556.
15. Trenzado J.L., Matos J.S., Segade L., Carballo E. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 974.
16. Родникова М.Н., Сырников Ю.П., Пенкина Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2303.
17. George J., Sastry N.V. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 1529.

УДК 541.12.036: 54.022

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ДАННЫМ ДЛЯ ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ ГОМОЛОГОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕКУРРЕНТНЫХ СООТНОШЕНИЙ

© 2006 г. И. Г. Зенкевич

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

E-mail: igor@IZ6246.spb.edu

Поступила в редакцию 05.10.2004.

После исправления 17.10.2005 г.

Предложен новый подход к расчету температур кипения ($T_{\text{кип}}$) органических соединений любых гомологических рядов при атмосферном давлении, основанный на впервые выявленной линейной зависимости этих констант от значений $T_{\text{кип}}$ для предыдущих гомологов, $T_{\text{кип}}(n) = aT_{\text{кип}}(n-1) + b$. Из такой зависимости получено рекуррентное соотношение для вычисления $T_{\text{кип}}$ органических соединений в пределах любых рядов по данным о трех более простых гомологах тех же рядов. Установлено, что с использованием средних значений коэффициентов a и b можно оценивать $T_{\text{кип}}$ любых органических соединений по значениям для одного предыдущего гомолога с точностью, не уступающей возможностям современного программного обеспечения АСД. Показано, что корреляции общего вида $P(n) = aP(n-1) + b$ наблюдаются не только для температур кипения органических соединений, но и для других их свойств P (показателей преломления, относительных плотностей и энергий ионизации). Сделан вывод о возможности создания единых алгоритмов расчета различных физико-химических констант органических соединений вместо известных ранее “частных” подходов для каждой из них.

Нормальные температуры кипения при атмосферном давлении ($T_{\text{кип}}$) относятся к числу важнейших физико-химических характеристик индивидуальных органических соединений, используемых для их идентификации [1]. Современный интерес к этим константам обусловлен возможностью их пересчета в такие аналитические параметры, как газохроматографические индексы удерживания, которые применимы для идентификации не только индивидуальных веществ, но и компонентов смесей. Известные базы справочных данных по константам органических веществ (например, Beilstein) весьма подробны и хорошо систематизированы, однако не все органические соединения по объективным причинам могут быть охарактеризованы значениями $T_{\text{кип}}$. В первую очередь это касается высших гомологов любых рядов, для которых их измерение при атмосферном давлении ограничено термическим разложением. Кроме того, некоторая часть значений $T_{\text{кип}}$, определенных для веществ невысокой степени чистоты, ненадежна и требует уточнения. По этим причинам задачи расчета температур кипения и проверки надежности экспериментальных данных сохраняют свою актуальность до настоящего времени.

Способы решения этих задач должны удовлетворять ряду априорных требований. Прежде всего, они должны быть основаны на легко доступных данных, точность которых не уступает тре-

буемой точности оценок $T_{\text{кип}}$. Если исходить из условия последующего пересчета $T_{\text{кип}}$ в индексы удерживания, то она должна быть не хуже 1–2 К, что эквивалентно ~5–10 ед. инд. и не превышает средней межлабораторной воспроизводимости газохроматографических индексов удерживания на стандартных неполярных фазах. С учетом этого критерия следует признать, что оценки $T_{\text{кип}}$ по структурам органических соединений с помощью, например, программного обеспечения АСД (HyperCube Corp., Канада), доверительные интервалы которых могут достигать ± 20 –30 К, относятся к сугубо ориентировочным.

Используемые до настоящего времени подходы к теоретическому расчету $T_{\text{кип}}$ можно отнести к четырем группам:

- 1) оценка $T_{\text{кип}}$ органических соединений на основании данных для других физико-химических констант тех же самых веществ;
- 2) расчет $T_{\text{кип}}$ из значений для других соединений, а именно структурных аналогов характеризуемых объектов;
- 3) выявление зависимостей, связывающих значения физико-химических констант с положением соединений в соответствующих гомологических рядах. (В случае нормальных линейных гомологов его характеристикой является число атомов углерода в молекуле, т.е. $T_{\text{кип}} = f(n)$);
- 4) вычисление $T_{\text{кип}}$ по аддитивным схемам.

Методы первой группы основаны на применении различных физико-химических соотношений [2, 3] и в целом характеризуются невысокой точностью. Способы расчета второго типа базируются на принципе структурной аналогии [4] или корреляционных зависимостях, связывающих физико-химические константы соединений разных таксономических групп (гомологических рядов, групп конгенеров и др.). Значения $T_{\text{кип}}$ гомологов, эквивалентных по положению в соответствующих рядах, в общем случае связаны линейно-логарифмическими соотношениями следующего вида [5]:

$$\lg T_{\text{кип}}(2) = a \lg T_{\text{кип}}(1) + bA + c, \quad (1)$$

где A – параметр, обеспечивающий эквивалентность положения сравниваемых гомологов в соответствующих рядах [$A = M_r, n, MR_D$, и т. д.]; a, b, c – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов; значения $T_{\text{кип}}$ выражены в К.

Этот способ обеспечивает максимальную известную в настоящее время точность предсказания температур кипения органических соединений, которая, однако, не может превышать точность экспериментальных данных для рядов сравнения.

Третья группа методов расчета осложняется принципиально нелинейным характером уравнений вида $T_{\text{кип}} = f(n)$ [6] и трудностями характеристики соединений, не относящихся к подгруппам нормальных линейных гомологов. Примерами аддитивных схем для оценок $T_{\text{кип}}$ являются способы, основанные на так называемых числах кипения N [7, 8]. Значения N оценивают по инкрементам различных атомов и структурных фрагментов молекул органических соединений $N = \sum N_i$ ($\text{CH}_2 - 3.15, \text{CH}_3 - 3.65, \text{H} - 1.20, \text{F} - 0.65, \text{Cl} - 3.40, \text{Br} - 5.88, \text{I} - 8.35, \text{Si} - 4.20$ и т. д.) с последующим использованием эмпирического уравнения $T_{\text{кип}} \approx 230N^{1/3} - 270$. Наличие в нем числовых коэффициентов, представленных с одной-двумя значащими цифрами, определяет соответствующее число надежных значащих цифр в получаемых результатах (сходный алгоритм использован в программном обеспечении ACD). Точность оценок $T_{\text{кип}}$ этими способами значительно уступает надежности линейно-логарифмических соотношений (1). Кроме того, идеология использования аддитивных схем для предсказания таких интенсивных свойств как температуры кипения остается необоснованной, что, однако, не препятствует использованию такого подхода для практических целей.

Разнообразие подходов и методов, рекомендованных для оценок $T_{\text{кип}}$, позволяет в каждом случае выбирать предпочтительные способы решения различных конкретных задач. Однако их сравнение показывает, что для этих целей можно

предложить и иные алгоритмы. Так, например, до настоящего времени неизвестны попытки расчета $T_{\text{кип}}$ органических соединений на основании значений для более простых гомологов тех же самых рядов, что, фактически, означает применение рекуррентных соотношений. Этот способ рассматривается в настоящей работе.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Значения $T_{\text{кип}}$ рассматриваемых органических соединений преимущественно заимствованы из справочного издания Beilstein [9] (4-е издание; с 1918 г. по настоящее время), а также других доступных источников информации, например [10, 11]. При наличии нескольких справочных значений $T_{\text{кип}}$ выбирали либо чаще всего повторяющиеся, либо величины с наибольшим числом значащих цифр, округленные до десятых долей К. В случае характеристики отдельных веществ диапазонами $T_{\text{кип}}$ использовали соответствующие средние значения. В соответствии с известными правилами представления справочных данных, их точность приблизительно равна единице последнего разряда приведенных значащих цифр. Например, значение $T_{\text{кип}}(n\text{-гексилфторида}) = 93.15^\circ\text{C}$ соответствует оценке $93.15 \pm 0.01^\circ\text{C}$, а $T_{\text{кип}}(n\text{-децилбензола}) = 298^\circ\text{C}$ – всего лишь $298 \pm 1^\circ\text{C}$.

Для вычисления параметров линейных корреляционных уравнений использовано программное обеспечение Origin (версия 4.1). Все соотношения охарактеризованы коэффициентами корреляции (ρ) и значениями генеральной дисперсии (s_0), являющимися мерой среднеквадратичных отклонений расчетных значений $T_{\text{кип}}$ от экспериментальных данных, т.е. интегральными оценками точности аппроксимации. Расчет $T_{\text{кип}}$ с помощью рекуррентных соотношений проводили по простейшей программе (QBasic), адаптированной для программируемого калькулятора CASIO PB 100. Аналитические решения линейных рекуррентных уравнений получены с использованием программного обеспечения MAPLE (версия 7).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Линейно-логарифмические соотношения общего вида (1) могут быть использованы для вычисления $T_{\text{кип}}$ органических соединений по значениям этих констант соединений не только для других рядов [5], но и одного и того же ряда. В таком случае в качестве аргументов для расчета $T_{\text{кип}}(n)$ выбирают величины $T_{\text{кип}}(n-k)$ ($k \geq 1$). Наиболее важным на практике случаем оказывается вариант использования данных для ближайшего предыдущего гомолога ($k = 1$). На таких исходных посылах базируется фактически рекуррентная

формула для вычисления $T_{\text{кип}}$ высших гомологов по данным о предыдущих:

$$\lg T_{\text{кип}}(n) = a \lg T_{\text{кип}}(n-1) + bA + c. \quad (2)$$

Однако экспериментальная проверка корректности зависимостей вида (2) на примере различных рядов показала, что для корреляции $T_{\text{кип}}(n) = f[T_{\text{кип}}(n-1)]$ нет необходимости использовать линейно-логарифмические уравнения вида (2), так как не меньшую точность обеспечивают простейшие линейные рекуррентные соотношения:

$$T_{\text{кип}}(n) = aT_{\text{кип}}(n-1) + b, \quad (3)$$

где коэффициенты a и b вычисляются методом наименьших квадратов; коэффициенты корреляции (ρ) во всех случаях составляют не менее 0.999.

По определению рекуррентные соотношения применимы только к функциям целочисленных аргументов, что полностью соответствует зависимостям свойств гомологов от количества атомов углерода в молекулах органических соединений.

В качестве приближенной оценки надежности оценок температур кипения ($\Delta T_{\text{кип}}$) по соотношению (3) можно использовать значения генеральной дисперсии s_0 . Более точные оценки можно получить с помощью известных формул метода наименьших квадратов [12]. Значения коэффициентов a уравнения (3) для разных рядов удовлетворяют условию $a < 1$.

Возможности аппроксимации температур кипения с использованием впервые выявленной зависимости (3) можно проиллюстрировать на примере бензола и его 11 нормальных линейных гомологов (табл. 1). Связь температур кипения каждого из них со значениями $T_{\text{кип}}$ предыдущих по положению в данном ряду соединений выражается следующим регрессионным рекуррентным уравнением для пар гомологов с порядковыми номерами от 2/1 до 12/11:

$$T_{\text{кип}}(n) = (0.939 \pm 0.005)T_{\text{кип}}(n-1) + (33.4 \pm 1.0), \\ \rho = 0.9999, \quad s_0 = 1.0 \quad (N = 11).$$

Графическая иллюстрация этой почти "идеальной" (коэффициент корреляции – четыре девятки после запятой!) линейной зависимости $T_{\text{кип}}$ представлена на рисунке.

Учитывая, что наибольшие аномалии всех физико-химических свойств типичны для одного-двух простейших гомологов, выявленную корреляцию можно еще более улучшить, исключив из рассмотрения константы бензола (пару значений 2/1). Тогда получаем

$$T_{\text{кип}}(n) = (0.946 \pm 0.003)T_{\text{кип}}(n-1) + (31.7 \pm 0.8), \\ \rho = 0.9999, \quad s_0 = 0.7 \quad (N = 10).$$

Для этого и других гомологических рядов подобное исключение из рассмотрения данных для про-

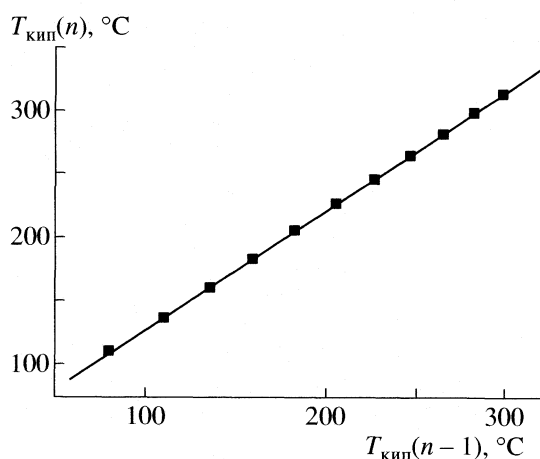
Таблица 1. Экспериментальные значения нормальных температур кипения n -алкилбензолов $C_6H_5-C_nH_{2n+1}$

n	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
0	80.1	4	183.3	8	264.4
1	110.6	5	205.5	9	282
2	136.2	6	226.1	10	298
3	159.2	7	246	11	313.2

стейших гомологов не является серьезным ограничением предлагаемого способа расчетов, так как справочные значения $T_{\text{кип}}$ для них обычно известны с высокой точностью.

Выявленная корреляция наблюдается для любых рядов органических соединений, некоторые из них (простейшие) перечислены в табл. 2. Во всех случаях коэффициенты корреляции составляют не менее 0.999, а значения s_0 , характеризующие среднюю точность получаемых оценок, – от 0.6 до 1.4. Отметим, что коэффициенты a в уравнениях вида (3) для разных рядов не одинаковы, а варьируют в диапазоне от 0.90 до 0.98. Особо следует подчеркнуть, что выявленная зависимость (3) выполняется не только для обычных рядов гомологов (гомологическая разность CH_2), но и для различных полимер-гомологических рядов (в качестве примера приведены перфторалканы с гомологической разностью CF_2).

Наряду с уравнением (3) может быть рекомендована иная рекуррентная процедура вычисления $T_{\text{кип}}$ высших гомологов на основании данных о трех последовательных предыдущих членах лю-



Графическая иллюстрация линейной зависимости $T_{\text{кип}}(n) = aT_{\text{кип}}(n-1) + b$ для гомологов бензола от C_6H_6 до $C_6H_5-C_{11}H_{23}$.

Таблица 2. Параметры корреляционных уравнений вида (3) для некоторых рядов органических соединений (q – число исключенных простейших гомологов)

Гомологический ряд	q	a	b	ρ	s_0
Алканы	1	0.905 ± 0.003	37.1 ± 0.4	0.9999	0.9
n -1-Алкены	1	0.913 ± 0.003	36.3 ± 0.3	0.9999	0.6
n -Алкиларены	нет	0.939 ± 0.005	33.4 ± 1.0	0.9999	1.0
1-Хлоралканы	нет	0.924 ± 0.005	35.1 ± 0.6	0.9999	1.2
1-Бромалканы	нет	0.928 ± 0.004	35.2 ± 0.6	0.9992	0.9
1-Алканолы	1–2	0.956 ± 0.001	25.5 ± 1.4	0.9998	1.0
Алкилацетаты	1	0.944 ± 0.009	29.8 ± 1.4	0.9998	0.9
Метилалканоаты*	нет	0.978 ± 0.009	25.3 ± 1.2	0.9997	1.4
Алканкарбоновые кислоты*	1–2	0.930 ± 0.011	32.6 ± 2.4	0.9996	1.3
Нитрилы алканкарбоновых кислот	1–2	0.950 ± 0.007	29.5 ± 1.4	0.9998	0.9
Перфторалканы**	нет	0.872 ± 0.005	31.8 ± 0.4	0.9999	1.1

* Часть значений $T_{\text{кип}}$ для гомологов C_1 – C_{10} известна с низкой точностью (в диапазонах 2–4 К); при расчетах использованы средние величины.

** Ряд соединений с гомологической разностью не CH_2 , а CF_2 .

рых гомологических рядов. Действительно, можно записать

$$T(n) = aT(n-1) + b, \quad T(n-1) = aT(n-2) + b,$$

тогда

$$a = [T(n) - T(n-1)]/[T(n-1) - T(n-2)],$$

$$b = [T(n-1)^2 - T(n)T(n-2)]/[T(n-1) - T(n-2)],$$

и, окончательно, получаем следующую рекуррентную формулу:

$$T(n+1) = \{T(n-1)^2 + T(n)[T(n) - T(n-1) - T(n-2)]\}/[T(n-1) - T(n-2)]. \quad (4)$$

Естественно, что расчет по уравнению (4), в отличие от вычислений методом наименьших квадратов (соотношение 3)), дает “точечные” значения $T(n+1)$, оценки погрешностей которых возможны только сопоставлением с имеющимися экспериментальными данными, что и использовано в настоящей работе.

Следует подчеркнуть, что, поскольку коэффициенты a представляют собой отношения разностей температур кипения двух пар последовательных го-

мологов, т.е. $a = \Delta T(n, n-1)/\Delta T(n-1, n-2) < 1$, то при использовании предлагаемого метода вычислений значения $T_{\text{кип}}$ могут быть выражены в любой шкале температуры ($^{\circ}C$, K , $^{\circ}F$, $^{\circ}R$), и не требуют обязательного перевода в K , как в случае уравнения (1). В настоящей работе представлены значения $T_{\text{кип}}$, $^{\circ}C$.

Продолжая пример с ароматическими углеводородами, следует прокомментировать результаты расчета $T_{\text{кип}}$ гомологов, имеющих 18 и более атомов углерода в молекуле (табл. 3).

Естественно, что при N -кратном ($N > 1$) последовательном применении рекуррентных соотношений ошибки экстраполяции закономерно возрастают. Однако из данных табл. 3 следует, что при “смещении” вверх по гомологическому ряду даже на пять атомов углерода они не превышают 1 К, что вполне допустимо для большинства практических целей. Для полярных органических соединений, имеющих активные атомы водорода, ошибки оценок $T_{\text{кип}}$ предлагаемым способом несколько выше, чем для неполярных, но и в этом случае они сопоставимы с разбросом экспериментальных значений рассматриваемых параметров у высших гомологов соответствующих рядов, (табл. 4).

Если необходимо оценить значения $T_{\text{кип}}$ высших гомологов, отличающихся от соединений с известными значениями этой константы не на один, а на большее ($m \geq 2$) число атомов углерода, что вместо последовательного m -кратного применения рекуррентных соотношений первого порядка (уравнение (3)) предпочтительнее проводить од-

Таблица 3. Справочные (I) значения $T_{\text{кип}}$ ($^{\circ}C$) и рассчитанные по уравнениям (3) и (4)

Гомолог	(3)	(4)	I
n -Додецилбензол	327.5	327.6	327.6
n -Тридецилбензол	341.0	341.4	341.2
n -Тетрадецилбензол	353.8	354.4	354
n -Пентадецилбензол	365.8	366.8	366
n -Гексадецилбензол	377.1	378.5	378

Таблица 4. Температуры кипения трех предыдущих гомологов (T_i), рассчитанные по уравнению (4) и справочное (I) значение $T_{\text{кип}}$ ($^{\circ}\text{C}$)

Соединение	t_i	(4)	I
<i>n</i> -Октан	36.1; 68.6; 98.4	125.5	125.7
1-Децен	93.6; 121.3; 146.9	170.6	170.6
1-Хлороктан	107.8; 134.5; 159.9	184.1	184.6
1-Октанол	138.1; 157.5; 176.4	194.8	195.3
Капроновая кислота	163.2; 186.4; 205.4	221	223

нократные вычисления с помощью рекуррентных уравнений более высоких ($m \geq 2$) порядков:

$$T_{\text{кип}}(n+m) = aT_{\text{кип}}(n) + b. \quad (5)$$

Этот вариант расчетов можно проиллюстрировать на примере алкилароматических углеводородов, используя значения $T_{\text{кип}}$, приведенные в табл. 1. Например, для оценки $T_{\text{кип}}$ *n*-тридецилбензола по данным для гомологов Ph-C_{*n*}H_{2*n*+1} ($n = 1, 3, 5, 7, 9$ и 11 , т.е. при $m = 2$), получаем следующие параметры рекуррентного уравнения (5): $a = 0.896 \pm 0.009$, $b = 61.4 \pm 1.9$, $\rho = 0.9998$, $s_0 = 1.3$. Тогда искомая величина $T_{\text{кип}} = 342.0^{\circ}\text{C}$ (справочное значение 341.0°C , $\Delta T = +1$ К). Аналогичным образом, для оценки $T_{\text{кип}}$ того же *n*-тридецилбензола по данным для Ph-C_{*n*}H_{2*n*+1} ($n = 1, 5$ и 9 , $m = 4$), т.е. всего по двум точкам, ($a = 0.754$, $b = 142.7$) получаем значение 343.6°C ($\Delta T = +2.6$ К). Таким образом, увеличение “шага” рекуррентных соотношений закономерно приводит к уменьшению чис-

ла пар данных $A(n+m)/A(n)$, по набору которых вычисляют коэффициенты уравнения (5) и, следовательно, к некоторому снижению точности экстраполированных значений. Однако и в этом случае надежность оценок $T_{\text{кип}}$ высших гомологов ($\pm 1-3$ К) можно считать приемлемой для практических целей.

При решении многих практических задач не всегда требуется высокая точность оценок $T_{\text{кип}}$. Тогда, учитывая, что вариации коэффициентов a и b в соотношении (3) для разных рядов не слишком велики, можно рекомендовать простейший способ оценок $T_{\text{кип}}$ любых органических соединений по данным всего для одного предшествующего гомолога с использованием средних значений этих коэффициентов. Конечно же, по мере увеличения числа охарактеризованных рядов такие средние величины будут уточняться, но в настоящий момент (на основании характеристик нескольких десятков рядов) их можно принять равными $a = 0.926 \pm 0.014$, $b = 34.2 \pm 2.5$. Средняя точность оценок температур кипения в этом случае $\Delta T_{\text{кип}} \approx [(\Delta a T_{\text{кип}})^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ будет ниже, чем по соотношениям (3) и (4), и составляет около ± 2.9 К при $T_{\text{кип}} \approx 100^{\circ}\text{C}$ и ± 3.8 К при $T_{\text{кип}} \approx 200^{\circ}\text{C}$. Примеры использования этого варианта вычислений представлены в табл. 5 для 12 органических соединений разных классов, расположенных по увеличению их молекулярных масс от 96 до 178. Средние ошибки $\Delta T_{\text{кип}}$ для них составляют около ± 1 К, что сопоставимо с точностью результатов, получаемых с помощью программного обеспечения

Таблица 5. Точность оценок $T_{\text{кип}}$ различных органических соединений по значениям $T_{\text{кип}}$ для предыдущих гомологов с использованием соотношения (3) при средних значениях коэффициентов ($a = 0.926 \pm 0.014$, $b = 34.2 \pm 2.5$) в сравнении с возможностями программного обеспечения ACD

Соединение	M_r	$T_{\text{кип}}(n)$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кип}}(n-1)$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кип}}$, $^{\circ}\text{C}$ (расчет)	
				по (3)	ACD
2-Этилфуран*	96	94	62.8	92.4	94.5 \pm 9
<i>n</i> -Гексилфторид	104	93.15	62.8	92.4	91.6 \pm 3
2-Гептанол	116	160.3	137.4	161.4	159.4 \pm 3
2-Пропилтиофен	126	157.5–159.5	135	159.2	158.4 \pm 3
<i>n</i> -Гексилнитрит	131	129–130	104	130.5	129.6 \pm 3
<i>N</i> - <i>n</i> -Пропиланилин	135	222	204.7	223.7	221.1 \pm 9
4- <i>n</i> -Бутилпиридин	135	207–209	189	209.2	207.0 \pm 9
4- <i>n</i> -Бутилфенол	136	248	232.8	249.8	246.2 \pm 9
Ундеканитрил	167	260.8	244.1	260.2	253**
1- <i>n</i> -Пропилнафталин*	170	272.8, 274.5	258.7	273.8	275.3 \pm 3
Декановая кислота	172	269	254	269.4	269.6 \pm 3
<i>n</i> -Бутилбензоат	178	250	231.2	248.3	250.4 \pm 8

* Соединения с минимальной (94°C) и максимальной ($273-274^{\circ}\text{C}$) температурами кипения определяют диапазон вариации ошибок оценок $T_{\text{кип}}$ по соотношению (3) от ± 2.8 до ± 4.4 К.

** Ошибочное экспериментальное значение $T_{\text{кип}}$ в базе данных ACD (не учитывается при оценке $\Delta T_{\text{кип}}$).

Таблица 6. Справочные значения относительных плотностей (d_4^{20}) и показателей преломления (n_D^{20}) n -алканов C_n - и параметры корреляционных уравнений вида (5)

n	d_4^{20}	n_D^{20}	n	d_4^{20}	n_D^{20}	Параметр	d_4^{20}	n_D^{20}
6	0.660	1.3751	10	0.730	1.4120	a	0.804 ± 0.008	0.813 ± 0.008
7	0.684	1.3878	11	0.740	1.4172	b	0.154 ± 0.006	0.270 ± 0.011
8	0.703	1.3974	12	0.749	1.4216	ρ	0.9997	0.9998
9	0.718	1.4054	13	0.756	1.4256	S_0	0.0007	0.0003

ACD, но при существенно более простых вычислениях.

Важность рассматриваемого подхода несомненна для тех органических соединений, которые по объективным причинам (прежде всего, вследствие трудностей синтеза и выделения в индивидуальном виде) до настоящего времени не охарактеризованы надежными значениями $T_{\text{кип}}$. Так, например, для перфторциклогексана (цикло- C_6F_{12}) одно из известных значений $T_{\text{кип}} = 72.9$ – 77.8°C [9] представляется явно завышенным, так как для предыдущих гомологов $T_{\text{кип}} = -33^\circ\text{C}$ (цикло- C_3F_6), -6.4°C (цикло- C_4F_8) и $+22.0^\circ\text{C}$ (цикло- C_5F_{10}). Однако подобное “интуитивное” представление должно быть подтверждено конкретными оценками этой константы. Программное обеспечение ACD для рассматриваемого соединения дает $T_{\text{кип}} = 55.4 \pm 20^\circ\text{C}$, что неприемлемо из-за чрезмерно большого доверительного интервала. Для получения более точных результатов можно использовать уравнение (3) для двух пар гомологов соответствующего ряда, что дает для цикло- C_6F_{12} величину $T_{\text{кип}} = +52.3^\circ\text{C}$. Можно применить это же уравнение со значениями коэффициентов a и b для ряда ближайших аналогов рассматриваемого соединения – перфторалканов (см. табл. 2), что приводит к величине $T_{\text{кип}} = 50.9^\circ\text{C}$. Наличие данных для трех предшествующих гомологов ряда перфторциклоалканов позволяет также применить рекуррентное соотношение (4), в результате чего получаем 52.3°C . И, наконец, ранее известный метод структурной аналогии, базирующийся на соотношении (1), при сравнении рядов перфторциклоалканов и перфторалканов ($a = 0.18743$, $b = 0.0080049$, $c = 4.2163$, $A = n$) дает для цикло- C_6F_{12}

значение $T_{\text{кип}} = 51.8^\circ\text{C}$. Таким образом, четырьмя разными способами вычислены практически совпадающие значения $T_{\text{кип}}$ перфторциклогексана, который, в итоге, может быть охарактеризован средней величиной $T_{\text{кип}} = 51.8 \pm 0.7^\circ\text{C}$.

Линейную зависимость вида (3), связывающую константы любого члена ряда и предшествующих гомологов, можно обобщить на другие свойства органических соединений (P):

$$P(n) = aP(n-1) + b. \quad (6)$$

Подобные соотношения, а также соответствующие им рекуррентные формулы вида

$$P(n+1) = \{P(n-1)^2 + P(n)[P(n) - P(n-1) - P(n-2)]\} / [P(n-1) - P(n-2)] \quad (7)$$

применимы не только к температурам кипения, теоретически не имеющим асимптот в пределах гомологических рядов, но и к другим свойствам органических соединений, например показателям преломления (n_D^{20}), относительным плотностям (d_4^{20}), энергиям ионизации (J) и др.

Все перечисленные свойства, в отличие от $T_{\text{кип}}$, при увеличении числа атомов углерода в молекулах стремятся к некоторым асимптотическим значениям [6, 13]. Важным свойством рекуррентных соотношений вида (6) является то, что, в зависимости от значений коэффициентов они могут характеризовать физико-химические константы обоих типов (имеющие и не имеющие асимптот). В табл. 6 приведены значения d_4^{20} и n_D^{20} для группы n -алканов C_6 – C_{13} и соответствующие параметры линейных зависимостей вида (5). Как и в случае $T_{\text{кип}}$, для данного и других гомологических рядов коэффициенты корреляции значений $P(n)$ и $P(n-1)$ превышают 0.999. На уникальные возможности рассматриваемого подхода указывает хотя бы такой факт, что ошибочное значение n_D^{20} для n -декана (1.4102 по данным [10]) было выявлено визуально по аномальному положению соответствующей точки на зависимости вида (5). Правильное значение n_D^{20} для n -декана

Таблица 7. Относительные плотности трех предыдущих гомологов (d_4^{20}), рассчитанные по уравнению (6), и справочные (I) значения

Соединение	$d_{4,i}^{20}$	(6)	I
n -Декан	0.684, 0.703, 0.718	0.730	0.730
1-Гептанол	0.810, 0.816, 0.819	0.820	0.822

равно 1.4120, т.е. поправка составляет всего две единицы третьего знака.

Использование рекуррентных соотношений для оценки d_4^{20} можно проиллюстрировать многочисленными примерами, два простейших приведены в табл. 7.

Аналогичным образом, можно привести большое число примеров оценки n_D^{20} , из которых также целесообразно ограничиться только двумя (табл. 8)

И, наконец, рекуррентные соотношения вида (6) позволяют адекватно описать изменения адиабатических энергий ионизации гомологов разных рядов. Например, для одного из наиболее подробно охарактеризованных рядов – алканов – значения J (эВ) закономерно убывают: 11.1 (пропан), 10.6 (*n*-бутан), 10.3 (*n*-пентан), 10.1 (*n*-гексан) и т.д. [14, 15]. Параметры корреляционного уравнения вида (5) для *n*-алканов C_3 – C_7 составляют: $a = 0.61 \pm 0.01$, $b = 3.85 \pm 0.16$, $\rho = 0.9994$, $s_0 = 0.01$. Оценка значения J для *n*-гептана по данным для трех предыдущих гомологов с помощью соотношения (6) дает величину 10.0, точно совпадающую с экспериментальной. Более того, последовательное применение рекуррентной процедуры (6) позволяет установить асимптотическое приближение значений J к величине 9.9 эВ, что соответствует практически постоянным энергиям ионизации высших *n*-алканов.

Используя легко доступные справочные данные, несложно проверить, что рекуррентные соотношения вида (5) и (6) со столь же высокой точностью, как и в приведенных выше примерах, описывают гомологические вариации не только перечисленных физико-химических свойств органических соединений, но и критических температур, критических давлений, динамических вязкостей, поверхностных натяжений, давлений паров индивидуальных веществ при одинаковых температурах, диэлектрических проницаемостей и др. [16]. Следовательно, общий принцип корреляции значений физико-химических констант органических соединений с данными для предыдущих гомологов, подробно рассмотренный на примере температур кипения, может быть обобщен до уровня универсального подхода для оценки их различных свойств.

Особого обсуждения заслуживает вопрос о физико-химическом смысле линейного рекуррентного соотношения вида (5) для разных свойств органических соединений. Это уравнение имеет следующее аналитическое решение:

$$P(n) = ka^n + b(a^n - 1)/(a - 1), \quad (8)$$

из которого следует ряд важных свойств данной зависимости [17]. Во-первых, формула (8) может быть представлена в виде ряда, поскольку $(a^n - 1)/(a - 1) = a^{n-1} + a^{n-2} + \dots + 1$. Однако, в отличие от извест-

Таблица 8. Показатели преломления трех предыдущих гомологов ($n_{D,i}^{20}$), рассчитанные по уравнению (6), и справочные (I) значения

Соединение	$n_{D,i}^{20}$	(6)	I
<i>n</i> -Тетрадекан	1.4172, 1.4216, 1.4256	1.4292	1.4290
1-Гексанол	1.386, 1.399, 1.410	1.419	1.418

ного математического приема аппроксимации различных свойств гомологов полиномами разных (фиксированных) степеней, степень приведенного ряда не является постоянной, а для каждого из гомологов равна числу атомов углерода в молекуле (*n*). Насколько известно автору, подобные функции переменных степеней ранее не применяли для аппроксимации констант органических соединений.

Во-вторых, из формулы (7) следует, что при $a \equiv 1$ и $b \neq 0$ рекуррентное уравнение (5) трансформируется в выражение для арифметической прогрессии $P(n) = k + b^n$, тогда как при $a > 1$ и $b \equiv 0$ – в выражение для геометрической прогрессии $P(n) = ka^n$. Таким образом, уравнение (8) и, следовательно, соотношение (6) представляют собой обобщение арифметической и геометрической прогрессий, обладающее уникальными аппроксимирующими свойствами. Показано, например, что подобные рекуррентные соотношения применимы для аппроксимации последовательностей значений различных функций целочисленных аргументов, не имеющих отношения к свойствам органических соединений, например чисел Фибоначчи [17].

В качестве заключения необходимо отметить, что выявление простейшей линейной рекуррентной зависимости не только температур кипения, но и других констант органических соединений, открывает возможность создания единого алгоритма их расчета по данным для ранее охарактеризованных представителей тех же гомологических рядов вместо применения различных “частных” подходов для каждой из таких констант. В соответствии с основным содержанием данной работы можно сформулировать новую закономерность: *температуры кипения нормальных линейных гомологов линейно зависят от значений этих констант для предыдущих членов тех же рядов* [16, 17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Органикум. Практикум по органической химии. / В 2-х т.т. Пер. с нем. М.: Мир, 1979.
2. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. / Пер. с англ. Л.: Химия, 1977. 703 с.
3. Столяров Е.А., Орлова Н.Г. Расчет физико-химических свойств жидкостей. Л.: Химия, 1976. 112 с.

4. *Карпетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 404 с.
5. *Зенкевич И.Г.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 33.
6. *Zenkevich I.G., Kranics B.* // Chemometr. & Intel. Lab. Systems. 2003. V. 67. P. 51.
7. *Kinney C.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 12. P. 3032.
8. *Сладков И.Б.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 8. С. 1266.
9. *Beilstein Handbuch der Organischen Chemie.* 4-te Auflage. Berlin, 1918. В. I–XXXI.
10. Свойства органических соединений. Справочник. / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 519 с.
11. Handbook of Chemistry & Physics. 63rd Ed. / Ed. by R.C. Weast. Boca Raton: CRC Press, 1982–1983. 689 p.
12. *Линник Ю.В.* Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. М.: ГИФМЛ, 1958. 334 с.
13. *Иоффе Б.В., Зенкевич И.Г.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 2101.
14. *Вилесов Ф.И.* // Успехи фотоники. Вып. 1. Л.: Изд-во. ЛГУ, 1969. С. 5.
15. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. / Под. ред. В.Н. Кондратьева. М.: Изд-во. АН СССР. 1962. 216 с.
16. *Зенкевич И.Г.* // Журн. орган. химии. 2006. Т. 42. № 1. С. 9.
17. *Zenkevich I.G.* // Lecture Series on Comput. and Computational Sci. 2005. V. 4B. P. 1574.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49 536.77 539.89

ЭНЕРГИИ ГИББСА МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ФАЗ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ ДО 2.0 ГПа И ТЕМПЕРАТУР ДО 800 К

© 2006 г. Е. Н. Яковлев, В. А. Давыдов

Российская академия наук, Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина

Московская область, Троицк
E-mail: vdavydov@ns.hpp.troitsk.ru

Поступила в редакцию 13.09.2005 г.

Рассчитаны энергии Гиббса мономерных, полимерных орторомбической, тетрагональной и ромбоэдрической фаз фуллерена C_{60} . На основании проведенных расчетов определена относительная стабильность фаз и построена фазовая диаграмма C_{60} в диапазоне давлений до 2,0 ГПа и температур до 800 К. Проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными и расчетными данными, полученными другими авторами.

В [1] определены энергии Гиббса гранецентрированной (ГЦК) и простой кубической (ПК)-фаз, а также одно-(О) и двумерно (Т, Р) полимеризованных фаз C_{60} при нормальном давлении. В настоящей статье представлены расчеты энергий Гиббса при давлениях до 2.0 ГПа.

Полимерные фазы C_{60} могут быть получены в результате обработки мономерной ГЦК фазы C_{60} при различных давлениях и температурах. Накопленный экспериментальный материал позволил определить p - T -параметры синтеза различных полимерных фаз, на основании чего был предложен ряд “экспериментальных” фазовых диаграмм C_{60} [2–8]. Однако экспериментальные фазовые диаграммы, строго говоря, не являются классическими фазовыми диаграммами, так как они отражают не только термодинамические, но и в значительной мере кинетические параметры взаимных фазовых превращений. Фазовая диаграмма, построенная на основании термодинамических данных, впервые была приведена в работе [9]. В идейном смысле настоящая статья, посвященная определению относительной стабильности фаз и построению на этой основе фазовой диаграммы C_{60} , является продолжением работы [9]. В данной статье проведен расчет энергий Гиббса ГЦК-, ПК-, О-, Т-, Р-фаз C_{60} и построен фрагмент фазовой диаграммы C_{60} в области давлений 0–2.0 ГПа и температур 0–800 К.

Энергии Гиббса ГЦК- и ПК-фаз

Для определения энергии Гиббса при высоких давлениях необходимо знать энергию Гиббса при нормальном давлении $G_{\text{ГЦК, ПК}}^{\circ}(T)$ и уравнение состояния $V_{\text{ГЦК, ПК}}(p, T)$. Величины $G_{\text{ГЦК, ПК}}^{\circ}(T)$ при-

ведены в [1]. Уравнения состояния ГЦК- и ПК-фаз представим в виде

$$V_{\text{ГЦК, ПК}}(p, T) = V_{\text{ГЦК, ПК}}(p_0, 300 \text{ К})(1 - p/B_{0\text{ГЦК, ПК}}) \times (1 + \alpha_{\text{ГЦК, ПК}}(T - 300 \text{ К})), \quad (1)$$

где $V_{\text{ГЦК}}(p_0, 300 \text{ К}) = 428.4 \text{ см}^3/\text{моль}$, $V_{\text{ПК}}(p_0, 300 \text{ К}) = 424.1 \text{ см}^3/\text{моль}$ [10–14], $\alpha_{\text{ГЦК}} \approx \alpha_{\text{ПК}} \approx 5.0 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ – температурные коэффициенты объемного расширения [15], $B_{0\text{ГЦК, ПК}}$ – модули объемной упругости, $p_0 = 0.1 \text{ МПа}$ – нормальное давление.

В (1) предположено, что модуль объемной упругости значительно превосходит величину давления $p \ll B_0$ и что объемы $V_{\text{ГЦК, ПК}}(p, T)$ линейно зависят от температуры [15]. Существует большой разброс значений B_0 , определенных различными авторами [16–24]. По мнению автора обзора [25], предпринявшего анализ величин B_0 , значение $B_{0\text{ГЦК}} = 9.6 \text{ ГПа}$ является наиболее приемлемым. В силу незначительной разницы в объемах ГЦК и ПК фаз можно принять

$$B_{0\text{ГЦК}} = B_{0\text{ПК}} = 9.6 \text{ ГПа}. \quad (2)$$

В [24] получено значение $B_{0\text{ГЦК}} = 15.6 \text{ ГПа}$. Энергии Гиббса, вычисленные с упругими модулями, равными

$$B_{0\text{ГЦК}} = B_{0\text{ПК}} = 15.6 \text{ ГПа} \quad (3)$$

в диапазоне давлений до 2.0 ГПа отличаются от вычисленных с упругими модулями (2) не более чем на 1%.

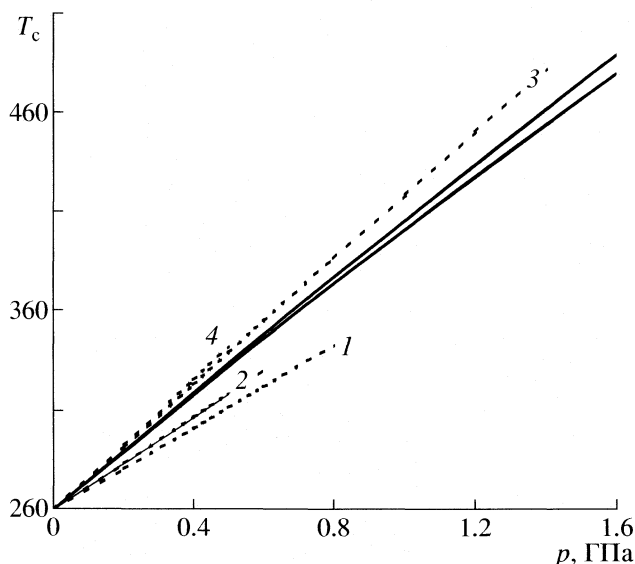


Рис. 1. Линии фазового равновесия ГЦК-ПК. Сплошные линии – построены по уравнению (14), пунктирные по результатам работ: 1 – He [26], 2 – He [23], Ne [27], 3 – пентан [28], 4 – Ag [23] (указаны среды, которые использовались при создании давления).

Координаты линии фазового равновесия (p_c, T_c) определяются из уравнения

$$G_{\text{ПК}}^{\circ}(T_c) = G_{\text{ГЦК}}^{\circ}(T_c) + \int_0^{p_c} (V_{\text{ГЦК}}(p, T_c) - V_{\text{ПК}}(p, T_c)) dp. \quad (4)$$

Значения $G_{\text{ГЦК}}^{\circ}(T)$, $G_{\text{ПК}}^{\circ}(T)$, входящие в уравнение (4), представлены в [1], уравнения состояния $V_{\text{ГЦК}}(p, T)$, $V_{\text{ПК}}(p, T)$ приведены в (1). В соответствии с (4) получаем следующее уравнение линии фазового равновесия

$$T_c = 260 \text{ K} + ap - bp^2 \quad (\text{рис. 1}), \quad (5)$$

где

$$a = 148 \text{ K ГПа}^{-1}, \quad b = 6.4 \text{ K ГПа}^{-2}, \quad (B_0 = 9.6 \text{ ГПа}),$$

$$a = 150 \text{ K ГПа}^{-1}, \quad b = 3.9 \text{ K ГПа}^{-2}, \quad (B_0 = 15.6 \text{ ГПа}).$$

Наклон линии фазового равновесия при нулевом давлении равен

$$dT_c/dp = 148 \text{ K ГПа}^{-1} \quad (B_0 = 9.6 \text{ ГПа}), \quad (6a)$$

$$dT_c/dp = 150 \text{ K ГПа}^{-1} \quad (B_0 = 15.6 \text{ ГПа}). \quad (6b)$$

Наклон линии фазового равновесия при нулевом давлении может быть рассчитан, как это про-

изведено в работе [26], по уравнению Клаузиуса–Клапейрона

$$dT_c/dp = \Delta V/\Delta S.$$

В настоящей работе используются значения $\Delta V = V_{\text{ГЦК}}(p_0, 300 \text{ K}) - V_{\text{ПК}}(p_0, 300 \text{ K}) = 4.28 \text{ см}^3 \text{ моль}$, $\Delta S = S_{\text{ГЦК}}^{\circ} - S_{\text{ПК}}^{\circ} = 28.6$, которые дают $dT_c/dp = 149.6 \text{ K ГПа}^{-1}$. Последняя величина фактически совпадает со значениями (6a, 6b).

Следует отметить, что превращение ГЦК – ПК происходит практически без гистерезиса. Это послужило основанием для предположения, что переход ГЦК – ПК является переходом второго рода [25]. Последующие исследования установили, что переход ГЦК – ПК представляет собой переход первого рода с незначительным гистерезисом. Отсутствие заметного гистерезиса означает, что рассчитанная линия термодинамического равновесия должна незначительно отличаться от линии, определенной в эксперименте.

Экспериментальному определению линии равновесия ГЦК – ПК посвящен ряд работ. В них установлена линейная зависимость температуры равновесия T_c от давления. Как отмечено в [25], наклон линии равновесия ГЦК – ПК очень чувствителен к среде, передающей давление на образец. Величина наклона при нулевом давлении составляет $dT_c/dp = 90\text{--}174 \text{ K ГПа}^{-1}$ [26–33]. Анализ данных, проведенный в [25], показал, что величина “наилучшего”, по мнению автора обзора [25], наклона равна $dT_c/dp = 162 \text{ K ГПа}^{-1}$.

Соотношение экспериментальных и рассчитанных линий фазового равновесия ГЦК – ПК можно видеть на рис. 1. О буквальном совпадении расчета с экспериментом в виду большого разброса данных говорить нельзя, однако можно утверждать, что расчет не противоречит экспериментальным результатам, и что предположения, сделанные при определении энергии Гиббса ГЦК- и ПК-фаз, вполне допустимы.

Энергии Гиббса O-, T-, P-фаз

Энергии Гиббса $G_{\text{O,T,P}}^{\circ}(T)$, энтропии $S_{\text{O,T,P}}^{\circ}(T)$ и энтальпии $H_{\text{O,T,P}}^{\circ}(T)$ при нормальном давлении, необходимые для определения энергий Гиббса при высоком давлении, определены в работе [1]. Уравнения состояния представим в виде

$$V_{\text{O,T,P}}(p, T) = V_{\text{O,T,P}}(p_0, 300 \text{ K}) \times (1 - p/B_{\text{O,T,P}})(1 + \alpha_{\text{O,T,P}}(T - 300 \text{ K})), \quad (7)$$

где в соответствии с данными работ [3, 14], значения $V_{\text{O,T,P}}$ при $p = p_0 = 0.1 \text{ МПа}$, $T = 300 \text{ K}$ следующие:

$$V_{\text{O}} = 396.4; \quad V_{\text{T}} = 374.7; \quad V_{\text{P}} = 362.7 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (8)$$

¹ Единицы измерения не указываются, подразумевается, что теплота, энтальпия и энергия Гиббса измерены в единицах кДж/моль, энтропия – Дж/(К моль).

По данным, приведенным в [22, 34], упругие модули $B_{O, T, P}$ равны:

$$B_{O0} = 20.2 [22], \quad B_{OT} = 25.3 [34] \quad B_{OP} = 30.6 \text{ ГПа} [34], \quad (9)$$

согласно [15] термические коэффициенты $\alpha_{O, T, P}$ равны:

$$\alpha_O = 3 \times 10^{-5}, \quad \alpha_T = 2 \times 10^{-5}, \quad \alpha_P = 2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}. \quad (10)$$

Энергии Гиббса $G_{O, T, P}(p, T)$, энтропии $S_{O, T, P}(p, T)$ и энтальпии $H_{O, T, P}(p, T)$ при высоких давлениях рассчитаны по формулам:

$$G_{O, T, P}(p, T) = G_{O, T, P}^{\circ}(T) + V_{O, T, P}(p - p^2/2B_0)(1 + \alpha_{O, T, P}(T - 300 \text{ K})), \quad (11)$$

$$S_{O, T, P}(p, T) = S_{O, T, P}^{\circ}(T) - \alpha_{O, T, P}V_{O, T, P}(p - p^2/2B_0), \quad (12)$$

$$H_{O, T, P}(p, T) = H_{O, T, P}^{\circ}(T) + V_{O, T, P}(p - p^2/2B_0)(1 - \alpha_{O, T, P} \times 300). \quad (13)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные, представленные выше, позволяют построить фазовую диаграмму, определить относительную стабильность О-, Т-, Р-фаз, а также оценить тепловые эффекты при фазовых превращениях.

Как уже отмечалось, фазовые диаграммы C₆₀, построенные на основании экспериментальных данных, приводились ранее в [2–5]. В статьях [6–8] изложена полемика по некоторым аспектам этих фазовых диаграмм C₆₀, в ходе которой обращалось внимание на то, что эти диаграммы отражают как термодинамические, так и кинетические условия превращения фаз. Т.е. экспериментальные фазовые p – T -диаграммы C₆₀ в значительной мере зависят от конкретных условий проведения опытов: аппарата высокого давления; среды, передающей давление; времени синтеза; пути на p – T -плоскости и других факторов.

Фазовая диаграмма для ГЦК-, ПК-, О-, Т-, Р-фаз C₆₀, построенная на основании термодинамических данных, приведена в [9]. Она охватывает интервал давлений до 2.0 ГПа. Экспериментальные [2–5] и “термодинамическая” [9] фазовые диаграммы C₆₀ лишь в общих чертах соответствуют друг другу. В этом смысле соотношение между ними аналогично соотношению, существующему между экспериментальными и “термодинамическими” фазовыми диаграммами углерода в той их части, которая связана с линией равновесия графит–алмаз. Напомним, что линия “термодинамического” равновесия графит–алмаз была построена в интервале температур до 1200°C [35] и экстраполирована в область более высоких температур и давлений в работах [36, 37]. Экспе-

риментальные условия фазового равновесия графит–алмаз [38] и “термодинамические” [35–37] значительно различаются. Согласно “термодинамической” линии равновесия [35] давление превращения графита в алмаз при температуре 20°C составляет всего ≈ 2.0 ГПа. Как известно, при столь низких p – T -параметрах графит в алмаз не переходит. Для образования алмаза нужно поднять давление до ≈ 10.0 ГПа и температуру выше 2000°C [38]. Опыт исследования системы графит – алмаз показывают, что и в случае фаз C₆₀ различные экспериментальных и “термодинамических” условий образования фаз может быть значительным. Но поскольку степень изменения связей при взаимных превращениях фаз C₆₀ не столь велика как при превращении графита в алмаз, то и различия экспериментальных и “термодинамических” условий превращения фаз C₆₀ должны быть меньше.

Отметим, что экстраполяция линии термодинамического равновесия графит – алмаз в [36] была проведена в предположении неизменности объемов. Несмотря на приближенный характер линии равновесия [36], она до настоящего времени служит ориентиром при синтезе алмазов. Уточнения линии равновесия [36], проведенные авторами [37], ничего существенного не прибавили.

Диаграмма C₆₀, приведенная в [9], также построена приближенно. В настоящей работе проведено некоторое уточнение параметров диаграммы, полученной в [9]. Уточнение не привело к новым качественным результатам, но продемонстрировало устойчивость структуры диаграммы к изменениям термодинамических параметров системы.

На рис. 2 приведены фазовые диаграммы, построенные на основании данных настоящей работы (сплошные линии) и в предположении, что при $T > 300$ К теплоемкости всех фаз C₆₀ равны и объемы фаз постоянны [9] (пунктирные линии). В этом случае координаты (p_c , T_c) линии равновесия фаз 1 и 2 определяются из соотношения $p_c = (G_1^{\circ}(T_c) - G_2^{\circ}(T_c))/(V_2 - V_1)$. Как можно видеть на рис. 2 “грубая” и “уточненная” диаграммы качественно совпадают.

Следует отметить присутствие на диаграммах рис. 2 областей стабильности Т-фазы. Существование Т-фазы было под вопросом, поскольку она всегда присутствовала наряду с другими фазами [39, 40]. Наличие области стабильности Т-фазы на диаграммах рис. 2 согласуется с результатами работ [41–45].

На фазовых диаграммах рис. 2 указаны области стабильности фаз, т.е. области, в которых энергии Гиббса фаз минимальны. Помимо этого представляют интерес максимальные и промежуточные энергии Гиббса в каждой точке диаграмм-

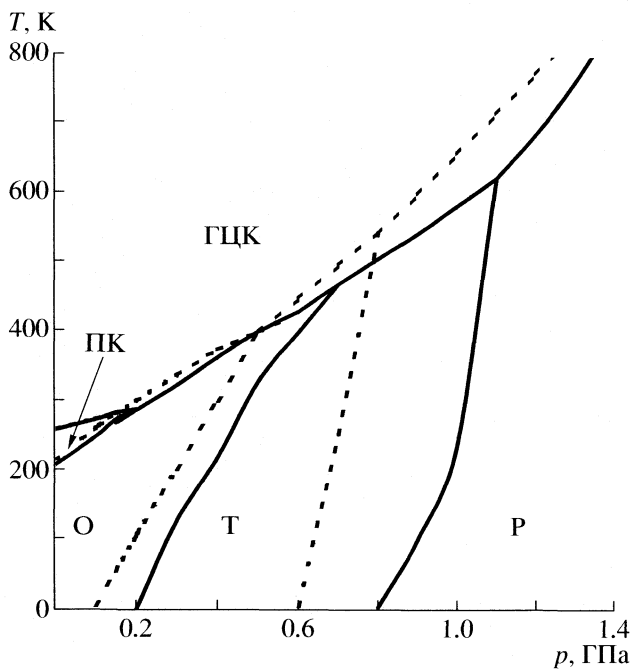


Рис. 2. “Термодинамические” фазовые диаграммы: “уточненная” – сплошные линии, “упрощенная” [9] – пунктирные линии. Область давлений и температуры, в которых стабильна фаза, обозначены соответственно ГЦК, ПК, О, Т, Р.

мы. Поясним на конкретном примере, что это дает для понимания процессов взаимных превращений фаз. Рассмотрим интервал температур 700–750 К. Выбор данного интервала обусловлен наличием экспериментальных результатов в этом интервале температур [46].

Изменение последовательности энергий Гиббса при фиксированной температуре 700–750 К продемонстрировано на рис. 3. В области стабильности ГЦК фазы при давлениях до 0.8 ГПа максимальная энергия Гиббса у Р-фазы. При давлении 0.8 ГПа максимальная энергия у О-фазы. Стабильной фазой при данных p - T -параметрах неизменно является ГЦК-фаза. Однако порядок распределения других энергий Гиббса меняется: фазами с максимальной энергией – наименее стабильными фазами – являются Р-фаза при давлениях 0.1 МПа и 0.4 ГПа, при давлениях выше 0.8 ГПа О-фаза наименее стабильная.

В [46] проведены эксперименты по полимеризации ГЦК-фазы. В [46] установлено, что при давлении ≈ 1.5 ГПа и температуре ≈ 720 К ГЦК-фаза после выдержки в течение 1000 с частично превращается в О-фазу. При последующей выдержке в течение 1000 с появляется Т-фаза.

Сопоставим результаты экспериментов [46] с величинами энергий Гиббса фаз. Поскольку давление определяется с точностью ± 0.1 ГПа, то бу-

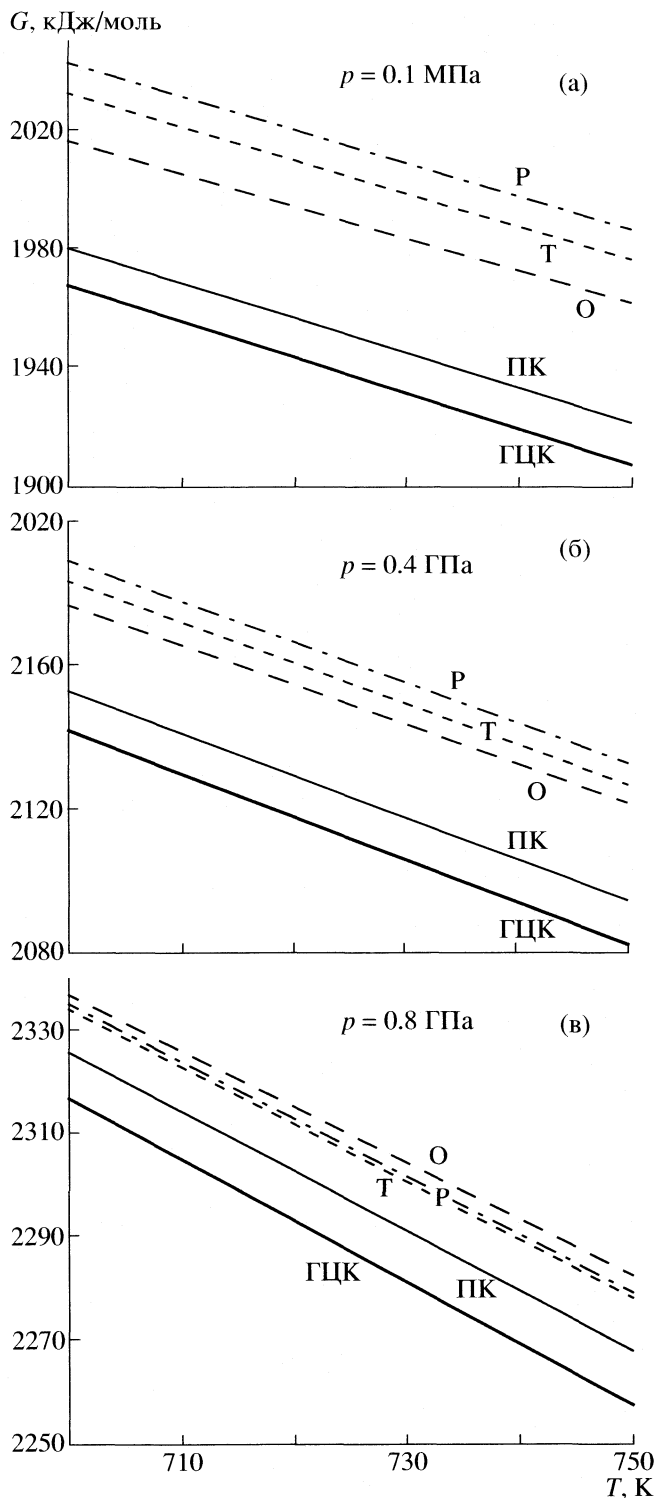


Рис. 3. Энергии Гиббса в интервале температур 700–750 К: а – $p_0 = 0.1$ МПа, б – $p = 0.4$ ГПа, в – $p = 0.8$ ГПа.

дут рассмотрены распределения энергий Гиббса при давлениях $p = 1.5 \pm 0.1$ ГПа.

На рис. 4 представлены графики энергий Гиббса при давлениях $p = 1.4, 1.5, 1.6$ ГПа ($T = 700$ –

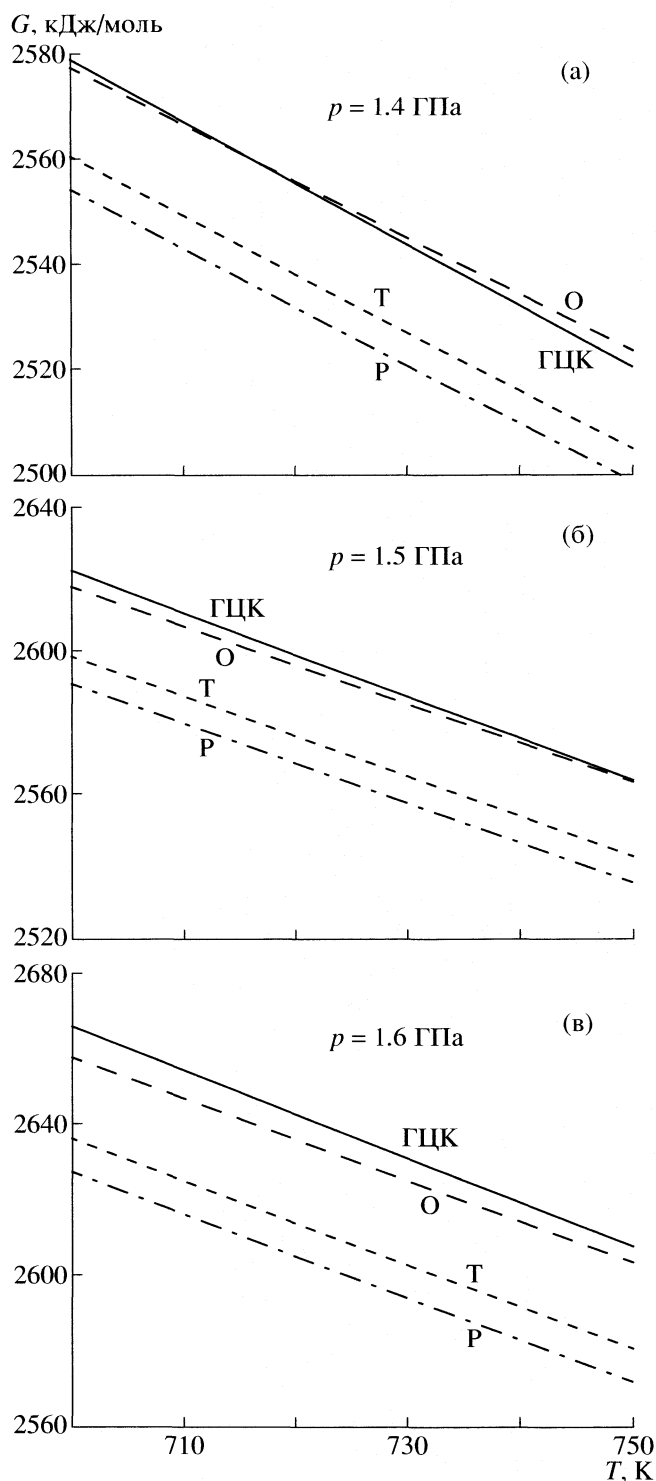


Рис. 4. Энергии Гиббса в интервале температур 700–750 К при давлениях 1.4 (а), 1.5 (б), 1.6 (в) ГПа.

750 К). В этом интервале p - T -параметров проводились эксперименты по полимеризации ГЦК-фазы [46]. Фазой с минимальной энергией – стабильной фазой – при данных p - T -параметрах является Р-фаза. Фазами с максимальной энергией – наи-

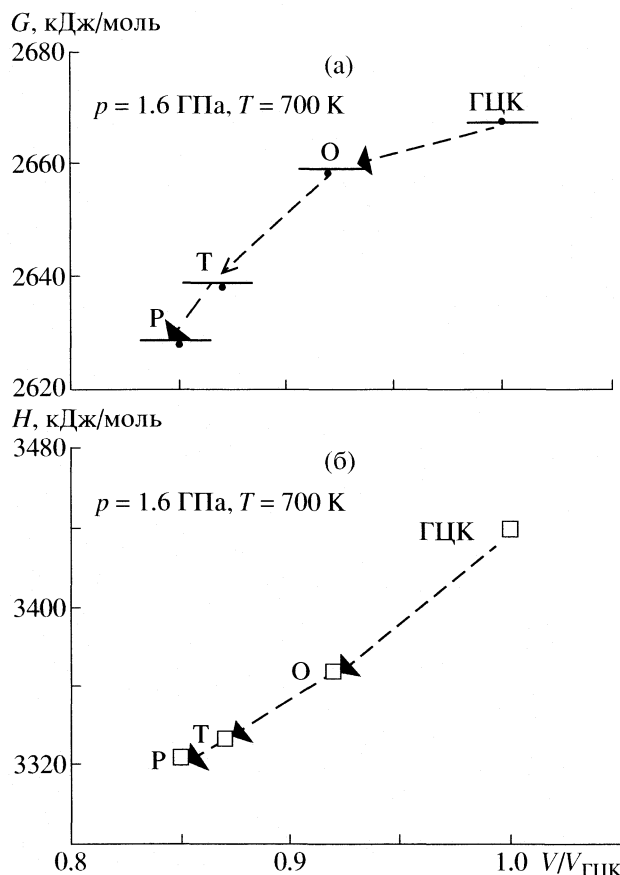


Рис. 5. Схемы, иллюстрирующие наблюдаемые в [46] процессы последовательных превращений мономерной ГЦК-фазы при ее полимеризации. а – энергии Гиббса, б – энтальпии. Величины тепловых эффектов при полимеризации ГЦК-фазы определяются схемой б.

более стабильными фазами – при $P \approx 1.4$ ГПа являются ГЦК- и О-фазы, при давлении 1.5 ГПа и выше наименее стабильная ГЦК-фаза. Если проводить полимеризацию ГЦК-фазы при давлениях 1.4 и 1.6 ГПа, то пути полимеризации будут разными. При давлении 1.4 ГПа О-фаза образовываться не может. При давлении 1.4 ГПа согласно распределению на рис. 4а переход ГЦК-фазы в О-фазу произойти не может, поскольку энергия Гиббса О-фазы превосходит энергию Гиббса ГЦК-фазы. При давлениях 1.5 и 1.6 ГПа (рис. 4б, в) возникновение О-фазы не запрещено. Не запрещено также появление Т- и Р-фаз. Таким образом, в соответствии с распределениями энергий Гиббса на рис. 4б, в, существует возможность последовательной полимеризации ГЦК-фазы: ГЦК \rightarrow О \rightarrow Т \rightarrow Р.

На схеме (рис. 5а) приведены изменения энергий Гиббса фаз при $p = 1.6$ ГПа, $T = 700$ К в зависимости от их относительного объема. Стрелками указан возможный “путь” полимеризации ГЦК-фазы. Напомним, что при деполимеризации

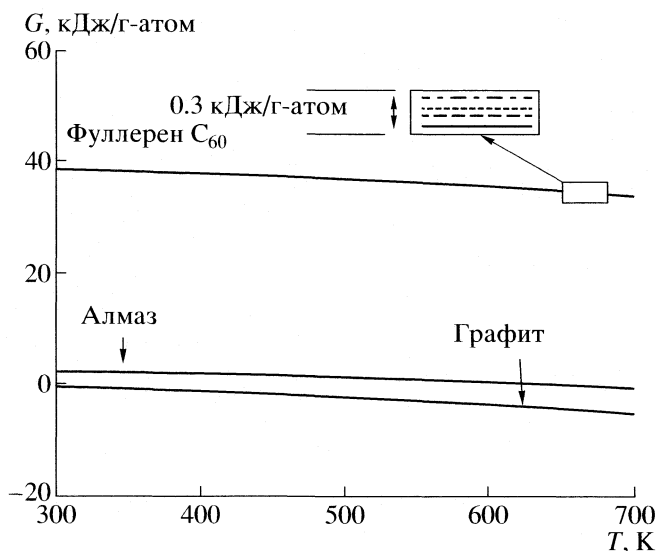


Рис. 6. Энергии Гиббса графита, алмаза, фуллеритов C_{60} при нормальном давлении (единицы кДж/г-атом).

полимеры переходят в мономер, по-видимому, сразу, минуя промежуточные фазы (см. [1, 45]). Таким образом, последовательность превращений при полимеризации высоких и деполимеризации фаз C_{60} может быть различной.

На рис. 5б приведены значения энтальпий при полимеризации ГЦК-фазы в условиях $p = 1.6$ ГПа, $T = 700$ К. Данные на рис. 5б позволяют представить величины экзотермических тепловых эффектов при последовательном превращении фаз. В настоящее время тепловые эффекты при данных p - T -параметрах еще неизвестны.

Интересно произвести сравнение энергий Гиббса мономерных и полимерных фаз фуллерена C_{60} с соответствующими энергиями графита и алмаза. Такое сравнение проведено для ГЦК фазы в работе [47]. В [47] обращено внимание на значительную разницу энергий Гиббса этих углеродных форм. Если при нормальных условиях для графита энергии Гиббса – $G_g^\circ \approx 2.0$, для алмаза – $G_d^\circ \approx 4.0$ кДж/г-атом, то для ГЦК фазы – $G_{ГЦК}^\circ \approx 40$ кДж/г-атом (рис. 6). Разница энергий Гиббса $G_{ГЦК}^\circ$, G_o° , G_T° , G_P° фаз не превосходит 0.1 кДж/г-атом. Различие в энергиях этих фаз столь незначительно, что на рисунке они сливаются в одну линию. В выделенном квадрате на рис. 6 можно видеть их относительное расположение. Порядок внутренних энергий при $T = 0$ К исследован в работе [48], где обращено внимание на незначительно отличие внутренних энергий фаз C_{60} .

Отметим, что энергетический интервал между графитом и алмазом с одной стороны и ГЦК-, О-, Т-, Р-фазами фуллерена C_{60} (см. рис. 6) в настоя-

щее время “пустой”, т.е. не содержит линий других форм углерода. Можно ожидать, что в нем будут расположены энергии Гиббса полимеров, о которых сообщается в статьях [49–52].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32640) and in part by Award № RUE2-16-59-MO-05 of the U.S. Civilian Research and Development Foundation for the Former Soviet Union.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев Е.Н., Давыдов В.А. // Журн. физ. химии. 2006. В печати.
2. Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al. // Carbon. 1998. V. 36. № 4. P. 319.
3. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 11936.
4. Sundqvist B. // Phys. Stat. Sol. b. 2001. V. 223. № 1. P. 469.
5. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Попова С.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. С. 805.
6. Marques L., Nodeau J-L., Nunez-Regueiro M. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 18. P. 12633.
7. Sundqvist B. // Ibid. 1998. V. 57. № 5. P. 3164.
8. Marques L., Nodeau J-L., Nunez-Regueiro M. et al. // Ibid. B. 1998. V. 57. № 5. P. 3166.
9. Korobov M.V., Senyavin V.M., Bogachov A.G. и др. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 381. P. 410.
10. Sachidanandam R., Harris A.B. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 1467.
11. David W.I.F., Ibberson R.M., Dennis T.J.S. et al. // Europhys. Lett. 1992. V. 18. P. 219.
12. Fischer J.E., Heiney P.A., McGhie et al. // Science. 1991. V. 252. P. 1288.
13. Heiney P.A., Vaughan G.B.M., Fischer J.E. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 4544.
14. Leger J.M., Haines J., Davydov V.A. et al. // Solid State Commun. 2002. V. 121. P. 241–244.
15. Nagel P., Pasler V., Lebedkin S. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 16920.
16. Duclos S.J., Brister K., Haddon R.C. et al. // Nature. (London). V. 351. P. 380.
17. Kobelev N. P., Nikolaev R. K., Soifer Ya. M., et al. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 276.
18. Lundin A., Sundqvist B., Skoglund P. et al. // Solid State Commun. 1992. V. 84. P. 879.
19. Lundin A., Sundqvist B. // Phys. Rev. B. 1997. V. 53. P. 8329.
20. Haines J., Leger J.M. // Solid State Commun. 1994. V. 90. P. 361.
21. Ludwig H.A., Fietz W.H., Hornung F.W. et al. // Z. Phys. B. 1994. B. 96. S. 179.
22. Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 7491.
23. Pintschovius L., Blaschko O., Krexner et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 11020.

24. Horikawa T., Kinoshita T., Suito K. et al. // Solid State Commun. 2000. V. 114. 121–125.
25. Sundqvist B. // Adv. Phys. 1999. V. 48 (1). P. 1.
26. Samara G.A., Hansen L.V., Assink R.A. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 4756.
27. Kriza O., Ameline J.-C., Jerome D. et al. // J. Phys. I. Fr. 1. 1991. P. 1361.
28. Samara G.A., Schirber J.E., Morosin B. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 3136.
29. Schirber J.E., Kwei G.H., Jorgensen J.D et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 5. P. 12014.
30. Andersson O., Soldatov A., and Sundqvist B. // Ibid. B. 1996. V. 54. P. 3093.
31. Lundin A., Sundqvist B., Skoglund P. et al. // Solid State Commun. 1992. V. 84. P. 879.
32. Lundin A., Sundqvist B. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 8329.
33. Meletov K.P., Christofilos D., Ves S. et al. // Ibid. B. 1995. V. 52. P. 10090.
34. Kawasaki S., Matsuoka Y., Yao A. et al. // J. of Phys and Chem. of Solids. 2004. V. 65. P. 327–331.
35. Rossini F.D., Jessup R.S. // J. Nat. Bur. Stds. 1938. V. 21. P. 401.
36. Лейпунский О.И. // Успехи химии. 1939. Т. 8. С. 1519.
37. Berman R., Simon F. // Electrochim. 1955. V. 59. № 5. P. 333.
38. Bundy F.P., Bovenkerk H.P., Strong H.M., Wentorf R.H. // Chem. and Phys. Carbon. 1973. V. 10. P. 213.
39. Marques L., Nodeau J-L., Nunez- Regueiro M. // Mol. Mater. 1996. V. 8. P. 49.
40. Sundqvist B. // Recent Advances in Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. Proc. 193 ECS Meeting. San Diego. 1998. V. 6. P. 769.
41. Senyavin V.M., Davidov V.A., Kashevarova L.S. et al. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 313. P. 421.
42. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. et al. // Phys. Rev. B. V. 58. P. 4786.
43. Narynbetov B., Agafonov V., Davidov V.A. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 367. P. 157.
44. Chen X., Yamanaka S. // Ibid. 2002. V. 360. № 5–6. P. 501.
45. Korobov M.V., Bogachov A.G., Popov A.A. et al. // Carbon. 2005. V. 43. P. 954.
46. Davidov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 1800.
47. Yakovlev E.N., Voronov O.A. // High Temp. High Press. 1994. V. 26. P. 639.
48. Iwasa Y., Tanoue T.K., Mitani T. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 16474.
49. Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R. et al. // Carbon. 1998. V. 36. № 5–6. P. 665.
50. Davydov V.A., Dubitsky G.A., Kashevarova L.S. et al. // Fullerenes:Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes / Ed. by R. S., Ruoff and K.M. Kadish 1995. V. 2. P. 964.
51. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Антонов Ю.А. и др. // Письма ЖЭТФ. 1995. Т. 62. С. 350.
52. Kozlov M. E., Hirabayashi M., Nozaki K. et al. // Synth. Metals. 1995. V. 70. P. 1411.

УДК 532.6

**ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ
ТОНКИХ ПЛЕНОК Cu И Ni НА ИНЕРТНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ**© 2006 г. Д. Г. Громов*, С. А. Гаврилов*, Е. Н. Редичев*, А. В. Климовицкая*,
Р. М. Аммосов**

*Московский государственный институт электронной техники (технический университет)

**Государственный научно-исследовательский институт Физических проблем им. Ф.В. Лукина, Москва

E-mail: pcfme@dpts.miee.ru

Поступила в редакцию 23.09.2005 г.

Предложен метод расчета температуры плавления тонких пленок в зависимости от их толщины. На примере пленок меди и никеля показано, что основными факторами, определяющими существенное снижение температуры плавления тонких пленок относительно объемного материала, являются отличие теплоты плавления тонкой пленки, температурная зависимость теплоты плавления и стремление тонкопленочной системы снизить абсолютную поверхностную энергию за счет уменьшения как удельной поверхностной энергии, так и площади поверхности. Рассчитаны зависимости температуры плавления от толщины пленок для меди и никеля. Исследованы процессы плавления-диспергирования в зависимости от толщины тонкой пленки никеля на поверхности Al_2O_3 и SiO_2 . Показано, что результаты расчетов для меди и никеля хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Известно, что температура фазового перехода начинает снижаться с уменьшением размеров объекта, когда становится заметным вклад поверхностной энергии в суммарную энергию объекта. В частности, наблюдается понижение температуры фазового перехода из твердого в жидкое состояние. Обычно зависимость температуры плавления от размеров объекта принято описывать функцией вида $T \sim f(1/h)$ [1–3]. Например, для описания изменения температуры плавления тонкой пленки при условии неизменности объема и площади поверхности используется выражение

$$T_{пл} = T_0 \left(1 + \frac{(\sigma_{ж} - \sigma_{тв})A}{(H_{ж} - H_{тв})V} \right) = T_0 \left(1 + \frac{\Delta\sigma}{\Delta H_0 h} \right), \quad (1)$$

где T_0 – температура плавления объемного материала, $\Delta\sigma = \sigma_{ж} - \sigma_{тв}$ – изменение поверхностной энергии системы при переходе из твердого в жидкое состояние, A – площадь поверхности, $\Delta H_0 = H_{ж} - H_{тв}$ – изменение энтальпии системы при переходе из твердого в жидкое состояние, V – объем пленки, h – толщина пленки [2].

Однако во многих случаях обнаруживаются отклонения от зависимости (1) в сторону еще большего снижения температуры плавления [2–7]. Так в [7] показано, что температура плавления пленки меди толщиной 50 нм понижается относительно справочной температуры плавления меди на ~250 К, если она осаждена на поверхность аморфного сплава Ta–W–N, и на ~320 К, если – на поверхность аморфного углерода. Расчет же по формуле (1) показал, что снижение температуры

плавления для пленки такой толщины должно было составить лишь 13 К.

Как указывалось в [7], причина столь сильного отклонения обусловлена тем, что, во-первых, выражение (1) учитывает только изменение удельных величин поверхностной σ и объемной H энергий. В действительности необходимо учитывать изменения абсолютных значений поверхностной $A\sigma$ и объемной VH энергий, которые могут быть вызваны не только изменением удельных величин энергий, но и изменением площади поверхности системы и ее объема. Особенно это касается площади поверхности, поскольку, как показано путем расчетов [7], переход от тонкопленочного состояния к состоянию капель сферической формы может давать сокращение площади поверхности и, следовательно, поверхностной энергии в десятки раз. Во-вторых, выражение (1) предполагает неизменность величины теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ при изменении температуры. Показано, что при экспериментально установленной температуре плавления пленки меди толщиной 50 нм на инертной поверхности W – 1103 К теплота плавления оказывается на 13% ниже, чем при справочной температуре плавления объемной меди (1356 К).

В связи с отмеченным выше для более точного описания процесса плавления тонкой пленки в [7] обосновано использование выражения

$$T = T_0 \left(\frac{\Delta H_{пл}(T)}{\Delta H_0} + \frac{\sigma_{ж} A_{ж}}{\Delta H_0 V} - \frac{\sigma_{тв} A_{тв}}{\Delta H_0 V} \right), \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}(T)$ – теплота плавления при температуре плавления тонкой пленки T . Расчет по этой формуле показал, что для пленки меди толщиной 50 нм на поверхности W температура плавления должна понизиться на 235 К, что является значением близким к экспериментальному результату, полученному в работе [7].

Наличие в правой части выражения (2) величины $\Delta H_{\text{пл}}(T)$, которая сама зависит от температуры плавления T , не позволило авторам [7] получить теоретическую кривую зависимости температуры плавления тонкой пленки меди от ее толщины. По этой причине они ограничились, по существу, лишь демонстрацией влияния температурной зависимости $\Delta H_{\text{пл}}$ на температуру процесса плавления, для чего при определении $\Delta H_{\text{пл}}(T)$ использовали экспериментальное значение температуры плавления пленки.

В представленной работе предлагается простой метод расчета теоретической зависимости температуры плавления тонкой пленки от ее толщины с помощью выражения (2). Получена теоретическая кривая зависимости для тонкой пленки меди на поверхности вольфрама, которая сопоставляется с экспериментальными результатами, представленными в [7]. Достоверность предложенного способа расчета подтверждается исследованиями и расчетами процесса плавления тонких пленок еще одного материала – никеля на инертных поверхностях Al_2O_3 и SiO_2 . Анализируются возможные причины отклонений кривых, рассчитанных с использованием выражения (2), от экспериментальных данных, и обсуждаются факторы, определяющие понижение температуры плавления тонких пленок на инертных поверхностях относительно температуры плавления объемного материала.

Метод расчета температуры плавления тонкой пленки. Зависимость температуры плавления тонких пленок меди на поверхности вольфрама от их толщины

Избыточная абсолютная поверхностная энергия тонкой пленки и возможность ее снижения благодаря переходу из твердого в жидкое состояние и уменьшению площади поверхности являются своего рода “спусковым крючком” возникновения процесса плавления при пониженной температуре. В этой связи, теоретическое значение температуры плавления тонкой пленки некоторой выбранной толщины может быть получено путем итераций, а именно последовательных многократно повторяющихся расчетов значения температуры плавления T и величины теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$. Первым шагом является расчет T , используя выражение (2). Далее рассчитывается $\Delta H_{\text{пл}}$

при вычисленной на первом шаге температуре T в соответствие с уравнением Кирхгоффа

$$\Delta H_{\text{пл}}(T) = \Delta H_0 + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT, \quad (3)$$

где ΔC_p – изменение теплоемкости при переходе из твердого в жидкое состояние. Полученное значение $\Delta H_{\text{пл}}$ подставляется в (2), и вновь рассчитывается температура плавления T . Вычисления повторяются до тех пор пока значение температуры плавления T не перестанет меняться. Это значение и является температурой плавления тонкой пленки выбранной толщины. Для получения температуры плавления тонкой пленки другой толщины значение объема V , подставляемое в (2), корректируется в соответствие с изменением толщины, и все расчеты повторяются вновь.

Нами проведены расчеты теоретических кривых температуры плавления тонких пленок меди в зависимости от их толщины по формуле (1) и по предлагаемой методике с использованием (2) и (3). В качестве объекта моделирования выбран участок пленки меди с диаметром поверхности 1000 мкм, которая располагалась на поверхности вольфрама. Используются следующие исходные данные. Для свободной верхней поверхности пленки меди взято значение $\sigma_{\text{тв}} = 1.72$ Дж/м² [8], для нижней поверхности пленки меди, граничащей с вольфрамом, рассмотрен предельный, лишь теоретически допустимый случай, когда $\sigma_{\text{тв}}$ соответствует значению поверхностной энергии вольфрама: 2.83 Дж/м² [8]. В случае расчета с использованием формул (2), (3) предполагалось, что в результате плавления пленка распадается на сферические капли диаметром 3 мкм, и капли касаются поверхности вольфрама лишь в точке, поэтому $\sigma_{\text{ж}} = 1.265$ Дж/м² соответствует поверхностной энергии жидкой меди [8]. При этом предполагалось, что объем меди в результате плавления и диспергирования не изменяется. Мольная теплота плавления меди $\Delta H_{\text{пл}} = 13$ кДж/моль [9], следовательно необходимая для подстановки в выражение (1) или (2) теплота плавления единицы объема составляет величину 1.826×10^9 Дж/м³.

Полученные расчетные кривые сопоставлены с экспериментальными значениями температуры плавления тонких пленок меди различной толщины, полученные в [7], что можно видеть на рис. 1. Кривая 1 (рис. 1) демонстрирует результат расчета по (1). Можно видеть, что в этом случае расчетная кривая идет существенно выше экспериментальных точек. Таким образом, формула (1) действительно оказывается плохо пригодной для описания изменения температуры процесса плав-

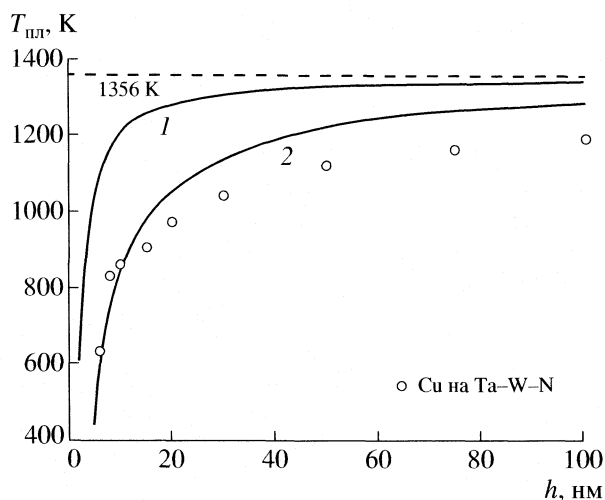


Рис. 1. Экспериментальные значения и расчетные кривые зависимости температуры плавления тонких пленок меди от их толщины на поверхности вольфрама. Кривая 1 – расчет по формуле (1); 2 – расчет методом итераций по формулам (2) и (3); h – толщина пленки.

ления, сопровождаемого диспергированием пленки на капли.

Кривая 2 (рис. 1) получена методом итераций по формулам (2) и (3). Данная кривая показывает, что учет температурной зависимости теплоты плавления и изменения площади поверхности системы за счет диспергирования на капли дает общее снижение температуры плавления. Кривая 2 уже существенно ближе расположена к экспериментальным значениям. Поскольку расхождение с экспериментальными данными наблюдалось, для проверки правильности предлагаемого подхода было изучено и рассчитано поведение тонких пленок Ni на поверхностях SiO_2 и Al_2O_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления образцов использованы прямоугольные подложки сапфира и подложки Si, покрытые SiO_2 , размерами 10×30 мм. Слой SiO_2 на поверхности подложки кремния КДБ-10 <100> получен методом термического окисления. Пленки никеля формировались магнетронным распылением мишени никеля ионами аргона. Толщины таких пленок варьировались от 2 до 100 нм. В результате получены следующие структуры: Ni/SiO₂/Si, Ni/Al₂O₃.

Температура плавления-диспергирования пленок никеля определялась путем анализа относительного изменения сопротивления образца между толстопленочными медными электродами в процессе термообработки. Поскольку пленка никеля находится на диэлектрике, любое изменение величины сопротивления в процессе отжига в ва-

кууме в сторону увеличения может означать деградацию пленки никеля: либо уменьшение толщины пленки в результате диффузии или сублимации, либо ее диспергирование на кластеры. К нижележащим материалам пленки никеля химически инертны в том температурном интервале, в котором проводились исследования [10].

Эксперименты по определению температуры плавления-диспергирования пленок никеля построены следующим образом. Вначале проводили измерение сопротивления R_0 исходных образцов. Далее образцы подвергали отжигу в вакууме в диапазоне $200\text{--}1000^\circ\text{C}$. Затем вновь измеряли их сопротивление R_T и рассчитывали относительное изменение сопротивления $\delta R = (R_T - R_0)/R_0$. Пока пленки никеля сохраняли свою непрерывность, δR имел отрицательный знак благодаря понижению дефектности и рекристаллизации металлических слоев. Резкий рост δR и смена знака на положительный при некоторой температуре означали начало процесса плавления-диспергирования.

Для контроля процесса диспергирования пленки поверхность структур изучалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате нагрева процесс плавления-диспергирования наблюдался и на структурах Ni/SiO₂/Si и на структурах Ni/Al₂O₃. На рис. 2 представлены РЭМ-микрофотографии стадий процесса плавления-диспергирования пленок никеля в структурах Ni/SiO₂/Si и Ni/Al₂O₃ толщиной 50 нм при температурах 1073 и 1123 К. Примечательно, что для тонкой пленки никеля, указанная толщина которой достаточно большая, понижение температуры плавления относительно справочной температуры плавления никеля составляет значительную величину – примерно 650 К. Характер протекания процесса плавления-диспергирования пленок никеля и меди несколько различается. В обоих случаях исходные осажденные пленки были гладкими. Мы не смогли различить границы зерен пленок с помощью нашего растрового электронного микроскопа. Однако, если на начальной стадии плавления-диспергирования пленок меди появление капель сразу приводит к оголению отдельных участков поверхности нижележащего инертного материала [7], то для никеля появление капель вызывает лишь появление областей эрозии под каплями, и непрерывность пленки еще некоторое время сохраняется (рис. 2а, в). Затем при большей температуре пленка разрывается, также оголяя нижележащую поверхность (рис. 2б), и далее вся пленка разбивается на отдельные капли (рис. 2г). Размытость изображения на рис. 2г указывает на то, что пленка никеля полностью распа-

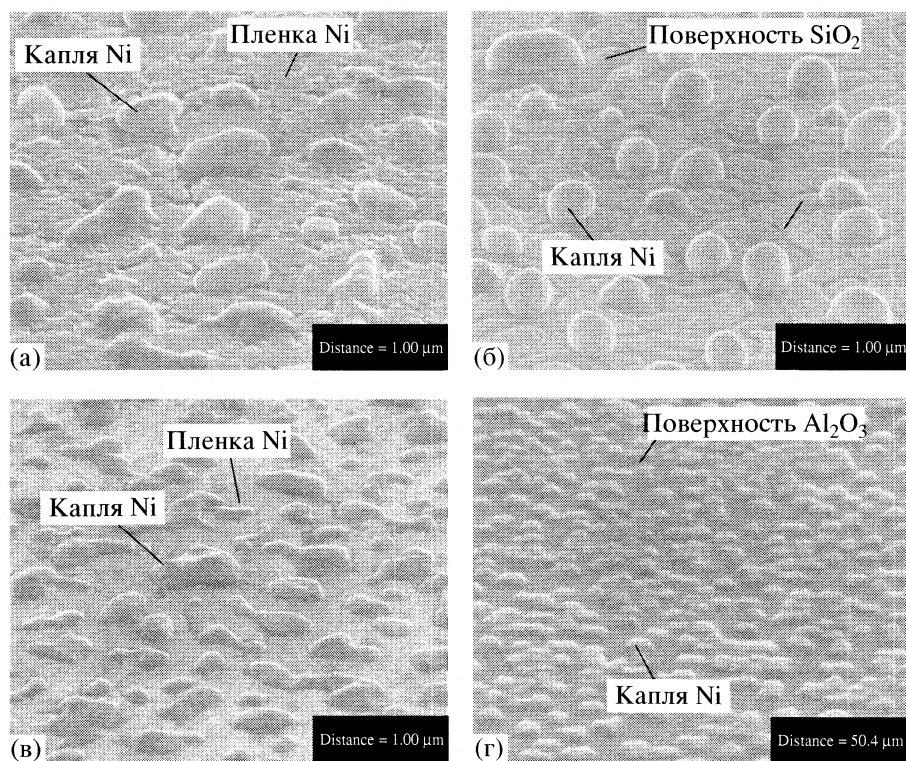


Рис. 2. РЭМ-микрофотографии стадий процесса плавления-диспергирования пленок никеля толщиной 50 нм: на поверхности SiO_2 при 800 (а) и 850°C (б); на поверхности Al_2O_3 при 800 (в) и 850°C (г).

лась на капли, которые стали электрически независимыми, что вызвало поляризацию диэлектрика Al_2O_3 электронным пучком и, как следствие, ухудшение контраста.

Поскольку, как показывает рис. 2, плавление тонкой пленки может происходить в некотором температурном диапазоне, мы считали, что значение температуры плавления пленки, близким к равновесному, является температура, при которой вся пленка распалась на капли практически мгновенно, т.е. возникает случай, показанный на рис. 2г, когда отсутствуют кинетические ограничения.

Рис. 3 показывает экспериментальные точки температуры плавления-диспергирования пленок никеля от их толщины. Эксперимент обнаружил, что температура плавления пленок никеля, осажденных на Al_2O_3 , примерно на 30 К ниже, чем на SiO_2 .

Аналогично меди, мы провели расчеты теоретических кривых температуры плавления тонких пленок никеля в зависимости от их толщины предлагаемым методом итераций с использованием формул (2) и (3). Расчет был сделан для пленок никеля на поверхностях Al_2O_3 и SiO_2 , в соответствии с экспериментом. Для свободной верхней поверхности пленки никеля было взято значение $\sigma_{\text{TB}} = 1.86 \text{ Дж/м}^2$ [8], для нижней поверхности, граничащей с Al_2O_3 или SiO_2 , было использовано σ_{TB}

соответствующих материалов: 2.6 или 1.2 Дж/м² [11]. Как и в случае меди предполагалось, что в результате плавления пленка распадается на сферические капли диаметром 3 мкм, и они касаются

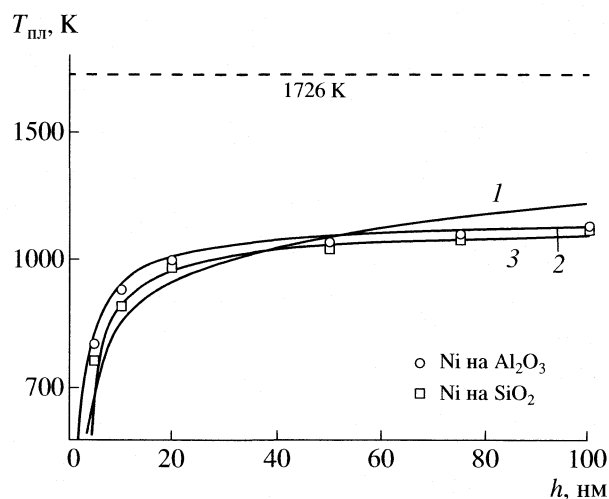


Рис. 3. Экспериментальные значения и теоретические кривые зависимости температуры плавления тонких пленок никеля от их толщины, рассчитанные методом итераций по формулам (2) и (3). Кривые 1 и 2 рассчитаны для случая Ni на Al_2O_3 с использованием зависимости $\Delta C_p(T)$ объемного никеля (4), полученной из [12] и зависимости (5) соответственно; кривая 3 – для случая Ni на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с использованием зависимости $\Delta C_p(T)$ (5).

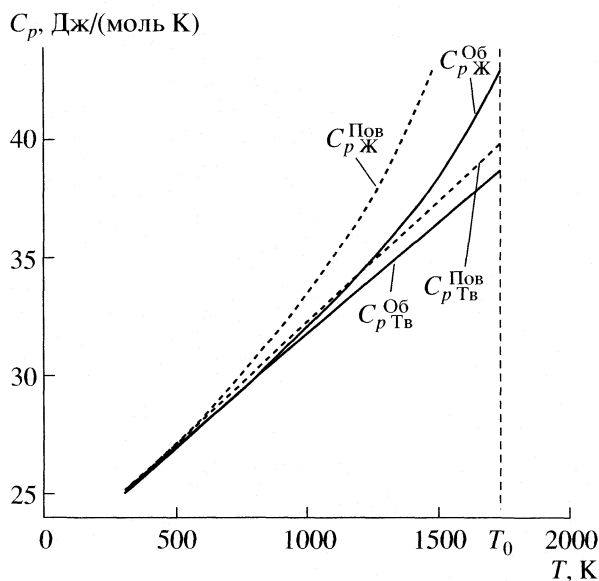


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкостей $C_p^{\text{об}}$ объемного никеля в твердом (ТВ) и жидком (Ж) состояниях [12] и возможное их изменение вблизи поверхности ($C_p^{\text{пов}}$).

поверхности лишь в точке, поэтому было взято значение $\sigma_{\text{ж}} = 1.62 \text{ Дж/м}^2$ [8], которое является поверхностной энергией жидкого никеля. Мольная теплота плавления никеля $\Delta H_{\text{пл}} = 17.6 \text{ кДж/моль}$ [9], мольный объем никеля 6.6 см^3 , соответственно теплота плавления единицы объема никеля $\Delta H_{\text{пл}} = 2.67 \times 10^9 \text{ Дж/м}^3$. При расчете использована температурная зависимость изменения теплоемкости перехода из твердого в жидкое состояние для объемного никеля

$$\Delta C_p = 4 - 0.003T + 5.1 \times 10^{-6}T^2 - 1.5 \times 10^5 T^{-2}, \quad (4)$$

полученная на основании данных [12].

Из рис. 3 видно, что полученная расчетная зависимость для пленки никеля на Al_2O_3 (кривая 1), так же как и в случае меди идет несколько выше экспериментальных точек температуры плавления.

Мы проанализировали возможные причины наблюдаемых отклонений теоретических зависимостей температуры плавления тонких пленок от их толщины, полученных предлагаемым методом расчета.

Исследование вкладов слагаемых, входящих в выражение (2), в изменение температуры плавления при наличии в системе возможности изменения абсолютной поверхностной энергии за счет изменения формы позволяет сделать следующие выводы.

1. Вклад изменения поверхностной энергии в понижение температуры плавления определяется в (2) разностью $T_0(\sigma_{\text{ж}}A_{\text{ж}} - \sigma_{\text{ТВ}}A_{\text{ТВ}})/(\Delta H_0V)$. Поскольку $\sigma_{\text{ТВ}}A_{\text{ТВ}}T_0/(\Delta H_0V) \gg \sigma_{\text{ж}}A_{\text{ж}}T_0/(\Delta H_0V)$, слагаемое $\sigma_{\text{ж}}A_{\text{ж}}T_0/(\Delta H_0V)$ имеет незначительный вклад. Это означает, что размер капель и их форма влияют на изменения температуры плавления незначительно, т.е. важным является сам процесс диспергирования тонкой пленки на капли, но не важно, будут ли эти капли идеально или неидеально сферические, размером 1 или 5 мкм

2. В то же время, слагаемое $\sigma_{\text{ТВ}}A_{\text{ТВ}}T_0/(\Delta H_0V)$ вносит заметный вклад. Это означает, что существенный вклад в понижение температуры плавления вносят исходные энергии $\sigma_{\text{ТВ}}A_{\text{ТВ}}$ верхней и нижней поверхности тонкой пленки, граничащей с другим материалом.

3. Наиболее значимый вклад вносит слагаемое $T_0\Delta H_{\text{пл}}(T)/\Delta H_0$ из-за различия в температурных зависимостях теплоемкостей C_p жидкой и твердой фаз. Рис. 4 демонстрирует температурные зависимости теплоемкостей жидкой и твердой фаз никеля соответственно [12]. Чем существенней это различие, тем больше вклад данного слагаемого в понижение температуры плавления.

Из представленных выводов следует, что причин отклонения рассчитанных нами теоретических кривых от экспериментальных данных может быть несколько.

Во-первых, причиной отклонения расчетных кривых от эксперимента является использование при интегрировании в соответствии с (3) температурных зависимостей теплоемкостей жидкой и твердой фаз объемных материалов.

Установленным фактом [13–15] является то, что амплитуда колебаний атомов в кристаллической решетке, расположенных вблизи поверхности, на 40–100% выше, чем у атомов, находящихся в объеме. Как следствие температура Дебая приповерхностных слоев оказывается меньше на 30–50%, чем у объемного материала [14, 15]. Учитывая взаимосвязь теплоемкости с указанными величинами в соответствии с квантовой теорией теплоемкости Дебая [16], это означает, что теплоемкость приповерхностных слоев должна быть выше, чем теплоемкость объемного материала. Поскольку амплитуды колебаний атомов жидкой фазы выше, чем у атомов твердой фазы, температурная зависимость теплоемкости жидкой фазы, в большинстве случаев, имеет большую крутизну, по сравнению с температурной зависимостью теплоемкости твердой фазы, как можно видеть на рис. 4 на примере никеля [11]. Переноса этот принцип на приповерхностный слой, можно предположить, что разность температурных зависимостей теплоемкости приповерхностного слоя в жид-

ком состоянии и твердом состоянии (т.е. $\Delta C_p(T)$) увеличивается в сравнении с объемным материалом, что мы схематично показали пунктирными линиями на рис. 4.

Кроме того, необходимо отметить, что из тех же предпосылок различия фононного спектра атомов в приповерхностном слое и в объеме следует, что теплоемкость приповерхностного слоя зависит от толщины пленки, пока ее толщина сравнима с толщиной приповерхностного слоя, на которой наблюдается отличие в амплитуде колебаний атомов по сравнению с объемом. Такого рода зависимость теплоемкости от толщины тонкой пленки анализировалась в [17–19].

Принимая во внимание вышеизложенное, мы скорректировали коэффициенты температурной зависимости $C_p(T)$ таким образом, чтобы рассчитываемая зависимость температуры плавления совпадала с экспериментальными значениями для случая пленки никеля на Al_2O_3 , как показывает кривая 2 на рис. 3. В результате было получено выражение

$$\Delta C_p = 4 - 0.0128T + 13.7 \times 10^{-6}T^2 - 1.5 \times 10^5 T^{-2}. \quad (5)$$

Использование (5) для пленки никеля на SiO_2 также дало хороший результат (кривая 3 на рис. 3).

Во-вторых, причиной отклонений может быть точность использованных значений поверхностной энергии $\sigma_{тв}$. Известно, что достоверность значений поверхностных энергий оставляет желать лучшего из-за проблем их измерений, и остается вопросом, какое значение энергии брать для межфазной границы двух материалов. Более того, в расчетах мы использовали постоянное значение этой величины, в то время как, аналогично ΔH , она зависит от температуры. С учетом сказанного расхождение расчетной кривой 2 (рис. 1) с экспериментальными данными для меди может быть обусловлено тем, что в расчетах было использовано значение $\sigma_{тв}$ вольфрама, в то время как экспериментальные значения получены для пленки меди на аморфном сплаве Ta–W–N, поверхностная энергия которого неизвестна, но, вероятно, выше, чем у вольфрама.

В-третьих, еще одной причиной, если дело не в первой причине, является все-таки точность температурных зависимостей теплоемкостей C_p для твердой и жидкой фаз. Расчеты показали, что, например, 10%-я ошибка в температурной зависимости в сторону увеличения величины теплоемкости жидкой фазы меди приводит к тому, что расчетная кривая зависимости температуры плавления за-

метно сдвигается в сторону понижения примерно на 50 К.

Таким образом, основными факторами, определяющими величину понижения температуры плавления тонкой пленки, являются:

1) возможность изменения абсолютной поверхностной энергии в системе, которое может быть достигнуто за счет изменения удельной поверхностной энергии посредством фазового перехода и за счет изменения площади поверхности системы, т.е. формы. Поскольку при наличии возможности изменения формы, например при переходе тонкой пленки в каплеобразное состояние, абсолютная поверхностная энергия снижается на один-два порядка, основной вклад в понижение температуры плавления вносят исходные (т.е. в твердом состоянии) величины удельных поверхностных энергий верхней и нижней поверхностей пленки;

2) зависимость теплоты плавления не только от температуры, но и от толщины пленки. Когда толщина пленки сравнима с толщиной приповерхностного слоя, на которой наблюдается отличие фононного спектра атомов от спектра атомов, расположенных в объеме, температурные зависимости теплоемкости жидкой и твердой фаз таких тонких пленок будут отличаться от зависимостей соответствующих объемных фаз. Результатом этого может быть более сильная зависимость теплоты плавления от температуры, что вызывает более существенное снижение температуры плавления тонкой пленки в сравнении с объемным материалом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проекта № 05-03-32744-а, 05-08-01508-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 311 с.
2. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.
3. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 224 с.
4. Kofman R., Cheyssac P., Lereah Y., Stella A. // Eur. Phys. J. D 9. 1999. P.441.
5. Celestini F., Pellenq R.J.-M., Bordarier P., Rousseau B. // Z. Phys. D 37. 1996. P. 49.
6. Patterson B. M., Unruh K. M., Shah S. I. // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. № 1. P. 65.
7. Громов Д.Г., Гаврилов С.А., Редичев Е.Н. // Журн. физ. химии. № 9. Т. 79. 2005. С. 1578.
8. Физические величины. Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

9. Эмсли Дж. Элементы / Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
10. Достанко А.П., Баранов В.В., Шаталов В.В. Пленочные токопроводящие системы СБИС. Мн.: Выш. школа, 1989. 238 с.
11. Jiang Q., Lu H.M., Zhao M. // J. Phys. C. 2004. 16. P. 521.
12. Landolt-Börnstein-Group IV Physical Chemistry. Binary systems. Part 1: Elements and binary systems from Ag–Al to Au–Ti. Springer-Verlag Heidelberg. V. 19 B1. 2002. 304 p.
13. Shigeta Y., Fukaya Y. // Appl. Sur. Sci. 2004. V. 237. P. 21.
14. Goodman R.M., Farrell H.H., Somorjai G.A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 3. P. 1046.
15. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Из-во Московского университета. Физический факультет МГУ. 1999. 287 с.
16. Глазов В.М. Основы физической химии: Учебное пособие для вузов. М.: Высш. школа, 1986. 456 с.
17. Prasher R.S., Phelan P.E. J. Heat Mass Transfer. 1999. V. 42. P. 1991.
18. McGurn A.R., Rayan P., Maradudin A.A., Wallis R.F. Phys. Rev. B. V. 40. P. 2407.
19. Lu Y., Song Q.-L., Xia S.-H. // Chin. Phys. Lett. 2005. V. 22. № 9. P. 2346.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДИХЛОРИДА И ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 7–314 К

© 2006 г. Г. А. Березовский*, Е. М. Снигирева**

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

E-mail: berez@che.nsk.su

**Московский физико-технический институт (государственный университет), Москва

E-mail: snigireva_helen@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2005 г.

Зависимости теплоемкости от температуры для дихлорида титана и тетрахлорида титана исследованы методом вакуумной адиабатической калориметрии. Определены параметры плавления (T_{tr} , $\Delta_{tr}H$, $\Delta_{tr}S$) для $TiCl_4$. Рассчитаны термодинамические функции веществ в интервале от 10 до 300 К. Проведено сравнение полученных результатов с известными литературными данными.

Термодинамические характеристики хлоридов титана, которые широко используются в технологических процессах, приводятся в банках данных и справочниках [1, 2]. Однако для системы $Ti-Cl$, в которую входят три стабильных хлорида: $TiCl_2$, $TiCl_3$ и $TiCl_4$, до 1990 года практически отсутствовали экспериментальные работы по измерению теплоемкости при низких температурах. Теплоемкость $TiCl_3$ измерена только в интервале от 53 до 296 К [3], а значения термодинамических характеристик хлоридов титана при 298.15 К приведены в [1, 2] со ссылкой на частное сообщение. Для $TiCl_4$ в [1] даны многочисленные ссылки на работы, в которых измерялись температура и энтальпия плавления. В базе данных [2] значения теплоемкости для хлоридов титана приведены, кроме того, при 100 и 200 К, а для $TiCl_4$ – также и в точке плавления (249.046 К). Однако оригинальные работы по измерению теплоемкости $TiCl_4$ в кристаллическом состоянии нам не известны. Следует отметить работу [4], в которой для термодинамических расчетов использованы параметры хлоридов титана, приведенные в [2]. Работа [4] содержит обширную библиографию по термодинамике системы $Ti-Cl$. В 1990 г. мы опубликовали результаты измерения теплоемкости от 5 до 315 К двух хлоридов: $TiCl_{2.07 \pm 0.05}$ и $TiCl_{2.98 \pm 0.02}$ [5, 6]. Эта работа была частью комплексного изучения системы $Ti-Cl$. Мы представляем результаты измерения еще двух образцов: тетрахлорида титана и дихлорида титана, более близкого к стехиометрическому составу, чем предыдущий образец [6]. Было выяснено, что образец $TiCl_{2.07 \pm 0.05}$ содержал значительную примесь трихлорида титана.

Образец тетрахлорида титана марки “ос.ч.” был дополнительно перегнан. Дихлорид титана

синтезирован по методике [7] из титановой стружки, полученной из иодидного металла и тетрахлорида титана. В результате химического анализа установлены составы соединений: для тетрахлорида титана – $TiCl_{4.00 \pm 0.02}$, для дихлорида титана – $TiCl_{2.00 \pm 0.02}$. Титан определяли гравиметрически в виде TiO_2 , хлор – потенциометрическим титрованием раствором нитрата серебра. Дифрактограмма образца $TiCl_{2.00}$ в целом соответствовала литературным данным для дихлорида титана [8]. Вещества гигроскопичны и легко окисляются, поэтому работа с ними проводилась в “сухой камере” в атмосфере осушенного инертного газа.

Для измерения изобарной теплоемкости (C_p) хлоридов титана использовали вакуумный адиабатический калориметр с импульсным вводом тепла [5]. Никелевая калориметрическая ампула позволяла исследовать химически активные вещества. Температуру ампулы измеряли платиновым термометром сопротивления ТСПН-4 ($R_0 = 50$ Ом), а рассчитывали по стандартной таблице ССТ-68. Проверка методики по эталонному веществу – бензойной кислоте показала хорошее согласие со стандартными значениями. Масса образца $TiCl_4$ составляла 5.385 г, а $TiCl_2$ – 4.302 г.

Теплоемкость тетрахлорида титана измерена в интервале температур от 6.93 до 314 К (табл. 1). Ниже температуры плавления T_m зависимость $C_p(T)$ – гладкая кривая, без аномалий (рисунок). Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой $C_p(T)$ составило 1.5% ниже 20 К и 0.1% – от 30 К до T_m . Теплоемкость жидкой фазы от 249 до 300 К постоянна с точностью 0.2%. Реально измеряемая величина C_S (теплоемкость при давлении насыщенного пара) приравнивалась к величине C_p , так

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (C_p , Дж/(моль К)) тетрахлорида титана, $M = 189.712$ г/моль

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Серия 1		Серия 3		Серия 4		13.14	8.032
301.91	148.9	79.93	77.24	241.12	149.5	14.14	9.826
305.74	149.2	83.43	78.97	242.92	148.8	15.36	12.00
309.88	149.2	87.57	80.75	245.52	149.2	16.83	14.53
313.99	149.2	91.51	82.37	249.05	148.4	18.32	17.12
Серия 2		95.74	83.97	253.35	148.9	19.68	19.44
182.33	110.2	100.26	85.82	258.02	149.6	21.19	21.97
187.44	111.6	104.61	87.40	278.26	149.1	23.29	25.42
192.48	112.7	108.81	88.84	285.80	149.6	25.86	29.46
197.46	114.1	112.99	90.12	Серия 5		28.46	33.22
202.38	115.2	117.22	91.36	259.42	148.9	31.17	36.96
207.25	116.6	121.43	92.87	264.25	148.5	34.03	40.78
212.08	117.8	125.53	93.99	268.86	148.4	36.94	44.44
216.86	119.0	129.79	95.39	273.83	148.5	43.43	51.71
221.59	120.2	134.20	96.73	278.76	148.5	47.47	56.02
226.27	121.4	139.22	98.15	Серия 6		52.23	60.37
231.15	122.8	144.83	99.65	6.93	1.374	56.96	64.60
236.22	124.1	150.32	101.22	7.41	1.602	62.45	68.54
240.83	128.3	155.70	102.9	8.29	2.194	68.08	71.37
244.94	135.4	160.97	104.4	9.26	3.131	73.47	74.23
		166.52	106.0	10.16	3.989	78.98	76.96
		172.59	107.6	11.10	5.057		
		178.56	109.1	12.14	6.473		

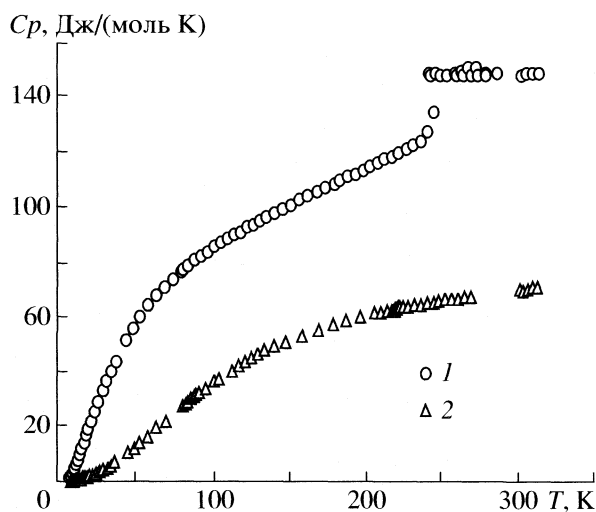
как различие между этими величинами вблизи температуры плавления составляет $<0.1\%$, и поэтому в нашем случае им можно пренебречь. Следует отметить, что в серии 4 (табл. 1) три первых

точки (от 241.1 до 245.5 К) соответствуют теплоемкости переохлажденной жидкой фазы. Для определения энтальпии плавления $\Delta_m H$ проведены три эксперимента. Второй и третий опыты сделаны с прерыванием нагрева через определенные интервалы времени по методике [9]. Данная методика позволяет определить температуру плавления T_m^0 абсолютно чистого вещества, температуру плавления T_m данного образца и количество примесей в образце. Найдено, что во втором и третьем опытах $T_m = 248.85$ и 248.88 К, а $T_m^0 = 248.88$ и 248.93 К соответственно. Количество примесей (N) в образце, рассчитанное по формуле

$$N = [\Delta_m H(T_m^0 - T_m)/R(T_m^0)^2] \times 100\%,$$

составило 0.085 мол. %. Энтропия плавления определена как $\Delta_m H/T_m$. Полученные характеристики плавления $TiCl_4$ приведены в табл. 2.

Теплоемкость дихлорида титана измерена в интервале температур от 8.4 до 313 К (табл. 3). Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой $C_p(T)$ составило 1.0% ниже 20 К и $\sim 0.1\%$ от 20 до 270 К. Аномалий теплоемкости во всем температурном



Теплоемкость $TiCl_4$ (1) и $TiCl_2$ (2) в интервале температур от 7 до 314 К.

Таблица 2. Характеристики фазовых переходов в TiCl_4 и TiCl_3 по нашим данным и данным [1, 5]

Соединение	T_{tr}, K	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ, \text{Дж/моль}$	$\Delta_{\text{tr}}S^\circ, \text{Дж/(моль K)}$
Плавление			
TiCl_4	248.91 ± 0.02	9960 ± 40	40.03 ± 0.16
TiCl_4 [1]	249.05 ± 0.01	9970 ± 40	40.00
Полиморфное превращение			
TiCl_3 [5]	219.5 ± 0.2	1790 ± 10	8.150 ± 0.005
TiCl_3 [1]	220.1 ± 0.1	1480 ± 10	6.74

интервале не наблюдалось. Отсутствуют экспериментальные точки от 270 до 300 К, но здесь кривая $C_p(T)$ также гладкая, как показывают результаты измерения образца $\text{TiCl}_{2.07}$ [6]. Следует отметить отклонение нескольких точек от сглаженной кривой $C_p(T)$ на величину не более 1% вблизи 220 и 250 К. Несомненно, это связано с присутствием в образце примесей трихлорида и тетрахлорида титана. Сравнение избыточных энтальпий этих примесных аномалий с энтальпиями переходов в TiCl_3 и TiCl_4 позволяет заключить, что эти примеси очень малы, каждая менее 0.01%. На значения энтальпии и энтропии TiCl_2 при 298 К

эти примеси существенно не повлияют. Здесь интересен другой аспект. Данный факт является иллюстрацией того, что измерение теплоемкости является очень чувствительным методом определения малых примесей. Разумеется, при условии, что примесями являются вещества, имеющие фазовые переходы.

С использованием сглаженной зависимости $C_p(T)$ для TiCl_4 и TiCl_2 проведен расчет $\Phi^\circ(T), S^\circ(T)$ и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ при некоторых выбранных температурах (табл. 4 и 5). Экстраполяция теплоемкости к 0 К проводилась в предположении, что зависимость $C_p(T)$ ниже 8 К пропорциональна T^3 . При оценке точности термодинамических величин учитывали разброс экспериментальных точек во всем температурном интервале измерений. В табл. 6 приведены все известные термодинамические параметры для хлоридов титана при 298.15 К. Расхождения между нашими и литературными данными свидетельствуют о необходимости экспериментальных измерений теплоемкости, подобных тем, которые провели мы. В то же время следует отметить хорошее совпадение наших данных с литературными [1] по параметрам плавления TiCl_4 (табл. 2). Это можно объяснить тем, что температура и энтальпия плавления тетрахлорида титана измерялись неоднократно. Для полноты картины в табл. 2 и 6 включены термодинамические дан-

Таблица 3. Экспериментальные значения теплоемкости (C_p , Дж/(моль K)) дихлорида титана, $M = 118.79$ г/моль

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Серия 1		217.06	62.69	Серия 5		Серия 7	
300.57	70.08	218.25	62.91	111.26	40.79	8.39	0.1361
303.59	69.57	218.97	62.41	115.57	42.42	9.40	0.2913
306.72	70.30	219.68	63.16	119.74	43.82	10.45	0.3182
310.00	71.00	220.40	63.38	124.27	45.40	11.54	0.4270
313.07	70.79	221.22	64.06	128.68	46.62	12.53	0.5570
Серия 2		222.41	63.83	133.45	48.21	13.58	0.6952
79.81	27.84	224.31	63.94	139.06	49.58	14.68	0.9416
81.64	28.53	Серия 4		147.13	51.41	15.80	1.185
83.41	29.42	227.88	63.98	157.53	53.68	16.87	1.188
85.14	30.29	232.05	64.40	167.56	55.60	17.96	1.389
86.81	31.00	236.20	64.80	177.25	57.43	19.13	1.581
88.45	31.82	240.20	65.16	186.68	59.01	20.60	1.902
90.04	32.38	244.17	65.53	195.86	60.20	22.27	2.267
94.82	34.45	248.26	66.09	Серия 6		24.03	2.696
100.21	36.70	252.52	66.71	45.04	10.44	26.40	3.344
102.96	37.68	256.75	66.90	48.62	12.27	29.11	4.154
Серия 3		260.74	67.04	52.33	14.03	31.63	5.001
205.80	61.56	264.70	67.34	57.41	16.62	34.06	5.909
210.00	61.96	268.62	67.47	63.26	19.70	36.52	6.889
214.16	62.40			68.79	22.34		

Таблица 4. Основные термодинамические функции TiCl_4 ($C_p^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, Дж/(моль К); $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль)

T, К	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
10	3.816	0.394	1.443	10.49
15	11.17	1.164	4.270	46.59
20	19.88	2.466	8.680	124.3
25	28.04	4.231	14.01	244.4
30	35.40	6.337	19.78	403.3
35	42.04	8.683	25.75	597.2
40	48.06	11.19	31.76	822.7
45	53.51	13.81	37.74	1077
50	58.41	16.50	43.64	1357
60	66.54	21.98	55.04	1984
70	72.61	27.48	65.78	2681
80	77.47	32.90	75.80	3432
90	81.77	38.19	85.17	4228
100	85.66	43.34	93.99	5066
120	92.37	53.16	110.2	6848
140	98.36	62.37	124.9	8756
160	104.1	71.05	138.4	10780
180	109.6	79.24	151.0	12920
200	114.7	87.01	162.8	15160
220	119.8	94.42	174.0	17510
240	125.0	101.5	184.6	19950
248.91	127.4	104.5	189.2	21070
248.91	148.7	104.5	229.2	31030
260	148.7	110.0	235.7	32680
280	148.7	119.4	246.7	35650
300	148.7	128.2	257.0	38620
298.15	148.7 ± 0.3	127.4 ± 0.3	256.0 ± 0.5	38350 ± 80

Таблица 5. Основные термодинамические функции TiCl_2 ($C_p^\circ(T)$, $\Phi^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, Дж/(моль К); $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль)

T, К	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
10	0.278	0.037	0.128	0.908
15	1.004	0.099	0.353	3.799
20	1.763	0.209	0.735	10.53
25	2.953	0.363	1.251	22.20
30	4.447	0.564	1.917	40.57
35	6.272	0.814	2.735	67.24
40	8.283	1.113	3.703	103.6
45	10.47	1.461	4.803	150.4
50	12.89	1.856	6.030	208.7
60	17.97	2.778	8.825	362.8
70	22.99	3.864	11.98	567.8
80	27.85	5.088	15.36	822.2
90	32.41	6.425	18.91	1124
100	36.57	7.855	22.55	1469
120	43.93	10.92	29.88	2276
140	49.80	14.14	37.12	3216
160	54.18	17.45	44.06	4258
180	57.87	20.78	50.66	5379
200	60.77	24.08	56.92	6567
220	63.32	27.34	62.83	7808
240	65.25	30.53	68.42	9094
260	67.03	33.65	73.72	10420
280	68.32	36.70	78.74	11770
300	69.77	39.66	83.50	13150
298.15	69.63 ± 0.15	39.40 ± 0.10	83.07 ± 0.16	13020 ± 20

Таблица 6. Теплоемкость и термодинамические функции хлоридов титана при 298.15 К по нашим данным и данным [1, 2, 6]

Соединение	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль К)
TiCl_4	148.7 ± 0.3	256.0 ± 0.3	38.35 ± 0.04	127.4 ± 0.2
TiCl_4 [1, 2]	145.2 ± 0.2	252.4 ± 0.4	37.49 ± 0.60	126.6
TiCl_3 [6]	98.60 ± 0.10	135.0 ± 0.2	20.81 ± 0.03	65.2 ± 0.2
TiCl_3 [1, 2]	97.15 ± 0.30	139.7 ± 1.2	20.92 ± 0.08	69.5
TiCl_2	69.63 ± 0.12	83.07 ± 0.16	13.02 ± 0.02	39.4 ± 0.1
TiCl_2 [1, 2]	69.83 ± 0.40	87.4 ± 4.0	13.30 ± 0.08	42.8
$\text{TiCl}_{2.07}$ [6]	71.13 ± 0.11	85.98 ± 0.26	13.42 ± 0.03	40.97 ± 0.15

ные для $TiCl_3$, полученные нами ранее [5, 6]. Использование в работе чистых образцов и проверенной методики измерений позволяют говорить об отсутствии существенных систематических ошибок в полученных термодинамических характеристиках хлоридов титана.

Полученные данные по хлоридам титана переданы в банк термодинамических данных ИВТАНТЕРМО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, ИВТ АН СССР, 1974. Вып. 7. Ч. 1. С. 260. Ч.2. С. 142.
2. JANAF Thermochemical Data / Edited by M.W. Chase. U.S. GPO, Washington, D.C., 1979.
3. King E.Y., Weller W.W., Christensensen A.U., Kelley K.K. Rept. Investing Bur. Mines. U.S. Dept. Interior, № 5799. 1961.
4. Kirby S.P., Marshall E.M., Pedley J.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. № 3. P. 943.
5. Снигирева Е.М., Березовский Г.А., Цирельников В.И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2250.
6. Снигирева Е.М., Березовский Г.А., Цирельников В.И. // Там же. 1990. Т. 64. № 12. С. 3370.
7. Klemm W., Grimm L.Z. // Z. anorg. allgem. Chem. 1942. B.249. S.189.
8. Бирюкова Л.В., Саксонов Ю.Г. // Журн. неорганической химии. 1960. Т. 5. № 5. С. 993.
9. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч.II. С. 252.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА НИТРИД
КРЕМНИЯ, В РЕАКЦИИ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

© 2006 г. И. А. Курзина*, Ф. Ж. Кадет Сантос Айрес**, Г. Гарсия Сервантес**,
Ж. К. Бертолини**

*Томский государственный архитектурно-строительный университет

**Исследовательский институт катализа, Виллербан, Франция

E-mail: ikurzina@tsuab.ru

Поступила в редакцию 13.07.2005 г.

В процессе глубокого окисления метана изучены физико-химические и каталитические свойства палладиевых катализаторов, нанесенных на нитрид кремния с использованием водного ($\text{Pd}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-в}$) и толуольного раствора ацетата палладия ($\text{Pd}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-т}$). Установлено, что использование водного или органического раствора ацетата Pd при прочих равных условиях приготовления приводит к формированию палладиевых систем с различными каталитическими свойствами: образец $\text{Pd}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-т}$ характеризуется высокой активностью и стабильностью. Показано, что различие структурных и адсорбционных свойств наночастиц палладия в исследованных системах оказывает влияние на формы адсорбции реагентов, каталитические свойства и механизм поверхностных реакций. Предположено, что растворитель играет ключевую роль в процессе формирования активной поверхности Pd-содержащих каталитических систем.

Металлы платиновой группы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях глубокого окисления органических веществ и по своей активности они значительно превосходят другие системы [1]. Широкому применению благородных металлов в виде блочных катализаторов глубокого окисления углеводородов препятствует их высокая стоимость, поэтому обычно используют нанесенные системы. Однако такие катализаторы часто теряют свою активность вследствие уноса активной фазы с продуктами реакции, агломерации металлических частиц на поверхности носителя и других факторов. С целью повышения стабильности нанесенных металлических катализаторов могут быть использованы материалы, имеющие высокую устойчивость к окислению, термостабильность и удельную теплопроводность, в частности, нитрид кремния (Si_3N_4) [2].

В ряде работ [3, 4] показано, что палладиевые катализаторы, нанесенные на нитрид кремния, проявляют достаточную активность в реакции глубокого окисления метана в условиях повышенных температур. Эффективность данных систем определяется природой носителя, способом приготовления, а также составом, структурой и распределением металлической фазы на поверхности образцов. Установлено, что каталитические свойства палладиевых систем, нанесенных на нитрид кремния, существенно зависят от фазового состава (соотношения $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -модификаций) и степени окристаллизованности использо-

ванного носителя [3, 4]. Показано, что увеличение доли α -модификации Si_3N_4 и уменьшение содержания аморфной фракции в материале носителя приводят к возрастанию активности Pd-катализаторов в реакции глубокого окисления метана [4]. Однако вопрос о влиянии природы используемых химических реагентов и условий приготовления на физико-химические свойства Pd-систем, нанесенных на $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, остается до конца невыясненным.

Традиционно для приготовления нанесенных палладиевых катализаторов используют адсорбцию комплексов палладия с последующим восстановлением адсорбированных соединений до металла. Свойства таких систем сильно зависят как от природы раствора предшественника, так и от характера взаимодействия его с носителем. На поверхностные свойства оказывают влияние многочисленные факторы, такие как химическая природа поверхности носителя, его текстурные характеристики и размер гранул, условия нанесения соединений палладия, pH используемых растворов, состав газовой фазы и т.д. В связи с этим актуально выявление корреляций между каталитическими свойствами катализаторов, химической природой предшественников активных центров, а также условиями приготовления палладиевых систем, нанесенных на $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

В данной работе с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), температурно-программированной десорб-

Поверхностные свойства Pd/Si₃N₄-катализаторов

Образцы	Pd, мас. %	E_1	E_2	d_1	d_2	T_1 , К	T_2 , К
Pd/Si ₃ N ₄ -т	0.58 ± 0.01	335.5	337.3	4.3	4.8	580	590
Pd/Si ₃ N ₄ -в	0.53 ± 0.01	335.8	337.4	4.9	8.3	700	875

Обозначения: E_1 и E_2 – энергия связи Pd_{5/2} до и после каталитической реакции, эВ; d_1 и d_2 – соответственно средний размер частиц Pd, нм; T_1 и T_2 – температура 50%-ной конверсии CH₄ при предварительно выдержанных в течение 3 ч при 923 К в потоке реакционной смеси.

ции (ТПД) кислорода и ИК-спектроскопии СО рассмотрены физико-химические свойства Pd-катализаторов, нанесенных на α -Si₃N₄ с использованием водного и толуольного раствора ацетата палладия. Представлены также результаты испытания этих систем в реакции глубокого окисления метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитрид кремния (Si₃N₄) производства “Good-fellow” с удельной поверхностью 7 м²/г и средним размером частиц 1 мкм использовали в качестве носителя для приготовления палладиевых катализаторов. Согласно рентгенофазовому анализу, основу носителя составляет α -модификация Si₃N₄ (фазовый состав: α -фаза – 84 мас. %, β -фаза – 15 мас. %, Si – 1 мас. %) [4].

Исследовали два катализатора, приготовленные посредством пропитки нитрида кремния соответствующим количеством раствора ацетата Pd (II) в толуоле или в воде (Pd/Si₃N₄-т; Pd/Si₃N₄-в). После просушки при 353 К в течение 12 ч образцы выдерживали в потоке аргона 2 ч при 773 К, затем 2 ч при 623 К в потоке кислорода и в завершении в потоке водорода при 773 К в течение 2 ч [3]. На всех этапах приготовления катализаторов скорость нагрева составляла 1 К/мин.

Реакцию глубокого окисления метана на катализаторах Pd/Si₃N₄-т; Pd/Si₃N₄-в исследовали в проточном кварцевом реакторе в диапазоне 298–923 К в двух режимах: 1) на свежеприготовленных палладиевых образцах в условиях линейно изменяющейся температуры (3 К/мин); 2) на катализаторах, предварительно выдержанных в течение 3 ч при 923 К в потоке реакционной смеси (скорость подъема температуры 1 К/мин). В экспериментах использовали реакционную смесь CH₄/O₂/N₂ в соотношении 2.5/19.5/78 (%) при скорости подачи 100 мл/мин. Состав реагентов на выходе из реактора контролировали масс-спектрометрически.

Содержание активного компонента на носителе определяли на атомно-эмиссионном спектрометре ICP с ошибкой, не превышающей 2%. Предварительно нанесенный металл растворяли в смеси кислот H₂SO₄/HNO₃/HF и HF/HCl/HNO₃ по методике [5]. Элементный состав поверхности ка-

тализаторов и электронные свойства палладия до и после реакции глубокого окисления метана изучали методом РФЭС на спектрометре ESCALAB 200R с использованием излучения MgK α ($h\nu = 1253.6$ эВ). Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии, учитывали методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовался N1s-спектр от Si₃N₄ с энергией связи 397.6 эВ [6]. Морфологию катализаторов до и после реакции глубокого окисления метана исследовали с использованием ПЭМ на микроскопе JEOL JEM 2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Взаимодействие кислорода с поверхностью чистого носителя и катализаторов исследовали методом ТПД кислорода. Перед проведением ТПД-экспериментов образцы тренировали 6 ч в токе гелия в интервале 298–1123 К. Для получения ТПД-спектров образцы обрабатывали потоком кислорода (скорость подачи 100 мл/мин) при следующих условиях: $T = 298$ К, 5 мин; $T = 498$ К, 5 мин; $T = 1073$ К, 1 ч. Спектры ТПД снимали в токе гелия (100 мл/мин) в диапазоне 298–1073 К температур при скорости нагрева 5 К/мин с масс-спектрометрическим анализом десорбируемых газов.

Адсорбцию СО на поверхности катализаторов исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрометре BRUKER FTIR – 22 V в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Перед адсорбцией образцы прогревали при 433 К в течение 4 ч. Адсорбцию СО проводили при 298 К, 40 мин. После регистрации спектров адсорбированных форм при температуре адсорбции образцы при откачке нагревали и выдерживали при определенной температуре десорбции 40 мин. После их охлаждения до комнатной температуры регистрировали спектр. Затем процедуру повторяли при более высокой температуре. Результаты экспериментов представляют собой серии ИК-спектров адсорбированных слоев СО в зависимости от температуры десорбции ($T = 373, 473, 573$ К).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные физико-химические характеристики поверхности палладиевых катализаторов приведены в таблице. Значения конверсии метана для образцов Pd/Si₃N₄-т; Pd/Si₃N₄-в в зависимости

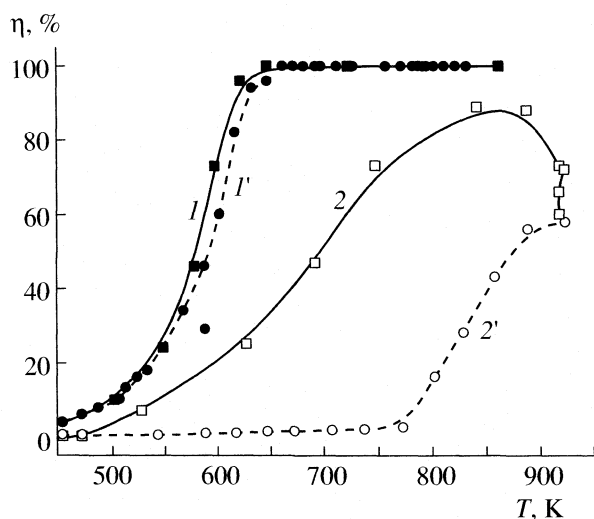


Рис. 1. Конверсия (η) метана на свежеприготовленных палладиевых катализаторах (1, 2) и предварительно выдержанных в потоке реакционной смеси в течение 3 ч при 923 К (1', 2') в зависимости от температуры реакции; 1, 1' – Pd/Si₃N₄-т, 2, 2' – Pd/Si₃N₄-в.

от температуры реакции представлены на рис. 1. Можно заметить, что использование водного или органического раствора ацетата Pd при прочих равных условиях приготовления приводит к формированию палладиевых систем с различными каталитическими свойствами. Образец Pd/Si₃N₄-т характеризуется высокой активностью и стабильностью. Так, для свежеприготовленного катализатора и выдержанного в потоке реакционной смеси конверсия метана, равная 50%, наблюдается при 580–590 К, а полная конверсия достигается при 650 К (таблица, рис. 1). Катализатор, приготовленный с использованием водного раствора, менее активен в реакции глубокого

окисления метана (рис. 1). Свежеприготовленный образец Pd/Si₃N₄-в характеризуется 50%-ной конверсией CH₄ только при 700 К, и полная конверсия CH₄ не достигается вплоть до 923 К. После выдержки в потоке реакционной смеси для катализатора Pd/Si₃N₄-в наблюдается значительное снижение активности (875 К – температура 50%-ной конверсии метана).

Согласно данным химического анализа (таблица), палладиевые системы имеют одинаковое количество нанесенной на нитрид кремния активной фазы (0.58–0.53 мас. %), которое сохраняется неизменным после каталитической реакции. На рис. 2 приведены ПЭМ-изображения Pd/Si₃N₄-катализаторов. ПЭМ-исследования показали, что на свежеприготовленных образцах присутствуют наночастицы Pd со средним размером 4.3–4.9 нм и равномерным распределением по поверхности носителя (таблица, рис. 2). После реакции глубокого окисления метана для катализатора Pd/Si₃N₄-т средний размер Pd-кластеров составил 4.8 нм. Для образца, приготовленного с использованием водного раствора, характерна более низкая термостабильность палладиевых частиц; обнаружено увеличение среднего размера Pd-кластеров до 8.3 нм (таблица). Можно предположить, что уменьшение активности катализатора Pd/Si₃N₄-в в глубоком окислении метана после выдержки образца в потоке реакционной смеси (рис. 1) не связано с уносом активной фазы с продуктами реакции во время катализа, а происходит вследствие агломерации палладиевых частиц на поверхности носителя и соответственно со снижением их реакционной способности [1].

По данным РФЭС (таблица), для свежеприготовленных катализаторов было найдено значение энергии связи Pd 3d_{5/2} (335.5–335.8 эВ), близкое к полученному для массивного металличе-

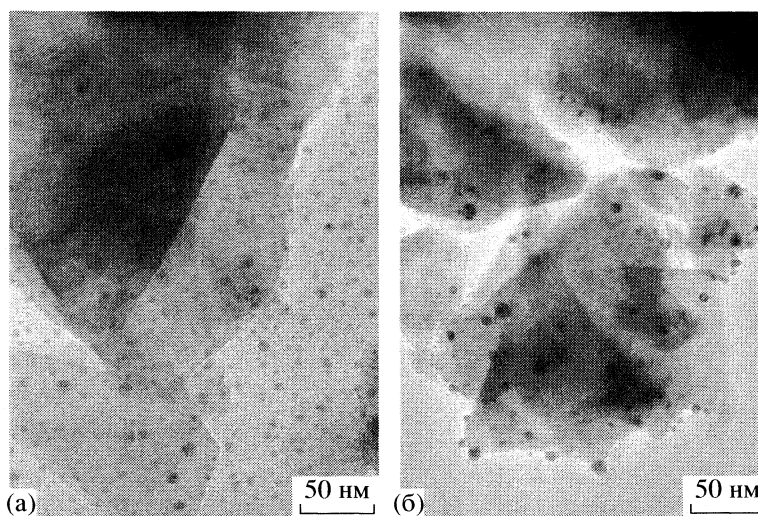


Рис. 2. ПЭМ изображения свежеприготовленных катализаторов Pd/Si₃N₄-т (а) и Pd/Si₃N₄-в (б).

го палладия (335.4 эВ) [6]. Незначительное превышение значения энергии связи Pd $3d_{5/2}$ не связано с присутствием окисленного состояния металла (форма РФЭС и оже-спектра соответствует металлическому состоянию) и/или с размерным эффектом наночастиц [1], а обусловлено специфическим взаимодействием между носителем (α - Si_3N_4) и металлом [3, 4]. В то же время после катализа наблюдается частичное или полное окисление палладиевых частиц: энергия связи Pd $3d_{5/2}$ для обоих катализаторов почти одинакова (337.3–337.4 эВ, таблица, и близка к полученной для PdO (336.8 эВ) [6].

Таким образом, согласно данным химического анализа, ПЭМ- и РФЭС-исследованиям, катализаторы Pd/ Si_3N_4 -т и Pd/ Si_3N_4 -в имеют одинаковое количество нанесенной активной фазы, одинаковые средний размер и валентное состояние Pd-частиц до катализа, которые не являются факторами, определяющими различие каталитических свойств палладиевых систем. Можно предположить, что отличия в каталитической активности Pd-содержащих катализаторов могут проявляться на стадии поверхностного взаимодействия реагентов и особенно в адсорбционных и окислительных свойствах Pd-частиц.

Взаимодействие кислорода с поверхностью носителя и палладиевых систем исследовали методом ТПД кислорода. ТПД-спектры кислорода представлены на рис. 3. Видно, что на поверхности Si_3N_4 кислород адсорбируется в слабосвязанной форме, предположительно молекулярной, полностью десорбирующийся при 330 К. При взаимодействии кислорода с нанесенными палладиевыми катализаторами получены ТПД-спектры, содержащие три пика: уширенный десорбционный пик с $T_{\text{max}} = 360$ К и два высокотемпературных пика ($T_{\text{max}}(\text{Pd}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-в}) = 900, 960$ К и $T_{\text{max}}(\text{Pd}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-т}) = 970, 1030$ К). Можно заметить, что по сравнению с индивидуальным носителем наблюдается увеличение площади низкотемпературного пика ($T_{\text{max}} = 360$ К), возможно, связанное с наложением десорбционных пиков слабосвязанного кислорода с поверхности как носителя, так и палладиевых частиц (рис. 3).

Наличие размытого пика может быть обусловлено десорбцией кислорода с различающихся по энергии связи активных центров поверхности частиц, связанных со структурой металлических кластеров. Низкотемпературный пик катализатора Pd/ Si_3N_4 -т характеризуется большей площадью по сравнению с образцом Pd/ Si_3N_4 -в, что связано с наличием более сильных по энергии взаимодействия адсорбат – адсорбент активных центров.

Вид и температура максимумов высокотемпературных пиков десорбции кислорода определяются условиями приготовления палладиевых ка-

Десорбция O_2 , отн. ед.

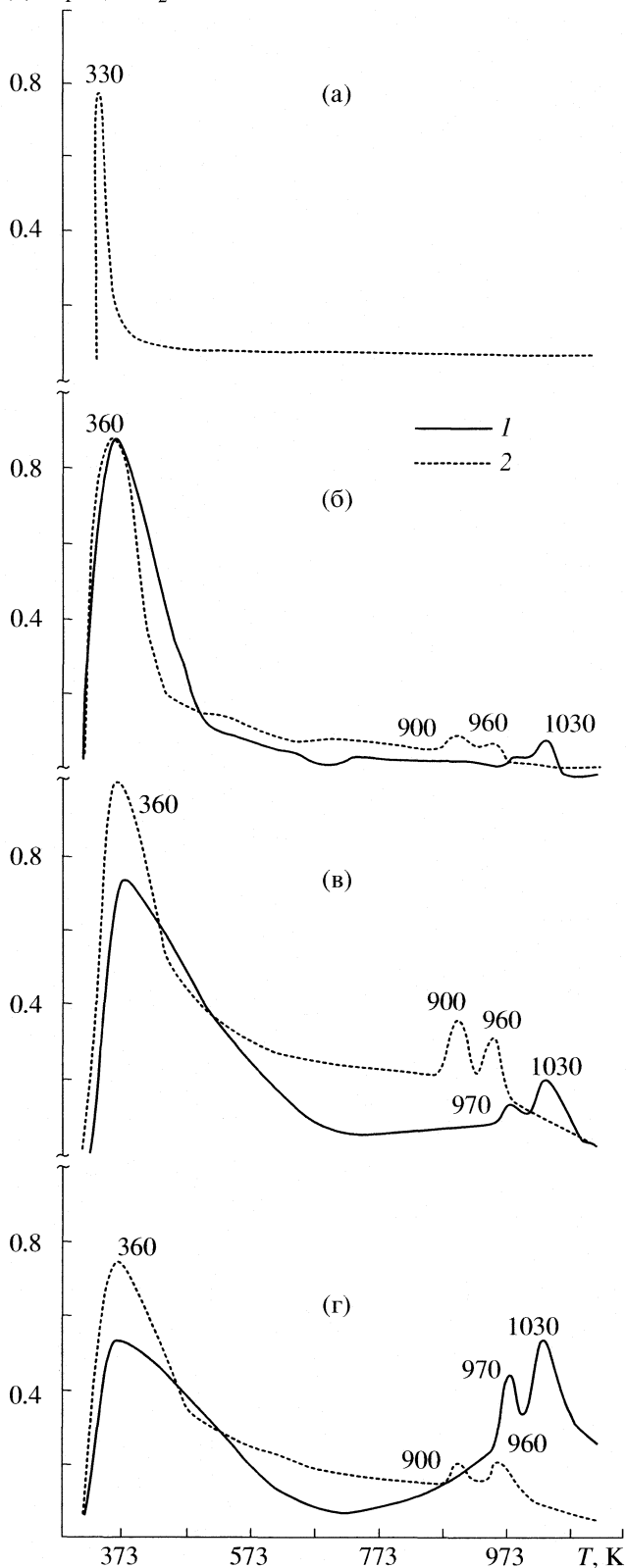


Рис. 3. ТПД-спектры O_2 на поверхности чистого носителя (а) и палладиевых катализаторов (б–г) в зависимости от температуры взаимодействия образцов с кислородом; адсорбция при 298 (а, б) и 473 К (в), окисление при 1073 К (г); 1 – Pd/ Si_3N_4 -т, 2 – Pd/ Si_3N_4 -в.

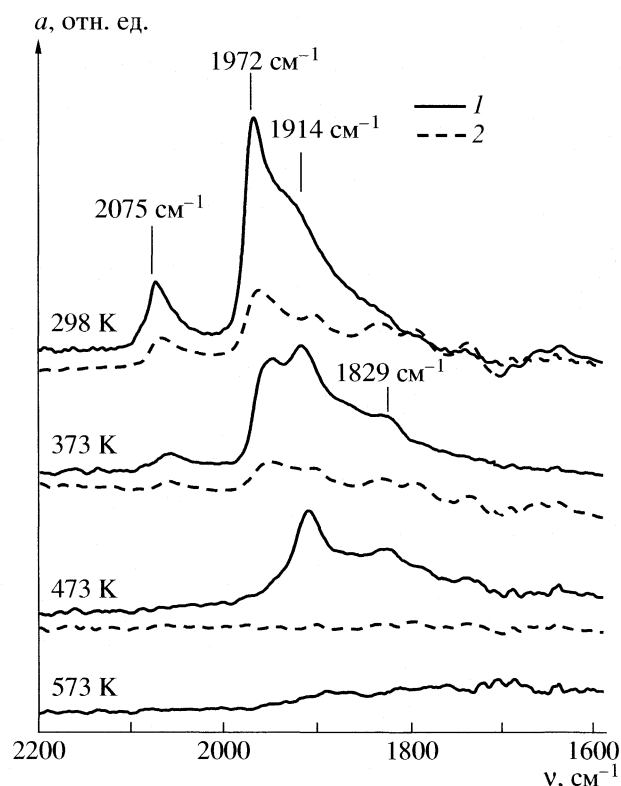


Рис. 4. ИК-спектры CO, адсорбированного при 298 К на поверхности палладиевых катализаторов, в зависимости от температуры десорбции.

тализаторов. Можно заметить (рис. 3), что для образца Pd/Si₃N₄-в наблюдается пропорциональный рост площадей термодесорбционных пиков с $T_{\max} = 900$ и 960 К с увеличением температуры обработки катализатора кислородом. В то же время образец Pd/Si₃N₄-т характеризуется смещением десорбционных пиков в сторону более высоких температур ($T_{\max} = 970$ и 1030 К), и повышение температуры взаимодействия катализатора с кислородом сопровождается увеличением площадей ТПД-пиков с преобладанием пика с $T_{\max} = 1030$ К.

Высокотемпературные пики в ТПД-спектрах катализаторов связаны с диффузией и последующей десорбцией кислорода из кристаллической решетки оксида металла (PdO_x), термодинамически нестабильного при температурах выше 953 К [7]. Возникновение нескольких термодесорбционных пиков, вероятно, связано с формированием нескольких фаз оксида палладия или смеси оксида и металла, отличных по энергии связей кислород–металл [8]. Можно предположить, что оксид палладия, формируемый при взаимодействии кислорода с активным катализатором Pd/Si₃N₄-т более стабилен и соответственно разлагается при более высоких температурах.

С целью изучения адсорбционных свойств и структурных характеристик частиц палладия, на-

несенных на нитрид кремния, изучена адсорбция CO методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах (рис. 4) наблюдаются полоса поглощения в области 2075 см⁻¹ и полоса в интервале 2000 – 1800 см⁻¹, содержащая три компоненты (1972 , 1914 , 1829 см⁻¹). Известно, что полосы поглощения выше 2000 см⁻¹ характерны для адсорбции CO в линейной форме, в то время как колебания мостиково-связанных молекул CO проявляются в области ниже 2000 см⁻¹ [9]. На плоскостях с низкой координацией связь более слабая, чем на центрах с высокой координацией и соответственно проявляется при более высоких частотах [9]. Адсорбционная полоса при 2075 см⁻¹ соответствует адсорбции CO в линейной форме на плоскости Pd (111), а полосы при 1914 и 1829 см⁻¹ соответствуют адсорбции CO в мостиково-связанном виде в междоузлиях плоскости (111) [10]. Полоса 1972 см⁻¹ относится к колебаниям мостиково-связанных молекул CO на плоскости (100) и молекул, адсорбированных на дефектных краях и ступенях металлических кластеров, вносящих основной вклад в данную полосу [10].

Интенсивность ИК-полос определяется условиями приготовления палладиевых систем. Катализатор Pd/Si₃N₄-т в отличие от образца Pd/Si₃N₄-в характеризуется наибольшей интенсивностью всех линий в ИК-спектрах (рис. 4). С ростом температуры десорбции для катализатора Pd/Si₃N₄-т наблюдается исчезновение в первую очередь полос в области 2075 и 1972 см⁻¹, а при температуре десорбции 473 К присутствуют только ИК-полосы при 1914 и 1829 см⁻¹. Полное исчезновение адсорбционных пиков CO происходит при 573 К. Для катализатора Pd/Si₃N₄-в наблюдается пропорциональное уменьшение интенсивности всех ИК-полос с ростом температуры десорбции, полностью исчезающих при 473 К. Из данных ИК-спектроскопии можно заключить, что активный в реакции окисления метана катализатор Pd/Si₃N₄-т характеризуется палладиевыми кластерами с доминирующей ориентацией Pd(111) и с более сильными по энергии взаимодействия центров адсорбции CO.

Таким образом, ТПД- и ИК-исследования палладиевых систем показали, что катализаторы Pd/Si₃N₄-т и Pd/Si₃N₄-в существенно различаются структурой и адсорбционными свойствами наночастиц. Это оказывает влияние на формы адсорбции реагентов, окислительные свойства и механизм поверхностных реакций. Непосредственное влияние на структуру и физико-химические свойства активных центров поверхности частиц, формируемых в условиях приготовления, оказывают структура комплексов палладия, адсорбируемых на носителе в процессе приготовления; атомный состав и кислотно-основные свойства поверхности носителя. Можно предположить, что растворитель играет ключевую роль в процессе формирования активных в реакции глубокого окисления

метана палладиевых наночастиц. Присутствие воды может оказывать влияние на разрушение палладиевых комплексов на поверхности носителя, и образующийся в результате восстановления Pd обладает сравнительно низкой каталитической активностью, в частности при гидрировании ненасыщенных углеводородов [11]. Кроме того, поверхностные характеристики носителя также могут претерпевать существенные изменения под влиянием растворителя. Можно предположить, что формирование палладиевых частиц в водном растворе протекает по другому механизму, чем в органическом растворе, в результате образуются наночастицы с отличающимися окислительно-восстановительными, адсорбционными и каталитическими свойствами.

Авторы выражают глубокую признательность П. Делишер, Ж. Билли, М.-Т. Гименез и П. Руи за помощь в проведении РФЭС и ИК-исследований и приготовлении катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буктияров В.И., Слинко М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 147.
2. Dressler W., Riedel R. // Int. J. Refractory Metals & Hard Material. 1997. № 15. P. 13
3. Cadete Santos Aires F.J., Garcia Cervantes G., Delichere P., Bertolini J.C. // Novas Fronteiras em Catalise. Anais do 12^o Congresso Brasileiro de Catalise (IBP & SBC). Brasilia, 2003. P. 836.
4. Kurzina I.A., Cadete Santos Aires F.J., Bergeret G., Bertolini J.C. // J. Chem. Eng. 2005. V. 10. № 1–3. P. 45.
5. Nölte J. ICP Emission Spectrometry – A practical guide. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003. 56 p.
6. Moulder J. F., Strickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Jill Chastain. USA, 1992. 120 p.
7. McCarty J.G. // Catal. Today. 1995. V. 26. P. 283.
8. Datye A.K., Bravo J., Nelson T.R. et al. // Appl. Catal. A: General. 2000. V. 198. P. 179.
9. Monteiro R.S., Dieguez L.C., Schmal M. // Catalysis Today. 2001. V. 65. P. 77.
10. Freund H.-J., Baumer M., Libuda J. et al. // J. Catal. 2003. V. 216. P. 223.
11. Шмидт Ф.К., Белых Л.Б., Черенкова Т.В. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 2. С. 182.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.14+541.15+541.64

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОРАДИКАЛОВ γ -ОБЛУЧЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2006 г. С. И. Кузина, А. И. Михайлов

Российская академия наук, Институт проблем химической физики,

Черноголовка Московской области

E-mail: alfaim@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.09.2005 г.

Методом ЭПР трехсантиметрового и двухмиллиметрового диапазонов исследованы вторичные реакции окисления и термопревращения радикалов γ -облученной (при 77 К) пластифицированной (водой) целлюлозы. При радиоллизе хлопковой целлюлозы обнаружен формильный радикал $\text{H}-\text{C}^{\bullet}=\text{O}$, а при разогреве облученных образцов до 190–200 К – пероксидный радикал ROO^{\bullet} . В спектрах ЭПР микрокристаллической целлюлозы при комнатной температуре выделен индивидуальный триплет ($\alpha_{\text{H}}^{\text{H}} = 2.5\text{--}2.7$ мТл) с дополнительной квадруплетной структурой с расщеплением 0.5–0.7 мТл от трех γ -водородов, интерпретированный как сигнал первичного радикала на С4. Показано, что основным направлением термопревращений первичных радикалов являются синхронные реакции дегидратации полиуглеводного комплекса, сопровождаемые разрывами связей С–Н, С–ОН и С–С, элиминированием H_2O , H_2 , CO и CO_2 , с последовательным образованием аллильных, а затем – полиеновых радикалов, которые служат источником роста полисопряженных систем в макромолекулах.

Свободнорадикальные реакции занимают важное место в процессах деструкции, химической переработки и модифицирования целлюлозных материалов, а также в реакциях с участием кислорода и развитием цепного окисления. В работе [1] методом ЭПР трехсантиметрового и двухмиллиметрового диапазонов было показано, что при фотолизе и радиоллизе целлюлозы, кроме алкильных радикалов дегидрирования С–Н-связей пиранозного цикла, образуются радикалы с сопряженными углерод-углеродными связями с синглетными спектрами ЭПР.

Настоящая работа посвящена исследованию вторичных термических реакций окисления и превращения макрорадикалов γ -облученной целлюлозы. Чтобы расширить температурный интервал, где протекают вторичные реакции, выявить роль отдельных радикалов и механизм их превращений, применили низкотемпературный (77 К) радиолиз пластифицированной (водой) целлюлозы с последующим разогревом облученных образцов выше комнатной температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

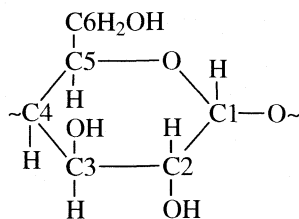
В качестве объектов исследования были выбраны: микрокристаллическая целлюлоза (марки ЛК для колоночной хроматографии) и хлопковая целлюлоза (в виде натуральной хлопковой массы). Увлажненные водой образцы (модуль 1 : 1)

помещали в ампулы из бессигнального стекла СК-46 и облучали на установке “Гамма-ток 100” при 77 К и мощности дозы ~ 10 кГр/ч. Разогрев образцов выше 77 К проводили в термостате, охлаждаемом парами жидкого азота до заданной температуры. Спектры ЭПР регистрировали на стандартных радиоспектрометрах трехсантиметрового и двухмиллиметрового диапазонов длин волн при 77–80 К и мощности СВЧ-поля $10^{-4}\text{--}2 \times 10^{-2}$ Вт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

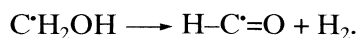
В ряде работ по исследованию влияния воды на природу и реакции радикалов в γ -облученной целлюлозе было установлено, что добавки воды не изменяют природу первичных радикалов, но пластификация матрицы снижает температуру превращения первичных радикалов и ускоряет процессы их гибели [2–5]. Действительно, спектр ЭПР (I) γ -облученной при 77 К увлажненной микрокристаллической целлюлозы, приведенный на рис. 1, не отличается от спектров сухих образцов и также состоит из трех перекрывающихся сигналов радикалов дегидрирования С–Н-связей пиранозного цикла: триплета с константой сверхтонкого расщепления (СТР) $\alpha_{\text{H}}^{\text{H}} = 3.0\text{--}3.2$ мТл радикалов $\text{R}_{\text{T}}^{\bullet}$ на углеродных атомах С2, С3, С4, дублета ($\alpha_{\text{H}}^{\text{H}} = 2.7$ мТл) радикалов $\text{R}_{\text{D}}^{\bullet}$ на С1 и синглетного

спектра радикалов R_C^\bullet , содержащих, как было установлено в [1], сопряженные углерод-углеродные связи:



Радиационный выход реакции образования радикалов $G_R \approx 4.5$ на 100 эВ, т.е. добавка воды увеличивает G_R в микрокристаллической целлюлозе по сравнению с сухими образцами (2.5 и 3.6 на 100 эВ в вакууме и на воздухе соответственно). Количественное соотношение радикалов ($R_T^\bullet : R_D^\bullet : R_C^\bullet$), определенное с помощью алгоритма, примененного в [1], при дозе 20 кГр соответствует 1.7 : 1.0 : 0.3 и практически не отличается от соответствующей пропорции для сухих образцов.

В пластифицированных образцах хлопковой целлюлозы были получены радикалы, которые обычно не наблюдаются при радиоллизе сухой целлюлозы. Так, на ранних стадиях (до доз 5 кГр) по широкому дублету с $\Delta H = 12.5$ мТл обнаружен формильный радикал $H-C^\bullet=O$ (рис. 1, спектр 2), который наблюдается при фотоллизе целлюлозы [1] и, согласно Хону [6], образуется по реакции разрыва связи C5–C6 с последующим распадом возбужденного гидроксиметильного радикала:



При разогреве облученных образцов до ~ 190 К в атмосфере кислорода зарегистрирован пероксидный радикал, сигнал которого был идентифицирован по низкополевой компоненте асимметричного синглета RO_2^\bullet , соответствующей параллельному значению g -фактора: $g_{\parallel} = 2.033$ (рис. 1, спектр 3).

Следует отметить, что впервые удалось окислить первичные радикалы в γ -облученной целлюлозе. В других целлюлозах (сухих и увлажненных) образования ROO^\bullet по спектрам ЭПР не наблюдали, что согласуется также с данными [7]. Отсутствие пероксидных радикалов в γ -облученной целлюлозе можно, по-видимому, связать с низкой растворимостью и ограниченной подвижностью молекул O_2 в матрице природных полимеров. Действительно, в целлюлозе со степенью кристалличности $\sim 80\%$ растворяется на два порядка меньше кислорода ($\sim 10^{16}$ молекула/г), чем в полиэтилене ($\sim 10^{18}$ молекула/г), имеющем такую

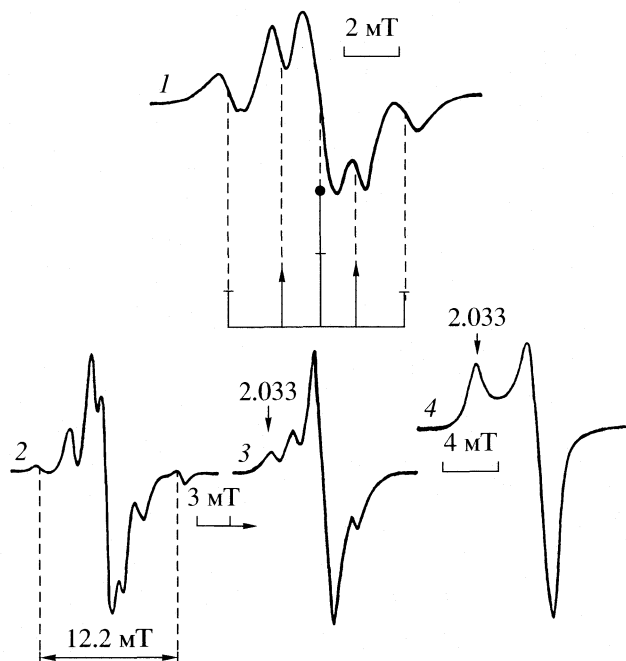


Рис. 1. Спектры ЭПР увлажненной (модуль 1 : 1) микрокристаллической (1) и хлопковой (2) целлюлозы после γ -облучения при 77 К дозой 20 и 5 кГр соответственно и разогрева образца 2 до 190 К (3); 4 – спектр ЭПР фторированной при 77 К целлюлозы; 2.033 – низкополевая компонента асимметричного синглета RO_2^\bullet . Регистрация спектров при 77 К.

же степень кристалличности [8]. По-видимому, в хлопковой целлюлозе существуют рыхлые участки с более подвижным кислородом, а вода как полярный растворитель разрушает трехмерную сетку водородных связей, способствуя увеличению свободного объема и подходу молекул O_2 к радикалам.

Максимальная степень окисления R^\bullet в увлажненной целлюлозе не превышала 20%, из чего можно заключить, что кислород слабо влияет на пост-радиационные эффекты, а основная часть радикалов расположена в плотных областях матрицы, не доступных для молекул воды и кислорода [4]. Сами же радикалы являются активными частицами, содержащими неспаренный $2sp^2$ -электрон. Их высокая активность в реакциях окисления подтверждается результатами прямого фторирования целлюлозы при гелиевой и азотной температурах [9]. Действие молекулярного фтора на хлопковую и древесную целлюлозу приводит к образованию радикалов, окисленных при 50–77 К на 50–80% (за счет примеси O_2 в техническом фторе). На рис. 1 (спектр 4) приведен спектр ЭПР фторированной при 77 К целлюлозы, в котором вклад сигнала RO_2^\bullet составляет $\sim 80\%$. При-

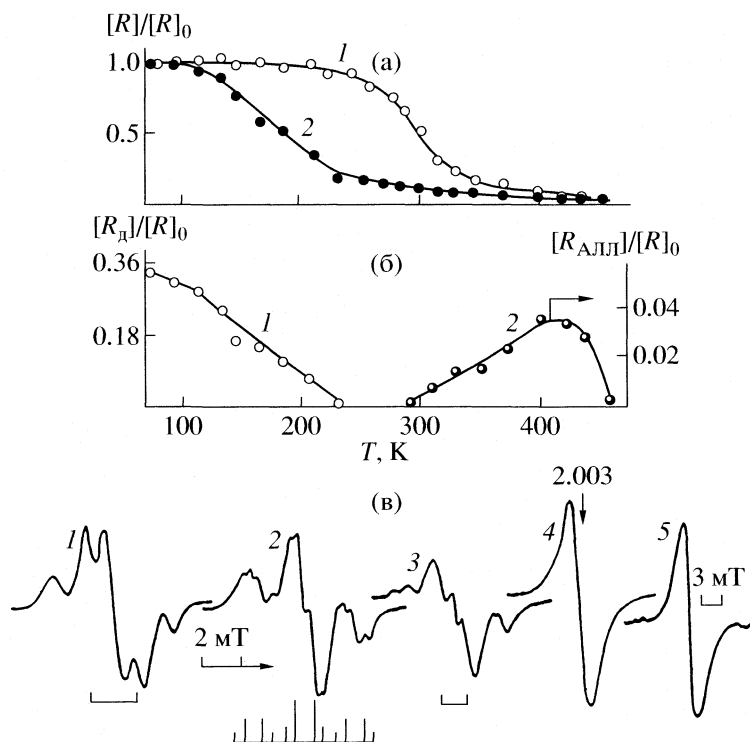


Рис. 2. Зависимости от температуры: а – общей концентрации радикалов в γ -облученной сухой (1) и увлажненной (2) микрокристаллической целлюлозе ($[R]_0 = (4.5\text{--}5.5) \times 10^{18}$ спин/г соответственно); б – концентрации алкильных радикалов $R_{\text{д}}$ (1) и аллильных радикалов $R_{\text{АЛЛ}}$ (2); в – изменение формы спектров ЭПР при разогреве увлажненной γ -облученной целлюлозы от 77 до 450 К; 1 – общий спектр ЭПР при 77 К с первичным дублетом ($\alpha_{\beta}^{\text{H}} = 2.7$ мТ) радикалов $R_{\text{д}}$; 2 – индивидуальный триплет (с дополнительной квадруплетной структурой от γ -водородов) алкильного радикала на С4 при 290 К; 3 – вторичный дублет ($\Delta H = 1.4$ мТ) радикалов $R_{\text{АЛЛ}}$ в общем спектре при 373 К; 4 – синглет шириной $\Delta H \approx 1.0$ мТ полиенового радикала, выделенный при 450 К. Регистрация спектров 1–4 при 77 К в 3 см-диапазоне; 5 – спектр 4, зарегистрированный в 2 мм-диапазоне длин волн при 80 К.

веденные данные свидетельствуют о высокой активности фтора, который значительно сильнее, чем радиолит, разрушает меж- и внутримолекулярные водородные связи в полимере. Это способствует свободному доступу кислорода к радикалам и их эффективному окислению при такой низкой температуре.

Пластификация влияет на внутри- и межмолекулярные движения в целлюлозе, снижая температуру начала эффективной гибели радикалов. Так, в сухих образцах микрокристаллической целлюлозы гибель R^{\bullet} на воздухе начинается при ~ 250 К, а в пластифицированных – снижается на ~ 100 К, что следует из приведенной на рис. 2а зависимости концентрации радикалов от температуры. Эти результаты хорошо согласуются с данными [5] для увлажненной сульфатной целлюлозы. Кроме того, в пластифицированных образцах снижается температура реакций превращения первичных радикалов. Например, гибель самых не-

устойчивых макрорадикалов $R_{\text{д}}^{\bullet}$ на атоме С1 в сухих образцах начинается при ~ 170 К, а в пластифицированных – сразу же с повышением температуры от 77 К, завершаясь в области 240 К (рис. 2б, кривая 1). Это позволило четко отделить стадию образования радикалов от реакций их термического превращения и проследить механизм превращений. Зависимость от температуры концентрации первичных ($R_{\text{д}}^{\bullet}$) и образующихся (в процессе нагрева) вторичных ($R_{\text{АЛЛ}}^{\bullet}$) радикалов с дублетными спектрами в γ -облученной увлажненной целлюлозе и соответствующая трансформация спектров ЭПР приведены на рис. 2б, в.

Как видно на рис. 2б, в интервале 240–300 К, когда исчез уже первичный (от $R_{\text{д}}^{\bullet}$), но еще не появился вторичный дублет (от $R_{\text{АЛЛ}}^{\bullet}$), спектр состоит из одного триплета с расщеплением $\Delta H = 2.5\text{--}2.7$ мТл, имеющего дополнительную квад-

руплетную структуру в 0.5–0.7 мТл (рис. 2в, спектр 2). По своим параметрам этот спектр может принадлежать только одному радикалу – на атоме С4. Основной триплет с константой СТР $\alpha_{\beta}^H = 2.5\text{--}2.7$ мТл обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с двумя β -водородами (на С3 и С5), а подрасщепление с $\Delta H = 0.5\text{--}0.7$ мТл на четыре линии – взаимодействием с тремя γ -водородами (два γ -водорода в группе CH_2OH и один – на атоме С2). Уменьшение константы СТР триплета (от 3.0–3.2 мТл при 77 К до 2.5–2.7 мТл при ~250 К) является особенностью распределения спиновой плотности в радикале на С4.

Вследствие частичной делокализации неспаренного электрона на ацетальный и гликозидный атомы кислорода (эффект индукции) константа СТР (как и для дублета радикала на С1) имеет меньшую величину – не 3.0–3.2 мТл, а $\alpha_{\beta}^H = 2.5\text{--}2.7$ мТл. Это расщепление становится заметным после исчезновения более широких триплетных спектров от радикалов на С2 и С3 [1]. Немного усиленная центральная компонента триплета свидетельствует о небольшой (~10%) примеси синглетного спектра, принадлежащего радикалам R_C^{\bullet} с сопряженными связями, которые образовались в процессе радиолитического распада [1]. Отметим, что с помощью пластификации впервые удалось выделить в облученной целлюлозе индивидуальный спектр радикала на С4 и выявить сверхтонкую структуру (СТС) от γ -водородов в спектре этого радикала.

Таким образом, из всех первичных радикалов, стабилизирующихся при низкотемпературном (77 К) радиолитическом распада пластифицированной микрокристаллической целлюлозы, до комнатной температуры сохраняется только радикал на С4. Его устойчивость можно связать с экранированием свободной валентности объемной группой на С6. Проследим термические превращения этого радикала при дальнейшем разогреве образцов.

При ~300 К (когда общая концентрация радикалов составляет ~15%) на компонентах индивидуального триплета радикала на С4 появляются линии вторичного дублета с $\Delta H = 1.2\text{--}1.4$ мТл, который мы связываем с появлением радикалов аллильного типа $R_{\text{Алл}}^{\bullet}$ [1] (рис. 2в, спектр 3). Отметим, что в литературе не существует единого мнения относительно образования аллильных радикалов в целлюлозе. Так, в [10] образование $R_{\text{Алл}}^{\bullet}$ рассматривают через дегидратацию первичных радикалов R_D^{\bullet} на С1. Однако из приведенных на рис. 2б данных видно, что при 300 К (и выше), когда по-

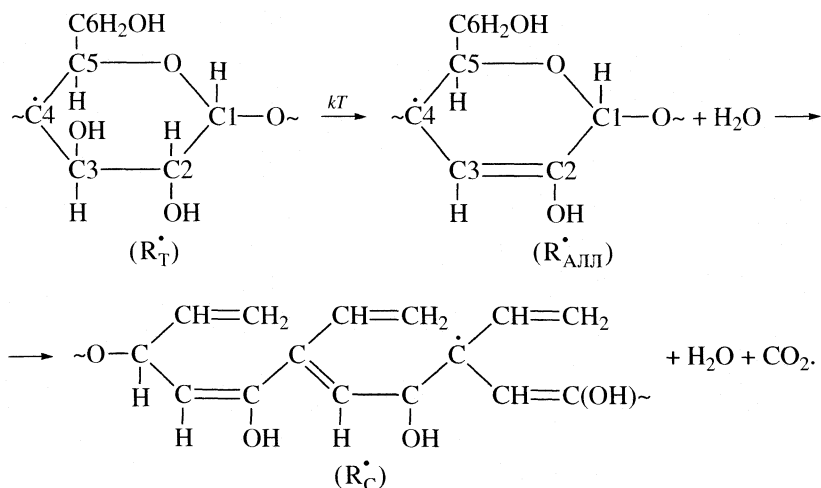
является вторичный дублет аллильных радикалов, самые неустойчивые первичные радикалы R_D^{\bullet} уже исчезли (при ~240 К), (кривая 1), и в спектрах ЭПР регистрируется только триплет радикала на С4. Поэтому дегидратация этого радикала с образованием двойной связи в пиранозном цикле и превращением в $R_{\text{Алл}}^{\bullet}$ представляется наиболее вероятной. В [11] дублет с $\Delta H = 1.2\text{--}1.4$ мТл относят к алкильным радикалам $\sim\text{O}-\text{C}^{\bullet}\text{H}-\text{O}\sim$, образующимся при деструкции пиранозного цикла по связи С1–С2. Но в этом случае константа СТР на α -водороде должна иметь значение 1.7–1.9 мТл [12]), а не 1.2–1.4 мТл, что наблюдается в эксперименте.

В области 300–400 К процессы гибели радикалов замедляются (см. рис. 2а) и происходит почти количественное превращение R_T^{\bullet} в радикалы аллильного типа, максимальная концентрация которых достигается в области 400 К (рис. 2б, кривая 2). При 450–470 К суперпозиция триплет–вторичный дублет трансформируется в узкую синглетную линию шириной $\Delta H \approx 1.0$ мТл (рис. 2в, спектр 4). Синглетная форма спектра сохраняется и в двухмиллиметровом диапазоне (спектр 5), что является доказательством принадлежности синглета к радикалам R_C^{\bullet} , содержащим сопряженные двойные связи. При этом общая концентрация парамагнитных центров в целлюлозе составляет ~2% от исходной, полученной при 77 К.

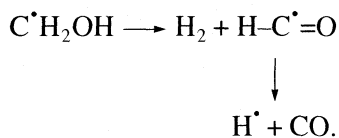
По эффективной ширине синглетной линии ($\Delta H \approx 1.0$ мТл) с использованием известного соотношения [13], была определена длина цепи сопряжения в радикале R_C^{\bullet} , т.е. число (n) групп С–Н, с которыми взаимодействует неспаренный электрон:

$$n \geq 1 + (\Delta H_0/\Delta H)^2,$$

где $\Delta H_0 = 2.25$ мТл – константа сверхтонкого взаимодействия одного p -электрона с ядром водорода на фрагменте С–Н. При $\Delta H = 1.0$ мТл значение $n \geq 6$, т.е. область делокализации неспаренного электрона в радикале с сопряженными связями выходит за пределы мономерного звена. Схему термопревращения радикалов на С4, включающую синхронные реакции дегидратации с образованием двойных связей и разрывами С–С и С–Н связей, раскрытием пиранозного цикла, выделением H_2O , CO_2 , CO и H_2 можно представить следующим образом:



При разрыве связи C5–C6 и распаде возбужденного гидроксиметильного и формильного радикалов выделяются водород и оксид углерода:



Действительно, по данным [12] газообразные продукты радиолитического распада целлюлозы включают H_2 , H_2O , CO , CO_2 .

В заключение отметим, что в других пластифицированных водой целлюлозах (древесной, хлопковой, вискозе) такого четкого разделения спектров при разогреве радиолитических образцов не наблюдали. В области 250–300 К, где в микрокристаллической целлюлозе выделяется практически индивидуальный триплет радикала на C4 и четко прослеживается его трансформация в радикалы с сопряженными связями, в других целлюлозах, включая и сухие образцы микрокристаллической, спектры ЭПР состояли из нескольких сигналов, что не позволяло однозначно определить первичный радикал, дегидратация которого приводила к образованию аллильных, а затем – полиеновых радикалов. Поэтому в работе [1] появление сопряженных связей в пост-радиационных реакциях сухой целлюлозы предположительно связали с участием первичного радикала на C4, а результаты настоящей работы подтвердили правильность этого предположения.

Таким образом, прослежена вся цепь термических превращений первичных алкильных радикалов γ -облученной пластифицированной (водой) целлюлозы вплоть до появления полиенов. С помощью пластификации в образцах хлопковой целлюлозы при 77 К обнаружены формильные радикалы $\text{H}-\text{C}^* = \text{O}$, а при разогреве облученных

образцов до 190–200 К – пероксидные радикалы. По невысокой степени окисления R^* , не превышающей 20%, можно заключить, что кислород слабо влияет на пост-радиационные процессы, и большинство первичных радикалов, обладающих высокой реакционной способностью, находится в плотных, не доступных для кислорода областях матрицы. При разогреве облученных образцов микрокристаллической целлюлозы до комнатной температуры выделен индивидуальный триплет ($\alpha_{\beta}^{\text{H}} = 2.5\text{--}2.7$ мТл) с дополнительной СТС с $\Delta H = 0.5\text{--}0.7$ мТл от трех γ -водородов, однозначно интерпретированный как сигнал первичного радикала на C4.

Показано, что аллильные, а затем полиеновые радикалы с сопряженными двойными связями, возникающие в пост-эффекте, образуются, главным образом, из первичных алкильных радикалов на C4. Основным направлением процессов термопревращения радикалов являются синхронные реакции дегидратации полиуглеводного комплекса, сопровождаемые разрывами связей C–H, C–OH, C–C, образованием и выделением низкомолекулярных продуктов деструкции (H_2O , CO , H_2 , CO_2) и последовательным ростом ненасыщенности в макромолекулах. Полученные данные свидетельствуют о значительной роли вторичных реакций в радиолитической деструкции целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузина С.И., Михайлов А.И. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1115.
2. Dilli S., Ernst I.J., Garnett J.L. // Austr. J. Chem. 1967. V. 20. № 9. P. 911.
3. Arthur J.C., Hinojosa O., Tripp V.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. № 7. P. 1497.

4. *Hinojosa O., Nakamura J., Arthur J.C.* // *J. Polym. Sci.* 1972. Pt C. № 37. P. 27.
5. *Плотников О.В., Михайлов А.И., Раяев Л.Э.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 1977. Т. 19А. № 11. С. 2528.
6. *Hop D.N.S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1976. V. 14. № 10. P. 2513.
7. *Корнева Г.М., Баскина А.Б.* Иницирированная де-струкция целлюлозы. Фрунзе: ИЛИМ, 1985, 90 с.
8. *Кузина С.И., Михайлов А.И.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 1990. Т. 32А. № 4. С. 681.
9. *Кузина С.И., Куликов А.В., Демидов С.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 5. С. 797.
10. *Ершов Б.Г., Исакова О.В.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1984 № 6. С. 1276.
11. *Султанов К.А., Азизов У.А., Усманов Х.У.* // *Докл. АН Уз.ССР.* 1989. Т. 1. № 1. С. 41.
12. *Ершов Б.Г., Клементов А.С.* // *Успехи химии.* 1984. Т. 53. № 12. С. 2066.
13. *Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г.* Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск. Изд-во СО АН СССР, 1962, 230 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 546.15:544.016.4:544.344.013/014

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМ ИОДИД
КАЛИЯ–ВОДА–N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД И
ИОД–ИОДИД КАЛИЯ–ВОДА–N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД ПРИ 25°C

© 2006 г. Т. М. Варламова*, Г. В. Герасимова**, С. П. Муштакова*

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

**Саратовский военный институт радиационной, химической и биологической защиты

E-mail: GerasimovaGV@mail.ru

Поступила в редакцию 14.09.2005 г.

Методом сечений при 25°C изучены диаграммы растворимости систем иодид калия–вода–N,N-диметилформамид (ДМФА) и иод–иодид калия–вода–N,N-диметилформамид. Показано, что в системах осуществляются трехфазные равновесия соответственно перитонического и эвтонического типа. Установлено, что в системе I₂–KI–H₂O–ДМФА (95 : 5 мас. %)/ иодид калия является всаливателем кристаллического иода, а выбранный состав смешанного растворителя H₂O–ДМФА обладает более высокой иодрастворяющей способностью по сравнению с индивидуальными компонентами смеси.

Известно, что элементарный иод, малорастворимый в воде, в присутствии иодид-иона легко переходит в водный раствор. Объяснение заключается в том, что молекула иода как кислота Льюиса взаимодействует с иодид-ионом (основание Льюиса) с образованием комплексного трииодид-(1-)-иона: $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ [1]. Системы иод–иодид–индивидуальный (смешанный) растворитель являются перспективным объектом исследования в электротехнике в качестве электролитных композиций для хемодатчиков, молекулярных сенсоров, химических источников тока и т.д. Водные растворы иодидов щелочных металлов наряду с другими жидкими и твердыми хемосорбентами используются в технологии ядерного топлива для поглощения радиоактивного иода [2].

В этой связи большое значение приобретают исследования растворимости иода и иодидов в растворителях различной природы в плане разработки эффективных аналитических систем для выделения и определения иода. Поскольку направленный выбор растворителя с необходимыми физико-химическими характеристиками является довольно сложной задачей, научно-исследовательские работы, посвященные сравнительному изучению растворимости иода и иодида калия в индивидуальных и смешанных растворителях, являются актуальными. Такие исследования представляют интерес при разработке методологии направленного поиска оптимального растворителя, обладающего наиболее высокой иодрастворяющей способностью.

Целью настоящей работы явилось изучение растворимости компонентов систем иодид калия–вода–ДМФА и иод–иодид калия–вода–ДМФА методом сечений [3] при 25°C и определение оптимального состава смешанного растворителя H₂O–ДМФА, обладающего наиболее высокой иодрастворяющей способностью. Сведения по растворимости компонентов исследуемых систем в литературе не найдены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в работе кристаллический иод квалификации “фарм.” (содержание основного вещества 99.7%) дополнительной очистке не подвергали. Иодид калия квалификации “х.ч.” очищали, как описано в [4]. Отсутствие воды контролировали термогравиметрическим анализом. N,N-диметилформамид осушали и перегоняли по методике [5]. Идентификацию растворителя осуществляли по температуре кипения и коэффициенту преломления. В работе использовали бидистиллированную воду.

Растворимость компонентов изученных систем при 25°C определяли из изотермических диаграмм состав–свойство жидкой фазы смесей компонентов в гомогенном и насыщенном состояниях. В качестве измеряемого физического свойства в системе KI–H₂O–ДМФА выбрали коэффициент преломления, а в системе I₂–KI–H₂O–ДМФА (95 : 5 мас. %)/–оптическую плотность, т.к. растворы имели интенсивное поглощение в видимой области спектра. Измерение оптической плотности жидкой фазы смесей компонентов системы

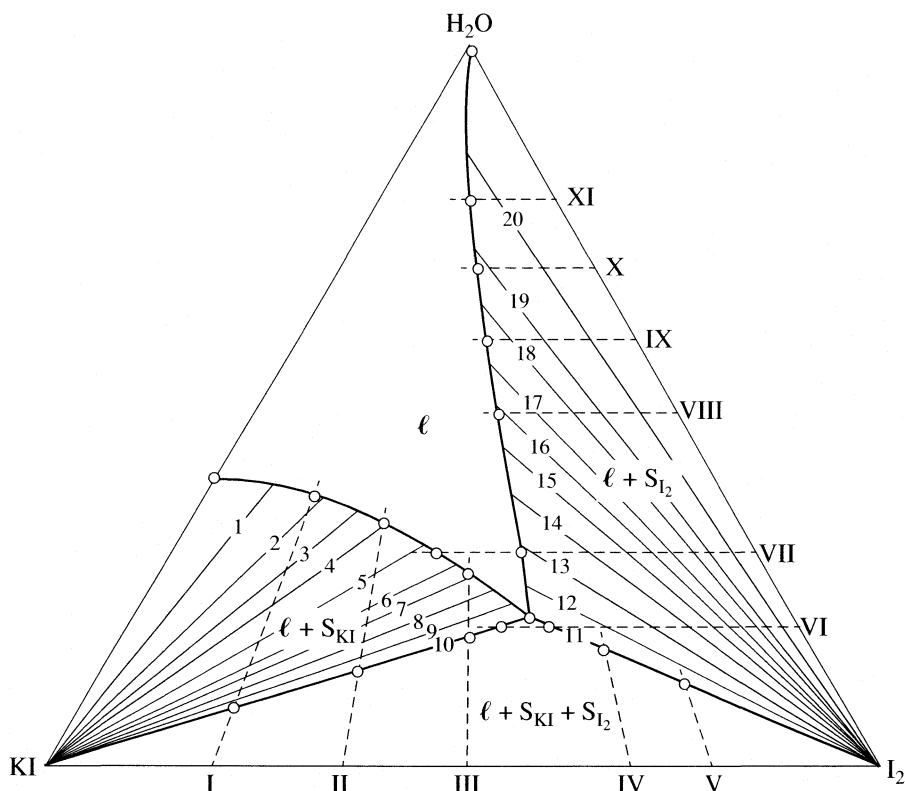


Рис. 1. Диаграмма растворимости тройной системы I_2 -KI- H_2O при 25°C.

I_2 -KI- H_2O -ДМФА (95 : 5 мас. %)/ проводили на фотоэлектроколориметре КФК-3 с фильтром при $\lambda = 440$ нм относительно либо водно-диметилформамидных смесей (I-III, VI-X сечения), либо прямым дифференцированием (IV и V сечения). Относительная погрешность определения растворимости составила ± 0.5 –1.0%.

Рентгенофазовый анализ твердых фаз насыщенных растворов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3, CuK_{α} -излучение. Определение значений межплоскостных расстояний проводили по табличным данным [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В состав четверной системы I_2 -KI- H_2O -ДМФА входят четыре тройных, три из которых I_2 -KI- H_2O , I_2 -KI-ДМФА и I_2 - H_2O -ДМФА изучены в работах [4, 7, 8]. Исследование диаграмм растворимости систем I_2 -KI- H_2O (ДМФА) (рис. 1, 2) проводили для выявления закономерностей изменения растворимости иода в присутствии иодида калия в индивидуальных растворителях. Было установлено, что в обеих системах осуществляется трехфазное равновесие эвтонического типа, твердыми фазами которого являются иодид калия и кристаллический иод. В системе I_2 -KI-ДМФА (рис. 2)

реализуется второе трехфазное равновесие перитонического типа, твердые фазы которого представляют собой иодид калия и его кристаллосольват состава KI · 3ДМФА, исследованный ранее в [9].

Сравнительный анализ растворимости компонентов тройных систем I_2 -KI- H_2O (ДМФА) показал неоднозначность влияния иодида калия на растворимость иода в рассмотренных растворителях: в водных растворах иодид калия является всаливателем, а в диметилформамидных – высаливателем кристаллического иода (рис. 1, 2). Поскольку в настоящее время в промышленной и лабораторной практике более перспективным является применение водно-органических растворителей, нами в [8] изучена растворимость компонентов системы I_2 - H_2O -ДМФА. В данной системе обнаружено трехфазное равновесие монотектического типа и определены составы бинарных смесей H_2O -ДМФА, которые подвергаются расслаиванию (от 8.6 до 90.0 мас. % ДМФА).

Для выбора оптимального состава смешанного растворителя, обладающего наибольшей иодрастворяющей способностью, необходимо было исследовать растворимость иодида калия в смесях H_2O -ДМФА во всем диапазоне составов. Значения растворимости иодида калия в воде и ДМФА при 25°C взяты из работ [4, 7] соответственно.

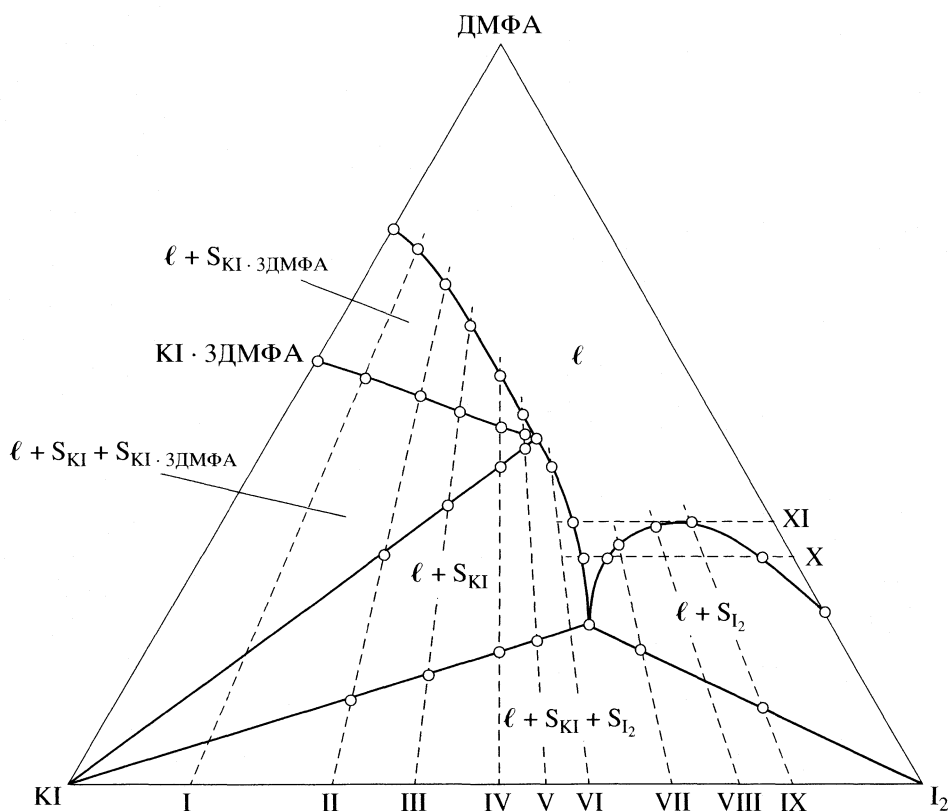


Рис. 2. Диаграмма растворимости тройной системы I_2 -KI-DMFA при 25°C.

Изучение растворимости компонентов системы KI-H₂O-DMFA осуществляли аналогично [9]. Для построения диаграммы растворимости этой системы исследовали достаточное количество сме-

Таблица 1. Растворимость компонентов тройной системы KI-H₂O-DMFA при 25°C

Состав насыщенного раствора, мас. %		
KI	H ₂ O	DMFA
	KI	
59.6	40.4	—
58.2	39.7	2.10
56.2	39.4	4.40
52.9	37.7	9.40
47.1	31.7	21.2
41.5	23.4	35.1
37.5	11.1	51.4
	KI + KI · 3DMFA	
35.8	7.60	56.6
	KI · 3DMFA	
33.6	6.60	59.8
27.1	3.60	69.3
25.4	—	74.6

сей компонентов по десяти сечениям треугольника состава (рис. 3).

По точкам пересечения ветвей функциональных кривых изученных сечений (рисунки не приводятся) определены границы полей фазовых состояний и построены ноды на полях насыщенных растворов концентрационного треугольника (рис. 3). Линия растворимости на фазовой диаграмме системы KI-H₂O-DMFA состоит из двух ветвей, что отвечает кристаллизации в изучаемой системе двух твердых фаз: иодида калия и кристаллосольвата KI · 3DMFA. Построение нод 1-6 и 7-9 на полях насыщенных растворов подтвердило составы кристаллизующихся твердых фаз. Ноды 6 и 7 являются предельными нодами треугольника трехфазного равновесия. Из рис. 3 видно, что проекция точки, отвечающей составу жидкой фазы трехфазного равновесия, из вершины H₂O концентрационного треугольника на его сторону KI-DMFA находится по одну сторону от точек, отвечающих составам равновесных твердых фаз KI и KI · 3DMFA. Этот факт указывает на перитонический характер трехфазного равновесия [3], реализующегося в тройной системе KI-H₂O-DMFA. К сторонам перитонического треугольника примыкают поля кристаллизации кристаллосольвата и иодида калия. Составы кристалли-

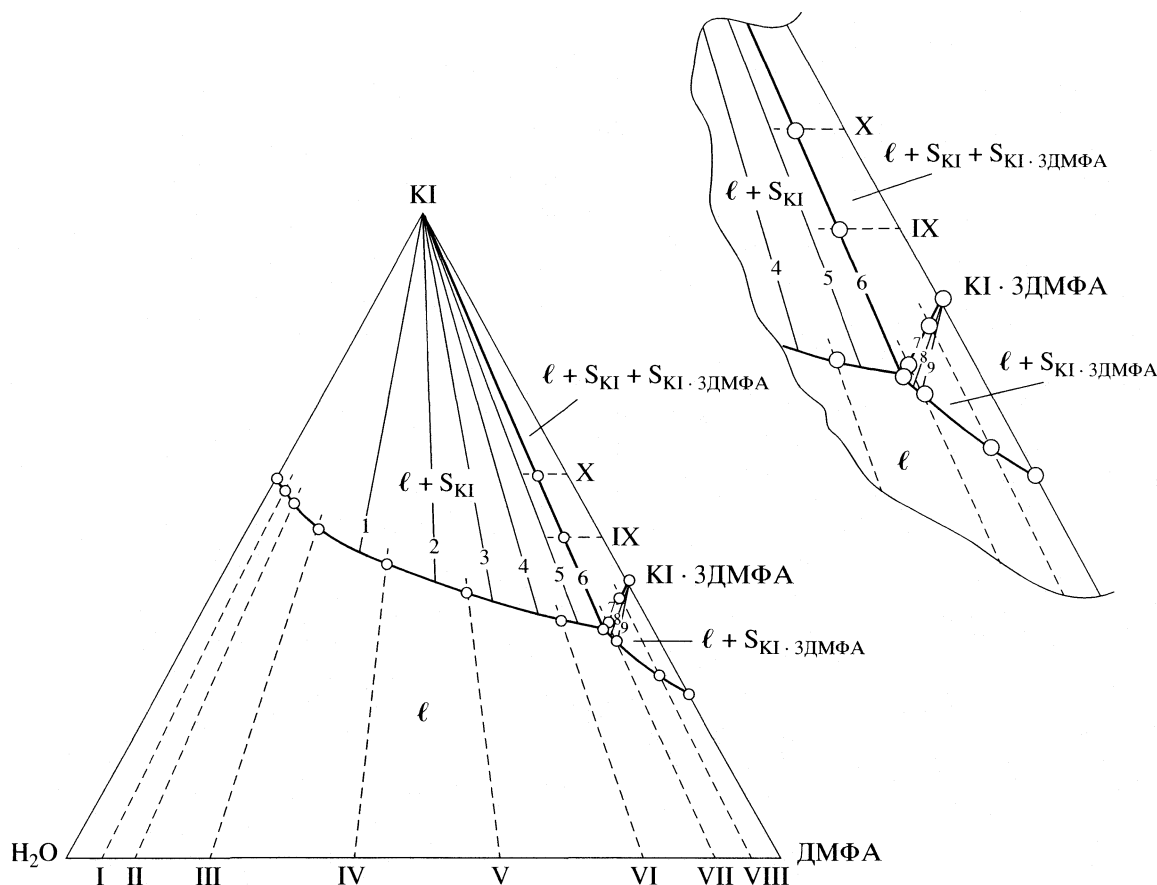


Рис. 3. Диаграмма растворимости тройной системы KI–H₂O–DMФА при 25°C.

зующихся твердых фаз, полученные графически по методу сечений, подтверждали рентгенофазовым анализом. Данные по растворимости компонентов тройной системы KI–H₂O–DMФА с указанием составов равновесных твердых фаз приведены в табл. 1.

По значениям растворимости иода и иодида калия в водно-диметилформаидных смесях ([8], табл. 1) выбран оптимальный состав смешанного растворителя H₂O–DMФА, содержащий 95.0 мас. % воды и 5.0 мас. % DMФА, который при температуре исследования не расслаивается. Система I₂–KI–/H₂O–DMФА (95 : 5 мас. %)/ по существу представляет собой разрез тетраэдра состава четверной системы иод–иодид калия–вода–DMФА, который изображен на рис. 4.

Диаграмма растворимости системы I₂–KI–/H₂O–DMФА (95 : 5 мас. %)/ построена на основе изучения смесей компонентов десяти сечений концентрационного треугольника (рис. 5). Смеси компонентов первых трех сечений характеризовались переменным содержанием смешанного растворителя H₂O–DMФА и постоянным соотношением масс KI и I₂ соответственно: 85 : 15 (I),

70 : 30 (II), 55 : 45 (III) мас. %. Смеси компонентов IV–X сечений характеризовались переменным соотношением масс иодида калия и иода и постоянным содержанием водно-диметилформаидной смеси: 9.00 (IV), 20.00 (V), 30.00 (VI), 45.00 (VII), 60.00 (VIII), 75.00 (IX), 90.00 (X) мас. %.

По точкам пересечения ветвей функциональных кривых исследованных сечений (рисунки не приводятся) построена линия растворимости на треугольнике состава и определены концентрационные границы полей фазовых равновесий. Линия растворимости состоит из двух ветвей, что отвечает кристаллизации в системе I₂–KI–/H₂O–DMФА (95 : 5 мас. %)/ двух твердых фаз (рис. 5). Стороны треугольника трехфазного равновесия проведены на основе данных рентгенофазового анализа твердых фаз насыщенных растворов. В изученной системе установлено наличие трехфазного равновесия эвтонического типа, твердыми фазами которого являются иодид калия и кристаллический иод. Данные по растворимости компонентов системы I₂–KI–/H₂O–DMФА (95 : 5 мас. %)/ с указанием составов равновесных твердых фаз приведены в табл. 2. Из табл. 2 и рис. 5 следует, что

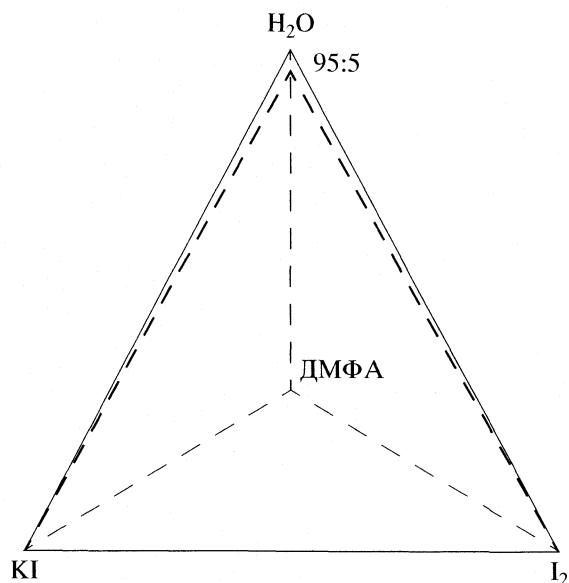


Рис. 4. Положение разреза в тетраэдре состава четверной системы I_2 -KI- H_2O -ДМФА (схема).

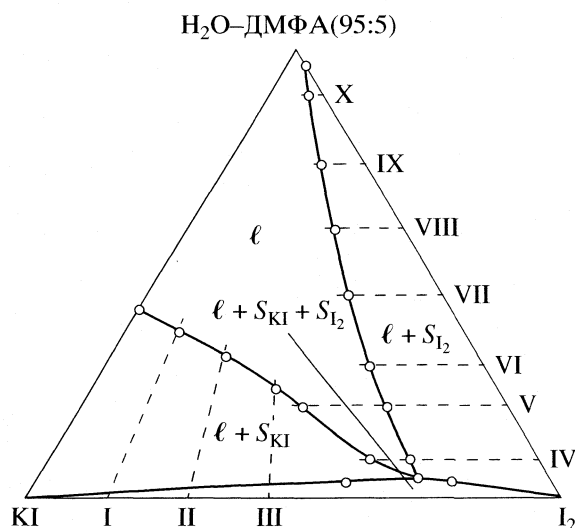


Рис. 5. Фазовая диаграмма разреза тетраэдра состава четверной системы I_2 -KI- H_2O -ДМФА при 25°C.

растворимость иода возрастает при увеличении содержания иодида калия в смеси H_2O -ДМФА (95 : 5 мас. %), достигая максимального значения, равного 71.0 мас. %.

Таблица 2. Растворимость компонентов в разрезе тетраэдра состава четверной системы I_2 -KI- H_2O -ДМФА при 25°C

Состав насыщенного раствора, мас. %		
I_2	KI	H_2O -ДМФА (95 : 5)
	KI	
—	58.2	41.8
9.40	53.5	37.1
20.5	47.8	31.7
34.0	41.6	24.4
42.0	38.0	20.0
58.7	32.3	9.00
	KI + I_2	
71.0	25.0	4.00
	I_2	
66.7	24.3	9.00
57.1	22.9	20.0
48.7	21.3	30.0
37.3	17.7	45.0
27.1	12.9	60.0
17.1	7.90	75.0
7.40	2.60	90.0
2.40	—	97.6

Таким образом, результаты проведенных исследований растворимости иода в присутствии иодида калия в воде (46.9 мас. %), ДМФА (50.1 мас. %) и смеси H_2O -ДМФА (95 : 5 мас. %) выявили, что смешанный растворитель обладает более высокой иодрастворяющей способностью по сравнению с индивидуальными компонентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. / Под ред. Б.Д. Степина, Р.А. Лидина. М.: Химия, 1987. 696 с.
2. Туркин А.Д. Дозиметрия радиоактивных газов. М.: Атомиздат, 1973. 160 с.
3. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 114 с.
4. Варламова Т.М., Муштакова С.П., Забиров Ш.М. // Журн. неорганич. химии. 1990. Т. 35. № 10. С. 2684.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 542 с.
6. Гиллер Я.Л. Таблица межплоскостных расстояний. М.: Недра, 1966. 264 с.
7. Варламова Т.М., Муштакова С.П. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 7. С. 1088.
8. Герасимова Г.В., Варламова Т.М., Муштакова С.П. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 36.
9. Варламова Т.М., Ильин К.К., Демахин А.Г., Никурашина Н.И. // Там же. 1984. Т. 58. № 11. С. 2730.

ВЯЗКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ СИСТЕМ МЕТАНОЛ + *n*-НОНАН,
ЭТАНОЛ + *n*-НОНАН И ЭТАНОЛ + *n*-ДЕКАН

© 2006 г. Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, О. В. Елисеева, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

myn@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 30.09.2005 г.

В настоящей работе приводятся результаты измерений кинематической вязкости и плотности систем метанол – *n*-нонан, этанол – *n*-нонан и этанол – *n*-декан при различных температурах в области малых концентраций *n*-алканов (в диапазоне смешиваемости). По теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации проведены расчеты динамической вязкости этих систем при температуре 298.15 К. Результаты расчета подтвердили существование аномалии в поведении вязкости в системе метанол – *n*-нонан (положительные значения $\Delta \ln \eta$) и ее отсутствие для систем этанола с изучаемыми в работе *n*-алканами.

Изучение вязкости систем алкан-1-ол + *n*-алкан представляет несомненный интерес для физико-химии растворов неэлектролитов. С одной стороны, благодаря хорошей изученности их термодинамических свойств [1], эти системы являются чрезвычайно удобными объектами для проверки различных моделей вязкого течения, что позволяет иметь совокупный набор параметров для расчета вязкости [2, 3]. С другой, некоторые системы алкан-1-ол + *n*-алкан проявляют особенности, которые не могут быть объяснены в рамках традиционных представлений. Как правило, в системах типа ассоциированный компонент – инертный растворитель (алкан-1-ол + *n*-алкан) наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности величин логарифмов ($\Delta \ln \eta$) вязкости, что обычно связывают с разрушением ассоциатов алкана при добавлении *n*-алкана. Однако в работах [4, 5] обнаружен необычный эффект увеличения вязкости при добавлении *n*-гептана в метанол в области малых концентраций *n*-гептана (положительные величины $\Delta \ln \eta$). Вышеуказанный эффект был обнаружен нами и для систем метанола с *n*-октаном [6]. Хотя определенное теоретическое обоснование такому поведению вязкости для системы метанол + *n*-гептан было получено на основе результатов молекулярно-динамического моделирования [7], вопрос о том, почему указанные аномалии наблюдаются только для смесей *n*-алканов с метанолом и отсутствуют для смесей с этанолом и высшими спиртами, оставался открытым [6].

Среди полуэмпирических теорий вязкого течения жидкости одной из наиболее плодотворных является концепция свободного объема, связывающая текучесть с необходимостью образования

полости соответствующего размера, куда могла бы переместиться молекула [8, 9]. Предпочтительность такого подхода перед активационной теорией Эйринга [10, 11] для описания вязкости жидких алканолов, *n*-алканов и их смесей показана нами в [3]. Для проведения корректных расчетов в рамках теории свободного объема и сравнения с экспериментом необходимы прецизионные данные по вязкости и плотности систем алканол – *n*-алкан. В настоящей работе приводятся результаты измерений кинематической вязкости и плотности систем метанол – *n*-нонан, этанол – *n*-нонан и этанол – *n*-декан при различных температурах в области малых концентраций *n*-алканов (в диапазоне смешиваемости).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение плотности (ρ) данных систем проводилось на вибрационном плотнометре, описанном в [12]. Его конструкция позволяет работать с малыми объемами растворов (~2 мл) и обеспечивает точность полученных данных порядка 2×10^{-6} г/см³. Рабочие растворы готовили гравиметрически на весах ВЛР-200 с точностью $\pm 2 \times 10^{-5}$ г. Точность термостатирования при измерении плотности растворов составляла ± 0.002 К. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Кинематическая вязкость (ν) указанных систем в интервале температур 263.15–298.15 К (для системы метанол + *n*-нонан в интервале 293.15–313.15 К) и в области малых концентраций *n*-алканов измерена на вискозиметре Уббелодде с фотоэлектронной фиксацией времени истечения жидкости [4]. Результаты измерений представлены в табл. 2, 3. Точность поддержания температу-

Таблица 1. Плотность (ρ) систем метанола и этанола с *n*-алканами при 298.15 К

x_A , мол. доли	ρ , кг/м ³
Метанол (А) + <i>n</i> -нонан (В)	
0.000	717.10
0.988	783.81
0.998	786.15
1.000	786.49
Этанол (А) + <i>n</i> -нонан (В)	
0.968	778.75
0.986	782.30
1.000	785.11
Этанол (А) + <i>n</i> -декан (В)	
0.000	726.60
0.974	780.01
0.983	781.80
0.993	783.75

Таблица 2. Кинематическая вязкость ($\nu \times 10^6$, м²/с) системы метанол-*n*-нонан (В) при различных температурах

x_A , мол. доли	293.15 К	298.15 К	303.15 К	313.15 К
0.000	0.9646	0.9065	0.8528	0.7709
0.989	0.7564	0.7083	0.6635	0.5935
0.997	0.7522	0.7057	0.6600	0.5877
1.000	0.7448	0.6963	0.6523	0.5837

Таблица 3. Кинематическая вязкость ($\nu \times 10^6$, м²/с) систем этанол (А)-*n*-нонан (В) и этанол (А)-*n*-декан (В) при различных температурах

x_A , мол. доли	263.15 К	268.15 К	283.15 К	293.15 К	298.15 К
Этанол (А) + <i>n</i> -нонан (В)					
0.968	2.604	2.362	1.769	1.472	1.346
0.986	2.660	2.409	1.801	1.496	1.365
1.000	2.705	2.454	1.830	1.517	1.385
Этанол (А) + <i>n</i> -декан (В)					
0.000	2.098	1.782	1.433	1.230	1.146
0.974	2.641	2.396	1.791	1.488	1.361
0.983	2.662	2.414	1.808	1.497	1.376
0.993	2.676	2.429	1.814	1.505	1.377

ры составляла 0.01 К. Относительная погрешность измерений – 0.05%. Очистка растворителей производилась по обычным методикам [13, 14].

Остаточное содержание воды, определяемое амперометрическим титрованием по методу Фишера, не превышало 0.02%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании проведенных измерений по приведенному ниже соотношению были рассчитаны отклонения от аддитивной величины логарифма кинематической вязкости:

$$\Delta \ln \nu = \ln \nu - x_A \ln \nu_A - x_B \ln \nu_B, \quad (1)$$

где x_A и x_B – мольные доли компонентов систем. Здесь и в дальнейшем индекс А относится к алканолу, а индекс В – к *n*-алкану.

При температуре 298.15 К были определены динамическая вязкость (η), отклонения от аддитивной величины логарифма динамической вязкости ($\Delta \ln \eta$) по соотношениям:

$$\eta = \nu \rho, \quad (2)$$

$$\Delta \ln \eta = \ln \eta - x_A \ln \eta_A - x_B \ln \eta_B, \quad (3)$$

где ρ – плотность растворов.

Как показывают приведенные в табл. 4 результаты, величины $\Delta \ln \nu$ и $\Delta \ln \eta$ при всех исследованных температурах отрицательны для систем этанола с *n*-нонаном и *n*-деканом и положительны для системы метанол – *n*-нонан.

Таким образом, системы этанола с *n*-алканами не обнаруживают аномального поведения вязкости, т.е. ведут себя типичным образом, характерным для абсолютного большинства систем алкан-1-ол + *n*-алкан. В то же время система метанол – *n*-нонан указанные аномалии проявляет. Аналогичный эффект наблюдался, как было отмечено выше, в системах метанола с *n*-гептаном [4, 5] и *n*-октаном [6].

Одним из полутеоретических способов описания вязкости жидкостей, не использующим подгоночных параметров, является теория свободного объема. Она связывает вязкость (η) с приведенным объемом (\tilde{V}) [8, 9]:

$$\eta = A \exp(1/\tilde{V} - 1), \quad (4)$$

$$\tilde{V} = V/V^*, \quad (5)$$

где V – молярный объем, V^* – объем, занимаемый молекулами жидкости (занятый объем).

Предэкспоненциальный множитель A в теории свободного объема пропорционален $M^{1/2}/V^{*2/3}$ ($M = M_A x_A + M_B x_B$ – молярная масса раствора). Поэтому для смеси получаем:

$$\Delta \ln \eta = \Delta \ln(M^{1/2}/V^{*2/3}) + \Delta(1/(\tilde{V} - 1)). \quad (6)$$

Таблица 4. Величины $\Delta \ln v$ систем метанола и этанола с *n*-алканами при различных температурах

x_A , мол. доли	263.15 К	268.15 К	283.15 К	293.15 К	298.15 К	303.15 К	313.15 К
Метанол + <i>n</i> -нонан							
0.989	–	–	–	0.013	0.013	0.014	0.014
0.997	–	–	–	0.009	0.012	0.011	0.006
Этанол + <i>n</i> -нонан							
0.968	–0.017	–0.018	–0.018	–0.016	–0.020	–	–
0.986	–0.008	–0.010	–0.009	–0.008	–0.011	–	–
Этанол + <i>n</i> -декан							
0.974	–0.014	–0.015	–0.016	–0.014	–0.017	–	–
0.983	–0.010	–0.011	–0.008	–0.009	–0.006	–	–
0.993	–0.009	–0.008	–0.008	–0.007	–0.006	–	–

Таблица 5. Свойства и параметры компонентов при температуре 298.15 К

Компонент	K [16]	V^* , см ³ /моль	V_{al}^* , см ³ /моль [16]
Метанол	986	32.14	37.57
Этанол	317	46.93	52.23
<i>n</i> -Нонан	0.0	141.6	–
<i>n</i> -Декан	0.0	155.8	–

В [2] для расчета вязкости нами использована модель Хайнтца [15, 16], включающая молекулярную ассоциацию в теорию свободного объема. Занятый объем V_a^* для ассоциированного компонента становится в этом случае функцией температуры и состава смеси. Для занятого объема бинарного раствора с учетом вышесказанного:

$$V^* = (V_{A_1}^* + \Delta v^* K \phi_{A_1}) x_A + V_B^* x_B, \quad (7)$$

где $V_{A_1}^*$ – молярный объем, относящийся к гипотетической жидкости, состоящей из мономеров; $\Delta v^* = -5.6$ см³/моль – изменение объема в реакции ассоциации [15]; K – константа ассоциации алкана в модели непрерывной ассоциации Кретчмера–Вибера [16]. Согласно этой модели [16], молекулы спиртов образуют цепочки ассоциатов любой длины ($n \rightarrow \infty$): $A_n + A_1 \rightleftharpoons A_{n+1}$, причем константа ассоциации удовлетворяет соотношению: $K_n = [(n + 1/n)K]$; ϕ_{A_1} – объемная доля мономеров алкана в смеси, определяемая по соотношению:

$$\phi_{A_1} = (2K\phi_A + 1 - (4K\phi_A + 1)^{1/2}) / 2K^2\phi_A. \quad (8)$$

Свойства и параметры чистых компонентов, необходимые для расчетов, приведены в табл. 5.

Таблица 6. Значения V , V^* , \tilde{V} систем метанола и этанола с *n*-алканами при 298.15 К

x_A , мол. доли	V , см ³ /моль	V^* , см ³ /моль	\tilde{V}
Метанол (А) + <i>n</i> -нонан (В)			
0.989	42.227	33.350	1.2661
0.997	41.123	32.472	1.2664
Этанол (А) + <i>n</i> -нонан (В)			
0.968	62.536	49.977	1.2513
0.986	60.361	48.265	1.2506
Этанол (А) + <i>n</i> -декан (В)			
0.974	62.270	49.776	1.2510
0.983	61.020	48.792	1.2506
0.993	59.640	47.699	1.2503

По рассчитанному значению V^* растворов алканолов с *n*-нонаном и *n*-деканом вычисляли приведенный объем растворов $\tilde{V} = V/V^*$, а затем и отклонения от аддитивности величин логарифмов динамической вязкости по формуле (6). В табл. 6 приведены значения V , V^* , \tilde{V} растворов алканолов с *n*-нонаном и *n*-деканом при 298.15 К.

Таким образом, были проведены измерения плотности (298.15 К) и кинематической вязкости бинарных систем метанола и этанола с *n*-нонаном и *n*-деканом в области малых концентраций *n*-алкана (в диапазоне смешиваемости) при различных температурах. Проведены также расчеты динамической вязкости этих систем (при 298.15 К) в рамках теории свободного объема с учетом ассоциации. Проведенные расчеты вязкости показали хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных (табл. 7). Выполненные ранее расчеты вязкости систем *n*-алканол-*n*-алкан [2] свидетельствовали, что кинематический вклад

Таблица 7. Экспериментальные ($\Delta \ln \eta_{\text{эксп}}$) и расчетные ($\Delta \ln \eta_{\text{расч}} = \Delta \ln \frac{M^{1/2}}{V^{*2/3}} + \Delta \left(\frac{1}{\bar{V} - 1} \right)$) отклонения от адитивности величин логарифмов динамической вязкости систем метанола и этанола с *n*-алканами, а также экспериментальная и расчетная вязкость этих систем при 298.15 К

x_A , мол. доли	$-\Delta \ln \frac{M^{1/2}}{V^{*2/3}}$	$\Delta \left(\frac{1}{\bar{V} - 1} \right)$	$\Delta \ln \eta_{\text{расч}}$	$\Delta \ln \eta_{\text{эксп}}$	$\eta_{\text{расч}} \times 10^3$, Нс/м ²	$\eta_{\text{эксп}} \times 10^3$, Нс/м ²
Метанол (А) + <i>n</i> -нонан (В)						
0.989	0.0052	0.0182	0.0130	0.0118	0.5558	0.5552
0.997	0.0015	0.0153	0.0138	0.0125	0.5555	0.5548
Этанол (А) + <i>n</i> -нонан (В)						
0.968	0.0148	-0.0008	-0.0156	-0.0200	1.053	1.048
0.986	0.0032	-0.0013	-0.0045	-0.0109	1.075	1.067
Этанол (А) + <i>n</i> -декан (В)						
0.974	0.0067	-0.0078	-0.0145	-0.0170	1.064	1.062
0.983	0.0045	-0.0024	-0.0069	-0.0062	1.075	1.076
0.993	0.0019	0.0007	-0.0012	-0.0056	1.084	1.079

($\Delta \ln(M^{1/2}/V^{*2/3})$) в $\Delta \ln \eta$ малосущественен. Однако для изученных в данной работе систем, характеризующихся малыми $\Delta \ln \eta$ и сравнимыми вследствие этого значениями обоих вкладов в формуле (6), такого вывода сделать нельзя. Существование аномалий на изотермах вязкости систем метанол-*n*-алкан и отсутствие таковых для других систем алкан-1-ол-*n*-алкан можно связать с наименьшим размером молекул метанола в ряду алкан-1-олов. Согласно результатам МД-моделирования [7] перестройка локальной структуры растворителя в системах метанол-*n*-алкан, приводящая к аномальному поведению вязкости, связана с увеличением количества ассоциатов метанола во второй сольватной сфере *n*-алкана.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-40131).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Measurement, evaluation and prediction of phase equilibria. Studies in modern thermodynamics, 6 / Ed. by H.V. Kehiaian, H. Renon. Amsterdam: Elsevier, 1986.
2. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Лукьянчикова И.А., Альпер Г.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 247.
3. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 6. С. 1022.
4. Лукьянчикова И.А. Межмолекулярные взаимодействия в растворах неэлектролитов на основе спиртов, углеводов и их галогензамещенных по данным вискозиметрии и ЯМР-спектроскопии: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1995. 193 с.
5. Orge B., Iglesias M., Rodriquez A. et al. // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 133. P. 213.
6. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 1588.
7. Ивлев Д.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 74.
8. Doolittle A.K., Doolittle D.B. // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 901.
9. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. N 5. P. 1164.
10. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во Иностран. лит., 1948. 583 с.
11. Ewell R.H., Eyring H. // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. № 9. P. 726.
12. Королев В.В. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 64. С. 1701.
13. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностран. лит., 1958. 518 с.
14. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 543 с.
15. Heintz A. // Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 1985. B. 89. № 2. S. 172.
16. Funke H., Wetzel M., Heintz A. // Pure & Appl. Chem. 1989. V. 61. № 8. P. 1429.

ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ АНОМЕРОВ D-ГЛЮКОЗЫ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

© 2006 г. К. И. Попов*, Н. М. Султанова*, Х. Рёнккомьяки**

*Московский государственный университет пищевых производств

**Региональный институт профессиональных заболеваний, Оулу, Финляндия

E-mail: ganari@freemaif.ru

Поступила в редакцию 28.10.2005 г.

Методом ЯМР ^{13}C измерены концентрационные константы диссоциации pK_c α - и β -аномеров D-глюкозы (L) при pH 12–14. Найдено, что при 25°C и ионной силе 1.0 моль/л (NaCl) для равновесия $L \leftrightarrow H_1L + H$ значения $pK_c^\alpha = 12.31 \pm 0.03$, $pK_c^\beta = 12.03 \pm 0.01$. Установлено, что все линии спектра при диссоциации смещаются в область слабого поля. Определена наиболее вероятная гидроксигруппа, ответственная за диссоциацию β -D-глюкозы.

Диссоциация D-глюкозы недостаточно изучена. Известна лишь одна работа [1], в которой на основе весьма приближенных кондуктометрических данных в высокощелочной области измерена некая усредненная константа диссоциации для смеси аномеров глюкозы. ЯМР-спектроскопия позволяет одновременно измерять константы диссоциации индивидуальных соединений, находящихся в смеси [2, 3]. При этом степень чистоты изучаемых препаратов существенной роли не играет.

Вместе с тем, измерение констант диссоциации в высокощелочной области, где показания рутинных pH-метров со стеклянными электродами ненадежны, представляет собой самостоятельную, весьма сложную задачу [4–6].

Данная работа посвящена исследованию диссоциации аномеров D-глюкозы методом ЯМР ^{13}C без применения pH-метрии и является частью проекта ИЮПАК [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали реактивной чистоты NaCl (Merck) и стандартный фиксагал 1 моль/л NaOH (Baker, DILUT IT^R). Кристаллическая D-глюкоза (Шосткинский химический завод, квалификация) представляла собой смесь двух аномеров (α и β) с примерным соотношением 30 : 70. Чистоту препарата контролировали методом ЯМР при соотношении сигнал/шум 10 : 1 (подавление спин-спинового взаимодействия, концентрация глюкозы 0.2 моль/л, pH 7).

Для измерения готовили серии 0.1 моль/л растворов D-глюкозы с переменным содержанием щелочи. Для этого глюкозу растворяли в смесях NaOH и NaCl таким образом, чтобы ее концентрация (0.1 моль/л) и ионная сила (1 моль/л) оста-

вались постоянными, а содержание NaOH постепенно повышалось от 0.2 до 1.0 моль/л. Образцы выдерживали перед записью спектров ЯМР для установления равновесия 10–12 часов в закрытых полиэтиленовых сосудах с небольшим объемом воздушной фазы, что позволяло предотвратить поглощение диоксида углерода щелочным раствором.

Поскольку концентрация раствора глюкозы (0.1 моль/л) была меньше, чем щелочи (1.0 моль/л $\geq [\text{OH}^-] \geq 0.2$ моль/л), то в первом приближении общую концентрацию щелочи принимали в качестве равновесной. В дальнейшем вводили поправку на нейтрализацию части щелочи глюкозой. Необходимое для расчета значение концентрации протонов ($-\lg[\text{H}^+]$) получали, используя ионное произведение для воды в выбранных нами условиях: $pK_w = 13.72$ [7]. Таким образом, pH дается в шкале концентрации, а не активности. Подобный подход позволяет избежать измерений pH при помощи pH-метра. Соответственно измеряемая константа K_c является концентрационной.

Спектры ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре Bruker AM 360 на рабочей частоте 90.56 МГц в ампулах диаметром 5 мм при 25°C. Внешний эталон диметилсульфоксид-D₆, помещенный во внутреннюю концентрическую ампулу с тонким капилляром, служил одновременно стабилизатором магнитного поля. Таким образом, собственно образцы не содержали тяжелой воды, и не требовалось вводить поправки по пересчету шкалы pD в шкалу pH. Химический сдвиг приводится относительно тетраметилсилана. Поправками на объемную магнитную восприимчивость пренебрегали, полагая их незначительными для узкого диапазона

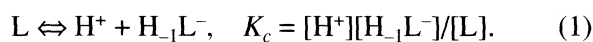
Константы диссоциации (pK_c) β - и α -D-глюкозы в 1.0 моль/л NaCl/NaOH при 25°C, рассчитанные по данным ЯМР ^{13}C для линий углерода C1

Форма	δ_L , м.д. (опыт)	δ_L , м.д. (расчет)	δ_{H_1L} , м.д. (расчет)	pK_c
β	95.89	95.89 (0.01)	101.28 (0.01)	12.03 (0.01)
α	92.41	92.44 (0.04)	96.05 (0.06)	12.31 (0.03)

Примечание. В скобках – утроенное стандартное среднеквадратичное отклонение. Для D-глюкозы кондуктометрическим методом в 0.2 моль/л NaCl при 25°C, усредненная константа для α - и β -аномеров $pK_c = 12.3$ [1].

pH. Спектры записывали без подавления спин-спинового взаимодействия с протонами.

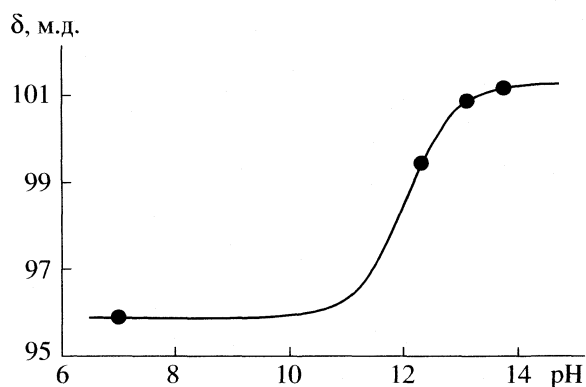
Для обработки зависимости химических сдвигов от pH использовали следующую методику. Глюкоза (L) рассматривалась как одноосновная кислота:



Усредненный химический сдвиг δ_{obs} ЯМР ^{13}C электронейтральной молекулы глюкозы L и ее депротонированной формы (H_1L^-) находится в интервале между лимитирующими значениями δ_{H_1L} и δ_L линейной функцией их относительного содержания [4]:

$$\delta_{obs} = x_{H_1L} \delta_{H_1L} + x_L \delta_L, \quad (2)$$

где x_{H_1L} и x_L – мольные доли H_1L^- и L, δ_{H_1L} – химический сдвиг депротонированной, а δ_L – электронейтральной формы глюкозы.



Кривая точечного титрования раствора β -D-глюкозы в 1.0 моль/л NaCl/NaOH при 25°C, полученная по данным ЯМР ^{13}C ; линия – расчет с помощью программы SigmaPlot.

Связь между δ_{obs} и константой диссоциации K_c может быть представлена простым выражением [4, 5]:

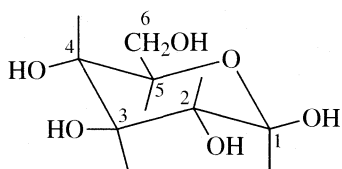
$$\delta_{obs} = (\delta_{H_1L} + K_c^{-1} [H^+] \delta_L) / (1 + K_c^{-1} [H^+]). \quad (3)$$

Константу диссоциации K_c рассчитывали по уравнению (3) при помощи итерационной программы SigmaPlot [8] с использованием четырех экспериментальных значений химического сдвига.

Поскольку при pH ~ 13 условие $c_L < [OH^-]$ выполняется не строго, для образцов с относительно низким содержанием щелочи общая концентрация NaOH не равна равновесной. Снижение концентрации D-глюкозы также представлялось невозможным вследствие низкой чувствительности ЯМР ^{13}C и нежелательности длительного накопления сигнала. Поэтому для измерения константы диссоциации была применена следующая двухстадийная процедура, предложенная нами также для сахарозы [9].

На первом этапе равновесную концентрацию щелочи принимали равной общей концентрации. Производили обработку зависимости химического сдвига δ_{obs} от общей концентрации щелочи в соответствии с уравнением (3). При этом получали значения химических сдвигов δ_{H_1L} и δ_L , которые не зависели от pH. Далее на этой основе строили линейную шкалу степени нейтрализации глюкозы (уравнение (2)): 0 – для δ_L и 100% – для δ_{H_1L} . На основе этой шкалы рассчитывали долю щелочи, израсходованную на нейтрализацию одного протона глюкозы. Равновесное значение “свободной” щелочи находили по разности между общим содержанием щелочи и степенью нейтрализации одного протона 0.1 моля глюкозы. Поскольку β -аномер доминирует в растворе, а диссоциация α -аномера происходила в том же интервале pH с незначительным смещением, то всю корректировку равновесных значений щелочи производили по смещению линий β -аномера. Далее для каждого образца рассчитывали скорректированное значение pH. Оно несколько смещалось в область более низких значений по сравнению с первоначально принятым. Каждому образцу с уже измеренным δ_{obs} присваивали скорректированное значение pH. Полученный набор δ_{obs} и скорректированных значений pH заново обрабатывали при помощи программы SigmaPlot (рисунок) и получали окончательное значение pK_c .

При подщелачивании растворов глюкозы изменялись химические сдвиги всех линий, при этом наибольшее смещение отмечено для сигналов атома углерода C1, а наименьшее – для C5 и C6:



Соответственно для определения pK были использованы только сигналы атомов углерода C1, хорошо различимые в спектре смеси изомеров. Результаты представлены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами для водных растворов β -D-глюкозы при pH 7 химические сдвиги и сделанные отнесения линий, в целом удовлетворительно согласуются с данными [10], если принять во внимание, что в [10] химические сдвиги измеряли в D_2O при $60^\circ C$ и использовали метанол в качестве внутреннего эталона. Повышение pH вызывало увеличение химических сдвигов всех сигналов α - и β -D-глюкозы. При этом у β -D-глюкозы максимальное смещение в область слабого поля (5.24 м.д.) наблюдалось для C1, а минимальное (0.75 м.д.) – для C6. Химические сдвиги, соответствующие атомам углерода C2, C3 и C4 увеличивались в пределах 1.5 м.д., а линии C5 – на 0.9 м.д. На этом основании был сделан вывод о первоочередном депротонировании атома кислорода, связанного непосредственно с C1. Повышенную “кислотность” этому протону обеспечивает замыкающий цикл атом кислорода (C5–O–C1). Аналогичные изменения происходили и с α -аномером, для которого полноценно удалось наблюдать эволюцию лишь линии C1, также обнаруживавшей максимальное увеличение химического сдвига.

Для дальнейших экспериментов использовали сигнал ЯМР C1. Как видно из рисунка, экспериментальные значения хорошо соответствуют кривой титрования. Полученные в результате расчета значения химических сдвигов, pK_c^α и pK_c^β обнару-

живают малую статистическую погрешность, что подтверждает корректность одноступенчатой диссоциации глюкозы в изученном нами интервале pH. Константа диссоциации α -аномера оказалась несколько больше, чем у β -аномера.

В целом, наши данные удовлетворительно согласуются с результатами, полученными кондуктометрическим методом [1], если учесть, что с ростом концентрации фонового электролита константа диссоциации K_c как правило несколько понижается. Это обусловлено слабым взаимодействием ионов натрия с субстратом. Однако полученное нами значение существенно превосходит по точности результат [1].

Авторы признательны ИЮПАК за поддержку данной работы в рамках проекта № 2001-038-2-500, а также выражают искреннюю благодарность А.С. Шашкову за полезные советы и замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen H., Sørensen P. // Acta Chem. Scand. 1983. V. A 37. P. 105.
2. Perrin C.L., Fabian M.A. // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 2127.
3. Popov A., Rönkkömäki H., Lajunen L.H.J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2003. V. 353. P. 1.
4. Szakacs Z., Hägele G., Tyka R. // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 522. P. 247.
5. Popov K., Popov A., Rönkkömäki H. et al. // J. Solut. Chem. 2002. V. 31. P. 511.
6. IUPAC Project 2001-038-2-500, “Recommendations for NMR Measurements of high pK values and equilibrium constants in strongly basic solutions”.
7. Kron I., Marshall S. L., May P.M. et al. // Monats. Chem. 1995. V. 126. P. 819.
8. Sigmaplot for Windows, Version 4.0.1986–1997, SPSS Inc.
9. Popov K.I., Sultanova N., Rönkkömäki H. et al. // Food Chem. 2006. V. 96. P. 248.
10. Lipkind G.M., Shashkov A.S., Knirel Y.A. et al. // Carbohydrate Research. 1988. V. 175. P. 59.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.13

НОВОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИЙ РАЗБАВЛЕНИЯ
РАСТВОРОВ НЕАССОЦИИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2006 г. С. Н. Соловьев, С. В. Сенаторова, Е. А. Колесник

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: snsol@muctr.edu.ru

Поступила в редакцию 12.12.2005 г.

Предложен вывод уравнения на основе представлений Е.М. Кузнецовой для определения величин энтальпий разбавления растворов неассоциированных электролитов. Проведено сопоставление результатов расчета энтальпий разбавления по полученному в работе уравнению и соотношению, введенному ранее и основанному на теории Дебая–Хюккеля.

Успешное использование уравнения, полученного Е.М. Кузнецовой [1] для описания концентрационной зависимости среднеионных коэффициентов активности неассоциированных или слабоассоциированных электролитов в растворах, позволяет надеяться на то, что оно может быть использовано и для расчета других термодинамических величин, например, энтальпий разбавления.

Указанное уравнение для растворителей с диэлектрической проницаемостью меньше диэлектрической проницаемости воды имеет следующий вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{(2/3)\pi e^2 z_+ z_- q N_A^{1/3} m^{1/3}}{10\epsilon(v_+ + v_-)^{2/3} kT} + \frac{\pi e^2 z_+ z_- q N_A m}{1000\epsilon kT} \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right) + \frac{(7/6)\pi \epsilon^2 z_+ z_- q N_A^{4/3} (v_+ + v_-)^{1/3} m^{4/3}}{10^4 \epsilon kT} \Phi, \quad (1)$$

где e – заряд электрона; z_i – зарядное число иона; v_i – число ионов в формульном составе электролита; N_A – число Авогадро; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды (растворителя); m – моляльность раствора;

$$q = [(z_+^2 v_+ + z_-^2 v_-)/2]^{1/2} = [(z_+ z_- (v_+ + v_-))/2]^{1/2};$$

$$\Phi = \alpha_- v_- / v_+ + \alpha_+ v_+ / v_-;$$

d_0 – расстояние наибольшего сближения ионов; α_i – поляризуемость ионов. В случае растворов в растворителях с $\epsilon \geq \epsilon(\text{H}_2\text{O})$ все три члена приведенного уравнения необходимо разделить на $\sqrt{2}$.

Подставляем в уравнение (1) значение констант в системе СГС, d_0 выражаем в Å, Φ – в Å³; при этом уравнение (1) принимает следующий вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{29550 z_+ z_- q m^{1/3}}{(v_+ + v_-)^{2/3} \epsilon T} + \frac{316.1 z_+ z_- q m}{\epsilon T} \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right) + \frac{31.14 z_+ z_- q (v_+ + v_-)^{1/3} m^{4/3}}{\epsilon T} \Phi. \quad (2)$$

Введем следующие сокращения:

$$\frac{29550 z_+ z_- q}{(v_+ + v_-)^{2/3}} = A', \quad 316.1 z_+ z_- q = B',$$

$$31.14 z_+ z_- q (v_+ + v_-)^{1/3} = C'.$$

С учетом принятых сокращений уравнение (2) принимает вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A' m^{1/3}}{\epsilon T} + \frac{B' m}{\epsilon T} \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0}\right) + \frac{C' m^{4/3}}{\epsilon T} \Phi. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены значения коэффициентов A' , B' и C' для электролитов разного валентного типа.

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнения для расчета энтальпий разбавления растворов электролитов

Валентный тип электролита	A'	B'	C'
1–1	18585	316.1	39.24
2–1 (1–2)	49190	1095	155.6
2–2	148680	2529	313.9
3–1 (1–3)	86150	2322	363.2
3–2	234840	7346	1237

В отличие от основного уравнения теории Дебая–Хюккеля (второе приближение), где аргументом функциональной зависимости является квадратный корень из концентрации, в уравнении (3) аргументом служит кубический корень из концентрации. Единственным параметром, как и в теории Дебая–Хюккеля, в обсуждаемом уравнении выступает расстояние наибольшего сближения ионов (d_0).

Следует отметить, что оба обсуждаемых уравнения существенно отличаются по степени влияния параметра d_0 на конечный результат – слабая зависимость в случае уравнения теории Дебая–Хюккеля и сильная – в случае уравнения Е.М. Кузнецовой.

Относительная парциальная мольная энтальпия растворенного вещества ($\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ$) связана с относительной кажущейся мольной энтальпией (Φ) соотношением [2]:

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ = \Phi + n_2(\partial\Phi/\partial n_2)_{n_1, T, p}, \quad (4)$$

где n_2 – количество вещества электролита.

Для растворов электролитов выполняется равенство [2]:

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ = -vRT^2(\partial \ln \gamma_{\pm} / \partial T)_{N, p}, \quad (5)$$

где $v = v_+ + v_-$.

Дифференцируем правую часть уравнения (3) по температуре и вводим следующие сокращения:

$$\frac{A'}{\varepsilon T} \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} + \frac{1}{T} \right) = A,$$

$$\begin{aligned} & -\frac{B'}{\varepsilon T} \left[\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} + \frac{1}{T} \right) \left(d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0} \right) - 2d_0 \frac{\partial d_0}{\partial T} + \frac{1}{d_0^2} \times \right. \\ & \times \left. \left(d_0 \left(\frac{v_- \partial \alpha_-}{v_+ \partial T} + \frac{v_+ \partial \alpha_+}{v_- \partial T} \right) - \left(\frac{\alpha_- v_-}{v_+} + \frac{\alpha_+ v_+}{v_-} \right) \frac{\partial d_0}{\partial T} \right) \right] = B, \\ & -\frac{C'}{\varepsilon T} \left[\Phi \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} + \frac{1}{T} \right) - \left(\frac{v_- \partial \alpha_-}{v_+ \partial T} + \frac{v_+ \partial \alpha_+}{v_- \partial T} \right) \right] = C. \end{aligned}$$

Соответственно выражение для производной логарифма коэффициента активности по температуре принимает вид:

$$\partial \ln \gamma_{\pm} / \partial T = Am^{1/3} + Bm + Cm^{4/3}. \quad (6)$$

Приравняв правые части уравнений (4) и (5), учитывая соотношение (6), получаем уравнение для относительной кажущейся энтальпии растворенного вещества:

$$\Phi + n_2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} = -vRT^2 (Am^{1/3} + Bm + Cm^{4/3}). \quad (7)$$

Учитывая, что

$$n_2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} = m \left(\frac{\partial \Phi}{\partial m} \right)_{n_1, T, p} = \frac{1}{3} m^{1/3} \frac{\partial \Phi}{\partial m^{1/3}}$$

и полагая $m^{1/3} = x$, преобразуем уравнение (7) к виду:

$$\Phi + \frac{1}{3} x \frac{\partial \Phi}{\partial x} = -vRT^2 (Ax + Bx^3 + Cx^4). \quad (8)$$

Решением дифференциального уравнения (8) без правой части является уравнение $\Phi = C/x^3$. Подставляем это соотношение в уравнение (8) и, полагая C функцией от x , получаем окончательное уравнение, решение которого

$$\Phi = -3vRT^2 \left(\frac{A}{4} x + \frac{B}{6} x^3 + \frac{C}{7} x^4 \right) + \frac{k}{x^3},$$

где k – постоянная интегрирования. Поскольку $\lim_{x \rightarrow 0} \Phi = 0$, то k должно быть равно нулю. Таким образом, уравнение для расчета энтальпий разбавления растворов неассоциированных электролитов имеет следующий вид:

$$\Delta H_{\text{разб}} = 3vRT^2 (Ax/4 + Bx^3/6 + Cx^4/7). \quad (9)$$

Уравнение для расчета энтальпий разбавления растворов неассоциированных электролитов на основе теории Дебая–Хюккеля получено нами сравнительно давно [3] и с успехом используется в практических расчетах. Представляет интерес сопоставление величин энтальпий разбавления, вычисленных по полученному уравнению (ΔH_1) и уравнению, основанному на теории Дебая–Хюккеля (ΔH_2). В табл. 2 приведены энтальпии разбавления NaI в воде, изопропанолу и ацетонитрилу при 298.15 К; расчеты выполнены для четырех значений расстояния наибольшего сближения ионов 2, 4, 6, 8 Å.

Необходимые в расчетах значения физико-химических характеристик растворов и растворителей взяты из работ [4–11]. При отсутствии информации о поляризуемости ионов или неточности этих значений целесообразно, в соответствии с рекомендациями Е.М. Кузнецовой [1], ввести их эффективные величины, получаемые на основе связи между поляризуемостью иона и радиусом занимаемой им полости:

$$\alpha_i = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} r_i^3.$$

Таблица 2. Энтальпии разбавления растворов NaI в воде, изопропаноле и ацетонитриле от моляльности m до бесконечного разбавления (Дж/моль)

m	Вода		Изопропанол		Ацетонитрил	
	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_2$
$d_0 = 2 \text{ \AA}$						
0.500	848	954	8674	14147	784	645
1.00	1050	1202	10749	16928	961	837
1.50	1187	1349	12145	18664	1076	962
$d_0 = 4 \text{ \AA}$						
0.500	779	733	7965	9876	729	532
1.00	912	872	9314	11172	853	655
1.50	975	947	9970	11915	913	729
$d_0 = 6 \text{ \AA}$						
0.500	660	596	6745	7598	630	452
1.00	667	685	6827	8351	627	537
1.50	605	731	6187	8764	567	586
$d_0 = 8 \text{ \AA}$						
0.500	488	503	4987	6178	457	392
1.00	316	565	3213	6672	295	455
1.50	66	596	669	6936	64	490

Для ограниченной простой модели, в которой приняты равными эффективные радиусы катиона и аниона, можно записать соотношение:

$$\alpha_{\text{эф}}(\text{катион}) = \alpha_{\text{эф}}(\text{анион}) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \left(\frac{d_0}{2} \right)^3.$$

Погрешность величин энтальпий разбавления, приводимых в табл. 2, обусловленная погрешностями используемых в расчетах значений физико-химических характеристик растворителей и растворов, по нашей оценке составляет $\sim 10\%$.

Из табл. 2 следует, что энтальпии разбавления, найденные по выведенному уравнению и уравнению, основанному на теории Дебая–Хюккеля, совпадают в пределах погрешности для случаев $d_0 = 2, 4, 6 \text{ \AA}$ водных и ацетонитрильных растворов. Для изопропанольных растворов различие величин не превышает 50%. Абсолютная величина энтальпии разбавления, вычисленная на основе теории Дебая–Хюккеля, возрастает с ростом концентрации независимо от величины d_0 , тогда как энтальпия разбавления, найденная по выведенному уравнению, возрастая с ростом концентрации электролита при $d_0 = 2$ и 4 \AA , практически перестает меняться при $d_0 = 6 \text{ \AA}$ и уменьшается с увеличением концентрации электролита при $d_0 =$

8 \AA . Это, по всей видимости, отражает тот факт, что уравнение для среднего ионного коэффициента активности, полученное Е.М. Кузнецовой, и уравнение для энтальпий разбавления, полученное нами, в определенной степени описывают и ассоциированные растворы.

Таким образом, при небольших значениях d_0 оба уравнения дают одинаковый результат, при этом накопленный в литературе массив данных по коэффициентам активности электролитов в водных растворах позволяет сделать более или менее уверенный выбор значения параметра d_0 . Для прогноза величин d_0 для неводных сред можно воспользоваться рекомендуемым Е.М. Кузнецовой соотношением [1]

$$\frac{d_{0,\varepsilon} - r_0}{d_{0,\text{H}_2\text{O}} - r_0} = \frac{\varepsilon}{78.25},$$

где r_0 – сумма кристаллохимических радиусов ионов электролита. Сходным алгоритмом описывается и температурная зависимость d_0 для растворов в данном растворителе

$$\frac{d_{0,T} - r_0}{d_{0,298} - r_0} = \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_{298}}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1765.
2. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 628 с.
3. Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 10. С. 2719.
4. Guggenheim E.A., Prue J.E. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1954. V. 50. № 2. P. 710.
5. Dannhauser W., Bahe L.W. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 10. P. 3058.
6. Голубев И.Ф., Васильковская Т.Н., Золин В.С. // Тр. ГИАП. 1979. Вып. 54. С. 5.
7. Schlafer M.L., Schaffernicht W. // Angew. Chemie. 1960. B. 72. № 7. S. 618.
8. Moreau C., Douheret G. // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. № 5. P. 403.
9. Douheret G. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968. T. 8. P. 3122.
10. Moreau C., Douheret C. // Thermochim. Acta. 1975. V. 13. № 4. P. 385.
11. Handa Y.P., Benson G.C. // J. Solut. Chem. 1981. V. 10. № 4. P. 291.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541(15–64)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2006 г. С. И. Кузина, А. Г. Рябенко, Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, А. В. Крестинин,
А. И. Михайлов, В. Ф. Разумов

*Российская академия наук, Институт проблем химической физики,
Черноголовка Московской области*

E-mail: alfaim@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 22.09.2005 г.

На основании увеличения радиационных выходов парамагнитных центров в растворах H_2SO_4 + нанотрубки (НТ) сделан вывод о сенсibiliзирующем влиянии НТ на процесс низкотемпературного радиолиза серной кислоты, т.е. на передачу энергии возбуждения и транспорта заряда. Установлено, что в выбранных условиях влияние НТ распространяется на расстояния 100–300 нм; присутствие НТ влияет также на междуузельные нанодиффузионные процессы атомарного водорода, уменьшая кинетическую неоднородность застеклованной матрицы, окружающей нанотрубку. Химического взаимодействия атомарного водорода с углеродными НТ при 77–120 К не обнаружено; диффузия радикалов аниона–основания протекает по вакансионному механизму и не зависит от присутствия НТ. Показано, что при охлаждении сернокислых растворов до 77 К НТ не выделяются в отдельную фазу; при разогреве облученных и необлученных растворов в области 175 К наблюдается переход из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость; в интервале 180–300 К никаких фазовых переходов не происходит. Впервые обнаружены значительные изменения во времени электронных спектров сернокислых растворов НТ; через несколько суток в них появляется интенсивная полоса дополнительного поглощения при 320 нм, предположительно связанная с образованием комплексов между молекулами H_2SO_4 и поверхностью НТ.

Необычная структура, широкий диапазон уникальных свойств и перспективы практического применения углеродных нанотрубок (НТ) вызывают повышенный интерес к новому наноматериалу и стимулируют его исследования. НТ обладают высокой химической инертностью, однако, известно, что одностенные НТ растворяются в концентрированной серной кислоте с образованием дисперсионных систем [1–3]. Поэтому одним из направлений исследований в этой области является изучение поведения НТ в серной кислоте, их влияния на структурную организацию матрицы и процессы электронного транспорта [4]. В этой связи использование методов химии высоких энергий, в частности, гамма-радиолиза, на системы, содержащие НТ, представляется весьма перспективным. Настоящая работа посвящена изучению методами ЭПР, оптической спектроскопии и микрокалориметрии стеклообразных сернокислых растворов одностенных НТ, подвергнутых радиолизу при 77 К. Изучали влияние НТ на накопление атомарного водорода и процессы его гибели, по которым исследовали нанодиффузию атомов H .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали поликристаллический порошок из очищенных одностенных НТ, полученный по электродуговой технологии (степень чистоты НТ 93–95%; количество примеси микрочастиц графита и металлов не превышало 1.5 ат. %) [5]). Навески НТ растворяли в концентрированной серной кислоте состава 98% H_2SO_4 + 2% H_2O (по массе) и для получения устойчивых дисперсий (“растворов”) систему H_2SO_4 + НТ подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин, чтобы уменьшить размеры пучков НТ и увеличить содержание индивидуализированных трубок. Образцы чистой H_2SO_4 и растворы НТ в концентрации 0.16 и 0.38% помещали в ампулы из бесцветного стекла СК-4Б, дегазировали и подвергали радиолизу при 77 К на установке Гамма-ток 100 (источник излучения изотоп ^{60}Co). Каждую систему до и после радиолиза тестировали в интервале 77–300 К с помощью низкотемпературной калориметрии на наличие фазовых переходов и других изменений матрицы. Калориметрические измерения проводили на дифференциальном сканирующем микрокалориметре в специальных стеклянных кюветах [6]. За кинетикой накопления и процессом гибели атомов водорода и радикалов (при разогреве облученных образцов) следили

методом ЭПР на радиоспектрометре 3 см-диапазона ЭПР-21 при 77 К и мощности СВЧ-поля $\sim 10^{-4}$ Вт. Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) определяли стандартным методом по спектрам ЭПР, используя в качестве эталона образец стабильного нитроксильного радикала с известным числом спинов. Абсолютная ошибка измерений, включая регистрацию и двойное интегрирование спектров, составляла $\pm 15\%$, что обычно для метода ЭПР. Спектры оптического поглощения водного раствора НТ с ПАВ (цетилтриметиламмоний бромидом) и 0.16%-ного раствора НТ в H_2SO_4 снимали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda EZ 210 в кюветах толщиной 1 мм при 300 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Действие γ -излучения на системы, молекулы которых содержат водород, приводит к образованию атомарного водорода, который легко выходит из клетки, поскольку обратная реакция для него маловероятна. В случае захвата атомы водорода (вследствие простого строения, малого размера и слабого влияния на кристаллическую решетку матрицы) служат чувствительным “зондом” для исследования влияния окружающей среды [7]. При 77 К они часто стабилизируются в твердых кислотных матрицах, и их характерный дублет с расщеплением линий ~ 50 мТ можно наблюдать в спектрах ЭПР. В настоящей работе использовали метод, обеспечивающий возможность захвата атомов водорода матрицей серной кислоты, содержащей НТ. В такой системе можно было получить информацию не только о влиянии НТ на окружающую их матрицу, но и о взаимодействии атомов Н с НТ.

Основной механизм радиолитического разрыва сильных минеральных кислот при низких температурах заключается в отрыве электрона от аниона кислотного остатка, инжестировании и транспорте его в окружающую матрицу, замедлении (в том числе с последующими актами неупругого рассеяния и/или повторной ионизации), термализации и захвате протоном с образованием атома H^\bullet . На рис. 1а приведен спектр ЭПР γ -облученного при 77 К 0.16%-ного раствора НТ в H_2SO_4 . Характерный дублет с константой сверхтонкого расщепления (СТР) $\alpha = 50.5$ мТ принадлежит спектру ЭПР атома H^\bullet . Средняя часть спектра обусловлена парамагнитными центрами R_S^\bullet , образующимися при радиолитическом разрыве анионов кислотных остатков. Спектры ЭПР атомов H^\bullet и “тяжелых” частиц R_S^\bullet идентичны для чистой кислоты и для систем $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{НТ}$, что свидетельствует об отсутствии прямого химического взаимодействия атомов водорода с НТ. В противном случае (при присоединении атомов Н к углеродному остову НТ) общий спектр ЭПР при

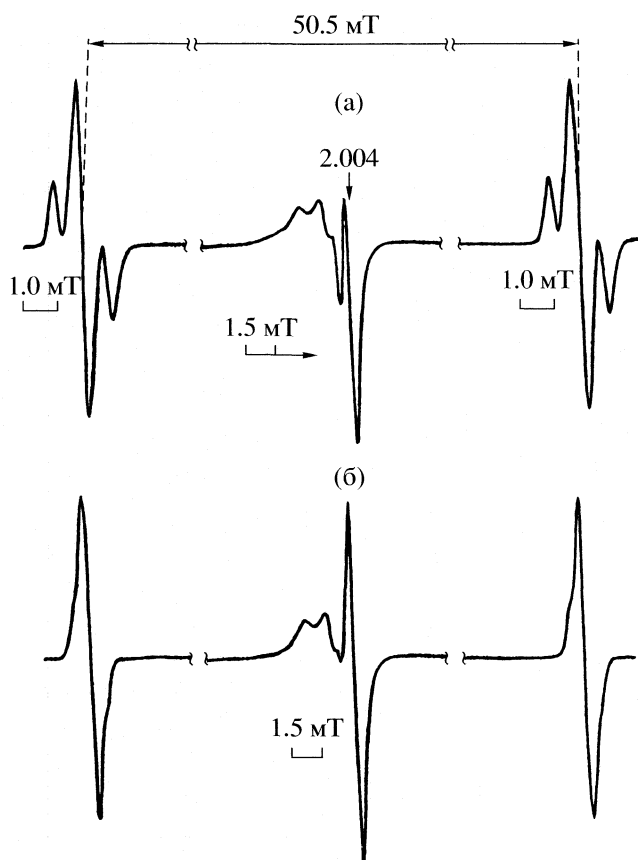


Рис. 1. Спектры ЭПР γ -облученного (при 77 К) 0.16 мас. % раствора НТ в серной кислоте при дозах 8 (а) и 300 кГр (б).

$g \approx 2$ и интенсивность линий атомарного водорода отличались бы от спектров в чистой кислоте.

Дублет атомарного водорода, приведенный на рис. 1а, зарегистрирован на начальной стадии радиолитического разрыва (доза ~ 8 кГр), когда локальные концентрации ПМЦ еще малы, и практически отсутствует диполь-дипольное уширение спектральных линий. В этих условиях высокое разрешение спектра H^\bullet позволяет наблюдать эффект от спин-ядерного взаимодействия спина электрона с ядерным спином протона (так называемый эффект “флип-флоп”, слабые взаимодействия), который обычно проявляется при большой константе СТР ($\alpha = 50.5$ мТ). В результате эффекта “флип-флоп” линии дублета атома H^\bullet расщепляются на узкий триплет ($\Delta H \approx 0.55$ мТ) с шириной центральной линии триплета $\Delta H_{\text{И}} = 0.32$ мТ.

С повышением дозы и увеличением локальной концентрации ПМЦ расщепление “флип-флоп” перестает разрешаться (из-за диполь-дипольных взаимодействий), а спектр ЭПР атомарного водорода превращается в две линии шириной $\Delta H_{\text{И}} \approx 0.54$ мТ и расщеплением 50.5 мТ (рис. 1б). Исчезновение эффекта “флип-флоп” наблюдается при дозе ~ 150 кГр для всех исследованных систем,

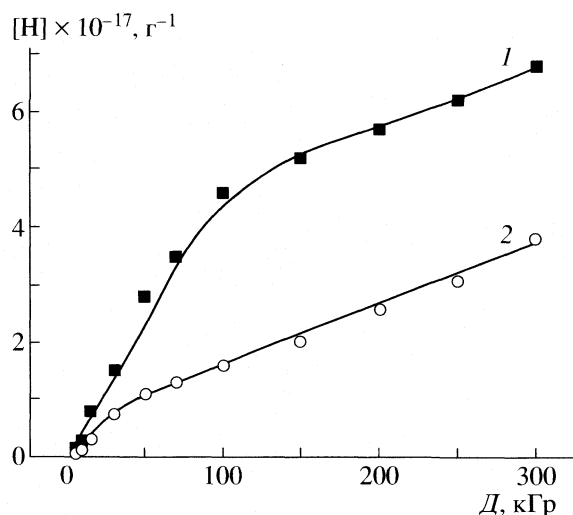


Рис. 2. Кинетика накопления атомарного водорода в 0.16 мас. % растворе НТ в H_2SO_4 (1) и в чистой серной кислоте (2).

независимо от присутствия НТ. Таким образом, присутствие НТ в облучаемой H_2SO_4 не влияет на спин-систему, и форма спектров атомарного водорода зависит только от дозы облучения.

Спектры ЭПР радикалов R_S^\bullet (приведены на рис. 1а, б в центре) также одинаковы по форме для всех образцов. С ростом дозы увеличивается их интенсивность (рис. 1б). При повышении температуры спектр R_S^\bullet не изменяется практически вплоть до полной гибели ПМЦ. Однако, несмотря на одинаковые спектры, в присутствии НТ скорость накопления как H^\bullet , так и R_S^\bullet увеличивается в ~2 раза, и радиационный выход этих частиц повышается: $G_H(H_2SO_4) \cong 0.035$, $G_H(H_2SO_4 + НТ) \cong 0.07$; $G_{R_S}(H_2SO_4) \cong 1.1$, $G_{R_S}(H_2SO_4 + НТ) \cong 2.2$ на 100 эВ соответственно. Кинетика накопления атомарного водорода в чистой кислоте и в 0.16%-ном растворе НТ в H_2SO_4 приведена на рис. 2.

Увеличение радиационного выхода G_H и G_{R_S} в присутствии НТ свидетельствует об их влиянии на процессы радиолитического, т.е. на передачу энергии, инжекцию и транспорт заряда в матрице $H_2SO_4 + НТ$. Наблюдаемое одновременное увеличение G_H и G_{R_S} можно связать, по-видимому, с дополнительной инжекцией электронов из НТ при радиолитическом процессе. При этом вероятность стабилизации атомов H^\bullet сохраняется и составляет $G_H/G_{R_S} \cong 0.032$. Учитывая величину концентрации НТ ($c_{НТ} \cong 0.16-0.36$ мас. %), можно заключить, что влияние НТ на передачу энергии распространяется, по крайней мере, на расстояние, сравнимое с расстоянием между НТ, и составляет 100–300 нм. Следует отметить, что о

дальнодействующих “организационных” эффектах влияния нанотрубок на процессы кристаллизации безводной серной кислоты ($100\% H_2SO_4 + 2\% SO_3$) сообщается также в [4].

Обычно введение высокосопреженных добавок “защищает” матрицу при радиолитическом процессе, и радиационно-химические выходы продуктов матрицы (в том числе и выход радикалов) уменьшаются. В отличие от других сопряженных систем НТ интенсифицируют процесс радиолитического, о чем свидетельствуют повышенные значения радиационных выходов продуктов.

Следует отметить, что поведение атомов H^\bullet в присутствии углеродных НТ и возможное взаимодействие между ними представляет интерес также с точки зрения водородной энергетики, поскольку НТ рассматриваются как потенциальные аккумуляторы молекулярного водорода [8]. Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что при температурах 77–140 К химические взаимодействия атомарного водорода с материалом углеродных НТ отсутствуют.

В растворах кислородсодержащих кислот атомы H^\bullet стабилизируются вследствие захвата их анионом-основанием с тенденцией к образованию водородной связи [7]. В процессах рекомбинации и гибели активных центров лимитирующей стадией является их нанодиффузионное сближение. При этом “громоздкие” молекулярные частицы, такие как R_S^\bullet , перемещаются по вакансионному механизму, тогда как для “маленького” атома H^\bullet доступен междоузельный механизм диффузии [7]. На рис. 3а и 3б представлены кривые термической гибели H^\bullet и R_S^\bullet при поэтапном разогреве γ -облученных образцов. Как видно, атомарный водород гибнет при более низких температурах (рис. 3а), чем R_S^\bullet , что согласуется с междоузельным механизмом диффузии H^\bullet . При этом присутствие НТ резко сужает интервал эффективной рекомбинации H^\bullet (110–140 К) относительно интервала гибели в чистой кислоте (77–140 К).

Широкий температурный интервал гибели H^\bullet в стеклообразной матрице чистой кислоты отражает кинетическую неоднородность процесса, обусловленную широким спектром активационных барьеров и глубин ловушек [9]. В сернокислых растворах НТ интервал гибели атомов H^\bullet сужается, приближаясь к максимальной температуре термостабильности атомов водорода в чистой кислоте. Очевидно, при замораживании серной кислоты в присутствии НТ происходит формирование более однородной стеклообразной матрицы с практически одинаковыми (и более глубокими) ловушками для атомарного водорода. Это могут быть междоузельные упорядоченные, наиболее жестких участков H_2SO_4 .

О способности НТ индуцировать позиционный порядок в окружающих молекулах растворителя и создавать вокруг себя фазу частично упорядоченных слоев кислоты сообщается в [4], причем высокая стабильность этой фазы (по данным рентгеноструктурного анализа, она сохраняется в пределах 100–500 К) означает, что между НТ и структурированной кислотой существует относительно сильная связь. Следовательно, НТ влияют, в основном, на междоузельные нанодиффузионные процессы, уменьшая их кинетическую неоднородность и соответственно улучшая физическую однородность окружающей нанотрубку твердой застеклованной матрицы. Возможно, присутствие НТ в значительной степени снимает механические напряжения “закалки”. Это может оказаться весьма важным при создании различных композиционных материалов. Как и в случае электронного транспорта при радиолитизе, влияние НТ на диффузионные процессы атомов Н обладает значительным дальнедействием, распространяющемся на 100–300 нм и более.

Вид кривых гибели R_S^{\bullet} не зависит от присутствия НТ (рис. 3б), и эффективная рекомбинация этих частиц наблюдается в области температуры расстекловывания матрицы $T_g \approx 175$ К, подтверждаемой также данными калориметрии, представленными на рис. 3в. Калориметрический анализ фазовых превращений чистой H_2SO_4 и 0.38%-ного раствора НТ в H_2SO_4 до и после γ -облучения проводили в интервале 77–300 К. При охлаждении H_2SO_4 до 77 К она полностью переходит в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой нагревания H_2SO_4 в интервале 170–180 К наблюдается ступенчатое изменение теплоемкости, характерное для перехода стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость. При дальнейшем повышении температуры в интервале 180–300 К не было обнаружено никаких фазовых переходов, как и в [4] для безводной H_2SO_4 .

Введение в серную кислоту 0.38 мас. % НТ не изменяет вид калориметрической кривой, и она практически совпадает с кривой для исходной кислоты (рис. 3в, кривая 1). При этом важно отметить, что охлаждение образца $H_2SO_4 + НТ$ до 77 К не приводит к выделению НТ в отдельную фазу, они остаются равномерно распределенными по всему объему твердого стеклообразного образца. После γ -облучения (доза 300 кГр) картина фазовых превращений раствора $H_2SO_4 + НТ$ не изменяется. Как и для необлученных систем, в интервале 170–180 К наблюдается переход из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость (кривая 2). Однако в температурной области этого перехода регистрируется небольшое тепловыделение (~1.6 кал/г), которое следует связать с рекомбинацией радикалов R_S^{\bullet} , исчезающих при

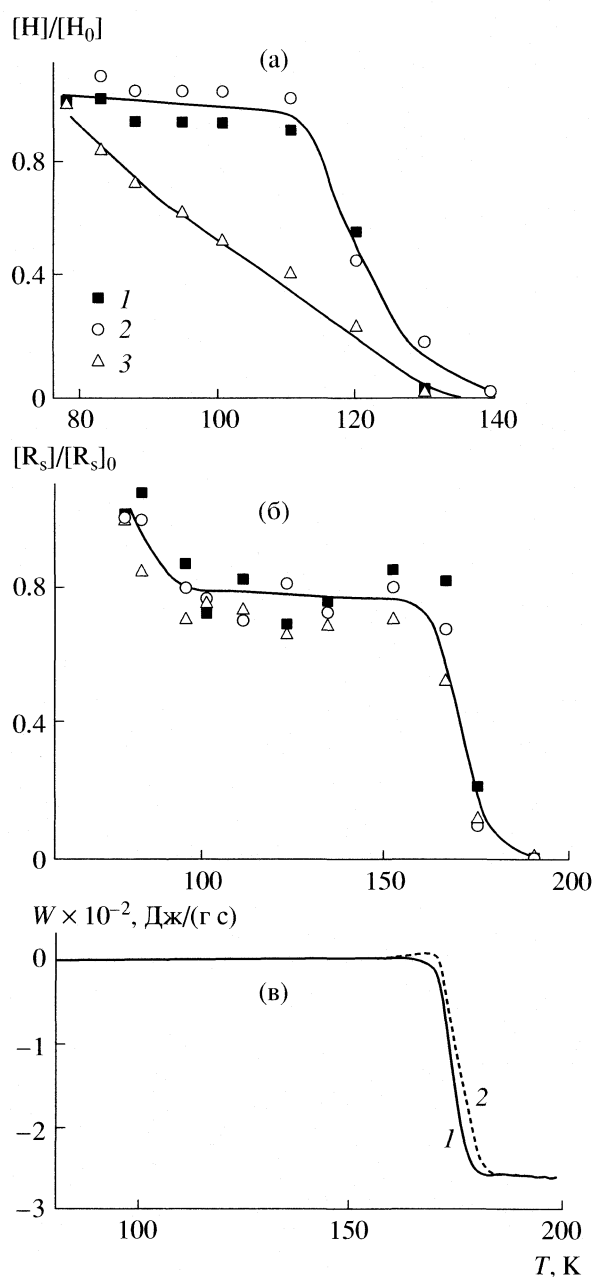


Рис. 3. Зависимости от температуры концентрации атомарного водорода (а) и радикалов R_S^{\bullet} (б) при нагреве радиолитизованных растворов нанотрубок в H_2SO_4 в концентрации 0.16 (1), 0.38 мас. % (2) и чистой кислоты H_2SO_4 (3); ($[H]_0 \times 10^{-17} \text{ г}^{-1} = 6.5, 5.7$ и 3.6 ; $[R_S] \times 10^{-19} \text{ г}^{-1} = 1.05, 1.2$ и 0.98 соответственно; в – калориметрические кривые системы $H_2SO_4 + 0.38\%$ НТ до (1) и после (2) радиолитиза дозой 300 кГр при 77 К.

~175 К (кривая тепловыделения рекомбинации радикалов на рис. 3в отмечена пунктирной линией). Оценка концентрации R_S^{\bullet} , по величине теплового эффекта (~1.6 кал/г) при теплоте рекомбинации радикалов ~100 ккал/моль находится в хорошем

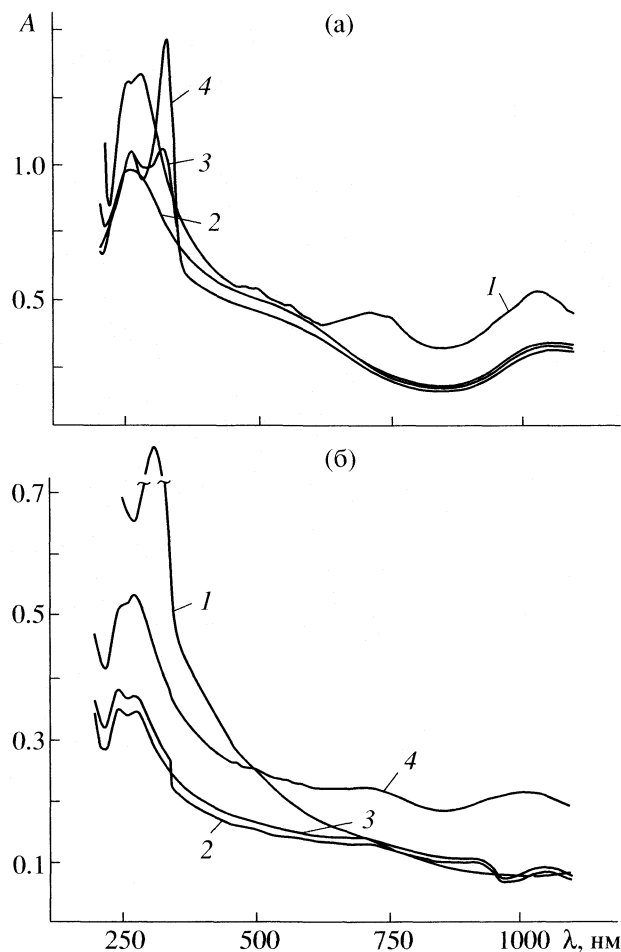


Рис. 4. Спектры оптического поглощения одностенных углеродных НТ; а – спектр водного раствора нанотрубок с ПАВ (1) и 0.16%-ного раствора НТ в серной кислоте, зарегистрированный после 30 мин (2), через сутки (3) и через 5 суток (4); б – спектр поглощения пленки из НТ (толщина 1 мкм) после 9 суток выдерживания в серной кислоте (1), а затем выдержанной в воде 10 (2), 30 мин (3) и 7 ч (4). Толщина образцов растворов 1 мм, регистрация спектров при 300 К.

соответствии с данными ЭПР ($[R_S^{\bullet}] \approx 10^{19} \text{ г}^{-1}$). Тепловыделение, связанное с рекомбинацией атомов H^{\bullet} в интервале 120–140 К, калориметр практически не регистрирует вследствие малой величины теплового эффекта, поскольку концентрация атомов H^{\bullet} на полтора порядка ниже концентрации R_S^{\bullet} .

О значительных структурных изменениях матрицы H_2SO_4 при растворении в ней НТ свидетельствуют также оптические электронные спектры смешанной системы. Нами было обнаружено, что после растворения спектры поглощения НТ претерпевают существенные изменения. Процесс трансформации спектров растянут во времени и зависит от первоначального агрегатного состоя-

ния образца НТ. На рис. 4а приведен спектр чистых НТ в водном растворе с ПАВ (спектр 1) и спектр НТ в серной кислоте после 30 мин обработки ультразвуком (спектр 2). Видно, что одномерная особенность металлических трубок – поглощение в области 600–820 нм – полностью исчезло, а собственное поглощение при ~ 270 нм и особенность полупроводниковых свойств (полоса в области 820–1100 нм) сохраняются. Однако со временем этот спектр меняется.

На рис. 4а приведены спектры сернокислого раствора НТ через сутки (спектр 3) и через 5 суток выдерживания в H_2SO_4 (спектр 4), из которых следует, что в спектре появляется полоса дополнительного поглощения при 320 нм. Появление полосы при 320 нм свидетельствует о сильном электронном взаимодействии молекул H_2SO_4 с поверхностью НТ. Изменение спектра 2 во времени с появлением полосы при 320 нм можно объяснить медленной диффузией молекул кислоты, проникающих во внутренние полости трубок и в пространство между трубками. Факт проникновения H_2SO_4 подтверждается увеличением удельной массы растворенных НТ, которые при центрифугировании сернокислых растворов полностью выпадают в осадок. Их удельная масса в данном растворе больше, чем растворителя, и равна 1.9 (удельная масса НТ в воде равна 1.1).

Однако полоса поглощения при 320 нм нестабильна, о чем свидетельствуют результаты, показавшие полную обратимость изменений электронных спектров. На рис. 4б приведены данные по выдерживанию тонкой (1 мкм) пленки НТ в серной кислоте. Интенсивная полоса дополнительного поглощения при 320 нм появляется в спектре 1 через 9 суток, а перенос пленки из серной кислоты в воду через ~ 7 ч приводит к практически полному восстановлению исходного спектра (спектр 4). Обратимость электронных спектров – характерная особенность образования комплексов, поэтому можно заключить, что при взаимодействии молекул близлежащего слоя H_2SO_4 с поверхностью НТ образуются комплексы (возможно, за счет водородных связей), которые могут быть ответственны за новое поглощение при 320 нм. Исчезновение полосы поглощения при 320 нм при действии воды связано, очевидно, с тем, что молекулы H_2O легко проникают в пространство между поверхностью НТ и молекулами H_2SO_4 . Вода как полярный растворитель разрушает водородные связи, что приводит к разрушению комплексов $[\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{НТ}]$ и исчезновению поглощения при 320 нм в электронных спектрах.

Таким образом, при низкотемпературном радиолитическом стекловидном растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{НТ}$ радиационные выходы атомарного водорода и радикалов аниона-основания увеличиваются по сравнению с чистой кислотой, что свидетельствует о

сенсibiliзирующем влиянии НТ на процессы передачи энергии и транспорта заряда. При выбранных условиях влияние НТ на передачу энергии и электронный транспорт распространяется на расстояние не менее 300 нм. Обнаружено влияние НТ на междоузельные нанодиффузионные процессы атомарного водорода. Их присутствие уменьшает кинетическую неоднородность и соответственно повышает физическую однородность застеклованной матрицы, окружающей нанотрубку. Влияние НТ на нанодиффузионные процессы и структурную организацию матрицы обладает значительным дальностью действия и распространяется на расстояния 100–300 нм и более. Диффузия “тяжелых” радикалов аниона-основания, проходящая по вакансионному механизму, не зависит от присутствия НТ.

Присутствие нанотрубок не влияет на спин-систему облученных растворов НТ + H₂SO₄, и форма их спектров ЭПР совпадает с формой спектров облученной чистой кислоты. Химического взаимодействия атомарного водорода с углеродными нанотрубками при температурах 77–120 К не обнаружено. При охлаждении сернокислых растворов НТ до 77 К нанотрубки не выделяют в отдельную фазу. В области $T_g \cong 175$ К для облученных и необлученных растворов НТ + H₂SO₄ наблюдается переход из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость; в интервале 180–300 К никаких фазовых переходов не обнаружено. Впервые обнаружены значительные изме-

нения во времени электронных спектров сернокислых растворов НТ. Через несколько суток в первоначальном спектре появляется интенсивная полоса дополнительного поглощения при 320 нм, предположительно связанная с образованием комплексов между молекулами H₂SO₄ и поверхностью НТ за счет водородных связей.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-97200 и № 03-03-96404-р 2003-ц 4р-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sumanasekera G.U., Allen J.L., Fang S.L. et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 4292.*
2. *Ramesh S., Ericson L.M., Davis V.A. et al. // Ibid. 2004. V. 108. P. 8794.*
3. *Ska'kalova V., Kaiser A.B., Dettlaff-Weglikowska U., et al. // Ibid. 2005. V. 109. P. 7174.*
4. *Zhou Wei, Heiney Paul A., Fan Hua et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. P.1640.*
5. *Крестинин А.В. // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. № 5. С. 21.*
6. *Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // Int. Rev. Phys. Chym. 1994. V. 13. № 2. P.337.*
7. *Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР неорганических радикалов. М.: Мир, 1970.*
8. *Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. // Успехи химии. 2001. V. 70. № 2. С. 149.*
9. *Mikhailov A.I., Kuzina S.I. // Europ. Polym. J. 1990. V. 26. № 1. P. 105.*

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.57:546.722/267

СОРБЦИЯ ИОНОВ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ И $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
НА ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОГЕЛЕЙ ОКСИГИДРОКСИДОВ
 $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Zr}(\text{IV})$

© 2006 г. С. И. Печенюк, Ю. П. Семушина, Л. Ф. Кузьмич

Российская академия наук, Кольский научный центр,

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, Апатиты

E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 30.09.2005 г.

Изучена сорбция анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ на поверхности гидрогелей оксигидроксидов $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Zr}(\text{IV})$ в зависимости от pH осаждения гидрогелей из растворов без фона и из растворов NaCl и Na_2SO_4 с ионной силой 0.5. Найдено, что изотермы сорбции обоих анионов из растворов без фона и растворов NaCl , а $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – и из растворов Na_2SO_4 – описываются уравнением Ленгмюра. Установлено, что сульфатный фон полностью подавляет сорбцию $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на оксигидроксидах $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Zr}(\text{IV})$; оба аниона сорбируются только на положительно заряженной поверхности оксигидроксидов, причем величины параметров уравнения Ленгмюра A_{max} и K закономерно уменьшаются с повышением pH осаждения оксигидроксидов вплоть до точки нулевого заряда. Обсужден электростатический механизм сорбции анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$.

Ранее нами была изучена сорбция комплексных галогенидных и сульфатных анионов шести платиновых металлов (ПМ) из водных растворов на поверхности оксигидроксидов (ОГ) ряда металлов, в том числе РЗЭ, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Ti}(\text{IV})$ и др. [1–3]. В результате удалось выявить и подробно описать физико-химическое явление, которое мы назвали гетерогенным гидролизом [1]. Явление состоит в том, что комплексные анионы ПМ сорбируются на поверхности ОГ, подвергаясь полному разложению: лиганды остаются в растворе, а ПМ – на поверхности сорбента в виде тоже оксигидроксидов. Процесс близок к химической реакции, величины E_a находятся в пределах 60–140 кДж/моль комплекса, скорость имеет первый порядок по концентрации комплекса, и константа скорости имеет величины от 10^{-2} до 10^{-6} с⁻¹ при 333 К, в зависимости от природы комплекса и концентрации лиганда в растворе. Обязательным условием протекания гетерогенного гидролиза является присутствие в растворе солевого фона, в противном случае сорбируются негидролизированные или частично гидролизированные комплексные анионы, например $[\text{PtCl}_5\text{H}_2\text{O}]^-$ и т.п. [1].

Однако такой механизм сорбции осуществляется только для комплексов с $K_{\text{уст}} < 10^{38}$. Представляет интерес изучить механизм сорбции комплексных ионов, слишком прочных для гетерогенного гидролиза. Примером таких ионов являются $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($K_{\text{уст}} = 10^{37}$) и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($K_{\text{уст}} = 10^{44}$) [4, 5]. Они являются анионами сильных кислот и почти не принимают участия в протолитических реакциях [5], так что их поведение при сорбции не

должно быть осложнено ни гетерогенным гидролизом, ни гидролизом в растворе, а должно определяться только собственным высоким зарядом и радиусом.

Изучение механизма сорбции данных ионов включает изучение кинетики и равновесия (псевдоравновесия¹) сорбции и определение природы сил взаимодействия сорбата и сорбента и природы используемых сорбционных центров. Ранее мы установили [2], что изучаемые нами сорбенты–гидрогели ОГ металлов имеют состав $\text{Э}_x\text{O}_y(\text{OH})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, и катионы Э не участвуют в процессах сорбции, т.е. не переходят в раствор. Общепринятое представление о природе сорбционных центров оксигидроксидов [6, 7] состоит в том, что эти центры представляют собой группы $-\text{OH}_2^+$, $-\text{OH}_2^0$ и $-\text{OH}^-$, которые создают заряд поверхности и подвергаются взаимопревращениям при изменении pH среды. При образовании сорбционных комплексов эти группы могут координировать различные количества ионов сорбата [6], но чаще всего они являются монодентатными.

В настоящей работе изучена сорбция анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$ на поверхности гидрогелей ОГ $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Zr}(\text{IV})$ в зависимости от pH оса-

¹ Измерения величин сорбции на гидрогелях ОГ не являются равновесными, так как сами аморфные ОГ-фазы неравновесны. Изучаемые нами гидрогели ОГ имеют [2] длительные периоды метастабильности, которые позволяют нам проводить “псевдоравновесные” измерения.

ждения гидрогелей из растворов без фона и из растворов NaCl и Na_2SO_4 с ионной силой 0.5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления гидрогелей ОГ использовали водный раствор FeCl_3 (“ч.д.а.”) с концентрацией 111.4 г Fe/л (1.995 моль/л) и раствор CrCl_3 с концентрацией 18.75 г/л (0.36 моль/л). Для получения каждого образца использовали аликвоту исходного раствора, соответствующую ~0.01 моля оксигидроксида, разбавленную до ~50 мл. Гели ОГ циркония (цирконогели) в количестве ~0.008 моль получали растворением 2.19 г $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также в 50 мл воды с последующей нейтрализацией 2 М раствором NaOH . Гидрогели осаждали при нужном pH ($\text{pH}_{\text{ос}}$), прибавляя к разбавленной аликвоте раствора соли раствор NaOH до тех пор, пока заданное значение pH осаждения ($\text{pH}_{\text{ос}}$) не оставалось постоянным в течение ~5 мин. Интервал $\text{pH}_{\text{ос}}$ составлял от 4 до 9 pH: 4, 5, 6, 7, 8, 9 для ферро- и цирконогелей и от 6 до 9 (6, 7, 8, 9) для хромогелей. После осаждения гель отделяли от маточного раствора и трижды промывали дистиллированной водой методом декантации с помощью центрифуги с $n = 2000$ об/мин (угловой ротор центрифуги ОПн-8, минимальное ускорение 1400, максимальное – 4000 m/c^2) каждый раз по 5 мин. Полученные таким образом гидрогели репульпировали в воде, разбавляли в мерной колбе до 100 мл и вносили в раствор, содержащий аликвоту исходного раствора сорбата, разбавленную до 100 мл. Суммарный объем суспензии составлял 200 мл. Ранее [8] нами установлено, что, вне зависимости от $\text{pH}_{\text{ос}}$, величины удельной поверхности свежесаженных гидрогелей ОГ Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) составляют 600, 400 и 900 $\text{m}^2/\text{г}$ соответственно. Данные ОГ также охарактеризованы нами величинами истинных pH точки нулевого заряда (ТНЗ)[2]: 8.1, 9.2 и 7.9, соответственно. При $\text{pH}_{\text{суп}} < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ поверхности ОГ заряжены положительно, и наоборот.

Для приготовления растворов сорбата использовали 0.1 М растворы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (х.ч.), аликвоты которых разбавляли до нужных концентраций. Для спектрофотометрического определения комплексных ионов в растворе использовали их собственное светопоглощение при $\lambda = 420$ и 325 нм ($\epsilon = 925$ и 275) для $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, соответственно. Интервал концентраций цианокомплексов железа составлял от 0.25×10^{-3} до 0.01 моль/л, обычно 10–16 значений. Светопоглощение рабочих растворов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ устойчиво на воздухе в течение не менее 4 ч.

Предварительными опытами установлено, что сорбционное равновесие для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на поверхности ферро- и цирконогелей устанавливается приблизительно за 2 ч, а для хромогелей – в течение 3–4 сут, в зависимости от концентрации

комплекса-сорбата и природы фонового электролита. Поэтому для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ приведены данные только для ферро- и цирконогелей, где псевдоравновесие устанавливается менее чем за 4 ч. Системы для ферро- и цирконогелей в большинстве случаев выдерживали в течение 2 ч при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при температуре 18–20°C. Для сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на хромогелях в экспериментах с фоновым электролитом необходима выдержка в течение 96 ч, а на феррогелях – до 24 ч. Для сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на хромогелях в экспериментах с фоновым электролитом необходимое время выдержки зависит от исходной концентрации сорбата, увеличиваясь с ее увеличением. Поэтому во всех случаях из системы периодически отбирали пробы суспензии, чтобы избежать ошибки, связанной с неправильным определением времени установления равновесия τ_p . Тем не менее, данные для хромогелей следует считать приближенными.

Пробы фильтровали через фильтр “синяя лента” и определяли в фильтрате остаточное содержание сорбата (равновесную концентрацию c_p , моль/л) спектрофотометрическим методом на спектрофотометрах СФ-26ЛОМО и СФ-101 “Аквилон”. Величину сорбции рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{c_{\text{исх}} - c_p}{m} 0.2, \text{ моль/г} \quad (m - \text{масса сорбента в г}).$$

Относительная погрешность определения величины A составляет 10%.

Во всех случаях контролировали также pH исходного раствора сорбата и суспензии. Все измерения pH проводили на иономере И-130.2М.1 со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 и вспомогательным электродом ЭВЛ-1М3.1. Оба электрода опускали в реакционную смесь.

Было обнаружено, что величины предельной сорбции и сорбционные константы для изучаемых ОГ заметно зависят от освещенности помещения, где проводится работа. При одинаковых условиях освещенности получают хорошо воспроизводимые данные. В настоящей статье приведены данные, полученные в помещении, освещенном рассеянным дневным светом при освещенности 400 Лк. При этом получают хорошо воспроизводимые данные. Влияние освещенности будет изучено специально и описано в отдельной работе.

Для каждого сорбента получали два вида экспериментальных зависимостей: изотермы сорбции и зависимости величины сорбции от $\text{pH}_{\text{ос}}$ гидрогеля в системах без фонового электролита и на фоне NaCl и Na_2SO_4 . Полученные результаты представлены в табл. 1–3 и на рис. 1–4.

Таблица 1. Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (A_{max} , моль-центр/г; K , л/моль). Катионы оксигидроксидов Fe^{3+} и Zr^{4+}

pH_{oc}	Без фона		0.5 М NaCl	
	$A_{\text{max}} \times 10^3$	K	$A_{\text{max}} \times 10^3$	K
Fe^{3+}				
4	1.62	>10 ⁴	0.88	1380
5	1.19	>10 ⁴	0.77	1590
6	0.73	>10 ⁴	0.42	2950
7	0.44	>10 ⁴	0.28	>10 ⁴
8	0.34	>10 ⁴	–	–
Zr^{4+}				
4	2.34	>10 ⁴	0.87	1380
5	1.96	>10 ⁴	0.49	910
6	1.54	>10 ⁴	0.23	780
7	0.99	>10 ⁴	0.04	≈10 ⁴
8	0.22	>10 ⁴	–	–

Примечание. В случае сорбции на гидрогелях из растворов без фона величина $K > 10^4$; из растворов Na_2SO_4 сорбции не происходят.

Таблица 2. Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (A_{max} , моль-центр/г; K , л/моль). Катион оксигидроксида Cr^{3+}

pH_{oc}	Без фона		0.5 М NaCl		0.167 М Na_2SO_4	
	$A_{\text{max}} \times 10^3$	K	$A_{\text{max}} \times 10^3$	K	$A_{\text{max}} \times 10^3$	K
6	1.22	>10 ⁴	1.12	8340	0.85	1480
7	1.07	>10 ⁴	0.92	7091	0.82	1090
8	0.71	>10 ⁴	1.20	6077	1.03	2020

Таблица 3. Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (A_{max} , моль-центр/г; K , л/моль)

pH_{oc}	Без фона		0.5 М NaCl		0.167 М Na_2SO_4	
	$A_{\text{max}} \times 10^3$	K	$A_{\text{max}} \times 10^3$	K	$A_{\text{max}} \times 10^3$	K
Fe^{3+}						
4	1.93	>10 ⁴	2.56	>10 ⁴	1.59	>10 ⁴
5	1.60	>10 ⁴	1.68	10260	1.33	>10 ⁴
6	1.06	8770	1.38	8530	1.10	7840
7	1.03	2580	1.36	5700	0.89	7230
Zr^{4+}						
4	1.86	>10 ⁴	2.87	>10 ⁴	1.04	1040
5	1.59	>10 ⁴	2.27	>10 ⁴	1.07	890
6	1.18	>10 ⁴	1.63	>10 ⁴	0.70	490
7	0.91	>10 ⁴	1.22	6070	0.46	460
8	0.83	5900	–	–	–	–

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В отсутствие фонового электролита большая часть изотерм сорбции обоих анионов принадлежит к типу 2Н по классификации Джайлса [9] и хорошо аппроксимируется уравнением Ленгмюра (рис. 1, табл. 1–3). Поскольку анионы обладают разными зарядами, они должны занимать разное количество сорбционных центров, поэтому для удобства сравнения величины A_{max} в таблицах выражены в моль-центрах на 1 г (1 моль-центр – количество моновалентных сорбционных центров, равное числу Авогадро), тогда как величины A на рисунках – в моль/г. Правильность определения параметров уравнения Ленгмюра проверяли путем расчета теоретической формы изотерм по полученным значениям A_{max} (предельная сорбция в монослое) и K (константа сорбционного псевдоравновесия) и сравнения полученных изотерм с экспериментальными (рис. 1). Вследствие формы уравнения Ленгмюра:

$$A = A_{\text{max}} K c_p / (1 + K c_p)$$

в использованном диапазоне концентраций сорбатов при значениях $K > 10^4$ значение члена уравнения $K c_p / (1 + K c_p)$ близко к 1, и изменение величины K на несколько тысяч единиц практически не сказывается на форме изотермы, поэтому можно считать, что точность определения K в этом диапазоне значений очень мала. Вследствие этого мы не приводим в табл. 1–3 значения $K > 20000$. В диапазоне значений K от 10^3 до 10^4 точность значительно выше, порядка $\pm 10\%$, а при $K < 10^3$ – $\pm 5\%$. Точность определения A_{max} , напротив, оказалась весьма высока, расхождения значений при параллельных определениях наблюдаются только во втором знаке после запятой.

На рис. 2, 3 приведены зависимости величин сорбции A от pH_{oc} при различных исходных концентрациях сорбатов в системах без фона и с фоном для каждого комплекса-сорбата. Видно, что с увеличением pH_{oc} величина сорбции во всех случаях закономерно уменьшается и стремится к нулю вблизи значения pH суспензии, соответствующего истинной точке нулевого заряда [2, 10, 11]. Поскольку данные этого рода для хромогелей являются приближенными, для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ приведены данные только для ферро- и цирконогелей. Таким образом, оба комплексных аниона способны сорбироваться на гидрогелях ОГ Fe(III) и Zr(IV) только в области положительного заряда поверхности. Зависимости такого вида (S-образные кривые) (рис. 2, 3) неоднократно описаны в литературе как для анионов [10, 13], так и для катионов, например, в обширном обзоре [14]. Последние сорбируются только в области отрицательного заряда поверхности; соответственно кривые для катионов и анионов являются зеркальными отражениями друг друга. Этой закономерности подчи-

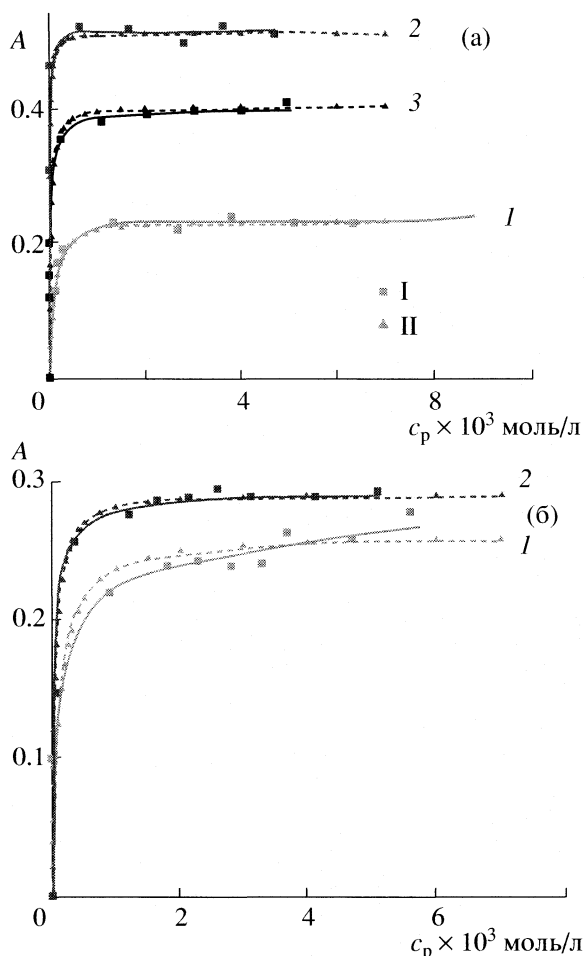


Рис. 1. Изотермы сорбции из растворов без фонового электролита. Сорбаты: а – $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; б – $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; сорбенты: 1 – феррогель, 2 – цирконогель, 3 – хромогель. Для ферро- и цирконогеля рН осаждения 4, для хромогеля – 6; I – экспериментальные данные, II – расчетные.

поверхностного заряда гидрогелей, и воспроизводимость экспериментальных данных зависит от точности установки $\text{pH}_{\text{ос}}$.

Отметим, что сорбция обоих анионов сопровождается некоторым повышением pH суспензии по мере возрастания исходной концентрации сорбата вплоть до момента выхода изотермы на плато: при сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – на 1.5–2 ед. pH , а при сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – значительно меньше, не более 0.5 ед. pH .

Присутствие фонового электролита различным образом сказывается на сорбции обоих анионов и на виде изотерм сорбции – по-разному для разных гидрогелей. Так, при сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на феррогеле из хлоридного и сульфатного растворов с $I = 0.5$ имеют место изотермы сорбции по-прежнему типа 2Н (рис. 4а), величины A_{max} и K даже несколько выше, чем в отсутствие фонового электролита (табл. 1, 2). При сорбции того же комплекса на цирконогеле из хлоридного раствора вид изотермы по-прежнему соответствует типу 2Н, а в случае сульфатного фона – типу 2L [9] (рис. 4б). В этом случае величины K снижены на порядок, а величины A_{max} – почти в 2 раза по сравнению с системами без фона и хлоридной. Наконец, в случае хромогеля изотермы сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в присутствии фонового электролита также имеют вид 2Н [9] и описываются уравнением Ленгмюра (рис. 3в).

При сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на ферро- и цирконогелях из хлоридного раствора вид изотерм изменяется до 2L, а величины A_{max} и K очень сильно снижены (рис. 4а,б). В присутствии сульфат-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на этих оксигидроксидах вообще не сорбируется; в то же время на хромогеле в хлоридном растворе имеет место изотерма сорбции типа 2Н, а в сульфатном – типа 2L (рис. 4в).

Итак, из экспериментального материала следует, что не только оба аниона ведут себя по-разному в процессе сорбции, но и оксигидроксиды по-разному относятся к обоим сорбатам.

няются и приведенные в табл. 1–3 значения параметров уравнения Ленгмюра A_{max} и K – то и другое закономерно уменьшается с увеличением $\text{pH}_{\text{ос}}$. Значения $\text{pH}_{\text{ос}}$ сильно сказываются на величинах

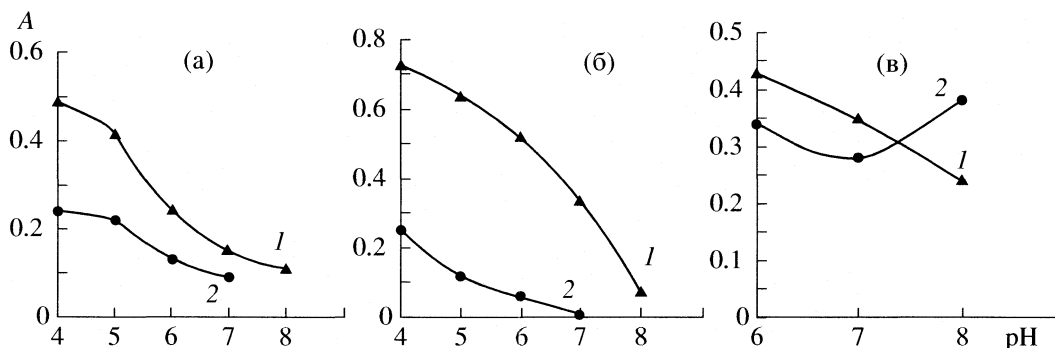


Рис. 2. Зависимости величины сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ от pH осаждения. Исходная концентрация аниона $c_{\text{исх}} \times 10^3 = 5$ моль/л; сорбенты: а – феррогель; б – цирконогель; в – хромогель; среда: 1 – без фона, 2 – 0.5 М NaCl

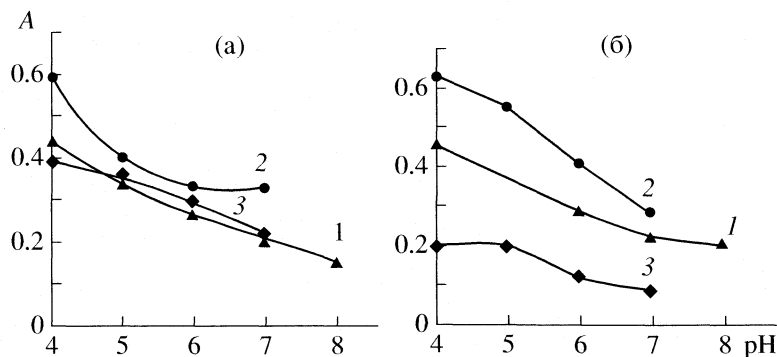


Рис. 3. Зависимости величины сорбции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ от pH осаждения. Исходная концентрация аниона $c_{\text{исх}} \times 10^3 = 5$ моль/л; сорбенты: а – феррогель, б – цирконогель; среда: 1 – без фона, 2 – 0.5 М NaCl, 3 – 0.167 М Na_2SO_4 .

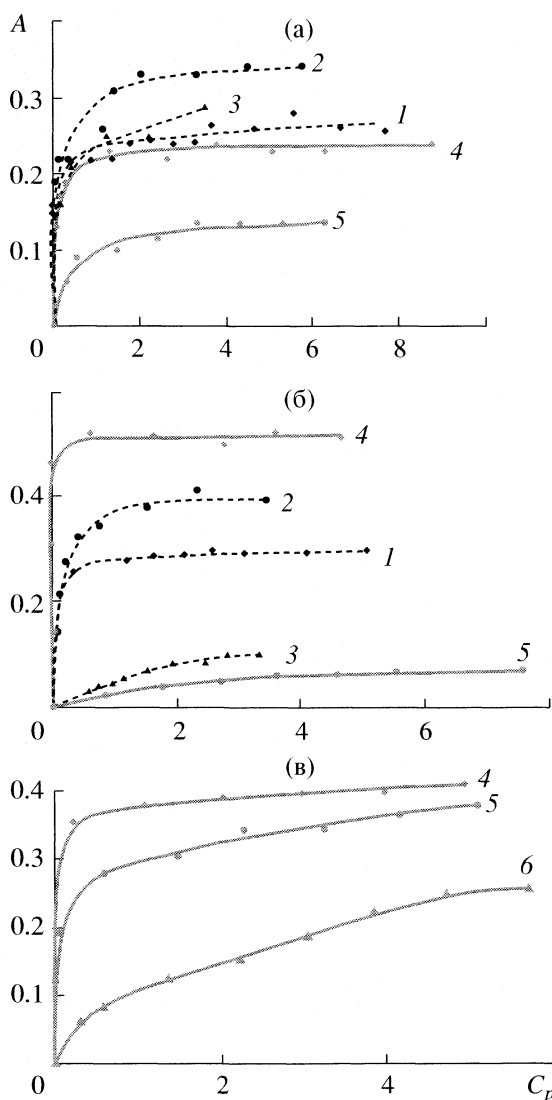
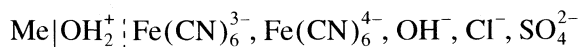


Рис. 4. Влияние фонового электролита на вид изотерм сорбции; сорбенты: а – феррогель, б – цирконогель, в – хромогель; среда: для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – 1 – без фона, 2 – 0.5 М NaCl, 3 – 0.167 М Na_2SO_4 , для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – 4 – без фона, 5 – 0.5 М NaCl, 6 – 0.167 М Na_2SO_4 ; pH осаждения: а – 4, б – 6, в – 6.

Различия в поведении анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ можно объяснить, исходя из значений их зарядов и радиусов. Очевидно, что $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ показывает признаки более сильного взаимодействия с ОГ, особенно с цирконогелем, и выдерживает конкуренцию за поверхностные центры с сульфат-ионами, что можно объяснить его высоким зарядом и радиусом. В литературе отсутствуют прямые данные о величинах ионных радиусов изучаемых комплексных анионов. Были сделаны попытки вычислить средние ионные радиусы из молярных объемов кристаллических калиевых солей [15]. Рассчитанные из молярных объемов солей средние радиусы комплексов составили 1.11 и 1.0 нм для $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, соответственно. Можно предположить, что такое соотношение сохраняется и для анионов в растворе, т.е. разница в радиусах невелика; тогда можно приближенно считать, что поведение анионов обусловлено их зарядом.

Сорбция $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, напротив, сильно подавляется даже электролитом типа 1–1, а в присутствии сульфат-ионов вообще не происходит на ферро- и цирконогелях. Все это свидетельствует о доминирующей роли электростатического фактора в сорбции устойчивых анионов. При этом сорбция обоих анионов по-видимому, не является ионным обменом на OH-группах: при использовании для обмена 1×10^{-3} моль-центра OH-групп/г сорбента выделилось бы в раствор 10^{-3} моль суспензии, до 10–12, что не имеет места в действительности (см. выше). В связи с этим мы предлагаем простую схему электростатической сорбции цианоккомплексов железа



в диффузной части ДЭС на границе слоев Гельмгольца и Гуи (сплошной линией показана граница раздела твердое тело/жидкость, пунктирной – граница слоя Гельмгольца в ДЭС).

Такая схема позволяет предположить, что маленькие сульфат-ионы ($r \approx 4 \text{ \AA}$; радиус вычислен из мольного объема [15]) с высокой поверхностной плотностью заряда ($\approx 0.15 \text{ Кл/м}^2$) легко экранируют положительно заряженную обкладку ДЭС от крупных анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($r \approx 1 \text{ нм}$) с поверхностной плотностью заряда $\approx 0.03 \text{ Кл/м}^2$. Правда, не вполне понятно, почему незначительное повышение поверхностной плотности заряда до $\approx 0.05 \text{ Кл/м}^2$ у $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ так сильно увеличивает его сорбируемость.

Что же касается поведения ОГ-сорбентов, то из табл. 1–3 отчетливо видно, что оксигидроксиды Fe(III) и Zr(IV) ведут себя вполне аналогично по отношению к обоим анионам в системах без фона и в хлоридных системах, но поведение оксигидроксида Zr(IV) в сульфатной среде по отношению к $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ отличается от поведения ОГ Fe(III), а поведение ОГ Cr(III) резко отличается от поведения двух других.

Прежде всего, хромогель значительно более сорбционно активен по отношению к $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: сорбция на хромогеле с $\text{pH}_{\text{oc}} 6$ соответствует сорбции на ферро- и цирконогелях с $\text{pH}_{\text{oc}} 4$. Ранее мы отмечали [8, 16], что хромогель отличается значительно большей удельной поверхностью и более рыхлой пространственной структурой, чем ферро- и цирконогели. Выше было также указано, что скорость установления сорбционного псевдоравновесия у хромогеля очень мала. Видно также, что при тех значениях pH осаждения (6 и выше), при которых сорбция на ферро- и цирконогелях уже незначительна, хромогель показывает весьма высокие величины A_{max} и особенно K , хотя поверхностный заряд его уже близок к 0. Это заставляет думать, что для хромогелей возможен более сложный механизм сорбции комплексных анионов, чем электростатический.

Работа была представлена на X Всероссийском симпозиуме “Актуальные проблемы теории

адсорбции, пористости и адсорбционной селективности” 18–22 апреля 2005 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л.: Наука, 1991. 246 с.
2. Печенюк С.И. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 2. С. 229.
3. Печенюк С.И., Калинин Е.В., Кузьмич Л.Ф., Матвеев С.И. // Там же. 1997. Т. 23. № 10. С. 768.
4. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L. Stability Constants of Metal-Ion Complexes, L.: Chem. Soc. 1957, 1958.
5. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. М.–Л.: Химия, 1966. 632 с.
6. Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. // J. Colloid and Interface Sci. 1996. V. 179. P. 488.
7. Hiemstra T., de Wit J.C.M., Van Riemsdijk W.H. // J. Colloid and Interface Sci. 1989. V. 133. P. 105.
8. Печенюк С.И., Матвеев С.И., Семушин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 9. С. 1505.
9. Giles C.H., Smith D., Huitson A. // J. Colloid and Interface Sci. 1974. V. 47. № 3. P. 755.
10. Печенюк С.И., Исаева Ю.П. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1666.
11. Liu F., Jie X.L. et al. // Pedosphere, 1995. № 5. P. 157.
12. Degenhardt J., McQuillan A.J. // Chem. Physics Letters. 1999. V. 311. P. 179.
13. Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. // J. Colloid and Interface Sci. 1999. V. 210. P. 182.
14. Criscenti L.J., Sverjensky D.A. // Amer. J. Sci. 1999. V. 299. P. 828.
15. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. 390 с.
16. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Иванов Ю.В. // Изв. Челяб. науч. центра. Химия и биоэкология. 2004. № 3(24). С. 62.

УДК 535.37

О МЕХАНИЗМЕ МНОГОПУЗЫРЬКОВОЙ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© 2006 г. М. А. Маргулис

ГНЦ РФ ФГУП “Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева”, Москва

E-mail: margulis@akin.ru.

Поступила в редакцию 10.11.2005 г.

Рассмотрена тепловая хемилюминесцентная модель возникновения многопузырьковой сонолюминесценции (МСЛ) и проанализированы основные противоречия, которые вытекают из ее основных положений. Показано, что при термическом механизме сонолюминесценции (СЛ) эмиссия континуума осуществляется раньше, чем излучение полос. Установлено, что при термическом рекомбинационном механизме возникновения СЛ длительность соновспышки должна быть по крайней мере на два порядка большей, чем наблюдалось экспериментально (<5 нс); для хемилюминесцентной модели СЛ длительность соновспышки должна быть еще на несколько порядков больше. Рассмотрен предложенный нами ранее механизм эмиссии линий металлов в растворах солей щелочных или щелочно-земельных металлов, который коррелирует с результатами сонолиза растворов солей импульсным ультразвуком (УЗ). Предложен механизм возникновения МСЛ на основе теории локальной электризации кавитационных пузырьков в УЗ-поле, соответствующий экспериментальным результатам, и показано, что длительность соновспышки соответствует характерному времени флуоресценции.

Механизм возникновения свечения (сонолюминесценции) при распространении УЗ-волн в жидкости – одна из нерешенных проблем акустики и современной физической химии. В настоящее время наиболее разработаны электрические [1] и тепловые [2] теории. Наиболее обоснованной и хорошо коррелирующей с экспериментальными результатами электрической теорией можно считать теорию локальной электризации кавитационного пузырька [3–5].

Было предложено несколько вариантов тепловой теории. Нолтинг и Непайрас [2] на основе анализа уравнений динамики кавитации выдвинули тепловую теорию “горячего пятна”, согласно которой, при адиабатическом “схлопывании” кавитационного пузырька внутри него развиваются температуры $\sim 10^4$ К, и возникающая сонолюминесценция (СЛ) является равновесным тепловым свечением черного тела. Однако экспериментальные данные показали, что спектр СЛ оказался ни в коей мере не похож на спектр черного тела и содержит много полос, линий и т.д.

Автор [6] рассматривал схлопывающийся кавитационный пузырек как микроскопическую ударную трубку, в которой при сжатии пузырька ударные волны фокусируются. Однако для многопузырькового кавитационного УЗ-поля умеренных интенсивностей трудно обосновать достижение стенкой пузырька сверхзвуковой скоро-

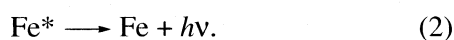
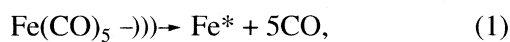
сти, особенно при очень высоких частотах, когда наблюдается СЛ, но размеры кавитационного пузырька весьма малы.

Согласно гипотезе [7], свечение в воде возникает при рекомбинации радикальных продуктов, образовавшихся при термической гомолитической диссоциации воды (Н, ОН). Эта рекомбинационная гипотеза, обобщенная на случаи неводных систем в [8], активно разрабатывается. Считается, что в кавитационном облаке некоторое количество пузырьков “схлопывается” настолько эффективно, что внутри них достигаются высокие температура (~ 5000 К) и давление (~ 1000 атм). В одной из последних обзорных работ по механизму многопузырьковой СЛ (МСЛ) подробно рассматривается хемилюминесцентный механизм [8], причем указывается: “Как в водных, так и в неводных жидкостях МСЛ вызвана химическими реакциями высокоэнергетических частиц, образованных в процессе схлопывания кавитационного пузырька. Главный источник СЛ – не излучение черного тела или электрический разряд; МСЛ является формой хемилюминесценции, не похожей на эмиссию пламен” (конец цитаты).

В данной работе рассматриваются основные противоречия, которые связаны с предположением о термическом рекомбинационном и хемилюминесцентном механизме возникновения МСЛ, и объясняется механизм МСЛ на основе теории локальной электризации.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Хемилюминесценцией называют выделение света при химической реакции. Рассмотрим причины того, почему хемилюминесцентная модель не может справиться с неизбежно возникающими теоретическими трудностями. Авторы [8] полагают, что воздействие УЗ на карбонилы металлов происходит по схеме:



Однако при термическом нагреве до 5000 К в качестве главного процесса не может происходить электронное возбуждение Fe^* , так как для этого необходимо достичь существенно более высоких температур (у Fe^* отсутствуют вращательные и колебательные уровни возбуждения). Для обоснования возможности отличить тепловой механизм действия кавитации от электрического авторы [9] приводят следующие аргументы против электрических теорий.

В спектрах СЛ углеводородов в присутствии O_2 , N_2 или NH_3 имеются полосы возбужденных состояний C_2 , CN , OH , CO_2 , которые присутствуют и в спектрах пламен, а в спектрах, которые излучаются микрозарядами, по мнению [9], должны были бы регистрироваться также полосы возбужденных состояний N_2 , N_2^+ , и отсутствовать полосы CN , а в присутствии Cl_2 – линии возбужденных состояний Cl_2^+ . Однако это не так. Недавние работы по спектрам электрических разрядов углеводородов в присутствии O_2 , N_2 или NH_3 [10] показали, что полосы возбужденных состояний N_2 , N_2^+ , Cl_2^+ присутствуют в спектрах лишь при большом избытке азот- или хлорсодержащего газа. При сонолизе углеводородов в момент пробоя внутри пузырька концентрация углеводорода значительно выше, чем концентрация газа.

Действительно, в момент наибольшего расширения пузырька (при $r = R_m$) парциальное давление углеводорода равно давлению насыщенных паров (~ 0.01 – 0.1 атм), а давление газа $\sim p_h(r_0/R_m)^3$, и поэтому даже при небольшом расширении пузырька (в 10 раз) оно составляет лишь 0.001 атм (здесь r_0 – начальный радиус, p_h – гидростатическое давление). При быстром сжатии пузырька пар не успевает “выйти” из него, и соотношение концентраций пара и газа остается примерно постоянным. Согласно [10], уже при отношении концентраций 1 : 1, не говоря уже о большем соотношении, линия CN значительно интенсивнее линии N_2 , что и наблюдается в спектрах МСЛ. Поэтому полосы состояний N_2 , N_2^+ , Cl_2^+ при неболь-

шом разрешении спектров должны отсутствовать. Заметим, что при увеличении чувствительности аппаратуры отсутствующая в спектре полоса может быть зарегистрирована.

Авторы [9] также считают, что образование $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$ при сонолизе воды, насыщенной смесью $^{14}\text{N}-^{14}\text{N}$ и $^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$, доказывает протекание высокотемпературного процесса, так как вода расщепляется на радикалы H , OH , которые взаимодействуют с молекулами N_2 , в результате чего азот диссоциирует и образует смешанные молекулы $^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$. Но, во-первых, изотопный обмен может происходить и при электрическом разряде в кавитационном пузырьке, а, во-вторых, известно, что радикалы H , OH вообще не взаимодействуют с молекулами N_2 ! Авторы [9] полагают, что распределение продуктов сонолиза декана соответствует термическому пиролизу. Однако можно привести многочисленные результаты исследования плазменного пиролиза, например [11], с аналогичным распределением продуктов плазменного расщепления углеводородов. В настоящее время обнаружено более 20 (!) групп экспериментов, противоречащих тепловой теории и не противоречащих теории локальной электризации [12].

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МОДЕЛИ СЛ

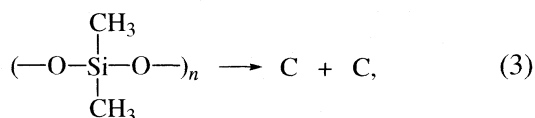
В соответствии с тепловой теорией, высокие температуры и высокие давления развиваются в кавитационном пузырьке в момент его “схлопывания”. Отсутствие эффекта хемилюминесценции при УЗ-кавитации следует из рассмотрения спектров МСЛ карбониллов металлов. Невозможно указать не только хемилюминесцентную реакцию, в результате которой излучаются линии электронно возбужденных атомов металла, но даже ее исходные компоненты.

При термическом возбуждении на создание электронно-возбужденных частиц обычно затрачивается лишь небольшая доля энергии. Влияние ионизации на состояние газа становится заметным лишь при $T_{\text{max}} > 6000$ К, а для инертных газов при $T_{\text{max}} > 8000$ К. Так как максимальная температура в кавитационном пузырьке, согласно расчетам [8], не превышает ~ 5000 К, а согласно нашим расчетам с учетом поступательного движения пузырьков, – не более 1000 К [13], то вклад процессов ионизации и электронного возбуждения железа, хрома, молибдена (другие уровни возбуждения у атомов металлов отсутствуют) при тепловом механизме МСЛ должен быть ничтожно мал. Поэтому, используя термический механизм возбуждения, весьма затруднительно обосновать эмиссию

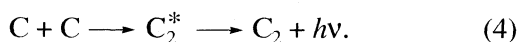
электронно-возбужденных состояний металлов и C_2^* с излучением полосатых спектров.

Хемилюминесценция должна осуществляться при невысокой температуре, когда нет температурного равновесия между возбужденной частицей и окружающей средой. Если свечение будет из высокотемпературной области, возбужденные частицы приобретут ту же энергию, что и высокотемпературная область, и будут высвечивать континуум, как черное тело. Кроме того, при повышенных температурах обычно наблюдается эффективное тушение люминесцентных процессов нагретыми частицами, а не их усиление.

Полидиметилсилоксан не содержит групп $-C-C-$. Поэтому для эмиссии C_2^* необходимо, чтобы в пузырьке предварительно происходило расщепление кремнийорганического соединения по схеме:



а затем димеризация радикалов C с образованием C_2^* и последующей спонтанной дезактивацией и эмиссией полос Свана:



Такого рода процессы в УЗ-поле являются достаточно общими, и расщепление углеводородной цепочки и последующая димеризация радикалов C по (4) с образованием C_2^* происходит не только при сонолизе полидиметилсилоксана, но и при воздействии УЗ на различные углеводороды. Об-

разование полос Свана в спектрах СЛ углеводов зарегистрировано в [14].

ВОЗМОЖНОСТЬ ЭМИССИИ ПОЛОС ПО ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МОДЕЛИ (ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ СОНОВСПЫШКИ ПРИ ТЕПЛОМ МЕХАНИЗМЕ СЛ)

Основная трудность тепловой *рекомбинационной* модели состоит в том, что невозможно обосновать излучение спектра в виде континуума и полос в течение экспериментально наблюдаемого времени соновспышки ($< 5 \times 10^{-9}$ с). Трудности тепловой *хемилюминесцентной* модели также весьма велики, и вряд ли возможно их преодолеть. Пока температура в схлопывающемся пузырьке максимальна, флуоресценция отсутствует (значительно сильнее оказывается излучение континуума черного тела). Проявление флуоресценции возможно лишь когда пузырек остыл до ≈ 1000 К, и свечение черного тела практически прекращается. При быстром охлаждении пузырька, когда температура понизилась до ≈ 1000 К, устанавливается определенная концентрация возбужденных частиц, и прекращается образование новых радикалов и электронно- и колебательно-возбужденных частиц. Радикалы, образовавшиеся при высокой температуре внутри пузырька, после его остывания могут рекомбинировать, при этом в принципе возможна эмиссия полосатого спектра. Однако возникают два возражения против этих моделей.

Во-первых, покажем, что время эмиссии СЛ должно быть значительно больше, чем наблюдаемое экспериментально время соновспышки ($< 5 \times 10^{-9}$ с). Характерные времена для первичных и вторичных элементарных процессов, которые, в конечном счете, приводят к эмиссии СЛ, можно представить в виде неравенства:

$$\tau_{\text{соудар}} \ll \tau_{\text{возб}}^{\text{кол}} < \tau_{\text{возб}}^{\text{элект}} \ll \tau_{\text{дисс}} < \tau_{\text{охл}} < \tau_{\text{h}} \ll t_{\text{рек}} \ll t_{\text{хл}} \ll \tau_{\text{изл}}^{\text{полос}} < \tau_{\text{сл}}.$$

“горячий пузырек”, образование радикалов, излучение черного тела, $\tau_{\text{охл}} \sim 1$ нс.

В этом неравенстве $\tau_{\text{соудар}}$ – время между соударениями; $\tau_{\text{возб}}^{\text{кол}}$ и $\tau_{\text{возб}}^{\text{элект}}$ – “времена жизни” колебательно- и электронно-возбужденных частиц; $\tau_{\text{дисс}}$ – характерное время, необходимое для диссоциации нагретых частиц; $\tau_{\text{изл}}^{\text{полос}}$ – общее время излучения полос. Характерное время хемилюминесцентного процесса оценить невозможно, но оно естественно должно быть значительно больше, чем время рекомбинации радикалов. Время ох-

лаждения кавитационного пузырька $\tau_{\text{охл}}$ определяется как минимальное из процессов теплопроводности τ_{h} , излучения континуума, диссоциации веществ, присутствующих в кавитационном пузырьке, расширения пузырька и т.д. Существенно, что при $t > \tau_{\text{охл}}$ континуум из пузырька уже не излучается. Поэтому время одной соновспышки $\tau_{\text{сл}}$ определяется *от начала излучения континуума до окончания флуоресценции* из холодного пузырька, и

$$\tau_{\text{сл}} > \tau_{\text{охл}} + \tau_{\text{изл}}^{\text{полос}} \approx \tau_{\text{охл}} + t_{\text{рек}} + t_{\text{хл}} + \tau_{\text{фл}}. \quad (5)$$

Не имея возможности проанализировать все мыслимые случаи возникновения СЛ, рассмотрим наиболее простой случай и наиболее исследованную систему – эмиссию СЛ в дистиллированной воде в атмосфере аргона при 20 кГц. В этих условиях в пузырьке могут образоваться только радикалы Н и ОН. При максимальном давлении в кавитационном пузырьке, превышающем критическое, плотности пара и жидкости практически не различаются, минимальный радиус пузырька определяется суммарным объемом всех частиц, присутствующих в пузырьке, и $r_{\text{мин}} \approx 10^{-6} - 10^{-5}$ м. Подставляя обычные величины для кавитационного пузырька, получаем $\tau_{\text{н}} \approx 1.7 \times 10^{-8}$ с. Анализ полученных зависимостей $r(t)$ и $T(t)$ показал, что $\tau_{\text{охл}} \approx 10^{-9}$ с < $\tau_{\text{н}}$.

Оценим время $\tau_{\text{рек}}$. Уменьшение числа радикалов $N(t)$ в результате их рекомбинации в расширяющемся кавитационном пузырьке с переменным объемом $V(t)$ описывается уравнением:

$$\frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = k \left(\frac{N}{V} \right)^2, \quad (6)$$

где k – константа скорости рекомбинации радикалов, которая мало зависит от температуры парогазовой смеси при $T < 1000$ К и для радикалов Н и ОН составляет $\sim 10^9$ моль дм^{-3} с^{-1} . Разделяя переменные и интегрируя уравнение (6) от N_0 до N и от 0 до $t_{\text{рек}}$, получим

$$N(t) = N_0 / \left(1 + kc_0 \int_0^t \frac{dt}{V/V_0} \right). \quad (7)$$

Учитывая, что характерному времени рекомбинации радикалов соответствует $N(t) = N_0/e$ и при расширении пузырька $V > V_0$, имеем

$$t_{\text{рек}} = (V/V_0)(e - 1)/(kc_0) > 1/(kc_0). \quad (8)$$

Согласно [15], максимальная концентрация радикалов в кавитационном пузырьке $c_0 = N_0/V_0 \approx 5 \times 10^{-3}$ моль/л. Подставляя численные значения, получим $t_{\text{рек}} > 2 \times 10^{-7}$ с. Поскольку значение $\tau_{\text{изл}}^{\text{полос}}$ при рекомбинации радикалов должно превышать $t_{\text{рек}} \approx 2 \times 10^{-7}$ с на характерное время флуоресценции (10^{-8} с), окончательно получим, что $\tau_{\text{сл}} > \tau_{\text{изл}}^{\text{полос}} \approx t_{\text{рек}} + \tau_{\text{фл}} \approx 2.1 \times 10^{-7}$ с, т.е. время соновспышки, даже без учета скорости хемилюминесценции, должно быть на ~ 2 порядка больше, чем наблюдаемое экспериментально.

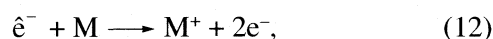
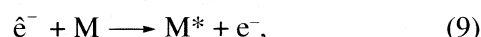
Кроме того, авторы многих работ, например [16], считают, что между механизмами однопузырьковой сонолюминесценцией (ОСЛ) и обычной многопузырьковой СЛ нет существенного различия. В этом случае механизм тепловой хе-

милюминесценции также не проходит, так как при ОСЛ образуются радикалы [16], но полосы в спектре, как известно, отсутствуют [17].

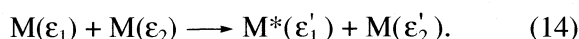
Корректность приведенных оценок подтверждается и тем, что в спектре свечения из заведомо “теплого” “одиночного” пузырька какие-либо полосы отсутствуют. Таким образом, проведенный анализ показывает, что объяснить возникновение континуума и полос в спектрах СЛ в рамках тепловых теорий не представляется возможным.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Как электрическая теория объясняет возникновение континуума и полос в спектрах СЛ? Принципиальное отличие электрической модели от тепловой состоит в том, что при электрических процессах первичным элементарным процессом, как известно, является электронный удар:



(здесь \hat{e}^- обозначен электрон с повышенной кинетической энергией), а при тепловых процессах основным элементарным процессом является соударение частиц:



При электронном ударе нет необходимости в искусственном предположении о возникновении высоких температур, а также о хемилюминесцентных реакциях между неизвестными компонентами.

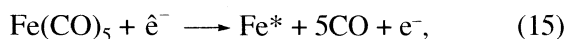
При столкновении со свободными электронами, которое происходит в случае электрического пробоя кавитационного пузырька, электронное возбуждение осуществляется с высокой вероятностью вследствие равенства масс возбуждающего и возбуждаемого электронов, их высокой подвижности и сильного кулоновского поля (при этом квантовые запреты частично ослабляются). Поэтому при электрическом пробое электронное возбуждение в результате столкновений с электронами играет основную роль. Напомним, что при термическом нагреве электронное возбуждение возможно лишь при очень высоких температурах (выше 10000–15000 К), которые в обычных условиях недостижимы. Поэтому более вероятным мы полагаем механизм излучения линий металлов в результате электронных ударов при электрическом пробое паро-газовой смеси в кавитационном

пузырьке (процессы (9)–(13)). Это полностью соответствует и спектрам, полученным в работе [8].

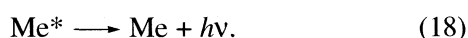
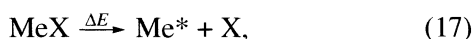
При электрическом механизме СЛ должны отсутствовать в качестве основных факторов, приводящих к эмиссии СЛ, сравнительно медленные процессы: “схлопывание” пузырька, его расширение, нагревание до весьма высоких температур, свечение черного тела, а также диссоциация молекул и рекомбинационное свечение, хемилюминесцентные реакции и т.д. Основными процессами должны быть электронные удары, непосредственное образование возбужденных частиц (без промежуточных стадий) и их высвечивание. Поэтому характерным временем эмиссии СЛ в этом случае должно быть время флуоресценции: $\tau_{\text{сл}} \approx \tau_{\text{фл}} \approx 10^{-8}$ с, что согласуется с экспериментальными данными (множитель перед $\tau_{\text{сл}}$ может изменяться в пределах одного порядка, в зависимости от метода определения длительности соновспышки (на половине максимальной амплитуды [18], относительно фонового сигнала и т.д.).

Заметим, что при сонолизе раствора FeSO_4 , содержащего ионы Fe^{2+} и SO_4^{2-} , в спектре МСЛ не содержатся эмиссионные линии Fe^* , а при сонолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (жидкость, раствор в силиконовом масле) в спектре МСЛ есть линии Fe^* . Это означает, что для эмиссии резонансных линий Fe^* необходимо, чтобы молекула, содержащая железо, присутствовала внутри кавитационного пузырька, непосредственно в газовой фазе.

Схему процессов с участием электронных ударов на примере сонолиза карбониллов железа, по нашему мнению, можно представить в следующем виде:



Аналогичные процессы осуществляются при сонолизе концентрированных водных растворов солей щелочных и щелочно-земельных металлов. В работе [19] дано объяснение эффекта эмиссии линий этих металлов в кавитационном поле. Известно, что наличие микропримесей на стенках разрядной трубки приводит к трудно устранимым линиям щелочных металлов в спектрах электрического разряда в газах. Попадающее в газовую фазу микроколичество NaCl достаточно для возбуждения спектральных линий в электрическом разряде, при нагревании в пламенах, при фотоллизе газа, в ударных трубах, в кавитационных пузырьках и т.д. Происходящие при этом элементарные процессы с излучением D-линии Na описываются уравнением Теренина:



Процесс (17) имеет первичный характер, т.е. диссоциация и возбуждение продукта распада осуществляются в одном элементарном процессе и не стимулируются другими соударениями. Эти соли обладают повышенным парциальным давлением насыщенного пара, и уже при сравнительно небольшом нагревании раствора или непосредственно при взаимодействии с плазменной струей на стенке кавитационного пузырька происходит испарение в газовую фазу галогенидных солей. Парциальное давление NaCl , NaI и других паров галогенидных солей достаточно велико, и уже при невысокой температуре может достигать ~ 0.1 – 10 Па, а для наблюдения, например, флуоресценции Na^* в парах NaI достаточно $p(\text{Na}^*) \sim 10^{-10}$ Па (это соответствует 10^4 атомам Na в см^3).

В работе [20] показано, что интенсивность континуума СЛ при насыщении аргоном раствора NaCl не зависела от времени между УЗ-импульсами, а интенсивность D-линии Na быстро уменьшалась с увеличением времени между импульсами, причем критическим было время $\approx 3 \times 10^{-4}$ с, что при частоте 16 кГц соответствует пяти периодам колебаний. С точки зрения тепловых теорий, при которых рассматривается схлопывание кавитационного пузырька, эти результаты объяснить невозможно. Согласно теории локальной электризации [3, 4], можно считать, что во многопузырьковых кавитационных полях пузырьки при пульсациях, расщеплении и коалесценции *не схлопываются*, в них могут многократно возникать электрические разряды, и испаряться галогениды. При пульсациях пузырьков без схлопывания пары солей, по нашему мнению, постепенно накапливаются в пузырьках вплоть до достижения стационарной концентрации паров соли в течение 50–60 периодов колебаний, а растворяются в течение ~ 5 периодов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Margulis M.A. Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach Sci. Publ., 1995. P. 543.
2. Noltingk B.E., Neppiras E.A. // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 674.
3. Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 154.
4. Маргулис М.А., Маргулис И.М. // Там же. 1997. Т. 71. С. 1890.
5. Маргулис М.А., Маргулис И.М. // Там же. 1998. Т. 72. С. 752.
6. Jarman P.D. // J. Acoust. Soc. Amer. 1960. V. 32. P. 1459.
7. Griffing V. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 6. P. 939.
8. Suslick K.S., McNamara W.B. III, Didenko Y.T. // Sonochemistry and Sonoluminescence / Ed. by L.A. Crum, T.J. Mason, K.S. Suslick. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Publ., 1999. P. 191–204.

9. *Suslick K.S., Doktycz S.J., Flint E.B.* // *Ultrasonics*. 1990. V. 28. № 5. P. 280.
10. *Yang W., Wang P., Liu Zh. et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000. V. 33. P. 3223.
11. *Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б.* Теоретическая и прикладная плазменная химия. М.: Наука, 1975. 308 с.
12. *Маргулис М.А.* // *Успехи физ. наук*. 2000. Т. 177. № 3. С. 263.
13. *Маргулис И.М., Маргулис М.А.* // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. С. 1871.
14. *Flint E.D., Suslick K.S.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 6987.
15. *Yasui K.* A New Formulation of Bubble Dynamics for Sonoluminescence: Diss. Waseda Univ., 1966.
16. *Matula T.J., Roy R.A.* // *Ultrasonics Sonochem.* 1997. V. 4. P. 61.
17. *Didenko Yu.T., McNamara III W.B., Suslick K.S.* // *Nature*. 2000. V. 407. P. 877.
18. *Barber B.P., Hiller R.A., Lofstedt R., Putterman S.J., Weninger K.R.* // *Phys. Reports*. 1997. V. 281. P. 65.
19. *Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф.* // *Журн. физ. химии*. 1982. Т. 56. С. 875.
20. *Taylor K.J., Jarman P.D.* // *Austral. J. Phys.* 1970. V. 29. P. 319.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.64

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ
МИКРОКАПСУЛЫ: СВЕТОРАССЕЯНИЕ
И КОНФОКАЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ**

© 2006 г. А. В. Дубровский*, Л. И. Шабарчина*, Ю. А. Ким**, Б. И. Сухоруков*

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пуцдино Московской области

**Институт биофизики клетки, Пуцдино Московской области

E-mail: bisukhorukov@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.11.2005 г.

С использованием методов светорассеяния и конфокальной микроскопии получены данные по термочувствительности полиэлектrolитных микрокапсул (ПЭ-микрокапсул), состоящих из четных и нечетных поочередных слоев полиаллиламина и полистиролсульфоната. При формировании таких ПЭ-микрокапсул в качестве “коровой” дисперсной частицы использованы микросферолиты CaCO_3 . Установлено, что как для четного, так и для нечетного числа слоев с ростом температуры и длительности теплового воздействия уменьшается размер капсулы. Предложено термочувствительность ПЭ-микрокапсул оценивать по величине энергии активации, необходимой для изменения под действием тепла параметров их исходной структуры. Показано, что чувствительность к тепловому воздействию ПЭ-микрокапсул с нечетным числом слоев больше, чем для четных. Предложен возможный механизм изменения структурных параметров микрокапсулы при тепловом воздействии на нее.

Полиэлектrolитные нано- и микрокапсулы (ПНМК), изготавливаемые методом поочередного наслаивания противоположно заряженных полиэлектролитов на дисперсные частицы нано- и микро размеров с последующим разрушением этих частиц, служат объектами новой быстро развивающейся области – полимерной нанотехнологии [1–7]. Образование полых капсулы обусловлено наличием в ее полиэлектролитной оболочке “пор”, определяющих одно из основных свойств капсулы – ее полупроницаемость – проницаемость для низкомолекулярных соединений и их мелких агрегатов и непроницаемость для высокомолекулярных веществ и крупных частиц.

Полученные к настоящему времени результаты демонстрируют широкие возможности использования ПНМК при разработке нового класса химических и биохимических реакторов и изучения особенностей протекания физических и химических процессов в малом объеме, при создании нового типа зондов и высокочувствительных сенсоров и разработке оригинальных методов разделения смесей различных органических и неорганических веществ, в частности, выделения из среды ионов тяжелых металлов [1, 2, 7–12]. Впечатляют результаты использования ПНМК в качестве матриц для получения металлических полупроницаемых оболочек с магнитными и проводящими свойствами [13–16]. Наряду с такими исследованиями, имеющими техническую направленность, в настоящее время ведется активная разработка ПНМК применительно к созда-

нию лекарственных препаратов пролонгированного действия с управляемой доставкой. ПНМК в данном случае используются как контейнер для транспортировки лекарственного вещества [3, 17, 18]. Скорость выхода его из капсулы определяется размером пор, регулируемым, например, числом полиэлектролитных слоев, изменением рН и солевого состава среды и, что особенно важно, температурой.

В работах [19–22] исследовалось влияние температуры на полиэлектролитные микрокапсулы (ПЭ-микрокапсулы). Их оболочки состояли из поликатионов и полианионов, относящихся к одному и тому же типу линейных полиэлектролитов, который характеризуется наличием гидрофобного углеводородного остова и боковых остатков с ионогенными группами. Результаты этих работ оказались весьма противоречивыми. Если в [20] нагревание капсул при $\geq 70^\circ\text{C}$ приводило к уменьшению диаметра капсулы и увеличению толщины ее оболочки, то в [22] – наоборот, уже при 70°C капсула расширялась, и соответственно уменьшалась толщина ее оболочки.

Изучение причин расхождения этих данных и механизма структурных превращений ПЭ-микрокапсул при изменении температуры и длительности теплового воздействия нам представляется очень важным для понимания особенностей таких капсул. В связи с этим в настоящей работе приводятся и обсуждаются полученные с использованием методов светорассеяния и конфокальной микроскопии данные по термочувствитель-

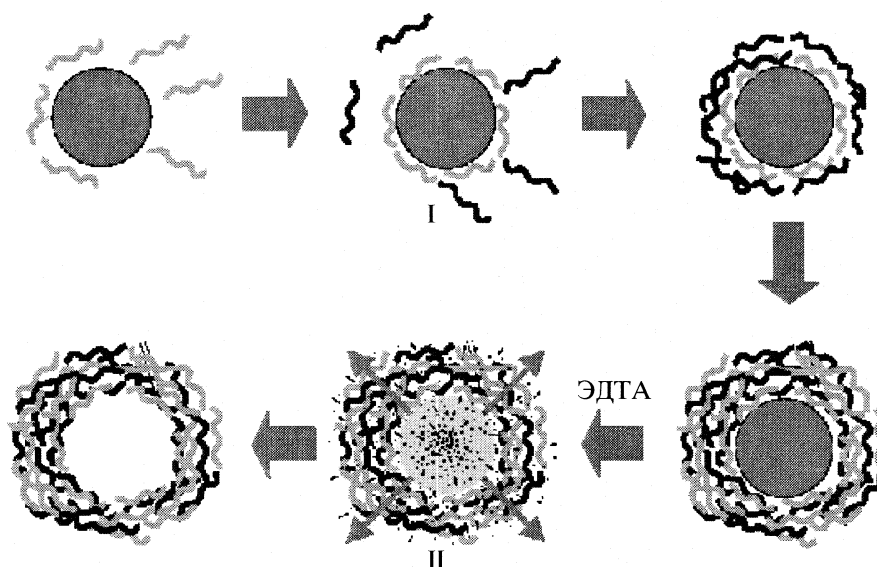


Рис. 1. Схема формирования ПЭ-микрокапсул; I – послойная адсорбция полиэлектролитов, II – разрушение коры (CaCO_3).

ности ПЭ-микрокапсул, состоящих из четных (6) и нечетных (7) поочередных слоев полиаллиламина и полистиролсульфоната.

Одна из особенностей нашей работы состояла в использовании в качестве “коровой” дисперсной частицы для получения ПЭ-капсул микросферолитов CaCO_3 с узким распределением по размеру. Во всех опубликованных работах по влиянию температуры на структурно-функциональные свойства ПЭ-капсул в качестве “кора” использовались монодисперсные меламина-формальдегидные (МФ) частицы. Преимущество сферолитов CaCO_3 при получении как полых, так и заполненных биологически активными молекулами ПНМК, по сравнению с МФ-микрочастицами, разрушающимися лишь при $\text{pH} \sim 1$, состоит в том, что сферолит CaCO_3 способен разрушаться уже при слабом подкислении и даже при нейтральных pH под действием катионсвязывающих агентов таких, как ЭДТА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали полистиролсульфонат натрия (ПСС) с молекулярной массой 70000 и полиаллиламин гидрохлорид (ПАА) с молекулярной массой 70000 фирмы “Aldrich” (Германия), этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) фирмы “Sigma” (Германия), хлорид кальция ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), карбонат натрия, хлорид натрия марки “х.ч.” (“Реахим”).

Получение микросферолитов CaCO_3 . Эквивалентный объем водного раствора CaCl_2 с концентрацией 0.33 М быстро приливали при перемешивании (900 об/мин) к водному раствору Na_2CO_3

той же концентрации [23]. После перемешивания в течение 30 с суспензию образовавшихся частиц оставляли на 5 мин. Далее осадок отфильтровывали на бумажном фильтре, троекратно промывали 50 мл воды и сушили в течение 2 ч в сушильном шкафу при 70°C . Сухие микрочастицы хранили при комнатной температуре в закупоренной емкости. Микрочастицы получались с узким распределением по размеру со средним диаметром 5 мкм.

Приготовление полиэлектролитных микрокапсул. Полиэлектролитные микрокапсулы (ПЭ-микрокапсулы) получали в результате поочередной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов на коровую микрочастицу и ее последующим разрушением [4, 6]. Схема, иллюстрирующая такое постадийное получение ПЭ-микрокапсул, приведена на рис. 1. Поочередную адсорбцию ПСС и ПАА на поверхности микросферолитов CaCO_3 проводили в растворах полиэлектролитов с концентрацией 2 мг/мл, содержащих 0.5 М NaCl . За каждым шагом адсорбции следовала троекратная промывка, необходимая для удаления неадсорбированных молекул полимеров. Частицы отделяли от супернатанта центрифугированием. После нанесения необходимого числа слоев карбонатную основу растворяли в 0.2 М растворе ЭДТА в течение 12 ч. Полученные полые капсулы дополнительно троекратно отмывали водой для удаления продуктов распада кора. Все стадии получения ПЭ-микрокапсул проводили при 20°C .

Малоугловое светорассеяние. Регистрацию малоуглового светорассеяния проводили на приборе Laser scattering particles analyzer (LaSca) (С.-Петербург). Суспензию микрокапсул в воде помещали в

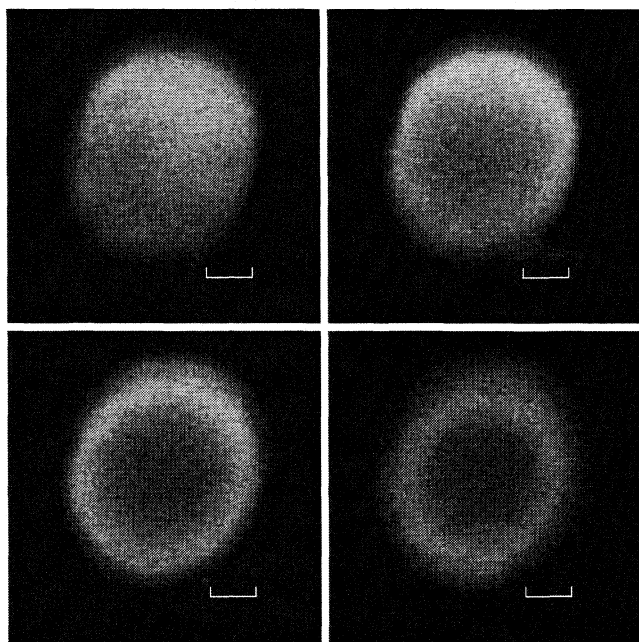


Рис. 2. Конфокальная лазерная микрофотография полиэлектролитных микрокапсул. Оптический срез с шагом 1 мкм. Метка 1 мкм.

кювету, через которую проходит лазерный луч ($\lambda = 650$ нм) под углом 4 град. Сигнал с фотодиодов, установленных за кюветой, регистрировали с помощью ЭВМ. Измерения проводили при постоянном перемешивании и фиксированной температуре.

Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия. Оптические изображения полиэлектролитных капсул в воде получали при использовании Carl Zeiss Laser Scanning Systems LMS 510, оборудованной 63x/1.4 объективом с масляной иммерсией. Для визуализации капсул использовали флуорисцеинизотиоционат, ковалентно связанный с полиаллиламином. Степень модификации полиаллиламина составляла 1 : 50.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичные изображения конфокальных лазерных срезов с определенным шагом полученных нами микрочастиц приведены на рис. 2. Они свиде-

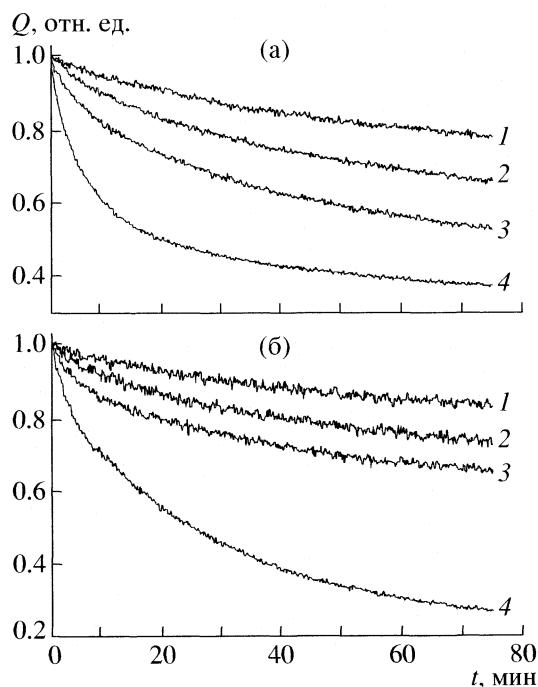


Рис. 3. Кинетические кривые изменения светорассеяния суспензии микрокапсул (ПАА/ПСС)₃ (а) и (ПСС/ПАА)₃/ПСС (б) при различных температурах: (1 – 36°C, 2 – 44°C, 3 – 48°C, 4 – 55°C), концентрация микрокапсул 10⁶ мл⁻¹.

тельствуют от том, что данные частицы представляют собой ПЭ-микрокапсулы. Из рис. 3 видно, как изменяется во времени t светорассеяние Q суспензии этих частиц, содержащих как четное, так и нечетное количество слоев полистиролсульфоната (ПСС) и полиаллиламина (ПАА). В обоих случаях светорассеяние Q со временем уменьшается, а сам эффект усиливается с ростом температуры. Из полученных нами данных оптической и конфокальной микроскопии следует, что понижение Q не связано с уменьшением числа рассеивающих частиц вследствие их агрегации, а является лишь результатом уменьшения их размера. В качестве примера на рис. 4 показано изменение морфологических параметров капсул с четным и нечетным количеством слоев в режиме их прогрева при 60°C в течение 1 ч. Видно, что диаметр капсул

Значения диаметров ПЭ-микрокапсул (d_i , мкм) и соответствующей им интенсивности светорассеяния (Q_i , отн. ед.)

Тип капсул	d_{25}	d_{40}	d_{60}	Q_{25}	Q_{40}	Q_{60}
(ПАА/ПСС) ₃	4.5 ± 0.5	4.2 ± 0.5	3.2 ± 0.5	1	0.81	0.42
(ПСС/ПАА) ₃ ПСС	4.5 ± 0.4	4.2 ± 0.4	3.2 ± 0.4	1	0.86	0.39

Обозначения: d_{25} , d_{40} и d_{60} – диаметр ПЭ-микрокапсул после температурной обработки в течение 1 ч при 25, 40 и 60°C соответственно; Q_{25} , Q_{40} и Q_{60} – интенсивность светорассеяния суспензии ПЭ-микрокапсул после указанных обработок.

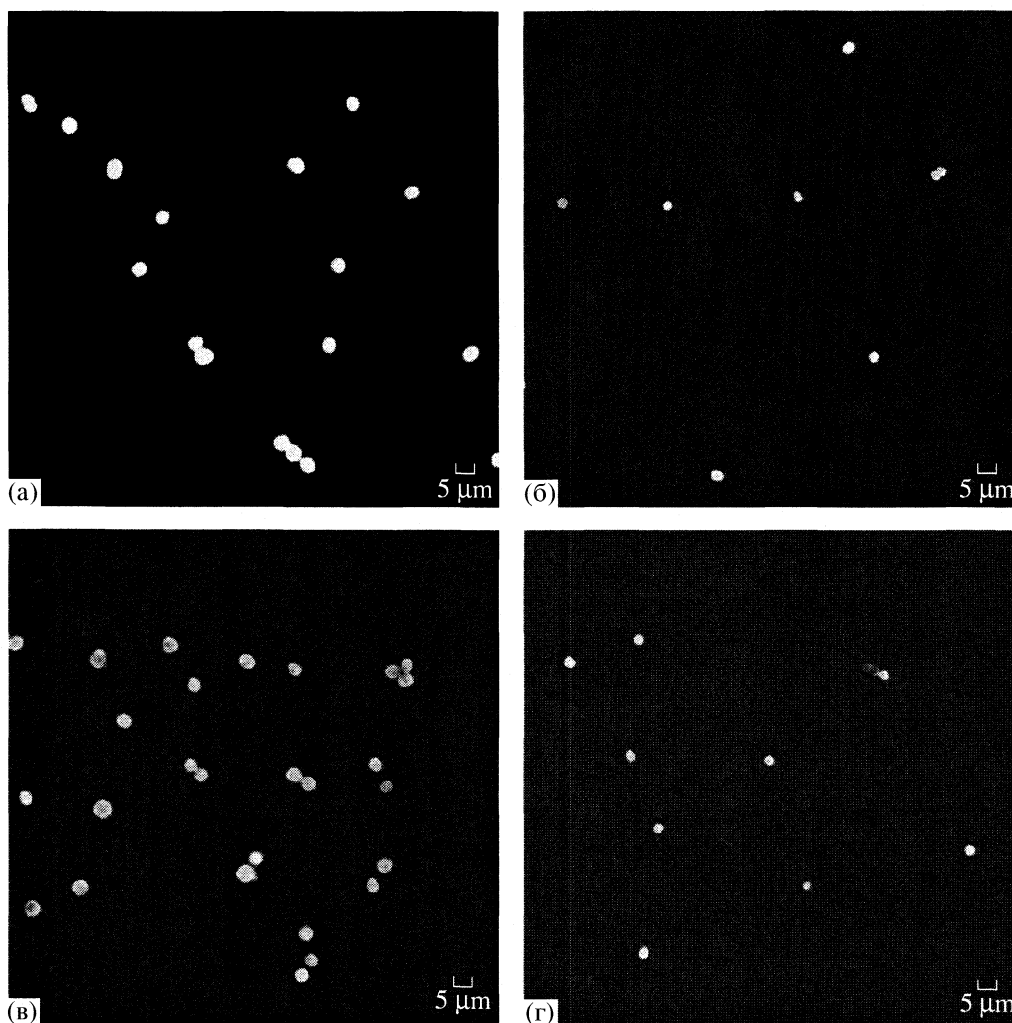


Рис. 4. Конфокальная лазерная микрофотография ПЭ-микрокапсул с четным $(\text{PAA/PSS})_3$ (а, б) и нечетным $(\text{PSS/PAA})_3/\text{PSS}$ (в, г) числом полимерных слоев при 25°C (а, в) и после их инкубации при 60°C в течение 1 ч (б, г).

d в обоих случаях уменьшается. В таблице приведены величины диаметра капсул после их прогрева при 25 , 40 и 60°C . Кроме того, в таблице даны значения светорассеяния в относительных единицах, соответствующие суспензиям микрокапсул с данными диаметрами. Из этих результатов следует, что интенсивность светорассеяния практически линейно зависит от размера капсул.

Полученные нами данные находятся в соответствии с результатами работы [19], в которой ПЭ-микрокапсулы, сформированные на МФ-коре из 8 и 10 слоев полистиролсульфоната и полиаллиамина, подвергали тепловому воздействию в автоклаве при 120°C в течение 20 мин. Исследование проводилось методами электронной, конфокальной и атомно-силовой микроскопии. Было показано, что при таком тепловом воздействии ПЭ-капсула с исходным диаметром 4.6 мкм уменьшается в диаметре более чем в 3 раза. При этом толщина ее оболочки увеличивается в ~ 10 раз.

Используемый в нашей работе метод светорассеяния по сравнению с различными методами микроскопии имеет определенные преимущества для количественной оценки термочувствительности ПЭ-микрокапсул. Нам представляется полезным использовать с этой целью такую величину, как энергия активации (E_a), необходимую для изменения параметров структуры микрокапсулы, подвергаемой тепловому воздействию. В качестве параметра может быть использован диаметр капсулы или пропорциональная ему величина светорассеяния Q . Для измерения E_a нами были найдены начальные скорости v_0 изменения Q при различных температурах для микрокапсул с четным $(\text{PAA/PSS})_3$ и нечетным $(\text{PSS/PAA})_3/\text{PSS}$ числом полимерных слоев. Зависимости $\lg v_0$ от $1/T$ представлены на рис. 5. Полученные из них значения E_a составляют для четных и нечетных ПЭ-микрокапсул 2.56×10^{-3} и 2.09×10^{-3} кал/капс.

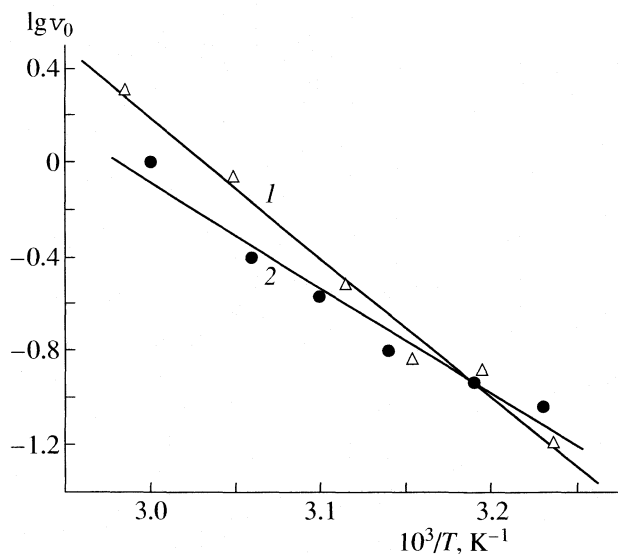


Рис. 5. Зависимости $lg v_0$ от $1/T$ для ПЭ-микрокапсул с четным $(PAA/PSS)_3$ (1) и нечетным $(PSS/PAA)_3/PSS$ (2) числом полиэлектролитных слоев. Концентрация микрокапсул 10^6 мл^{-1} .

соответственно. Из этих данных следует, что чувствительность к тепловому воздействию ПЭ-микрокапсул с нечетным числом слоев несколько больше, чем для четных.

В заключение мы кратко изложим наше представление о возможном механизме уменьшения диаметра и увеличения толщины стенки ПЭ-микрокапсулы при тепловом воздействии на них. Причина, определяющая изменение как этих, так и других, связанных с ними, параметров капсулы, состоит в том, что структура исходно получаемых капсул термодинамически неравновесна, и этим они похожи на многие реально существующие в природе объекты.

При формировании на микродисперсной частице последовательно чередующихся слоев противоположно заряженных линейных полиэлектролитов с гидрофобным цепным остовом образуется полиэлектролитная оболочка сложной пространственной структуры, в которой можно выделить три структурных элемента. Один из них – это участки полиэлектролитных цепей с “комплементарным” электростатическим спариванием и Н-связыванием противоположно заряженных ионогенных групп (А-элемент). В связи с полной или почти полной компенсацией зарядов для него характерны гидрофобные свойства. Участки цепи, где отсутствует “комплементарное” связывание противоположно заряженных ионогенных групп, так называемые “петли” (В-элемент), напротив, обладают гидрофильными свойствами. Третьим структурным элементом оболочки ПЭ-капсулы, также обладающим гидрофильными свойствами,

являются концевые, “комплементарно” несвязанные участки полиэлектролитных цепей (С-элемент).

При повышении температуры возрастает подвижность полимерных цепей и увеличивается количество “комплементарно” связанных противоположно заряженных ионогенных групп и протяженность гидрофобных А-элементов. Одновременно уменьшается доля гидрофильных В-элементов. Таким образом, повышение температуры приводит к увеличению количества ионогенных групп в энергетически более выгодных интерполиэлектролитных дуплексах, которые на определенном этапе способны, вследствие гидрофобных взаимодействий, складываться, образуя компактные структуры, в результате чего утолщается оболочка и уменьшается диаметр ПЭ-капсул. Важным фактором в этом сложном процессе является изменение соотношения электростатических и дисперсионных взаимодействий фрагментов полиэлектролитных цепей на внутренней поверхности капсулы. Ее исходная кривизна задана и стабилизирована в существенной степени строго определенным вкладом электростатического отталкивания и дисперсионного притяжения фрагментов этой поверхности.

С ростом температуры в результате усиления перехода ионогенных групп из В- в А-структурные элементы вклад электростатического отталкивания уменьшается, и усиливается дисперсионное притяжение фрагментов внутренней поверхности. Это, естественно, приводит к возрастанию гидрофобного взаимодействия и соответственно к “стягиванию” полимерных цепей внутрь капсулы.

Таким образом, уменьшение диаметра ПЭ-микрокапсулы и увеличение толщины ее оболочки при повышении температуры обусловлены переходом ионогенных групп из В- в А-структурные элементы полиэлектролитных цепей с образованием гидрофобных интерполиэлектролитных дуплексов и последующим их сворачиванием. Одновременно с этим на внутренней поверхности ПЭ-капсулы ослабляется взаимодействие одноименно заряженных ионогенных групп и увеличивается вклад дисперсионного взаимодействия, приводящего к сжатию капсулы.

Авторы выражают благодарность В.А. Яшину за помощь в работе на конфокальном микроскопе.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 05-04-08128) и Федеральным Агентством по науке и инновациям (гос. контракт № 02.435.11.2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fery A., Möhwald H., Sukhorukov G.B. // Progr. Polymer. Sci. 2005. V. 30(8–9). P. 885.

2. Mohwald H., Donath E., Sukhorukov G.B. // Multilayer Thin Films. Sequential Assembly of Nanocomposite Materials / Ed. by G. Decher, J.B. Schlenoff. Berlin: Wiley-VCH, 2002. P. 363.
3. Sukhorukov G.B. // ACS Symposium Seria 879 "Carrier based Drug Delivery" / Ed. by S. Svenson. Washington, DC: ACS Publisher, 2004. P. 249.
4. Sukhorukov G.B., Donath E., Davis S.A. et al. // Polym. Advan. Technol. 1998. V. 9. P. 759.
5. Caruso F., Caruso R.A., Mohwald H. // Sci. 1998. V. 282. P. 1111.
6. Donath E., Sukhorukov G.B., Caruso F., Davis S.A. // Angew. Chemie. 1998. B. 37. № 16. S. 2202.
7. Sukhorukov G.B., Antipov A.A., Voigt A. et al. // Macromol. Rapid Com. 2001. V. 22. № 1. P. 44.
8. Lvov Y., Antipov A.A., Mamedov A. et al. // Nanoletters. 2001. V. 1. № 3. P. 125.
9. Shchukin D.G. // Langmuir. 2003. V. 19. № 10. P. 4427.
10. Shchukin D.G., Ustinovich E., Sukhorukov G.B. et al. // Adv. Mater. 2005. V. 17. № 4. P. 468.
11. Shchukin D.G., Ustinovich E., Sviridov D.V. et al. // Photochem. Photobiol. Sci. 2003. V. 2. № 10. P. 975.
12. Shchukin D.G., Sukhorukov G.B. // Adv. Materials. 2004. V. 16. № 8. P. 671.
13. Voigt A., Buske N., Sukhorukov G.B. et al. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2001. V. 225. P. 59.
14. Antipov A.A., Sukhorukov G.B., Fedutik Y.A. et al. // Langmuir. 2002. V. 18. № 17. P. 6687.
15. Shchukin D.G., Radtchenko I.L., Sukhorukov G.B. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 86.
16. Erokhina S., Berzina T., Cristofolini L. et al. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2004. V. 272–276. № 2. P. 1353.
17. Sukhorukov G.B., Fery A., Brumen M., Möhwald H. // Phys. Chem. Chem. Physics. 2004. V. 6. № 16. P. 4078.
18. Antipov A.A., Sukhorukov G.B. // Adv. Colloid and Interface Sci. 2004. V. 111. № 1–2. P. 49.
19. Köhler K., Shchukin D.G., Sukhorukov G.B., Möhwald H. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 9546.
20. Leporatti S., Gao C., Voigt A. et al. // Eur. Phys. J. E. 2001. V. 5. P. 13.
21. Ibarz J., Dähne L., Donath E., Möhwald H. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 4059.
22. Gao C., Leporatti S., Moya S. et al. // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 915.
23. Volodkin D.V., Petrov A.I., Prevot M., Sukhorukov G.B. // Langmuir. 2004. V. 20. № 8. P. 3398.

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 “Плеядес Паблшинг, 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, подрисуночные 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.

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 ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследования необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

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.

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.