

Том 68, Номер 12

Декабрь 1994

ISSN 0044-4537

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов



МАИК НАУКА

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 68 № 12 1994 Декабрь

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

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

Ответственный секретарь
В.В. Громов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

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

Москва
Международная академическая
издательская компания "Наука"

СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 12, 1994

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

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- О форме законов многокомпонентной диффузии
В. А. Эткин 2115
- Термодинамика сублимации тетрафенилпорфина
О. А. Голубчиков, Г. Л. Перлович, Б. К. Нанешивили 2120
- Теплоемкость Pr_5Si_3 и Pr_5Si_4 при низких температурах
А. С. Болгар, Н. П. Горбачук, А. В. Блиндер, Н. В. Моисеев 2124
- Модель квантовых осцилляторов для описания термодинамических свойств воды
Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник 2128
- Энтальпии образования $\text{BaCuO}_{2+\delta}$
А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Н. В. Зайцева, С. Н. Мудрецова, А. Ф. Майорова, Ю. Я. Сколис 2132
-

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Сопряжение реакций с выделением и потреблением водорода на системах катализатор–мембрана
Н. В. Орехова, Н. Л. Басов, М. М. Ермилова, В. М. Грязнов 2139
- Влияние нелинейности среды на кинетику твердофазных процессов
С. Ф. Тимашев, Ю. К. Товбин, Л. И. Трахтенберг 2144
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Ионные составляющие термодинамических функций растворов
А. А. Пендин 2152
-

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Квантово-химический расчет электронной структуры аминокпроизводных 4Н-циклопента[*k,l,m*]фенантридин-5,9-диона
Н. В. Королькова, Г. Г. Коноплев, Г. А. Валькова 2158
- Температурная зависимость частот ядерного квадрупольного резонанса и ее аппроксимация на основе молекулярно-либрационной модели
А. Н. Осипенко, Г. Б. Сойфер 2163
- Положительно заряженные малые кластеры воды
Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов 2168
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Новый метод расчета химических потенциалов неподвижных компонентов (резинатов) фазы ионита
Ю. А. Кокотов, А. В. Старцева 2174
- Расчет констант обмена и активностей ионитов по экспериментальным изотермам сверхэквивалентного обмена в системах Ca^{2+} – Na^+ – Cl^- – H_2O –катиониты
Ю. А. Кокотов, А. В. Старцева 2178
- Решение уравнений неравновесной фронтальной *n*-компонентной динамики сорбции для ленгмюровских изотерм смеси
Ю. А. Громов 2183

Связь между величиной молекулярной площадки и константой Генри при адсорбции органических молекул на неспецифическом адсорбенте <i>А. М. Долгонос</i>	2187
Экспресс-оценка времени проскока при адсорбции паров органических растворителей неподвижным слоем активированного угля <i>А. А. Дубков, Х. тер Маат, Дж. Р. Х. Росс, Ф. Г. Ван-ден-Аарсен, Ж. Полдерваарт</i>	2191
Зависимость диффузии от истинной энергии активации реакции в рамках метода "сохранение порядков связей–потенциал Морзе" (ВОС-МР) <i>Е. Шусторович</i>	2196

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Исследование превращений лигнина под действием атомарного кислорода методами инфракрасной спектроскопии и эксклюзионной жидкостной хроматографии <i>Н. А. Мамлеева, А. Н. Митрофанова, Е. М. Бенько, О. М. Книпович, В. В. Лунин</i>	2207
---	------

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Лазерное осаждение металла на диэлектрик. Системы $Al_2O_3/Ni_mL_nX_k$ и $Al_2O_3/Cu(трис)_mX_n \cdot kH_2O$ <i>Ю. В. Серянов, Е. М. Григорьева, Т. А. Большинскова, Л. А. Фоменко, А. Д. Шебалдова</i>	2211
--	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О законе эволюции природных систем <i>С. Ф. Тимашев</i>	2216
Дислокационная модель перехода жидкость–стекло <i>В. И. Бойко, Ю. А. Еришов</i>	2224
Вращательная и поступательная подвижность молекул некоторых аминоспиртов <i>М. Н. Родникова, В. И. Привалов, Ф. М. Самигуллин, В. В. Жакова</i>	2235
Кислородная нестехиометрия в соединениях $PtBa_2Cu_3O_{6+x}$ <i>М. В. Патракеев, И. А. Леонидов, А. А. Лахтин, В. Л. Кожевников, А. В. Николаев</i>	2239

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изменение термодинамических свойств жидких металлов при полиморфных превращениях <i>И. А. Новохатский, В. И. Ладьянов</i>	2244
Растворимость и термодинамика растворения тетрафенилбората цезия в водных растворах 1,2-пропиленгликоля <i>А. П. Красноперова, Т. Д. Панаева, В. И. Рубцов</i>	2246
Ориентационный порядок в жидкокристаллической системе двухосных частиц <i>Э. В. Геворкян, С. В. Яковлев</i>	2249
Особенности термопревращений витамина D на поверхности дисперсных диоксидов кремния <i>О. Г. Дмитренко, И. П. Теренецкая, Н. Ю. Лопухович, В. М. Огенко</i>	2252
Термодинамические аспекты стеклования под давлением <i>В. Ф. Скородумов</i>	2254
Спектры ядерного квадрупольного резонанса ^{127}I иодатов бериллия <i>Д. Л. Загорский, Е. В. Брюхова, М. П. Георгиев</i>	2257

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Усовершенствование методики термоаналитических исследований <i>О. Ф. Шлёнский, В. М. Аристов</i>	2259
Авторский указатель к тому 68 за 1994 г.	2264
Содержание к тому 68 за 1994 г.	2274

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.7:539.219.3

О ФОРМЕ ЗАКОНОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ДИФФУЗИИ

© 1994 г. В. А. Эткин

Тольяттинский политехнический институт

Поступила в редакцию 22.04.93 г.

Показано, что уравнения многокомпонентной диффузии имеют вид: $\mathbf{J}_i = -L_i \nabla \bar{\mu}_i = L_i \sum_k \mathbf{X}_k$, где \mathbf{X}_k – компоненты единственной (результатирующей) силы – отрицательного градиента парциальной мольной энергии i -го компонента $\bar{\mu}_i$. Дано их экспериментальное подтверждение.

Описание процессов многокомпонентной не-изотермической диффузии требует, как известно, соответствующего обобщения закона Фика для объяснения явлений типа восходящей диффузии, термодиффузии и др. Такое обобщение осуществляется обычно на основе теории необратимых процессов (ТНП), в которой постулируется, что скорость любого i -го процесса (поток \mathbf{J}_i) определяется всеми действующими в системе термодинамическими силами \mathbf{X}_j того же (или четного) тензорного ранга [1, 2]. В случае изобарно-изотермической диффузии в отсутствие внешних силовых полей в качестве таких сил в ТНП фигурируют отрицательные градиенты химических потенциалов μ_i всех независимых компонентов системы, причем каждый из этих потенциалов рассматривается как функция их концентраций $c_k (i, j, k = 2, 3, \dots, K)$. В результате законы многокомпонентной диффузии принимают вид [2, 3]

$$\mathbf{J}_i = - \sum_{j=2}^K L_{ij} \nabla \mu_j = - \sum_{j=2}^K \sum_{k=2}^K L_{ij} \mu_{ik} \nabla c_k, \quad (1)$$

где L_{ij} – феноменологические коэффициенты, μ_{ik} – сокращенное обозначение производной $(\partial \mu_i / \partial c_k)$.

Дальнейшее упрощение формы записи уравнений (1) с введением коэффициентов диффузии

$$D'_{ik} = \sum_{j=2}^K L_{ij} \mu_{ik}$$

не меняет существа дела, сохраняя количество кинетических L_{ij} и термодинамических μ_{ik} факторов, влияющих на диффузию i -го компонента. Их общее число составляет $(K - 1)^2$, что вынуждает исследователей прибегать к ряду допущений. При изучении диффузии в металлах чаще всего пренебрегают обеими суммами (1) и используют так называемое приближение Бирченалла–Мейля

$$\mathbf{J}_i = -(L_{ii} RT/a_i) \nabla a_i = -D_i^* \nabla c_i \quad (2)$$

или приближение Даркена

$$\mathbf{J}_i = -L_{ii} \nabla \mu_i = \left(D_i^* \frac{\partial a_i}{\partial c_i} \right) \nabla c_i = -D_i \nabla c_i, \quad (3)$$

в которых химический потенциал $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$ представлен известным образом через его стандартное значение μ_i^* и активность данного компонента по Льюису a_i , а зависимость i -го диффузионного потока от градиентов концентрации j -х компонентов учитывается косвенно через выражения истинных $(D_i^* = L_{ii} RT/a_i)$ или эффективных $(D_i = D_i^* \partial a_i / \partial c_i)$ коэффициентов диффузии с помощью ряда эмпирических или полуэмпирических соотношений [4].

При многочисленных обсуждениях справедливости указанных приближений и вносимой ими погрешности никогда не ставился под сомнение сам постулат Онсагера, требующий введения в уравнения диффузии дополнительных членов $L_{ij} \nabla \mu_j$ для учета взаимодействия потоков (являющихся, вообще говоря, независимыми (независимыми) и предполагающий, что термодинамические силы \mathbf{X}_j , определяемые из выражения для скорости возникновения энтропии $P = \partial \Delta_i S / \partial \tau = \sum_j \mathbf{X}_j \mathbf{J}_j$, не исчезают вместе с одноименными потоками \mathbf{J}_j и продолжают влиять на другие, i -е потоки \mathbf{J}_i .

Противоположная точка зрения, согласно которой для каждого независимого процесса существует и может быть найдена единственная (результатирующая) сила, определяющая этот процесс со всеми сопутствующими ему эффектами наложения и исчезающая вместе с одноименным потоком, была сформулирована впервые в [5] и обоснована в [6] для прерывных (вентильных) систем. Представляет интерес распространить это положение на стационарные процессы в непрерывных средах и подтвердить его справедливость

на имеющемся экспериментальном материале для многокомпонентной диффузии в металлах.

Рассмотрим произвольную континуальную систему, характеризующуюся определенными стационарными полями температур T , давлений p , концентраций $k = x$ компонентов c_k и т.п. Если в рассматриваемой системе в некоторый момент времени устранена искусственная фиксация $k = x$ сил X_k с номерами $K + 1, K + 2, \dots, n$, то в ней начнется диффузионный процесс перераспределения компонентов, заканчивающийся, как известно, установлением нового стационарного состояния K -го порядка, характеризующегося исчезновением сопряженных с незафиксированными силами потоков J_k и минимальной диссипацией

$$\Psi = \sum_i^K X_i J_i.$$

Это можно показать на основе известной теоремы Пригожина [2, 3]. Представив диссипативную функцию в виде

$$\Psi = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k$$

и дифференцируя ее по незафиксированным силам X_i с номерами $K + 1, K + 2, \dots, n$ в предположении их независимости с последующим приравнованием производной нулю, найдем

$$\begin{aligned} \partial\Psi/\partial X_i &= \sum_{i=K+1}^n (L_{ik} + L_{ki}) X_k = \\ &= 2 \sum_{i=K+1}^n L_{ik} X_k = 2J_k = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Однако стационарное состояние того же K -го порядка можно достичь, искусственно фиксируя потоки J_1, J_2, \dots, J_K ($K < n$) на уровне их стационарных значений J_i^0 . Тогда, представляя диссипативную функцию через потоки $\Psi = \sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k$ (где R_{ik} – матрица коэффициентов сопротивления, обратная матрице L_{ik}) и дифференцируя это выражение по незафиксированным потокам J_i с номерами $K + 1, K + 2, \dots, n$, найдем аналогичным образом в предположении независимости потоков [2, 3]:

$$\begin{aligned} \partial\Psi/\partial J_i &= \sum_{i=K+1}^n (R_{ik} + R_{ki}) J_k = \\ &= 2 \sum_{i=K+1}^n R_{ik} J_k = 2X_k = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Рассматривая (4) и (5) совместно, находим, что оба способа задают одно и то же стационарное

состояние с диссипацией $\Psi = \sum_i^K X_i J_i^0$, поскольку зафиксированные потоки и силы в обоих случаях по условию одинаковы, а незафиксированные силы X_k либо потоки J_k не дают вклада в величину Ψ вследствие обращения в нуль их произведения $X_i J_i$. Следовательно, независимые потоки и сопряженные с ними силы исчезают одновременно, что и требовалось доказать.

Это положение свидетельствует о том, что ТНП не свободна от внутренних противоречий. Действительно, если бы эффекты наложения были вызваны взаимодействием потоков, то в стационарном состоянии K -го порядка, когда $n - K$ этих потоков исчезает, прекратилось бы и влияние на них оставшихся K процессов. Между тем именно при $J_{K+1}, J_{K+2}, \dots, J_n = 0$ эффекты наложения в данных процессах, называемые стационарными, проявляются особенно заметно [2, 3]. Таким образом, причину появления разнообразных эффектов при одновременном протекании не связанных процессов следует искать не в наложении потоков J_i , а в обычном, известном еще из механики наложении компонент X_k результирующей силы X_i , каковыми в уравнении (1) являются составляющие $\mu_k \nabla c_i$ градиента химического потенциала $\nabla \mu_i$. Последнее означает, что каждый независимый поток определяется всеми компонентами результирующей (термодинамической) силы, а совместимая с термодинамикой форма законов переноса (в том числе многокомпонентной диффузии) приобретает вид

$$J_i = L_i X_i = L_i \sum_{k=2}^n X_k, \quad (6)$$

в котором поток J_i исчезает одновременно с силой X_i .

Приближение Даркена внешне соответствует этой форме, однако вызывает сомнение характер ее движущей силы $-\nabla \mu_i$. Согласно фундаментальному соотношению Гиббса

$$dU = TdS - pdV + \sum_{k=2}^n \mu_k dN_k \quad (7)$$

(где U, S, V и N_k – внутренняя энергия, энтропия, объем и число частиц k -го рода), химический потенциал k -го компонента

$$\mu_k = u_k - Ts_k + pv_k. \quad (8)$$

Следовательно, при $p, T = \text{const}$ в силу условия $du_k = Tds_k - pdv_k$ имеем

$$[d\mu_k]_{p,T} = -s_k dT + v_k dp = 0. \quad (9)$$

Это обнажает искусственность введения в ТНП концентрационной зависимости химического потенциала в виде $[d\mu_k]_{p,T} = \sum_i \mu_{ki} dc_i$ [2, 3]. Между

тем, найти истинную термодинамическую силу диффузии несложно. Для этого необходимо, приступая к ее термодинамическому исследованию, прежде всего привести соотношение (7) к виду, содержащему действительно независимые переменные, поскольку в реальных условиях диффузии k -го компонента в какую-либо область открытой системы изменяется, вообще говоря, не только ее объем V и энтропия S , но и их удельные значения v и s , зависящие от состава системы. Поэтому за независимые переменные в уравнении (7), на основе которого будет находиться потоки, следует принять удельные объемы и энтропии ее независимых компонентов v_k и s_k . Рассматривая U , V и S как функции T , p и N_k , имеем

$$dU = (\partial U/\partial T) dT + (\partial U/\partial p) dp + \sum_k (\partial U/\partial N_k) dN_k = [dU]_{N_k} + \sum_k \bar{u}_k dN_k, \quad (10)$$

$$dS = (\partial S/\partial T) dT + (\partial S/\partial p) dp + \sum_k (\partial S/\partial N_k) dN_k = [dS]_{N_k} + \sum_k \bar{s}_k dN_k, \quad (11)$$

$$dV = (\partial V/\partial T) dT + (\partial V/\partial p) dp + \sum_k (\partial V/\partial N_k) dN_k = [dV]_{N_k} + \sum_k \bar{v}_k dN_k. \quad (12)$$

Сумма двух первых членов правой части выражений (10) - (12) определяет изменение энергии, энтропии и объема всех K компонентов закрытой системы неизменного состава, так что

$$[dU]_{N_k} = \sum_k N_k du_k, \quad [dS]_{N_k} = \sum_k N_k ds_k, \quad (13)$$

$$[dV]_{N_k} = \sum_k N_k dv_k.$$

Последние же члены (10) - (12), найденные в условиях постоянства интенсивных параметров, определяют так называемые парциальные молярные значения внутренней энергии \bar{u}_k , энтропии \bar{s}_k и объема \bar{v}_k . Подставляя выражения (10) - (12) в (7), приходим к специфической форме соотношения Гиббса для процессов изобарно-изотермической диффузии:

$$dU = \sum_{k=1}^K N_k T ds_k - \sum_{k=1}^K N_k p dv_k + \sum_{k=1}^K \bar{u}_k dN_k, \quad (14)$$

где $\bar{u}_k = \mu_k + T s_k - p v_k = u_k + T(\bar{s}_k - s_k) - p(\bar{v}_k - v_k)$ - потенциал k -го компонента, названный в [5] диффузионным. В отличие от химического потенциала μ_k , он включает в себя так называемую теплоту переноса k -го компонента $Q_k^* = T(\bar{s}_k - s_k)$, выраженную через термодинамические переменные, а также величину $L_k^* = p(\bar{v}_k - v_k)$, которую следовало бы назвать изотермической работой смешения (растворения). Величины Q_k^* и L_k^* характеризуют тепловые и объемные эффекты, возникающие в газах, жидкостях и металлах при добавлении к ним какого-либо вещества, взаимодействующего с компонентами системы [6]. Другое отличие потенциала \bar{u}_k от μ_k заключается в его явной зависимости от состава системы. Действительно, рассматривая \bar{u}_k как функцию T , p и c_l и учитывая, что $du_k = T ds_k - p dv_k$, имеем

$$d\bar{u}_k = T d\bar{s}_k - p d\bar{v}_k + (\bar{s}_k - s_k) dT - (\bar{v}_k - v_k) dp. \quad (15)$$

Поскольку при $p, T = \text{const}$ единственной причиной изменения удельной энергии является изменение состава, то первые два члена правой части (15) отражают концентрационную зависимость парциальной внутренней энергии:

$$[d\bar{u}_k]_{p, T} = T d\bar{s}_k - p d\bar{v}_k = \sum_l (\partial \bar{u}_k / \partial c_l) dc_l. \quad (16)$$

Рассмотрим теперь произвольную прерывную систему типа сварной диффузионной пары в процессе ее отжига. Поскольку диффузия k -го компонента из одной части сварной пары в другую не вызывает изменения числа частиц других компонентов в них, а также их удельных энтропий s_k и объемов v_k , то потоки компонентов, определяемые соотношением

$$J_k = -dN_k' / d\tau = dN_k'' / d\tau,$$

оказываются независимыми как друг от друга, так и от процессов теплопроводности и объемной деформации (типа эффекта Киркендалла [4]). В таком случае нетрудно найти единственную (термодинамическую) силу X_k , обуславливающую процесс диффузии со всеми сопровождающими его эффектами. Обозначая параметры указанных частей пары одним и двумя штрихами, на основании (7) или (10) можем написать для случая изобарно-изотермической диффузии

$$dU/d\tau = (dU' + dU'')/d\tau = \sum_{k=2}^K \left(\bar{u}_k' dN_k' / d\tau + \bar{u}_k'' dN_k'' / d\tau \right) = \sum_{k=2}^K \left(\bar{u}_k'' - \bar{u}_k' \right) J_k. \quad (17)$$

Таким образом, энергообмен, связанный с потоком J_k , возможен только в том случае, когда разность $(\bar{u}_k'' - \bar{u}_k')$ отлична от нуля. Иными словами, истинной (и притом единственной) термодинамической силой процесса диффузии какого-либо независимого компонента является отрицательный градиент (или перепад) его парциальной молярной энергии, а развернутая форма закона многокомпонентной диффузии имеет вид

$$J_i = -L_i \nabla \bar{u}_i = -L_i \left[\sum_{k=2}^K (\partial \bar{u}_i / \partial c_k) \nabla c_k + (\bar{s}_k - s_k) \nabla T - (\bar{v}_k - v_k) \nabla p \right]. \quad (18)$$

Благодаря наличию в выражении (18) компонент $X_{is} = -(\bar{s}_k - s_k) \nabla T$ и $X_{iv} = (\bar{v}_k - v_k) \nabla p$ силы $X_i = -\nabla \bar{u}_i$ оно описывает наряду с обычной (концентрационной) диффузией термо- и бародиффузию [7]. При этом (18) содержит всего лишь $(K-1)$ феноменологический коэффициент против $(K-1)^2$ в ТНП, что позволяет выразить стационарные эффекты Дюфура, Соре и т.п. исключительно через термодинамические переменные из условия $X_i = 0$, не прибегая при этом к соотношениям взаимности Онсагера. Аналогичный метод был применен в [7] к исследованию термомеханических, термоосмотических, термоэлектрических, электрокинетических и термогальваномагнитных явлений. Однако нам еще не удалось подтвердить экспериментально те следствия, которые вытекают исключительно благодаря дальнейшему сокращению числа феноменологических коэффициентов L_{ij} . В этом плане несомненный интерес представляет многокомпонентная диффузия.

Выражению (18) легко придать форму обобщенного закона Фика, если ограничиться случаем изобарно-изотермической диффузии и ввести коэффициенты диффузии соотношением

$$D_{ik} = L_i (\partial \bar{u}_i / \partial c_k), \quad (19)$$

тогда

$$J_i = \sum_{k=2}^K D_{ik} \nabla c_k. \quad (20)$$

Выражение (20) отличается от (1) значительно более простой формой представления коэффициентов диффузии (19), допускающей непосредственную экспериментальную проверку. В частности, из (19) непосредственно следует простое соотношение между термодинамическими и кинетическими факторами диффузии

$$D_{ii} / (\partial \bar{u}_i / \partial c_i) = D_{ik} / (\partial \bar{u}_i / \partial c_k). \quad (21)$$

Такого рода взаимосвязь была установлена ранее Брауном и Киркалди в приближении Даркена [8], которая отличалась от (21) лишь тем, что в ней вместо $(\partial \bar{u}_i / \partial c_k)$ фигурировали производные $(\partial \mu_i / \partial c_k)$, выражающие ту же концентрационную зависимость термодинамической силы X_i .

Используем теперь условие одновременного исчезновения потока J_k и его термодинамической силы X_k . Такое состояние "частичного равновесия" достигается в сварных диффузионных парах для сравнительно быстро диффундирующих компонентов и сопровождается возникновением скачков концентрации на границе сварки [4]. Переходя поэтому в (20) к интегральной форме представления компонент результирующей силы $X_{kl} = -\Delta c_l / \delta$ и $X_k = -\Delta \bar{u}_k / \delta$ (где δ — произвольная толщина зоны сварки), из выражений (16) и (21) при $X_k = 0$ находим

$$\sum_{l=2}^K D_{kl} \Delta c_l = 0. \quad (22)$$

В частном случае трехкомпонентных систем с медленно диффундирующим третьим компонентом

$$D_{23} = D_{22}(c_2' - c_2'') / (c_3'' - c_3'), \quad (23)$$

где c_2' , c_2'' и c_3' , c_3'' — концентрации примесей по обе стороны границы сварки. Соотношение (23) было получено ранее методом уравнивания активностей (предполагающим равенство a_k' и a_k'' в обеих частях пары в состоянии частичного (текущего) равновесия) и подтверждено экспериментально на ряде металлических сплавов на основе железа [4]. Заметим, что в (23) замена производной $(\partial \mu_i / \partial c_k)$ на $(\partial \bar{u}_i / \partial c_k)$ уже не играет роли, поскольку коэффициенты диффузии D_{23} и D_{22} определялись из эксперимента.

Еще одно соотношение можно получить на основании выражения (16), которое после интегрирования от состояния $c_l = 0$ принимает вид

$$[\Delta \bar{u}_k]_{p,T} = \sum_{l=2}^K \bar{u}_{kl} c_l, \quad (24)$$

где $\bar{u}_{kl} = \partial \bar{u}_k / \partial c_l$. Сопоставляя (24) с аналогичным выражением для бинарной системы $[\Delta \bar{u}_k]_{p,T} = \bar{u}_{kk} c_k$ и используя соотношение (21), найдем выражение для так называемого "коэффициента распределения" k -го компонента $f = c_k' / c_k''$, пред-

ставляющего собой соотношение его концентрации в бинарной и исследуемой системе:

$$f = 1 + \sum_{l=3}^k \kappa_{kl} c_l, \quad (25)$$

где $\kappa_{kl} = D_{kl}/D_{kk}c_l$ – так называемый параметр взаимного влияния k -го и l -го компонентов.

Выражение (25) отличается от ряда эмпирических соотношений типа формулы Вагнера [4] и представляет принципиальный интерес, поскольку оно непосредственно связывает равновесные концентрации с трудноизмеримыми “недиагональными” коэффициентами диффузии D_{kl} . Для его проверки привлечем наиболее широко представленные данные по распределению углерода в аустените (табл. 1). Коэффициент взаимного влияния углерода (второй компонент) и хрома (третий компонент) в рассматриваемом диапазоне концентраций остается практически постоянным и равным $\kappa_{23} = -10.7$ [9]. Расчетные значения f найдены из выражения (25) и сопоставлены с данными трех независимых экспериментов [4, 10, 11]. Как следует из табл. 1, согласие результатов расчета со средними экспериментальными данными вполне удовлетворительное. В качестве другого примера рассмотрим трехкомпонентную систему Fe + Si + Cr, представляющую не только теоретический, но и практический интерес в связи, например, с силицированием хромистых сталей. Теоретические расчеты подобных систем, образующих растворы замещения, особенно сложны [4], поэтому возможность находить “недиагональные” коэффициенты диффузии в законах (20) из условий частичного равновесия имеет немаловажное значение. Исследовались диффузионные пары (Fe + Si)–(Fe + Cr) с различным содержанием кремния и хрома. Экспериментальное значение f (табл. 2) определялось как отношение концентрации кремния в железе и в сплаве [8]; отношение D_{23}/D_{22} находилось из выражения (23).

Данные табл. 2 свидетельствуют о достаточно хорошем совпадении экспериментальных и расчетных значений f . Небольшое систематическое отклонение расчетных значений f от экспериментальных может быть объяснено пренебрежением величиной c_3^2 в выражении (23).

Таким образом, данные экспериментов подтверждают, что термодинамическая форма законов многокомпонентной диффузии намного проще постулированной Онсагером и содержит меньшее количество кинетических коэффициентов. Иными словами, положение о единственно-

Таблица 1. Коэффициенты распределения углерода в аустените

C, ат. %		Cr, ат. %	Расчет	[4]	[10]	[11]
Железо	Сплавы					
2.28	7.81	6.38	0.47	0.35	0.57	0.38
2.21	4.76	6.58	0.44	0.52	0.46	0.41
1.15	2.85	6.7	0.42	0.43	0.41	0.40
0.74	1.64	6.78	0.41	0.47	0.38	0.41

Примечание. Данные [4, 10, 11] – экспериментальные результаты. Указано содержание углерода после отжига.

Таблица 2. Рассчитанные (f_p) и экспериментальные (f_s) значения коэффициента распределения кремния в диффузионных парах (Fe + xSi)–(Fe + yCr)

x, %	y, %	D_{23}/D_{22}	κ_{23}	f_p	f_s
1	6.7	0.03	3.00	1.20	1.30
2	6.7	0.07	3.50	1.24	1.27
3	6.7	0.11	3.66	1.26	1.33
4	6.7	0.15	3.75	1.26	1.33
3	1	0.10	3.33	1.04	1.15
3	3	0.09	3.00	1.09	1.20
3	4	0.10	3.33	1.14	1.25
3	6.7	0.10	3.33	1.23	1.33

сти термодинамической силы находит экспериментальное подтверждение и в процессах обычной (концентрационной) диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
2. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
3. Onsager L. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1945 - 46. V. 46. P. 241.
4. Криштал М.А., Волков А.И. Многокомпонентная диффузия в металлах. М.: Metallurgia, 1985.
5. Эткин В.А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 6. С. 1660.
6. Эткин В.А. // Там же. 1991. Т. 65. № 3. С. 642.
7. Эткин В.А. Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Саратов: Изд-во СГУ, 1991. 168 с.
8. Brown L.C., Kirkaldy J.S. // Trans. AIME. 1969. V. 230. P. 223.
9. Kirkaldy J.S., Purdy G.R. // Canad. J. Phys. 1962. V. 40. № 2. P. 208.
10. Chipman J., Brush E.F. // Trans. AIME. 1968. V. 242. P. 35.
11. Shenk H., Kaiser H. // Arc. Eisenhütten. 1960. B. 31. № 4. S. 227.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:(547.979.733+542.959.1)

ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

© 1994 г. О. А. Голубчиков, Г. Л. Перлович, Б. К. Нанеишвили

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 04.10.93 г.

Методом переноса вещества инертным газом измерено давление (p) насыщенного пара тетрафенилпорфина (H_2T) при 540 - 670 К. Установлено существование четырех кристаллических модификаций H_2T : низко- (I) и высокотемпературной (II) сублимированного H_2T , низко- (III) и высокотемпературной (IV) кристаллизованного из бензола H_2T ; фазовые переходы $I \rightleftharpoons II$ и $III \rightleftharpoons IV$ происходят при 630 и 570 К соответственно. Температурная зависимость p представлена в виде: $\ln p = a + b/T$.

Химические превращения порфиринов, как правило, осуществляются в растворах. Кинетические и термодинамические параметры жидкофазных реакций порфиринов очень сильно зависят от сольватации реагентов [1 - 4]. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по термохимии растворения порфиринов [5 - 8]. Однако для определения термодинамических параметров сольватации необходимы надежные данные об энергии кристаллической решетки порфиринов. К сожалению, они получены лишь в единичных случаях и в очень узком температурном интервале [9, 10]. В современной литературе отсутствуют данные о термодинамике полиморфных превращений порфиринов. Эти пробелы отчасти восполняются данной работой на примере тетрафенилпорфина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрафенилпорфин (H_2T) получали по методу [11] и очищали хроматографией с последующей перекристаллизацией из смеси бензол-метанол и заключительной сублимацией в токе азота.

Для измерения давления насыщенного пара использовали метод переноса вещества при помощи инертного газа-носителя (азота), аналогичный [12]. H_2T наносили на стеклянные шарики упариванием бензольного раствора или с помощью сублимации. Шарики помещали в малоинерционную трубчатую печь с длиной рабочей зоны 100 мм, позволяющую термостатировать вещество в интервале 300 - 675 К с погрешностью ± 0.5 К. Через нагретые шарики достаточно медленно пропускали ток азота, который переносит насыщенный пар H_2T в холодильник, где происходит кристаллизация порфирина. Полученные кристаллы H_2T растворяли определенным количеством хлороформа, и массу перенесенного вещества (g , г) определяли спектрофотометрически, используя прибор Спекол-211. Зная расход газа (h , л/ч) и вре-

мя проведения эксперимента (t , ч), давление насыщенного пара (p , Па) при данной температуре T можно рассчитать по формуле

$$p = \frac{g RT}{M ht} \times 10^3, \quad (1)$$

где M - молекулярная масса H_2T и R - универсальная газовая постоянная.

Экспериментально установлено, что термодинамическое равновесие при сублимации H_2T устанавливается при расходе газа-носителя 1.2 - 1.6 л/ч. Средняя квадратичная погрешность определения давления насыщенного пара при данной температуре по результатам пяти параллельных замеров составляет 5 - 7%. Экспериментальные данные суммированы в табл. 1.

Сублимация в токе азота оказалась эффективным способом тонкой очистки H_2T . В работе [13] установлено, что наряду с примесями тетрафенилхлорина синтетический H_2T содержит небольшие количества парамагнитных соединений непорфириновой природы, которые не удается удалить хроматографическим методом. Для того чтобы избавиться от них, а заодно и от хлорина, авторы [13] предложили обрабатывать H_2T 50 - 100-кратным избытком PbO_2 . Анализ сублимированного в токе азота H_2T методом ЭПР показал, что парамагнитные примеси в порфирине отсутствуют. Сублимация позволяет также избавиться от тетрафенилхлорина, если его содержание в исходном H_2T не превышает 5%. В качестве теста на хлориную примесь использовали отношение интенсивностей первой (647) и второй (590 нм) полос поглощения H_2T в бензоле. В очищенном образце оно равно 0.651 [13] и увеличивается с появлением примесного тетрафенилхлорина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгеноструктурный химический анализ (РСХА) показал, что H_2T имеет по крайней мере две кристаллические модификации. При вакуумной сублимации образуются кристаллы с тетрагональной элементарной ячейкой [14]. Медленной кристаллизацией из диоксанового раствора получена триклинная форма H_2T [15]. Монокристаллы H_2T , выделенные из бензольного и хлороформового растворов, оказались "мягкими", не пригодными для рентгеноструктурного анализа [15].

Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют, что при $T < 580$ К давление насыщенного пара над образцом H_2T , кристаллизованном из бензола, почти на порядок выше, чем над сублимированным. По-видимому, из раствора выпадает бензольный кристаллосольват, который при небольшом нагревании, возможно, уже при комнатной температуре, теряет кристаллизационный растворитель с образованием разрыхленной кристаллической решетки. Отсутствие бензола в кристаллах H_2T при $T > 540$ К доказано прямым анализом состава пара над образцом, а также косвенно по независимости давления насыщенного пара H_2T от парциального давления бензола, специально добавленного в газ-носитель.

На рис. 1 показана температурная зависимость давления насыщенного пара H_2T , кристаллизованного из бензольного раствора и сублимированного. В обоих случаях графики в координатах $\ln p - 1/T$ представляют собой прямые с изломом, соответствующим фазовому переходу первого рода. Таким образом, для H_2T обнаружено четыре кристаллические модификации: низко- (I) и высокотемпературная (II) формы сублимированного H_2T , низко- (III) и высокотемпературная (IV) формы кристаллизованного из бензола H_2T . Переходы $I \rightleftharpoons II$ и $III \rightleftharpoons IV$ совершаются при 630 и 570 К соответственно.

Для того чтобы убедиться в их обратимости, образец H_2T нагревали выше температуры фазового перехода на 10 К, измеряли давление насыщенного пара и затем по возможности быстро ох-

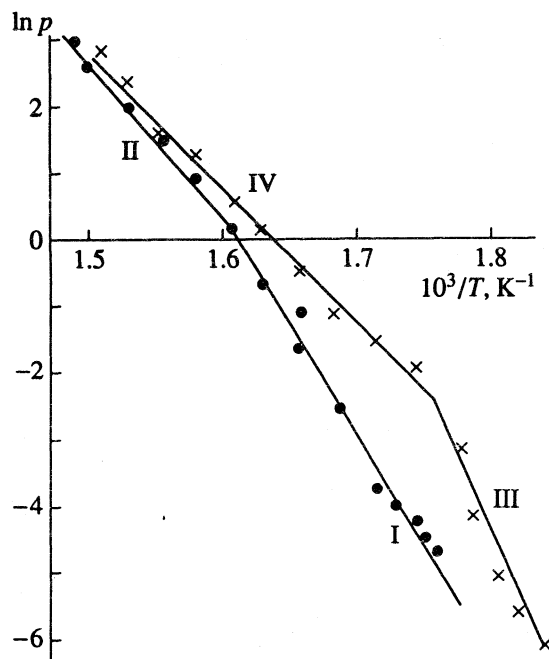


Рис. 1. Температурные зависимости давления насыщенного пара тетрафенилпорфина: I, II – сублимированного; III, IV – кристаллизованного из бензола.

лаждали на 30 - 50 К. На рис. 2 показан типичный график изменения давления пара H_2T по мере превращения высокотемпературной модификации в низкотемпературную. Крестиком отмечена теоретически ожидаемая величина p высокотемпературной формы. Равновесное давление насыщенного пара, характерное для низкотемпературной формы H_2T , устанавливается через 8 - 10 ч. Последующий нагрев этого же образца выше температуры фазового перехода уже при первом измерении дает величину p , соответствующую высокотемпературной модификации.

Температурную зависимость давления насыщенного пара модификаций I - IV аппроксимировали линейным уравнением

$$\ln p = a + b/T. \quad (2)$$

Таблица 1. Температурная зависимость давления насыщенного пара (p , Па), сублимированного (1) и кристаллизованного (2) из бензола H_2T

T, K	1	2	T, K	1	2	T, K	1	2
543	–	0.00264	573	0.0159	0.151	633	2.92	3.80
548	–	0.00417	578	0.0202	–	643	4.78	4.88
553	–	0.0072	583	0.0264	0.243	653	7.91	11.4
558	–	0.0180	593	0.087	0.356	663	–	18.2
563	0.0046	0.0496	603	0.218	0.642	668	14.7	–
568	0.0095	–	613	0.581	1.24	673	20.6	–
571	0.0118	–	623	1.24	2.01			

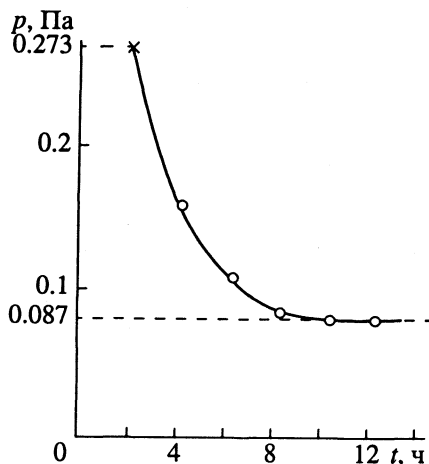


Рис. 2. Кинетика изменения давления насыщенного пара H_2T при переходе высокотемпературной модификации в низкотемпературную; 593 К, сублимированный H_2T .

Энтальпию сублимации ($\Delta H_{\text{субл}}$) рассчитывали по уравнению Клапейрона–Клаузиуса

$$\Delta H_{\text{субл}} = -R \frac{d(\ln p)}{d(1/T)}, \quad (3)$$

энтропию сублимации ($\Delta S_{\text{субл}}^\circ$) – из температурной зависимости стандартной энергии Гиббса

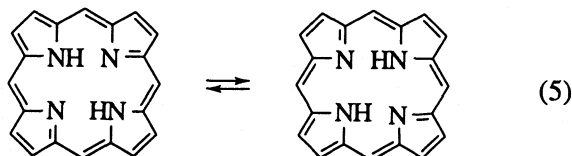
$$\Delta S_{\text{субл}}^\circ = -d(\Delta G_{\text{субл}}^\circ)/dT. \quad (4)$$

Соответствующие параметры представлены в табл. 2.

Несмотря на близость величин $\Delta H_{\text{субл}}$, $\Delta S_{\text{субл}}^\circ$ и параметров a , b уравнения (2) для высокотемпературных форм соответственно сублимированного и кристаллизованного H_2T , по-видимому, это – разные кристаллические модификации. Сопоставление первичных экспериментальных данных по давлению насыщенного пара над II и IV (табл. 1, рис. 1) показывает, что различия в величинах p , измеренных при одинаковых температурах, выходят за пределы погрешности определения Δp (~10%).

Из двух низкотемпературных модификаций H_2T у сублимированного давление насыщенного пара на порядок ниже, чем у кристаллизованного. Однако, против ожидания, величина $\Delta H_{\text{субл}}$ для III оказалась на 100 кДж/моль выше, чем для I. Высокая упругость пара над III предопределяется не энергетическим, а энтропийным фактором.

Особенностью тетрагональной кристаллической решетки сублимированного H_2T является возможность быстрых в масштабе времени эксперимента NH-таутомерных превращений его молекул:



Это следует из данных РСХА [14], в соответствии с которыми два центральных атома водорода равномерно распределены между четырьмя атомами азота, и молекула H_2T относится к точечной группе симметрии D_{4h} , а не D_{2h} , как каждый из таутомеров. Превращение одного таутомера в другой требует некоторого изменения длины каждой C–C- и C–N-связи. Сравнение величин анизотропных термических эллипсоидов тетрагонального [14] и триклинного [15] H_2T показывает, что в кристаллах сублимированного порфирина все атомы существенно более подвижны. По-видимому, именно этот фактор предопределяет резкое (на 200 Дж/(моль К)) уменьшение $\Delta S_{\text{субл}}^\circ$ при переходе от кристаллизованного к сублимированному H_2T (низкотемпературные модификации).

Фазовые переходы и сублимированного, и кристаллизованного H_2T , по-видимому, обусловлены дополнительным разупорядочением кристаллической решетки. При высокой температуре существенно увеличивается подвижность фенильных фрагментов порфирина. Возможно, они приходят во вращательное движение. Близость величин термодинамических параметров сублимации II и IV дает основания полагать, что в

Таблица 2. Параметры уравнения (2), энтальпия (кДж/моль) и энтропия (Дж/(моль К)) сублимации кристаллических модификаций I - IV H_2T

H_2T	T , К	a	b	ρ	σ	$\Delta H_{\text{субл}}$	$\Delta S_{\text{субл}}^\circ$
I	563 - 633	51.8 ± 1.9	32.1 ± 1.1	0.996	0.15	267 ± 9	430 ± 8
II	633 - 673	36.1 ± 1.8	22.3 ± 1.2	0.994	0.12	185 ± 10	276 ± 8
III	543 - 573	76 ± 9	45 ± 5	0.984	0.25	370 ± 40	630 ± 40
IV	573 - 663	33.6 ± 1.0	20.5 ± 0.6	0.996	0.15	170 ± 5	280 ± 9

Обозначения: ρ – парный коэффициент корреляции, соответствующий доверительной вероятности 0.95; σ – среднее квадратичное отклонение функциональной зависимости.

структурном плане эти кристаллические модификации практически не отличаются одна от другой. По-видимому, при фазовом переходе кристаллизованного H_2T его молекулы получают возможность N–H-таутомерных превращений.

Наконец, следует отметить, что при сублимации исследованных кристаллических модификаций H_2T имеет место термодинамический компенсационный эффект: величины энтальпии и энтропии сублимации связаны прямой пропорциональной зависимостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Б.Д. Координационная химия порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
2. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. 234 с.
3. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1987. 384 с.
4. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 159 с.
5. Смирнов В.И., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2562.
6. Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Дуров В.А. и др. Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 137 - 181.
7. Вьюгин А.И., Антина Е.В., Крестов Г.А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 5. С. 1149.
8. Вьюгин А.И., Антина Е.В., Крестов Г.А. // Там же. 1991. Т. 317. № 2. С. 385.
9. Edwards L., Dolphin D.N., Gouterman M., Adler A.D. // J. Mol. Spectrosc. 1971. V. 38. P. 16.
10. Bonderman D., Cater E.D., Bennett W.E. // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. № 3. P. 396.
11. Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д. Способ получения мезоарилзамещенных порфиринов: А. с. 1118642 СССР // Б. И. 1984. № 38.
12. Веревкин С.П., Бекхауз Х.Д. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. "Термодинамика органических соединений". Минск, 1990. С. 286.
13. Венедиктов Е.А., Можжухин В.В., Лунатов Н.Г. // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 5. С. 1155.
14. Hamor M.T., Hamor T.A., Hoard T.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 11. P. 1938.
15. Silvers S.T., Tulinsky A. // Ibid. 1967. V. 89. № 13. P. 3331.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.656'281:536.631

ТЕПЛОЕМКОСТЬ Pr_5Si_3 И Pr_5Si_4 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 1994 г. А. С. Болгар*, Н. П. Горбачук*, А. В. Блиндер*, Н. В. Моисеев**

*Академия наук Украины, Институт проблем материаловедения, Киев

**Брянский педагогический институт

Поступила в редакцию 03.11.93 г.

Впервые адиабатическим методом измерены теплоемкости Pr_5Si_3 в интервале 6 - 300 К и Pr_5Si_4 - в интервале 60 - 300 К. Получены основные термодинамические функции при стандартных условиях. Приведены температурные зависимости вкладов по Шоттки в общую теплоемкость исследованных силицидов.

Согласно [1], в системе празеодим-кремний образуется пять соединений: Pr_5Si_3 , Pr_3Si_2 , Pr_5Si_4 , PrSi , PrSi_2 . В более поздней работе [2] установлено, что дисилицид празеодима обладает областью гомогенности по кремнию; обнаружено соединение состава Pr_3Si_4 и не было подтверждено существование Pr_3Si_2 . Сведения о физических и физико-химических свойствах силицидов празеодима, природе химической связи в них немногочисленны [3 - 6]. На основании измерений электросопротивления и магнитной восприимчивости в [6] для Pr_5Si_3 и Pr_5Si_4 установлены температуры переходов из ферромагнитного в парамагнитное состояние, равные соответственно 37.58, 38.0 К и 42.36, 40.0 К. Термодинамические характеристики силицидов празеодима ранее не исследовались. Цель данной работы - исследование низкотемпературной теплоемкости низших силицидов празеодима и расчет их основных термодинамических характеристик при стандартных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

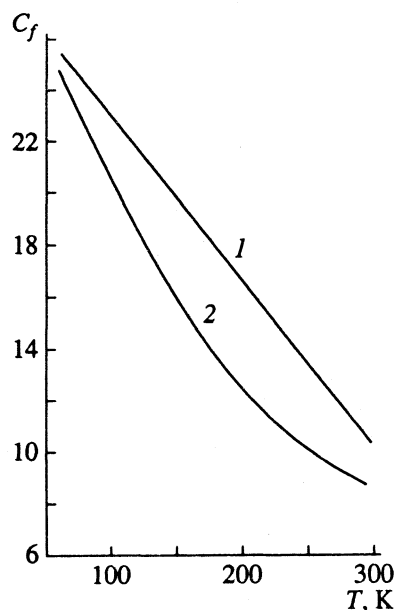
Препараты силицидов получены из элементов марок Пр-1, КСП-3 методом дуговой плавки в среде аргона и отожжены в течение 100 ч при 1600 - 1650 К. Результаты дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов¹ показали, что Pr_5Si_3 и Pr_5Si_4 были однофазными с периодами решетки (нм) $a = 0.7871$, $c = 1.3863$ и $a = 0.7939$, $c = 1.5024$ соответственно, в удовлетворительном согласии с приведенными в [7] значениями. По данным химического анализа Pr_5Si_3 содержал (мас. %): Pr - 89.1, Si - 10.5, O - 0.21, а Pr_5Si_4 : Pr - 86.1, Si - 13.6, O - 0.24. С учетом погрешности химического анализа в определении содержания металла и кремния, составляющей соответственно ± 0.3 и $\pm 0.5\%$, для синтезированных препаратов приняты стехиометрические

формульные выражения с соответствующими им молекулярными массами.

Теплоемкость измеряли адиабатическим методом в интервале 6 - 60 К на низкотемпературной теплофизической установке, аттестованной по переплавленной и отожженной в вакууме электролитической меди [8], а при 60 - 300 К - на аналогичной установке, аттестованной по $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9]. Погрешность измерений составила 2.5, 0.8 и 0.38% соответственно для интервалов температур 5 - 25, 25 - 60 и 60 - 300 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные значения теплоемкости исследуемых соединений приведены в табл. 1. В предположении, что имеющийся в силицидах



Вклад в теплоемкость (Дж/(моль К)) по Шоттки: 1 - Pr_5Si_3 , 2 - Pr_5Si_4 .

¹ Измерения методами ДТА и РФА проведены А.И. Криклей и О.Т. Хорпяковым.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(моль К)) Pr₅Si₃ и Pr₅Si₄

T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o	T, К	C _p ^o
Pr ₅ Si ₃						275.01	215.27	289.98	216.15	296.78	216.52
6.54	3.306	38.11	111.40	107.94	172.80	278.85	215.48	293.50	216.34	298.22	216.71
6.87	3.680	39.02	115.90	111.13	174.46	286.33	215.92	-	-	-	-
8.50	5.661	39.38	116.80	114.36	176.92	Pr ₅ Si ₄					
8.70	6.087	39.76	115.20	117.54	178.88	61.27	135.60	132.27	196.21	220.19	220.72
10.59	8.970	40.47	111.40	120.71	180.30	63.19	138.22	136.11	196.46	223.45	220.84
10.72	9.28	40.78	108.20	126.98	184.88	65.72	140.18	139.93	196.87	226.70	221.05
10.75	9.32	41.99	99.60	130.08	184.97	68.34	141.89	143.67	197.77	229.93	222.19
10.92	9.69	42.36	98.67	136.10	187.68	71.24	145.49	147.39	198.91	233.15	222.85
10.98	9.73	42.80	98.00	141.97	189.96	74.40	149.41	151.11	199.73	236.36	223.01
11.13	9.99	43.28	97.82	147.83	192.63	77.48	151.16	154.79	200.79	239.54	222.95
11.37	10.43	43.74	98.12	150.76	193.85	78.29	155.78	158.44	202.50	242.71	223.33
12.65	12.98	44.98	100.00	156.54	195.69	79.87	159.29	162.05	203.97	245.85	223.99
12.90	13.44	47.03	102.60	159.77	196.68	81.86	163.21	165.64	205.12	248.95	224.97
13.02	13.81	48.77	106.10	166.86	198.74	84.42	166.81	169.21	206.26	252.04	225.22
13.28	14.37	51.17	109.80	170.14	199.43	87.14	169.18	172.76	206.92	255.13	226.60
16.41	22.95	53.15	113.80	176.67	201.51	89.84	170.02	176.32	208.79	258.18	227.91
16.90	24.58	57.69	121.80	183.10	203.26	92.54	170.07	179.82	210.92	261.18	228.48
19.56	32.72	61.21	127.30	189.62	204.58	95.22	170.81	183.27	211.57	264.18	229.04
22.29	41.46	64.36	131.70	192.78	205.12	97.83	172.44	186.71	211.98	267.21	229.70
23.87	45.65	68.61	137.20	199.53	206.37	100.70	174.08	190.11	212.14	271.00	230.23
24.25	47.53	71.00	140.10	207.60	208.24	103.85	176.53	193.52	213.61	275.09	230.77
26.16	54.05	74.55	144.62	215.63	209.71	106.93	177.67	196.92	213.70	278.75	231.23
27.93	60.35	76.77	146.70	223.57	210.63	109.96	179.96	200.31	215.00	282.40	231.80
28.44	61.98	80.11	150.90	231.61	211.76	112.98	182.57	203.65	216.96	286.04	232.42
30.17	67.77	55.92	155.30	239.45	212.49	115.96	186.00	206.98	217.54	289.81	232.97
31.92	76.22	88.01	158.48	247.37	213.09	118.89	187.88	210.31	217.70	293.52	233.45
32.32	78.43	93.07	162.54	255.27	213.97	121.77	191.15	213.81	218.84	296.97	233.98
34.09	87.07	98.05	165.75	263.05	214.61	124.65	193.36	216.90	220.15	300.12	234.43
35.34	94.24	100.49	168.78	267.53	214.83	128.63	194.58	-	-	-	-
36.76	103.00	102.88	169.93	271.25	214.99						

кислород находится в виде полупрозрачных оксидов, их содержание в препаратах составит 1.4 - 1.6 мас. %. Погрешность, вносимая такими количествами оксидов в измеренную теплоемкость силицидов, будет существенно ниже погрешности измерений. В связи с этим полученные данные не подвергали коррекции на наличие кислорода в соединениях.

Из табл. 1 видно, что температурная зависимость теплоемкости Pr₅Si₃ имеет ярко выраженную аномалию при 39.6 ± 0.2 К. Небольшое отличие полученной нами температуры магнитного перехода от приведенной в [6] обусловлено различием методов ее определения и, вероятно, фазовым составом исследуемого вещества.

Сглаженные по методике [9] значения теплоемкости исследуемых соединений приведены в табл. 2. Для Pr₅Si₃ в обработку были включены величины C_p, соответствующие его магнитоупорядоченному состоянию. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных от сглаженных значений составило 0.09 и 0.17% соответственно для Pr₅Si₃ и Pr₅Si₄.

Сопоставление значений теплоемкости исследованных соединений (табл. 2) с величинами C_p для изоструктурных им силицидов лантана [10] показывает, что теплоемкость первых несколько выше. Причина этого различия, по нашему мнению, обусловлена наличием у силицидов

Таблица 2. Сглаженные значения теплоемкости (C_p , Дж/(моль К)) силицидов празеодима

T, K	Pr_5Si_3	Pr_5Si_4	T, K	Pr_5Si_3	Pr_5Si_4
70	138.91	144.08	190	204.82	212.87
80	150.33	156.46	200	206.88	215.47
90	159.75	166.15	210	208.69	217.90
100	167.70	174.02	220	210.22	220.05
110	174.32	181.17	230	211.49	221.98
120	180.18	187.93	240	212.54	223.76
130	185.26	192.88	250	213.44	225.63
140	189.59	196.77	260	214.22	227.60
150	193.47	200.12	270	214.90	229.64
160	196.84	203.49	280	215.54	231.66
170	199.81	206.85	290	216.13	232.94
180	202.48	210.06	298.15	216.70	234.15

празеодима дополнительного вклада в теплоемкость, связанного с расщеплением основного состояния иона Pr^{3+} в поле кристаллической решетки. Отсутствие данных по энергетике расщепления не позволяет произвести теоретический расчет указанной составляющей. Этот вклад в теплоемкость может быть найден на основании экспериментальных данных по теплоемкостям для изоструктурных силицидов празеодима и лантана. Указанные соединения составов Me_5Si_3 и Me_5Si_4 имеют тетрагональные решетки типа Cr_5V_3 и Zr_5Si_4 соответственно, близкие эффективные массы, концентрации носителей тока и другие физические характеристики [1, 3, 7]. Поэтому можно полагать, что решеточные и электронные вклады в теплоемкость для изоструктурных силицидов лантана и празеодима будут близки. Тогда вклад в теплоемкость по Шоттки для Pr_5Si_3 и Pr_5Si_4 можно определить как разность между сглаженными значениями их теплоемкости (табл. 2) и таковыми для La_5Si_3 и La_5Si_4 [10]. Результаты расчетов приведены на рисунке, из которого видно, что максимумы вкладов по Шоттки для исследуемых силицидов празеодима предположительно находятся ниже 70 К. Это указывает на небольшое энергетическое расщепление основного состояния ионов празеодима полем кристаллической решетки в его силицидах.

Таблица 3. Энтальпия (Дж/моль), теплоемкость, энтропия и приведенная энергия Гиббса (Дж/(моль К)) силицидов празеодима при стандартных условиях

Силицид	$H^\circ(298.15 K) - H^\circ(0 K)$	$C_p^\circ(298.15 K)$	$S^\circ(298.15 K)$	$\Phi^\circ(298.15 K)$
Pr_5Si_3	50070 ± 250	216.67 ± 0.82	396.9 ± 3.2	229.0 ± 3.4
Pr_5Si_4	52457 ± 262	234.02 ± 0.89	432.9 ± 3.5	260.0 ± 3.9

Значения основных термодинамических функций изучаемых веществ при стандартных условиях (табл. 3) получали графическим интегрированием температурных зависимостей теплоемкости, для экстраполяции которых к 0 К по методике [9] использовали уравнение

$$C_p^\circ = \gamma T + D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) + \sum_{i=1}^n E_i \left(\frac{\Theta_{E_i}}{T} \right) + \beta T^2, \quad (1)$$

где γ – коэффициент электронной теплоемкости; $D(\Theta_D/T)$ и $E_i(\Theta_{E_i}/T)$ – теплоемкость по Дебаю и Эйнштейну соответственно; n – число атомов в формульном выражении вещества; β – константа, учитывающая остальные вклады в теплоемкость, в том числе и вклад по Шоттки. Варьированием параметров уравнения (1) добивались минимизации среднеквадратичного отклонения рассчитанных значений теплоемкости от экспериментальных. Согласно расчету величины энтропии Pr_5Si_3 и Pr_5Si_4 при 6.54 и 61.27 К составили соответственно 1.4 и 134.1 Дж/(моль К).

Составляющую теплоемкости Pr_5Si_3 , обусловленную магнитным превращением C_m находили как разность экспериментальных и рассчитанных по (1) значений C_p . На основании зависимостей C_m от T графическим интегрированием определены магнитный вклад в энтропию и тепловой эффект магнитного превращения, равные соответственно 17 Дж/(моль К) и 669 Дж/моль, что составляет 4.3 и 1.3% соответственно от общих величин при 298.15 К. Так как экстраполяция температурных зависимостей теплоемкостей исследуемых соединений к 0 К проведены в практически одинаковых температурных интервалах, то можно полагать, что для Pr_5Si_4 , как и для Pr_5Si_3 , вклад в энтропию и энтальпию, связанный с магнитным превращением, будет не более 5 и 1.5% соответственно от общих величин (табл. 3) при 298.15 К.

Отметим, что значение энтропии магнитного превращения, полученное нами для Pr_5Si_3 , существенно ниже теоретически рассчитанного (91.3 Дж/(моль К)) по уравнению [11]

$$S = nR \ln(2j + 1), \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; j – полный угловой момент атома; n – число атомов металла в формульном выражении вещества. Это

может быть следствием занижения величины магнитной составляющей теплоемкости в результате завышения рассчитанных по (1) значений C_p° и сложной магнитной структуры Pr_5Si_3 . Однако указанный факт не повлиял на значения основных термодинамических функций Pr_5Si_3 при стандартных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Наука, 1979. С. 271.
2. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1986. № 3. С. 82.
3. Лазоренко В.И. Исследование физических свойств силицидов редкоземельных металлов цериевой группы: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Киев: Ин-т проблем материаловедения АН УССР, 1975. 22 с.
4. Дахиль А.А. Исследование электронного строения силицидов редкоземельных металлов методом рентгеновской спектроскопии: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Львов: Гос. ун-т им. Франка, 1980. 16 с.
5. Линник В.П., Рудь Б.М., Линник Е.И. и др. // Тугоплавкие соединения. Получение, структура, свойства и применение. Киев: Наук. думка, 1991. С. 47.
6. Линник В.П., Рудь Б.М., Мелешевич К.А. // Физика и химия редкоземельных полупроводников. Новосибирск: Наука, 1990. С. 70.
7. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочн. изд. / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. С. 66.
8. Моисеев Н.В. Теплоемкость оксидных фаз со структурой граната: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т электронной техники, 1991. 26 с.
9. Туров В.П., Болгар А.С., Блиндер А.В. и др. Теплоемкость диборида циркония и моноборида молибдена при низких температурах. М., 1986. 14 с. – Деп. в ВИНТИ 20.05.86, № 3657-В86.
10. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Моисеев Н.В. и др. Теплоемкость силицидов лантана при низких температурах. М., 1992. 10 с. – Деп. в ВИНТИ 04.09.92, № 2727-В92.
11. Gopal E.S.R. Specific heats at low temperatures. L.: Heywod Books, 1966. P. 98.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.75

**МОДЕЛЬ КВАНТОВЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ
ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ**

© 1994 г. Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 01.12.93 г.

На основе модели квантовых осцилляторов с уширенными колебательными энергетическими уровнями для каждого из них получено аналитическое выражение для статистической суммы, внутренней энергии, молярной теплоемкости, энергии Гельмгольца и энтропии, отличающиеся от известных значительным вкладом высокочастотных мод. Показано, что известные теории позволяют рассчитать не более 2/3 величины молярной теплоемкости воды, в то время как предлагаемая дает достоверное согласование с экспериментом во всем интервале температур и может быть применена для других веществ и состояний при корректном расчете термодинамических свойств в случаях уширения колебательных уровней энергии.

Теплоемкость и термодинамические свойства жидкостей и особенно важнейшей из них – воды измерены с высокой точностью, однако до настоящего времени их расчет не давал удовлетворительного согласования с экспериментальными величинами. В частности, расчет по теориям Эйнштейна и Дебая, анализирующий только вклады низкочастотных мод колебаний (трансляционные и либрационные), дает значение 11.9 кал/(моль К) или 2/3 величины наблюдаемой молярной теплоемкости [1, с. 178]. Вклад высокочастотных мод с позиций известных теорий настолько мал, что им принято пренебрегать при расчетах.

Основной особенностью данной работы является использование модели гармонического осциллятора с уширенными энергетическими уровнями. Внутренняя энергия в статистической термодинамике определяется выражением [2, с. 244]

$$\bar{\epsilon} = \theta^2 \frac{\partial \ln \bar{Z}}{\partial \theta}, \quad (1)$$

где θ – статистическая температура в единицах kT , \bar{Z} – статистическая сумма осциллятора, при расчете которой мы будем учитывать уширение энергетических уровней осциллятора, т.е. представим каждое колебательное состояние n в виде совокупности непрерывно распределенных уровней энергии с плотностью состояний $\bar{\rho}(\epsilon_n)$. Тогда выражение статистической суммы \bar{Z} , входящей в (1), имеет следующий вид:

$$\bar{Z} = \sum_n Z_n, \quad (2)$$

$$Z_n = \int_0^{\infty} g(\epsilon_n) \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{\theta}\right) d\epsilon_n, \quad (3)$$

где Z_n – вклад в статистическую сумму колебательного состояния n . Примем, что уширение энергии осциллятора подчиняется закону нормального распределения

$$g(\epsilon_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_n} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon_n - \bar{\epsilon}_n}{\sigma_n}\right)^2\right], \quad (4)$$

где σ_n – стандартное отклонение, $\bar{\epsilon}_n$ – энергия квантового гармонического осциллятора

$$\bar{\epsilon}_n = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (5)$$

(ν – частота, n – колебательное квантовое число). Из (3) и (4) следует

$$\begin{aligned} Z_n &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_n} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon_n - \bar{\epsilon}_n}{\sigma_n}\right)^2 - \frac{\epsilon_n}{\theta}\right] d\epsilon_n = \\ &= \frac{1}{2} \exp\left[-\frac{\bar{\epsilon}_n}{\theta} + \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_n}{\theta}\right)^2\right] \operatorname{erfc}\left[-\frac{\bar{\epsilon}_n}{\sqrt{2}\sigma_n} + \frac{\sigma_n}{\sqrt{2}\theta}\right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Если величина стандартного отклонения близка к статистической температуре, то для волновых чисел более 1000 см^{-1}

$$\operatorname{erfc}\left[-\frac{\bar{\epsilon}_n}{\sqrt{2}\sigma_n} + \frac{\sigma_n}{\sqrt{2}\theta}\right] = 2, \quad (7)$$

что позволяет записать (6) в простом виде

$$Z_n = \exp\left[-\frac{\bar{\epsilon}_n}{\theta} + \frac{1}{2}\left(\frac{\sigma_n}{\theta}\right)^2\right]. \quad (8)$$

Если все энергетические уровни имеют одинаковые стандартные отклонения, то статистическая сумма данного осциллятора (2) может быть записана в виде

$$\bar{Z} = Z \exp \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{\theta} \right)^2 \right], \quad (9)$$

где Z – статистическая сумма осциллятора в отсутствие уширения. Подставив (9) в уравнение (1), получим для внутренней энергии осцилляторов с уширением $\bar{\epsilon}$ следующее выражение:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon + 3RT \frac{v'\theta - 2v}{2\theta^2}, \quad (10)$$

где v – дисперсия, $v = \sigma^2$, $v' = dv/d\theta$.

Энергия Гельмгольца определяется уравнением

$$\bar{A} = -\theta \ln \bar{Z} = A - 3RT \frac{v}{2\theta^2}. \quad (11)$$

Энтропию осцилляторов с уширением получаем из (11) дифференцированием по температуре

$$\bar{S} = -\frac{\partial \bar{A}}{\partial T} = S + 3R \frac{v'\theta - v}{2\theta^2}. \quad (12)$$

Молярную теплоемкость получим дифференцированием внутренней энергии (10) по температуре

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \right)_v = C_v + 3RT \left(\frac{v''}{2} - \frac{v'\theta - v}{\theta^2} \right), \quad (13)$$

где $v'' = d^2v/d\theta^2$. Из формулы для теплоемкости (13) следует, что высокочастотные колебания дают ненулевой вклад в теплоемкость, если стандартное отклонение $\sigma = v^{1/2}$ имеет порядок

kT . Физический смысл этого вывода обсуждается ниже.

В уравнениях (10) - (13) первые члены представляют величины функций в отсутствие уширения, а вторые определяют вклад уширения в общую величину функции.

Для расчета термодинамических функций конкретной системы по формулам (10) - (13) необходимо знать дисперсию v как функцию статистической температуры θ . Функция $v(\theta)$ может быть определена из анализа ИК-спектра рассматриваемой системы. В предлагаемой модели начальное и конечное состояния системы, в результате перехода между которыми возникает полоса в ИК-спектре, представляют собой совокупность непрерывно распределенных уровней энергии. Плотность вероятности заселения энергии ϵ_0 , принадлежащей набору уровней начального состояния, определяется выражением

$$g(\epsilon_0) e^{-\epsilon_0/kT} / \bar{Z} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_0 - \bar{\epsilon}_0}{\sigma} \right)^2 - \frac{\epsilon_0}{kT} \right] \right\} / \bar{Z},$$

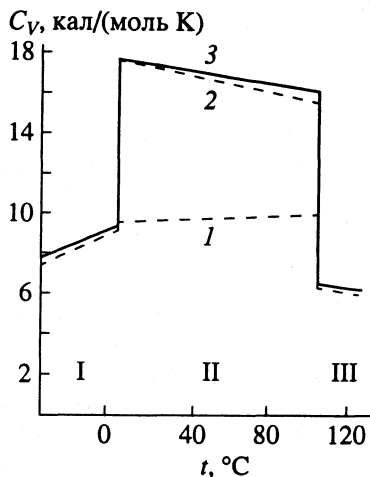
которое имеет максимум при значении энергии

$$\epsilon_0^{\max} = \bar{\epsilon}_0 - \frac{\sigma^2}{\theta} = \bar{\epsilon}_0 - \frac{v}{\theta}, \quad (14)$$

зависящем от температуры, если дисперсия v отлична от нуля. Отсюда становится понятным, почему высокочастотные колебания дают ненулевой вклад в теплоемкость. Хотя в случае $hv/kT \gg 1$ заселено только основное состояние, средняя энергия соответствующего осциллятора зависит от температуры в силу температурной зависимости величины ϵ_0^{\max} (14). Учитывая (14),

Теплоемкость и термодинамические свойства воды

T, К	C _v , кал/(моль К)		S, кал/(моль К)		ΔH, ккал/моль		-ΔA, ккал/моль	
	расчет	опыт [1]	расчет	опыт [5]	расчет	опыт [5]	расчет	опыт [5]
273.16	18.2	18.2	15.17	15.13	2.86	2.72	1.3	1.4
280.00	17.8	18.0	15.62	15.58	2.98	2.84	1.4	1.5
290.00	17.3	17.9	16.23	16.21	3.15	3.02	1.6	1.7
298.15	16.9	17.6	16.71	16.71	3.29	3.17	1.7	1.8
320.00	16.1	17.3	17.88	17.98	3.65	1.56	2.1	2.2
340.00	15.5	16.9	18.83	19.06	3.97	3.92	2.4	2.6
360.00	15.02	16.45	19.71	20.10	4.28	4.28	2.8	2.9



Теплоемкость жидкой воды при постоянном объеме: 1 – рассчитано по теории Дебая, 2 – рассчитано по уравнению (13) настоящей работы, 3 – эксперимент (сплошная кривая); I – лед, II – жидкая вода, III – водяной пар.

легко показать, что положение максимума полосы поглощения, соответствующей переходу $0 \rightarrow 1$ между наборами уровней энергии, распределенными по нормальному закону распределения около средних значений $\bar{\epsilon}_0$ и $\bar{\epsilon}_1$, определяется выражением

$$h\nu^{\max} = \bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_0^{\max} = \bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_0 + \frac{\nu}{\theta}. \quad (15)$$

Из выражения (15) следует, что учет уширения колебательных уровней энергии приводит к зависимости максимума инфракрасной полосы поглощения от температуры. Формула (15) позволяет определить зависимость дисперсии ν от температуры, если известна зависимость $\nu^{\max}(T)$.

Применим уравнения (10) - (13) для расчета молярной теплоемкости и термодинамических функций жидкой воды, в которые вносят вклады колебания с максимумами волновых чисел ($\omega = \nu/c = 1/\lambda$) 193 см^{-1} (трансляционные), 685 см^{-1} (либрационные), 1645 см^{-1} (деформационные), 3400 см^{-1} (валентные)¹. Трансляционные колебания имеют как акустические, так и оптические

¹ В действительности, в жидкой воде много различных олигомеров и, кроме уширения, необходимо учесть спектральную функцию распределения перечисленных нормальных колебаний, выбрав ее, например, в виде нормального распределения, где указанные частоты ω являются средними. Однако, вычисляя возникающие при этом интегралы методом перевала, легко показать, что учет такой спектральной функции распределения не приводит к изменению теории теплоемкости Эйнштейна и поэтому несущественен, хотя отклонение теоретической теплоемкости жидкой воды от экспериментальной обычно качественно объясняется существованием олигомеров.

моды и их термодинамические функции в отсутствие уширения необходимо рассчитывать по теории Дебая [2], а остальные, имеющие только оптические моды, по теории Эйнштейна [2]. В рассматриваемом температурном интервале мы получили близкие результаты для рассчитанных величин по обеим моделям и в дальнейшем применяли только модель Эйнштейна.

Общая дисперсия является аддитивной функцией каждой из колебательных полос

$$\nu(\theta) = \sum_i \nu_i(\theta). \quad (16)$$

Представим экспериментальное значение общей дисперсии в виде функции

$$\nu(\theta) = \alpha(\theta - \delta)^2, \quad (17)$$

где параметры α и δ должны быть определены по температурным зависимостям инфракрасных спектров поглощения жидкой воды, из анализа которых следуют следующие средние скорости изменения положения максимумов инфракрасных полос с изменением температуры [3, 4] ($\text{см}^{-1}/\text{K}$):

$$\begin{aligned} \Delta \nu_{\tau}^{\max} / \Delta T &= -0.2, & \Delta \nu_{\text{л}}^{\max} / \Delta T &= -0.7, \\ \Delta \nu_2^{\max} / \Delta T &= -0.15, & \Delta \nu_{1,3}^{\max} / \Delta T &= 1.6 \end{aligned} \quad (18)$$

(τ – трансляционные, л – либрационные, 2 – деформационные, $1, 3$ – валентные моды). Используя (15), (17) и (18), получаем $\alpha = 4.62$, $\delta = 117.46 \text{ см}^{-1}$. Эти значения α и δ отражают лишь средние скорости изменения положения максимумов инфракрасных полос (18), для более корректного определения зависимости $\nu(T)$ необходимо знание функции $\nu^{\max}(T)$ перечисленных нормальных колебаний. Подставляя эти значения α и δ в (17), по уравнениям (10) - (13) рассчитываем теплоемкость и термодинамические свойства воды. В таблице сопоставлены рассчитанные нами результаты с экспериментальными. Применение для анализа распределения χ^2 показало достоверное согласование рассчитанных и экспериментальных результатов. На рисунке представлены экспериментальные, рассчитанные по известным теориям и в настоящей работе величины теплоемкости воды в широком температурном интервале. Если для пара и льда известные теории удовлетворительно прогнозируют экспериментальную зависимость, то для жидкой воды только предлагаемая в настоящей работе теория дает адекватные эксперименту результаты.

Анализ существенных различий экспериментальных и рассчитанных с помощью известных теорий величин молярных теплоемкостей воды стал основой для развития концепции влияния стохастических процессов на колебательный энергетический спектр жидкой воды, реализован-

ной с помощью модели гармонического квантового осциллятора с уширенными энергетическими уровнями. Основным результатом теории является утверждение о существенном вкладе в энергию и теплоемкость высокочастотных колебаний (валентные колебания). Теория дает возможность статистического расчета значений теплоемкости, энергии Гельмгольца или Гиббса, энтальпии и энтропии жидкой воды, достоверно согласующихся с экспериментальными результатами. Она может быть обобщена для статистического прогнозирования термодинамических свойств жидкостей с уширенными колебательными уровнями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л., 1975. 280 с.
2. *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев Н.П.* Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во МГУ, 1986. 310 с.
3. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М.; Новосибирск, 1973. 208 с.
4. *Monosmith W., Walrafen G.E.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 84. № 2. P. 669.
5. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* // Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. Т. 1. Кн. 2. М.: Наука, 1978. 328 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.722

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ $\text{BaCuO}_{2+\delta}$

© 1994 г. А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Н. В. Зайцева,
С. Н. Мудрецова, А. Ф. Майорова, Ю. Я. Сколис

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

Поступила в редакцию 16.02.94 г.

В герметичном качающемся калориметре при 298.15 К измерена энтальпия реакции $\text{BaCuO}_{2.02}$ с 1.06 н. соляной кислотой. По полученным значениям с привлечением литературных данных рассчитана стандартная энтальпия образования $\text{BaCuO}_{2.02}$ ($\Delta_f H^\circ = -791.9 \pm 2.3$ кДж/моль), а также энтальпия образования купрата бария из оксидов ($\Delta_f H^\circ = -82.0 \pm 3$ кДж/моль). Показано, что полученные данные совпадают с найденными нами ранее.

Ранее в работе [1] были опубликованы результаты определения энтальпии образования четырех образцов $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ (фаза "011"), где $\delta = 0.00; 0.02; 0.05; 0.06$. Определение энтальпии образования проводили двумя независимыми путями: на основе измерения энтальпий реакций четырех образцов указанной фазы с 1.07 н. соляной (первый путь) и с 0.88 н. хлорной (второй путь) кислотами. Для расчета энтальпий образования привлекались необходимые литературные данные.

После опубликования наших результатов [1] появился еще целый ряд работ [2 - 7], также посвященных определению энтальпии образования фазы "011", не считая работ [8 - 11], которые были выполнены практически одновременно с нами.

В сводной табл. 1 представлены все имеющиеся в настоящее время в литературе данные по определению энтальпии образования фазы "011". Как видно из таблицы, величина $\Delta_f H^\circ(\text{BaCuO}_{2+\delta})$ определялась как методом калориметрии растворения [2 - 8], так и методом ЭДС [9 - 11]. Обращает на себя внимание значительное расхождение между данными калориметрических измерений (~35 кДж/моль) и еще в большей степени (~58 кДж/моль) между результатами калориметрических и равновесных измерений (метод ЭДС), что в последнем случае не может быть объяснено только температурными различиями.

В термодинамике высокотемпературных проводников (ВТСП), синтезированных на основе Y, Ba, Cu, O, изучаемая нами подсистема Ba-Cu-O играет важную роль, так как для оценки термодинамической стабильности ВТСП необходимо знать термодинамические функции всех других соединений, способных участвовать в химических реакциях и фазовых превращениях с ВТСП. Известно, что в большинстве таких процессов участвует именно фаза $\text{BaCuO}_{2+\delta}$. Поэтому величина $\Delta_f H^\circ(\text{BaCuO}_{2+\delta})$ должна быть точно установлена.

Экспериментальное изучение указанного соединения, связанное прежде всего с получением высокочистого образца, отвечающего определенному составу, является непростой задачей. Использование высокочистого образца для калориметрических измерений является определяющим.

Авторы работы [13] считают, что синтез соединения $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ осложнен низкой подвижностью катионов и малой скоростью релаксации, а также высокой активностью оксида бария и возможностью образования его пероксида и карбоната при синтезе и, как следствие, нежелательным присутствием примесей BaO_2 и BaCO_3 в полученных образцах. Кроме того, в работе [13] на основе термодинамического моделирования установлено, что фаза BaCuO_2 нестабильна при низких температурах и высоких давлениях кислорода. По мнению авторов [13], именно взаимными превращениями фаз в системе Ba-Cu-O, которые могут протекать очень медленно по кинетическим причинам, обусловлены имеющиеся в литературе многочисленные противоречия. Например, частичным распадом образцов фазы "011" можно объяснить плохую воспроизводимость калориметрических определений энтальпий ее образования при низких температурах. В качестве подтверждения указанного предположения авторы [13] подчеркивают тот факт, что присутствие примесей BaO_2 в образцах BaCuO_2 отмечено во многих работах. Так, в работе [2] по данным РФА было показано, что в образцах фазы "011" содержалось от 1 до 25 мол. % BaO_2 .

Учитывая важность изучаемой подсистемы и принимая во внимание выводы работы [13], мы считаем целесообразным постановку повторного эксперимента, включающего в себя как получение и всесторонний анализ одного из образцов фазы "011", так и проведение калориметрических измерений.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦА $\text{BaCuO}_{2.02}$

В отличие от синтеза, использованного в [1], в данной работе методика получения фазы "011" состояла из двух этапов.

Первый этап синтеза полностью соответствовал методике [1]. Исследуемый поликристаллический образец купрата бария получали методом твердофазного синтеза из оксида меди и карбоната бария. Исходный оксид меди марки "х. ч." дополнительно отжигали на воздухе при температуре 800°C в течение 24 ч для окончательного доокисления меди. Рентгенофазовый анализ полученного образца CuO установил его однофазность. Исходный карбонат бария марки "х. ч." отжигали на воздухе при температуре 400°C в течение 40 ч для удаления адсорбированной воды и CO_2 , а затем, после быстрого охлаждения, помещали в эксикатор с КОН.

Взвешивание рассчитанных количеств исходных веществ для приготовления образцов (в расчете на 30 г продукта) производили с точностью 0.001 г, после чего их помещали в планетарную мельницу, где в течение 10 мин перемешивали. Полученные смеси спрессовывали в таблетки диаметром 15 мм и отжигали при температуре 850°C в течение 24 ч для разложения карбоната бария и предотвращения образования легкоплавких эвтектик карбоната и оксида. Затем образцы

(без следов подплавления таблеток) перетирали, вновь спрессовывали в таблетки и отжигали на воздухе при температуре 900°C в течение 160 ч с промежуточным перетиранием. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие исходных фаз и других продуктов взаимодействия.

Следующий этап синтеза проводили в атмосфере сухого очищенного кислорода с последующей закалкой, что давало возможность получить образец купрата бария, близкий к стехиометрическому составу, и исключить возможность образования BaCO_3 и Ba(OH)_2 при температуре ниже 600°C , как это было ранее показано в [14].

На втором этапе синтеза образцы, полученные на воздухе, растирали, спрессовывали и отжигали в потоке сухого кислорода (1 атм) в течение 50 ч при 900°C ; затем резко охлаждали в течение 5 - 6 мин до 20°C . Рентгенофазовый анализ подтвердил однофазность полученного препарата с точностью не хуже 99% [15].

Был проведен химический анализ синтезированного образца на содержание в нем меди, бария и кислорода. Содержание меди и сверхстехиометрического кислорода определяли методом иодометрического титрования, а содержание бария – гравиметрически.

Состав синтезированного препарата соответствовал формуле: $\text{Ba}_{1.00 \pm 0.01} \text{Cu}_{1.01 \pm 0.01} \text{O}_{2.02 \pm 0.02}$ (в дальнейшем обозначен [$\text{BaCuO}_{2.02}$]).

Таблица 1. Энтальпии образования (R – растворитель) фазы $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ ($\Delta_f H^\circ$, кДж/моль) и энтальпии реакции (1) ($\Delta_r H^\circ$, кДж/моль)

δ	T, K	Литература	R	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_r H^\circ$
0.00	298.5	[1]	1.07 н. HCl	791.8 ± 3.0	82.0 ± 4
0.02			0.88 н. HClO ₄	794.4 ± 2.3	84.7 ± 3
0.05				797.5 ± 2.8	87.7 ± 4
0.06				797.9 ± 2.1	88.2 ± 3
0.05	298.15	[2]	4 М HClO ₄	779.1 ± 6	69.4 ± 6
0.095	298.15	[2]	4 М HClO ₄	791.4 ± 7	81.7 ± 7
0.00	298.15	[3]	4 М HClO ₄	804.2 ± 7.9	94.5 ± 8
0.00	325	[4]	6 М HCl	–	66 ± 5
0.04	298.15	[5]	1 М HClO ₄	777.7 ± 4.4	62.9 ± 4.4
0.00	298.15	[6]	3 М HCl	772.7 ± 2.1	63.0 ± 3
0.01	977	[7]	БСР	791 ± 3	85.2 ± 2.4
0.00	298.15	[8]	6 М HCl	–	98.1
0.00	736 - 1102	[9]	–	–	63.4
0.00	1101 - 1182	[10]	–	–	40.1 ± 6.3
0.00	843 - 1100	[10]	–	–	72.3 ± 34
0.00	980 - 1160	[11]	–	–	43.9

Примечание. В работах [1 - 6, 8] – использован метод калориметрии, в [7] – высокотемпературной калориметрии, в [9 - 11] – ЭДС. Данные работы [1] пересчитаны с учетом полученных нами новых результатов по энтальпии растворения CuCl_2 (кр) в соляной кислоте [12]. Результаты [2] и [3] пересчитаны нами с учетом поправки на ошибку авторов, связанную с размерностью величины энтальпии растворения $\text{Cu(ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 4 М HClO₄. В работе [7] в качестве растворителя использовался боратно-свинцовый расплав (БСР).

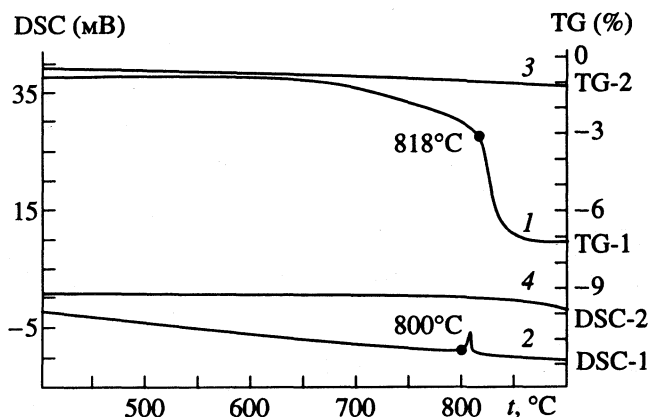


Рис. 1. Термограммы, полученные в атмосфере очищенного кислорода (1 атм) при скорости нагрева 1 К/мин: 1 – $\text{BaO}_2 \rightleftharpoons \text{BaO}$; 2 – BaCO_3 ; 3, 4 – $\text{Ba}_{1.00 \pm 0.01}\text{Cu}_{1.01 \pm 0.01}\text{O}_{2.02 \pm 0.02}$.

Для того чтобы убедиться в отсутствии в купрате бария примесей BaCO_3 и BaO_2 [13] в количествах, не определяемых рентгенофазовым анализом, был проведен TG-DSC-анализ с помощью синхронного термоанализатора фирмы "Netzsch" (Германия). Анализ проводили в сухом очищенном кислороде (1 атм) в интервале температур 20 - 1000°C при нагреве со скоростью 1 К/мин. Сравнение с термограммами, полученными в тех же условиях (рис. 1) для BaO_2 [16] (TG-1) и BaCO_3 (DSC-1), показывает, что TG-кривая купрата бария (TG-2) не показывает уменьшения массы при 818°C, характерного для разложения $\text{BaO}_2 \rightleftharpoons \text{BaO}$, а DSC-кривая (DSC-2) не зафиксировала эндотермический пик перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ (при 800°C) в BaCO_3 . Следовательно, эти примеси не содержатся в синтезированном купрате бария в количествах, больших 0.5 мас. % (чувствительность TG-DSC-анализа при обнаружении BaCO_3 и BaO_2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе экспериментально определена энтальпия реакции $[\text{BaCuO}_{2.02}]$ с 1.06 н. соляной кислотой.

Измерения проводили при температуре 298.15 К в герметичном качающемся калоримет-

ре с изотермической оболочкой, подробно описанном в [17, 18]. Свежеприготовленные образцы купратов помещали в тонкостенные стеклянные ампулы и герметизировали в атмосфере сухого азота. Калориметрический стакан объемом 80 мл и устройство для разбивания ампул были изготовлены из титана. Специальные опыты показали, что материал калориметрического сосуда и держателя ампул не реагирует с используемой кислотой. Подъем температуры в опыте измеряли платиновым термометром сопротивления ($R_{298.15} = 400.00 \text{ Ом}$), включенным в мостовую схему. В качестве нуля-инструмента использовали микровольтмикроампервеберметр Ф-18, к выходу которого подключали автоматический одноканальный компенсационный самопишущий потенциометр КСП-4. Термометрическая чувствительность установки при нагрузке термометра током 4.5 мА составляет 3×10^{-5} К/мм шкалы КСП-4.

Термостатирование воды в оболочке осуществляли при помощи малоинерционного нагревателя, реле и высокочувствительного ртутного контактного термометра с точностью 5×10^{-3} К. Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом при помощи потенциометрической схемы с точностью до нескольких сотых долей процента. Напряжение на нагревателе и образцовой катушке ($R = 1.00000$, Ом) измеряли высокоомным потенциометром Р 362-2 класса точности 0.002%. Время пропускания тока измеряли частотомером-хронометром Ф 5080. Тепловое значение калориметрической системы при наполнении калориметра 1.06 н. соляной кислоты в количестве 80.000 ± 0.005 г было найдено равным 309.04 ± 0.19 Дж/Ом.

Результаты измерения энтальпий реакции фазы "011" с 1.06 н. HCl представлены в табл. 2, где приняты следующие обозначения: ΔR – исправленный подъем температуры в опыте, g – масса образца, Q – тепловой эффект в опыте, ΔU и ΔH – соответственно изменение внутренней энергии и энтальпии в реакции.

На основании полученных результатов с привлечением необходимых литературных данных рассчитана энтальпия образования соединения $[\text{BaCuO}_{2.02}]$. В качестве примера для опыта № 1 (табл. 2) приведен термохимический цикл, ис-

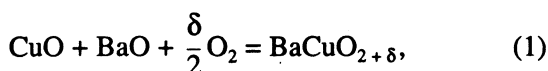
Таблица 2. Результаты измерения энтальпии реакции $[\text{BaCuO}_{2.02}]$ с 1.06 н. HCl при 298.15 К

№	ΔR , Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль
1	0.25255	0.07370	78.048	246.96	246.94
2	0.10829	0.03175	33.465	245.80	245.78
3	0.19944	0.05839	61.636	246.17	246.15

Примечание. Среднее значение $\Delta H = 246.29$ кДж/моль, стандартное отклонение среднего значения $\sigma = 0.21$ кДж/моль, $\sigma_{t_{0.05}} = 0.90$ кДж/моль, где $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента.

пользованный для расчета величины $\Delta_f H^\circ$ фазы "011" (цикл I). Таким образом, величина $\Delta_f H^\circ_{298.15}$ [$\text{BaCuO}_{2.02}$] найдена равной -791.9 ± 2.3 кДж/моль. Полученная величина в пределах погрешности измерений совпадает с величиной $\Delta_f H^\circ_{298.15}$, найденной в [1] другим независимым путем – с использованием хлорной кислоты ($\Delta_f H^\circ_{298.15} = -797.6 \pm 5$ кДж/моль).

С использованием данных по энтальпиям образования оксида бария (-548.02 ± 1.97) [21] и оксида меди (-161.7 ± 1.2) [22] мы рассчитали энтальпию образования купрата бария данного состава из оксидов по реакции



которая оказалась равной $\Delta_f H^\circ = -82.0 \pm 3$ кДж/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При сравнении полученных нами результатов определения энтальпии образования фазы $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ с литературными данными следует отдельно рассмотреть две группы работ: калориметрических [2 - 8] и "равновесных" (метод ЭДС) [9 - 11].

Из всех имеющихся в литературе работ, выполненных на основе метода калориметрии растворения, только в [2, 5, 7] величины энтальпии образования отнесены к соединению конкретного состава по кислороду. В работах [3, 4, 6, 8] состав фазы "011" не охарактеризован, поэтому провести сравнение с результатами этих исследований не представляется возможным. Как видно из табл. 1, полученные нами значения $\Delta_f H^\circ_{298.15}$ фазы "011" совпадают с данными [7] и отличаются от значений, полученных в [2] и в [5].

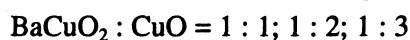
В работе [2] образцы $\text{BaCuO}_{2.05}$ и $\text{BaCuO}_{2.095}$ содержали значительное количество примесей BaO_2 и BaO : от 5 до 25 мол. %. В работе [5] энтальпия образования фазы $\text{BaCuO}_{2.04}$ определена путем измерения энтальпий реакций указанного соединения и CuO с 1.53 М HClO_4 , а также энтальпии реакции BaO с 1.53 М HClO_4 , содержащей определенное количество растворенного в кислоте CuO .

В работе [5] отсутствуют какие-либо сведения о чистоте образца BaO , что является существенным для калориметрических измерений. Как известно, оксид бария отличается высокой активностью, поэтому он может содержать в качестве примесей, например, BaO_2 и BaCO_3 . Возможно, именно поэтому величина энтальпии реакции BaO с хлорной кислотой, найденная авторами [5] ($\Delta_f H^\circ = -233.9 \pm$

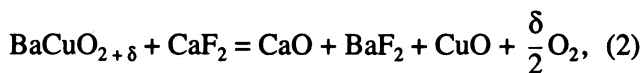
± 4.0 кДж/моль), отличается на ~ 40 кДж/моль от значения -273.17 ± 1.00 кДж/моль, полученного в работе [21] для реакции BaO с 1 М HCl . В последней работе использовался высокочистый и подробно охарактеризованный образец BaO . Такое существенное расхождение не может быть объяснено только различием в используемых растворителях. Можно добавить, что энтальпия реакции $\text{BaCuO}_{2.04}$ с 1.53 М HClO_4 , найденная в [5], отличается на ~ 10 кДж/моль от данных [1], что также не может быть объяснено только различием в концентрациях используемых кислот.

Значения энтальпии реакции (1), полученные нами, существенно отличаются от величин, найденных в [9 - 11] методом ЭДС (табл. 1). Критика методической части работ [9] и [11] достаточно подробно изложена в [23]. Основные замечания авторов последней работы сводятся к следующему. В работе [11] измерения ЭДС велись в корродирующей атмосфере воздуха, был проведен только единичный эксперимент, фазовый состав электродов после опытов не контролировался. Вызывают также сомнения использованные авторами [11] литературные данные по энергии Гиббса для обменной реакции взаимодействия оксидов и фторидов бария и кальция. Главным недостатком работы [9] является использование смеси $\text{BaZrO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{BaF}_2$ в качестве электрода сравнения при температурах ниже 1200 К, при которых этот электрод необратим.

На результатах работы [10], выполненной одним из авторов настоящей статьи, целесообразно остановиться более подробно. Напомним, что в этой работе методом ЭДС с фторионным электролитом в атмосфере чистого осушенного кислорода (1 атм) в ячейке при Pt, O_2 , BaCuO_2 , CuO , $\text{BaF}_2|\text{BaF}_2|\text{BaF}_2$ CaO CaF₂ Pt, O_2 , (I) при



была изучена температурная зависимость ЭДС в интервале 943 - 1182 К, которая имела излом при ~ 1100 К и некоторый разброс значений выше 1073 К. Полагая, что потенциалобразующим процессом ячейки (I) является реакция



$\delta = 0.3 - 0.4$ в интервале 940 - 1100 К и $\delta = 0$ при 1100 - 1190 К, авторы [10] рассчитали значения термодинамических функций для реакции образования из оксидов соединения $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ (табл. 1).

Полученные в [10] значения энтальпии образования $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ из оксидов (реакция (1), табл. 1) существенно отличаются от данных настоящей работы. Такое большое расхождение не может быть объяснено температурными различиями. Действительно, расчет с помощью данных [7] (приведены ниже) показывает, что различие в

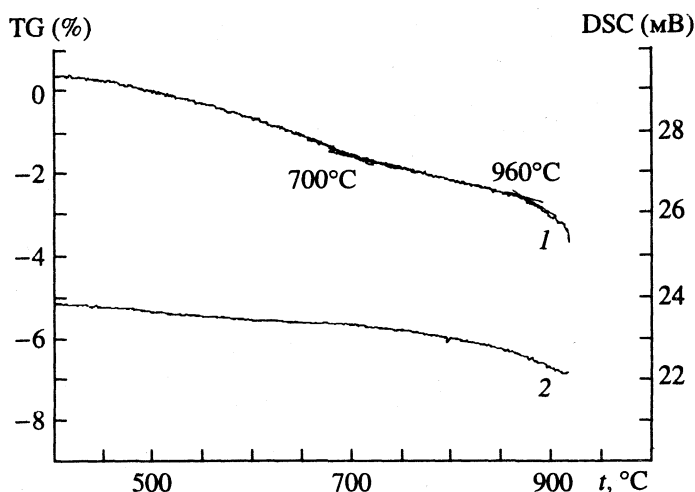


Рис. 2. TG-DSC-анализ исследованных электродов ячейки (I) работы [10] в атмосфере очищенного кислорода (1 атм) при скорости нагрева 1 К/мин: 1 – TG, 2 – DSC.

величине энтальпии реакции (1) при повышенных температурах (~977 К) и при 298.15 К не превышает ~0.5 кДж/моль:

Соединение	BaCuO _{2.01+0.01}	CuO	BaO	O ₂
$H_{977} - H_{298}$, кДж/моль	70.6	33.9	36.15	21.93

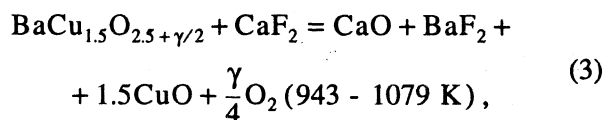
Зафиксированные в [10] значения отклонения от стехиометрии по кислороду ($\delta = 0.3 - 0.4$) в BaCuO_{2+ δ} ниже 1100 К значительно завышены по сравнению с результатами термогравиметрических испытаний [14, 24];

$$\{0.00 \pm 0.02(1173 \text{ K}) \leq \delta(1 \text{ атм O}_2) \leq \\ \leq 0.11 \pm 0.02(873 \text{ K}) [14]\}.$$

Причину расхождения между калориметрическими данными и результатами работы [10] следует искать в интерпретации потенциалобразующей реакции (2), учитывая новые данные по условиям существования и разложения фазы Ba₂Cu₃O_{5+ γ} [25, 26], а также результаты дополнительных испытаний электрода BaCuO₂, CuO, BaF₂ после опытов работы [10]. Таблетки из электро-

дов после длительных измерений зависимостей ЭДС от температуры запаивались в стеклянные ампулы, что позволило их сохранить и исследовать в связи с настоящей публикацией. Был проведен TG-DSC-анализ электродов (рис. 2) и тщательная расшифровка результатов рентгенофазового анализа, которая выявила наличие следов соединения Ba₂Cu₃O₅ в составе электрода. Два перелома на кривой изменения массы (рис. 2) свидетельствуют о том, что в электродной смеси присутствует более одного соединения, обладающего областью нестехиометрии.

Дальнейшие рассуждения следует рассматривать как возможную версию. В ходе электрохимического эксперимента [10] при длительных отжигках (до 24 ч) при температурах ниже 1079 К происходит взаимодействие BaCuO₂ с CuO, которое для составов смесей, использованных в [10], приводит к изменению фазового состава изучаемого электрода и образованию гетерогенной смеси Ba₂Cu₃O_{5+ γ} + CuO (прежде всего, на поверхности электрода). В результате потенциалобразующую реакцию (2) ячейки (I) в работе [10] возможно заменить на следующую (после полного взаимодействия в исследуемом электроде):



а рассчитанные в [10] для реакции (1) термодинамические функции в интервале температур 943 - 1100 К отнести к реакции образования из оксидов фазы BaCu_{1.5}O_{2.5+ $\gamma/2$}

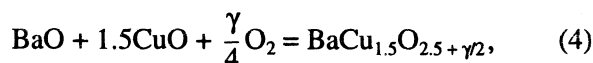


Таблица 3. Термодинамические характеристики (1 атм O₂) реакции (4)

Метод	ΔT , К	$\Delta_r H^\circ(4)$, кДж/моль	$\gamma/2$
ЭДС [10]	943 - 1100	-72.3 ± 3.4	0.35 ± 0.05
Данная работа	298.15	-87	-
TG-DSC [26]	298 - 1079	-	(0.38 - 0.23) ± 0.02
Калориметрия [27]	298.15	-93 ± 8	0.38 ± 0.02
Оценочный расчет	298.15	-67 [28]	0.39 [29]

термодинамические характеристики этой реакции приведены в табл. 3. В этой же таблице представлена оцененная нами величина энтальпии реакции (4) при 298.15 К по данным [10]. При оценке предполагалось, что, по аналогии с реакцией (1), вклад в энтальпию реакции (4) от изменения температуры при $\gamma = \text{const}$ незначителен. Существенным является вклад в энтальпию реакции (4) от изменения индекса при кислороде в соединении $\text{BaCu}_{1.5}\text{O}_{2.5+\gamma/2}$: $(0.23 \pm 0.02(1079 \text{ K}) \leq \gamma/2(1 \text{ атм } \text{O}_2) \leq 0.38 \pm 0.02(723 \text{ K}))$ [26], который можно оценить по данным работы [1] для $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ (2 кДж/моль для $\delta = 0.02$) (табл. 1, реакция (1)).

Таким образом, изменение индекса при кислороде у $\text{BaCu}_{1.5}\text{O}_{2.5+\gamma/2}$ в 0.15 единиц приводит к величине искомой поправки в 15 кДж/моль, которая и была использована для оценки энтальпии реакции (4) при 298.15 К по данным работы [10], полученным методом ЭДС для повышенных температур 943 - 1100 К.

В табл. 3 представлены, в целях сравнения, данные по величинам энтальпии реакции (4), полученным нами ранее методом калориметрии растворения [27], а также результаты оценочного расчета этой реакции, выполненные в [28] для предельного состава по кислороду в $\text{BaCu}_{1.5}\text{O}_{2.5+\gamma/2}$ [29], $\gamma = 0.78$.

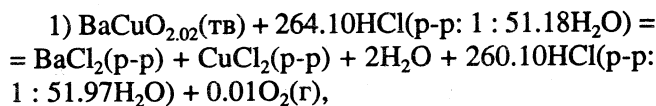
Совпадение в пределах погрешности данных калориметрических измерений и ЭДС (298 К) является косвенным подтверждением правильности высказанного нами предположения о необходимости изменения записи потенциалообразующей реакции ячейки (I).

Расшифровка потенциалообразующего процесса ячейки (I) при температурах выше 1079 К требует тщательного исследования фазовых соотношений в системе $\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$ при этих температурах.

В заключение можно сделать следующие выводы. 1) При выборе значений энтальпий образования фазы $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ следует отдавать предпочтение калориметрическим данным, а именно данным настоящей работы и работы [1] (табл. 1), а также работы [7]. 2) Опорными величинами следует считать значения $\Delta_f H_{298.15}^\circ$ и $\Delta_f H_{298.15}^\circ$ [1] для соединения состава $\text{Ba}_{1.00 \pm 0.01}\text{Cu}_{1.01 \pm 0.01}\text{O}_{2.02 \pm 0.02}$, полученные в настоящей работе для охарактеризованного образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18178) и гранта № МЈУ00 международного научного фонда.

ЦИКЛ I



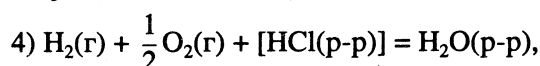
$$\Delta H_1 = -246.96 \text{ кДж/моль [данная работа];}$$



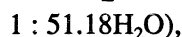
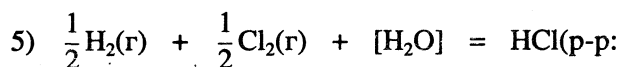
$$\Delta H_2 = (-867.34 \pm 1.60) \text{ кДж/моль [19];}$$



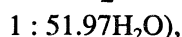
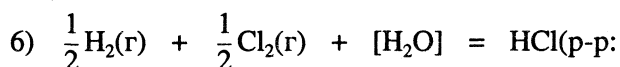
$$\Delta H_3 = (-257.46 \pm 1.71) \text{ кДж/моль [12, 20];}$$



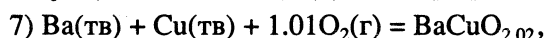
$$\Delta H_4 = (-285.83 \pm 0.04) \text{ кДж/моль [20];}$$



$$\Delta H_5 = (-165.29 \pm 0.08) \text{ кДж/моль [20];}$$



$$\Delta H_6 = (-165.30 \pm 0.08) \text{ кДж/моль [20];}$$



$$\Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{BaCuO}_{2.02}) = \Delta H_7 = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + 2\Delta H_4 - 264.10\Delta H_5 + 261.10\Delta H_6.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 5. С. 955.
2. Morss L.R., Dorris S.E., Lindermer T.B., Naito N. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1990. V. 27. № 1/2. P. 327.
3. Garson F.H., Raistrick I.D., Ginley D.S., Halloran J.W. // J. Mater. Res. 1991. V. 6. № 5. P. 885.
4. Matskevich N.I., Titov V.A., Popova T.L., Shaburova V.P. // 1 nt. Symp. on Calorim. and Chem. Thermodyn., June 23 - 28, 1991. Moscow, USSR. Abstracts. 1991. P. 44.
5. Idemoto Y., Takahashi J., Fueki K. // Physica C. 1992. V. 194. № 1/2. P. 177.
6. Konkova T.S., Matyshin Ju.N., Greenberg J.H. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 1992. V. 24. P. 225.
7. Zhou Z., Navrotsky A. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 11. P. 2920.
8. Грунин В.С., Пивоваров М.М., Патрина И.Б. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 1. С. 143.
9. Azad A.M., Sreedharan O.M. // J. Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8. P. 67.
10. Сколис Ю.Я., Пашин С.Ф., Ковба М.Л. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 12. С. 2792.
11. Zhanguo F., Chunlin J., Zhongxian Z. // J. Less-Common Metals. 1990. V. 161. P. 49.

12. Монаенкова А.С., Попова А.А., Горюшкин В.Ф., Лежава С.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 381.
13. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1993. Т. 6. № 4. С. 843.
14. Maiorova A.F., Mudretsova S.N., Pashin S.F., Bykov M.A. // Thermochim. Acta. 1992. V. 197. P. 219.
15. Bell A.M.T. // Supercond. Sci. Technol. 1990. V. 3. P. 55.
16. Maiorova A.F., Mudretsova S.N., Mamontov M.N. et al. // Thermochim. Acta. 1993. V. 217. P. 241.
17. Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Пашлова Е.Б. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
18. Воробьев А.Ф., Бройер А.Ф., Скуратов С.М. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 922.
19. Sel. Val. of Chem. Thermodyn. Properties, Technical Note 270-6, 1971.
20. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965 - 1982. Вып. 1 - 10.
21. Fitzgibbon G.C., Huber E.J., Holley C.E. // J. Chem. Thermodynamics. 1973. V. 5. P. 577.
22. Nunez L., Pilcher G., Skinner H.A. // Ibid. 1969. V. 1. № 1. P. 31.
23. Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1991. Т. 4. № 9. С. 1758.
24. Lindemer T.B., Washburn F.A., MacDougall C.S. // Physica C. 1992. V. 196. P. 390.
25. Tompson J.G., Fit Gerald, Withers R.L. // Mater. Res. Bull. 1989. V. 24. № 4. P. 505.
26. Maiorova A.F., Mudretsova S.N., Kovba M.L. et al. // Physica C. 1993. V. 218. P. 137.
27. Monayenkova A.S., Popova A.A., Maiorova A.F. et al. // Ibid. In press.
28. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1993. Т. 6. № 4. С. 843.
29. Voronin G.F. // Pure and Appl. Chem. 1992. V. 64. № 1. P. 27.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 542.97:54.731

**СОПРЯЖЕНИЕ РЕАКЦИЙ С ВЫДЕЛЕНИЕМ И ПОТРЕБЛЕНИЕМ
ВОДОРОДА НА СИСТЕМАХ КАТАЛИЗАТОР-МЕМБРАНА**

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

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

Поступила в редакцию 14.12.93 г.

Предложенная одним из авторов в 1964 г. концепция систем из катализатора и мембраны, которая проницаема только для одного из реагентов, обобщена с учетом возможности сочетания мембранного катализатора с обычным в виде гранул. Экспериментально показана эффективность таких систем для дегидрирования на гранулярных катализаторах и гидрирования на мембранном катализаторе из сплава палладия с 9.8 мас. % рутения. Дегидрирование борнеола в камфару проведено на черенковой меди в сопряжении с селективным гидрированием циклопентадиена в циклопентен, дегидрирование циклогексанола в циклогексанон на промышленном медно-магниевом катализаторе сопряжено с окислением кислородом воздуха водорода, удаляемого через мембранный катализатор. Показано, что скорость дегидрирования бутана на алюмохромовом катализаторе возрастает при выведении части образующегося водорода через мембранный катализатор, другая поверхность которого омывалась инертным газом; в еще большей степени это проявлялось при окислении продифундировавшего водорода кислородом воздуха. Осуществлено сопряжение дегидрирования циклогексана на промышленном платино-ренийевом катализаторе с гидрированием пентадиена-1,3. Установлено, что конверсия последнего близка к 97% при селективности по пентенам 0.99, а циклогексан превращается в бензол на 93%.

За последнее десятилетие быстро развивается новая область катализа – гетерогенный катализ на системах, сочетающих катализатор и мембрану, избирательно проницаемую для одного из реагентов [1 - 3]. Благодаря направленному переносу реагентов и энергии система катализатор-мембрана позволяет повышать скорость и селективность проводимых реакций, что было впервые показано в работах [4, 5].

Возможны три основных способа осуществления процессов в системах катализатор-мембрана, когда:

а) один из исходных реагентов подводится к катализатору через мембрану, которая проницаема только для него;

б) один из продуктов реакции избирательно выводится из зоны реакции через мембрану;

в) вещество, которое образуется на катализаторе, покрывающем одну поверхность мембраны, диффундирует через нее и на катализаторе, находящемся на другой ее поверхности, реагирует с веществом, подаваемым из газовой или жидкой фазы.

В первом случае система катализатор-мембрана обеспечивает независимое управление поверхностными концентрациями двух реагентов, подавляя адсорбционную конкуренцию между ними, что невозможно при обычном способе осуществления процесса. Это позволяет проводить, например, реакции селективного гидрирования с большей скоростью и избирательностью по целе-

вому продукту, чем при подаче водорода и гидрируемого вещества в смеси [6, 7].

Во втором случае скорости реакций возрастают благодаря избирательному удалению продукта из зоны реакции, что показано на ряде процессов дегидрирования [8, 9].

В третьем случае осуществляется сопряжение реакций на системе катализатор-мембрана, что дает термодинамические, кинетические, а часто и энергетические преимущества перед независимым протеканием обеих реакций на обычных катализаторах [4, 10].

Данная работа посвящена изучению сопряжения реакций с выделением и потреблением водорода на системах катализатор-мембрана. Гранулярный катализатор дегидрирования находился в одной из камер реактора с избирательно проницаемой для водорода мембраной, являющейся катализатором реакции потребления водорода.

Опыты проводили в проточных мембранных реакторах. Фольга толщиной 100 мкм из сплава палладия с 9.8 мас. % рутения была зажата между двумя крышками из нержавеющей стали, образуя две несообщающиеся камеры. В одну из камер помещали гранулярный катализатор дегидрирования и потоком инертного газа подавали дегидрируемое вещество. В другую камеру поступал инертный газ или его смесь с веществом, присоединяющим водород. В табл. 1 перечислены реакции, изученные на системах из мембранного и гранулярного катализаторов, и примененные

Таблица 1. Реакции, изученные на системах из мембранного и гранулярного катализаторов

Реакции на катализаторах		Гранулярный катализатор
гранулярном	мембранном	
циклогексанол → циклогексанон	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO}_x\text{MgO}_y - \text{СНМ1}$
борнеол → камфара	циклопентадиен → циклопентен	Сu, черенковая
бутан → бутены → бутадиен	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ДВ3М6}$
циклогексан → бензол	пентадиен-1,3 → пентены → пентан	$\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{КР108К}$

катализаторы дегидрирования. Катализатором гидрирования во всех случаях служила фольга из палладий-рутениевого сплава.

СОПРЯЖЕНИЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ СПИРТОВ С РЕАКЦИЯМИ ПОТРЕБЛЕНИЯ ВОДОРОДА

В качестве источника водорода для низкотемпературных реакций гидрирования представляет интерес дегидрирование спиртов в соответствующие кетоны, происходящие обычно в интервале температур 400 - 600 К. Возможность сопряжения дегидрирования изопропанола в ацетон и гидрирования циклопентадиена в циклопентен на мембранном катализаторе из палладий-рутениевого сплава была показана в работе [11]. Оптимальной для этого процесса оказалась температура 493 К. При этом выход циклопентена был в 1.5 раза выше, чем без сопряжения, а селективность по циклопентену повысилась от 0.72 до 0.95.

Дегидрирование циклогексанола в циклогексанон, обычно осложненное образованием фенола и циклогексена, проводили на промышленном медно-магниево катализаторе. При температуре 443 К и скорости подачи циклогексанола $0.025 \text{ ммоль}/(\text{м}^2 \text{ ч})$ повышение скорости потока аргона в камере гидрирования увеличивало конверсию циклогексанола и мало влияло на селективность по циклогексанону (рис. 1). При более высоких нагрузках по циклогексанолу наблюдалась экстремальная зависимость его конверсии от скорости потока аргона в зоне гидрирования, а селективность по циклогексанону снизилась только при максимальной из использованных нагрузке по исходному спирту ($0.22 \text{ ммоль}/(\text{м}^2 \text{ ч})$).

На рис. 2 показано изменение конверсии циклогексанола и селективности по циклогексанону во времени. Как видно из рисунка, в течение первых 30 мин конверсия циклогексанола и селективность по циклогексанону снижаются. Замена потока аргона в камере гидрирования на поток

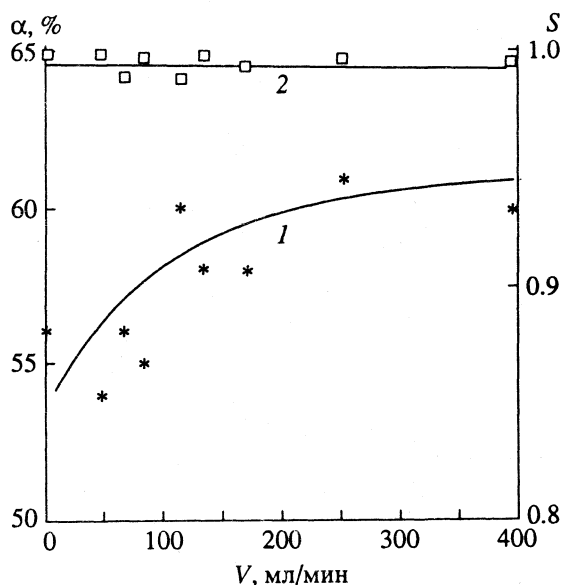


Рис. 1. Зависимости конверсии α циклогексанола (1) и селективности S по циклогексанону (2) от скорости потока V в камере гидрирования.

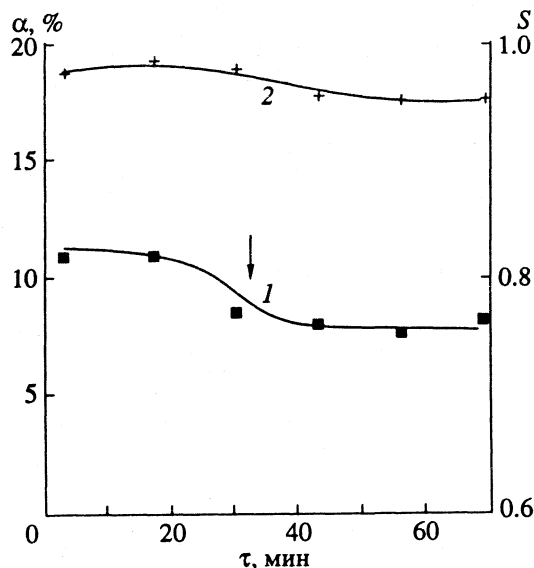


Рис. 2. Изменение конверсии циклогексанола (1) и селективности по циклогексанону (2) в ходе опыта (τ – время). Стрелкой показан момент замены в камере выведения водорода потока аргона на поток воздуха.

воздуха стабилизирует конверсию циклогексанола, а селективность по циклогексанону продолжает снижаться. Водород, продиффундировавший в камеру гидрирования, практически полностью окисляется кислородом воздуха, и концентрация его в газовой фазе камеры гидрирования оказывается ниже предельной чувствительности хроматографического анализа.

Дегидрирование терпенового спирта – борнеола в камфару проводили при температуре 515 К на медном катализаторе в сопряжении с гидрированием циклопентадиена в циклопентен. Варьирование скоростей и направления подачи паров борнеола и циклопентадиена в реактор позволило найти условия сопряжения, оптимальные в отношении выходов продуктов и селективности по циклопентену (см. табл. 2). Противоток обеспечивает гораздо более высокую конверсию борнеола, чем параллельная подача его паров и паров циклопентадиена.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ БУТАНА НА СИСТЕМЕ АЛЮМОХРОМОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР–МЕМБРАНА ИЗ СПЛАВА ПАЛЛАДИЯ

Дегидрирование *n*-бутана на оксидном алюмохромовом катализаторе с размером частиц от 1.5 до 2.5 мм проводили при температурах от 693 до 823 К. Предварительными опытами было показано, что мембрана из палладий-рутениевого сплава практически не ведет реакцию дегидрирования. При контакте смеси бутана и аргона с мемб-

Таблица 2. Сопряжение реакций дегидрирования борнеола (Б) в камфару и гидрирования циклопентадиена (ЦПД) в циклопентен (ЦПЕ) на системе из гранулярного медного и мембранного катализаторов при 515 К

V, мкмоль/с		α, %		S, %	Режим
Б	ЦПД	Б	ЦПД		
0.9	0.03	36.5	3.5	99.9	прямоток
0.8	0.02	77.0	95.6	96.6	прямоток
0.8	0.02	93.4	96.4	98.0	противоток

Обозначения: V – скорость подачи Б и ЦПД, α – конверсия, S – селективность по ЦПЕ.

раной в реакторе без катализатора превращений бутана не было найдено [12]. В серии опытов, исключавших выведение водорода через мембрану, когда в обе камеры реактора, содержащие одинаковые количества алюмохромового катализатора, подавали смесь бутана и аргона, бутадием появлялся в продуктах реакции только при температурах выше 750 К (см. кривую 1 на рис. 3а). Если же смесь бутана и аргона подавали только в одну из камер реактора, а через вторую камеру в это время пропускали аргон, то образование бутадиема наблюдалось уже при температуре 700 К (см. кривую 1' рис. 3а). Выход бутенов при этом изменялся незначительно (кривые 2, 2'). Окисление водорода, продиффундировавшего через палладий-рутениевую мембрану, повышает выход бутенов и бутадиема (рис. 3б) по сравнению с их выходами при диффузии водорода в поток аргона.

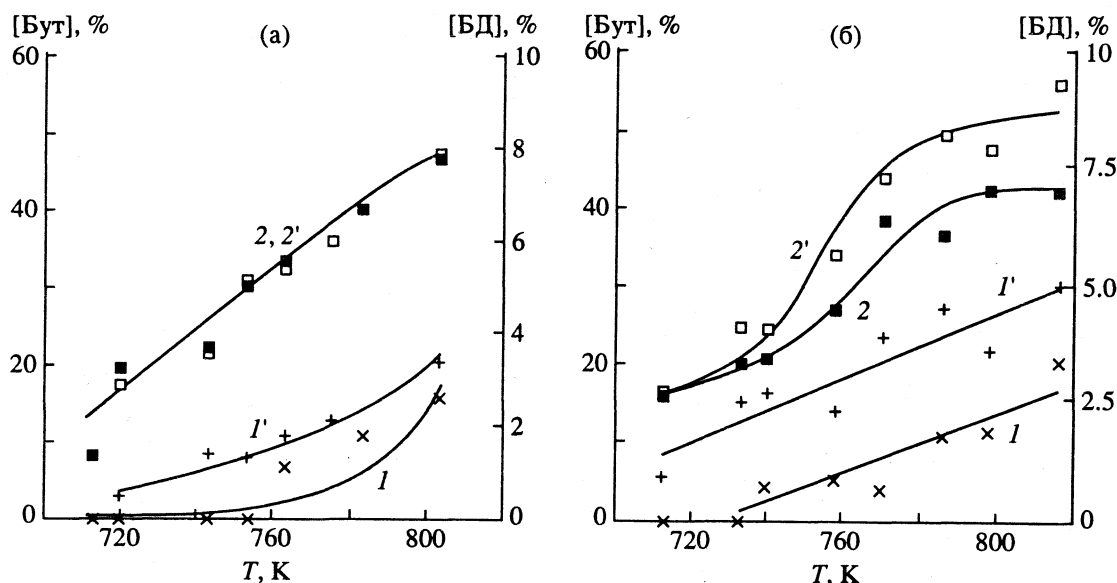


Рис. 3. Зависимости от температуры выходов бутадиема (I, I') и бутенов (2, 2'): а – при подаче бутана в обе камеры реактора (I и 2) или только в камеру дегидрирования с удалением диффундирующего через мембрану водорода потоком аргона (I' и 2'), б – при подаче в камеру гидрирования аргона (I и 2) и при подаче в камеру гидрирования воздуха (I' и 2'); БД – бутадием, Бут – бутены.

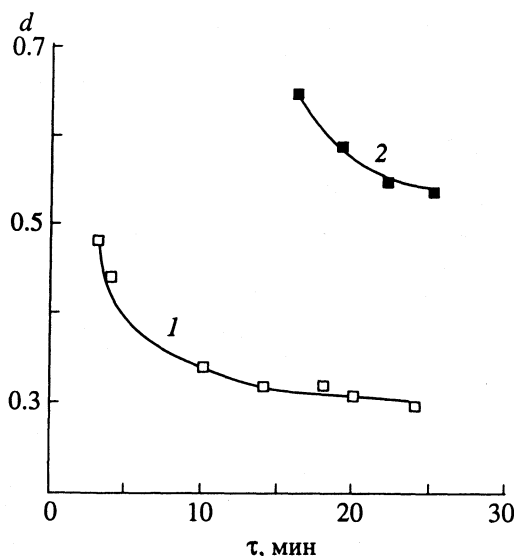


Рис. 4. Изменение в ходе опыта доли водорода d , удаленного из зоны дегидрирования, при его диффузии в поток аргона (кривая 1) или в поток воздуха (кривая 2).

При 800 К выход бутадиена с окислением диффундирующего водорода воздухом был на 30% выше, чем при удалении водорода аргоном.

На рис. 4 показано изменение в ходе опыта доли водорода, удаленного из зоны дегидрирования, при его диффузии в поток аргона (кривая 1) или в поток воздуха (кривая 2). Как видно из рисунка, при замене аргона на воздух в камере выведения водорода доля водорода, извлеченного из камеры дегидрирования, резко возрастает, а затем постепенно снижается, достигая определенного стационарного значения, заметно превышающего достигаемое при удалении водорода аргоном. Повидимому, снижение доли удаленного водорода во времени связано с уменьшением водородопроницаемости мембраны за счет частичного блокирования активных центров диссоциации водорода продуктами дегидрирования бутана. В более значительной степени этот эффект проявляется при окислении диффундирующего водорода кислородом воздуха, что, вероятно, связано с большей скоростью зауглероживания обезводороженной поверхности мембраны. Тем не менее после достижения стационарной водородопроницаемости доля водорода, выведенного в поток воздуха, и выход бутадиена остаются более высокими, чем при удалении водорода потоком аргона, а регенерация катализатора и мембраны восстанавливают исходную водородопроницаемость мембраны и активность катализатора.

Подобное явление наблюдалось ранее при дегидрировании изоамиленов на мембранном катализаторе из сплава палладия с никелем [13]. Возможно, с этим же связано и обнаруженное в работе [14] понижение по сравнению с расчетной

степени дегидрирования бутена-1 при низких скоростях его подачи, когда эта реакция проводилась в сопряжении с окислением воздухом водорода, продиффундировавшего через мембрану. Математическая модель сопряжения, разработанная авторами [15] ранее и использованная в работе [14], не учитывает возможности изменения водородопроницаемости в ходе реакции. При низких скоростях потока бутена, т.е. при значительном времени контакта бутена с катализатором и мембраной, зауглероживание поверхности мембраны может стать причиной снижения ее проницаемости для водорода, вследствие чего не достигается теоретически возможная конверсия бутена.

Вредное влияние побочных процессов на эффективность сопряжения в системах катализатор-мембрана уменьшается при понижении температуры. Среди реакций дегидрирования углеводородов наиболее низкотемпературной является реакция превращения циклогексана в бензол.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА НА ПЛАТИНО-РЕНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В СОПРЯЖЕНИИ С ГИДРИРОВАНИЕМ ПЕНТАДИЕНА-1,3 НА МЕМБРАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ИЗ СПЛАВА ПАЛЛАДИЯ

Дегидрирование циклогексана проводили с нанесенным на оксид алюминия платино-рениевым промышленным катализатором. Гранулы катализатора измельчали до размера 1.5 - 2.5 мм и помещали в камеру дегидрирования описанного выше реактора. опыты проводили при температуре 490 К и атмосферном давлении в обеих камерах реактора. В камеру дегидрирования в потоке аргона подавали пары циклогексана со скоростью от 0.7 до 2.7 мкмоль/с, а в другую камеру — аргон или смесь аргона с парами пентадиена-1,3. Скорость подачи последних варьировали от 4 до 35 мкмоль/с.

При скорости подачи циклогексана 0.7 мкмоль/с конверсия циклогексана возрастала с ростом скорости потока аргона в камере гидрирования V (см. кривую 1 рис. 5) и при значениях последней более 4.5 мкмоль/с превышала равновесную для данных условий конверсию циклогексана. Замена потока аргона в камере гидрирования на смесь аргона и паров пентадиена-1,3 (ПД) приводила к почти количественному превращению циклогексана в бензол (кривая 2 рис. 5). Выход пентенов, образующихся при гидрировании ПД, изменялся с ростом V , как показано кривой 3 на рис. 5. При оптимальной селективности по пентенам, равной 0.97, конверсия ПД составляла 0.98.

Доля объема водорода, удаленного из камеры дегидрирования d , возрастала с ростом V и достигала 0.99 при сопряжении реакций дегидрирования и гидрирования (рис. 6). При этом около 90%

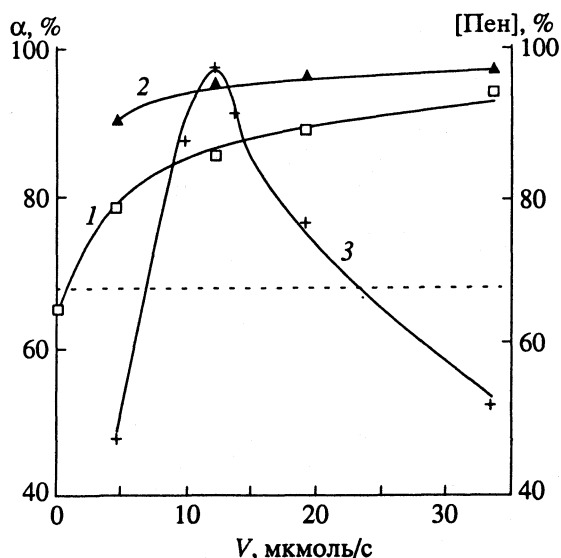


Рис. 5. Зависимости конверсии циклогексана (кривые 1 и 2) и выхода пентенов (Пен) (кривая 3) от скорости потока в камере гидрирования при омывании последней аргоном (кривая 1) или смесью аргона с парами пентадиена (кривые 2 и 3). Прямой, параллельной оси абсцисс, показано равновесное для данных условий значение конверсии циклогексана.

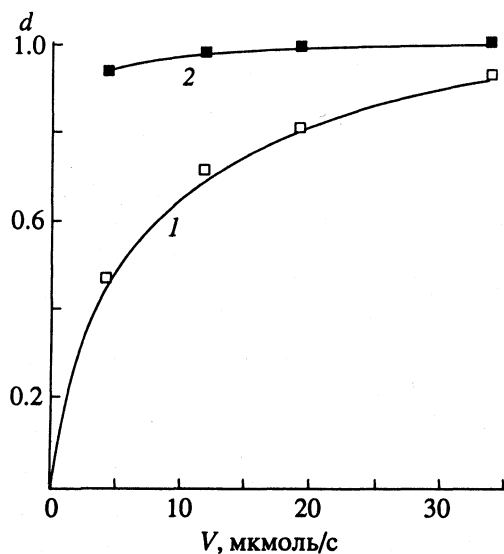


Рис. 6. Зависимости доли удаленного из камеры дегидрирования водорода от скорости потока в камере гидрирования при подаче в последнюю аргона (кривая 1) или смеси аргона с парами пентадиена (кривая 2).

водорода, продиффундировавшего в камеру гидрирования, использовалось в гидрировании.

Расчеты показали, что при достигнутых скоростях дегидрирования и гидрирования количества теплоты, выделяющейся при экзотермической реакции гидрирования ПД, достаточно для проведения эндотермической реакции дегидрирования циклогексана. Это означает, что при отсутствии

потерь тепла в окружающее реактор пространство и устойчивой высокой теплопроводности мембраны сопряжение можно реализовать в адиабатическом режиме.

Таким образом, экспериментально установлено повышение скорости или селективности дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, борнеола в камфару, бутана в бутены и бутадиев, циклогексана в бензол на гранулярном катализаторе, слой которого находится в контакте с фольгой из палладий-рутениевого сплава, являющегося мембранным катализатором окисления водорода или гидрирования ненасыщенных соединений. Сопряжение указанных реакций в такой системе оказалось более эффективным, чем при использовании только одного мембранного катализатора. Этого следовало ожидать вследствие перехода к гранулярному катализатору с развитой поверхностью, однако необходимо было найти условия обеспечения переноса к мембранному катализатору водорода, образующегося при дегидрировании на поверхности стенок пор гранулярного катализатора. Не менее важны полученные данные о возможности переноса тепла, выделяющегося в ходе гидрирования на мембранном катализаторе, к зернам гранулярного катализатора, на котором идет эндотермическое дегидрирование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gryaznov V.M. // Platinum Metals Rev. 1992. V. 36. № 2. P. 79.
2. Armor J.N. // Chemtech. 1992. V. 22. № 9. P. 557.
3. Itoh N., Hakuta T. // Kemikaru Enjiniyaringu. 1991. V. 36. № 3. P. 193.
4. Грязнов В.М. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. С. 794.
5. Грязнов В.М., Смирнов В.С., Иванова Л.К., Мищенко А.П. // Там же. 1971. Т. 190. С. 144.
6. Смирнов В.С., Ермилова М.М., Кокорева Н.В., Грязнов В.М. // Там же. 1975. Т. 220. С. 647.
7. Караванов А.Н., Грязнов В.М. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 69.
8. Wood B.J. // J. Catal. 1968. V. 11. P. 30.
9. Михаленко Н.Н., Храпова Е.В., Грязнов В.М. // Нефтехимия. 1978. Т. 18. С. 189.
10. Грязнов В.М. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 640.
11. Орехова Н.В., Махота Н.А. // Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода / Под ред. В.М. Грязнова. М.: Изд. ИНХС, 1985. С. 49 - 61.
12. Михаленко Н.Н., Храпова Е.В., Грязнов В.М. // Нефтехимия. 1978. Т. 18. С. 354.
13. Смирнов В.С., Грязнов В.М., Орехова Н.В. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. С. 391.
14. Zhao R., Itoh N., Govind R. // ACS Symp. Ser. 1990. V. 437. P. 216.
15. Itoh N., Govind R. // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. V. 28. № 10. P. 1554.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

© 1994 г. С. Ф. Тимашев, Ю. К. Товбин, Л. И. Трахтенберг

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

Поступила в редакцию 10.02.94 г.

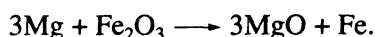
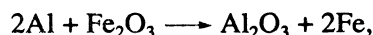
Показана ограниченность традиционно используемых предположений о химической инертности матрицы при анализе кинетики твердофазных и гетерофазных процессов. Рассмотрены примеры твердофазных химических превращений, сопровождающихся выделением энергии, аккумулированной в матрице (упругая энергия, энергия напряжения, внутренняя энергия реагентов). Предложены макро- и микроскопическая модели для описания соответствующих процессов.

При рассмотрении задач твердофазной химической кинетики принято считать, что матрица в процессе реакции остается инертной. Процессы, происходящие в ней, описываются на основании различных представлений о теплоемкости и теплопроводности, учитывающих динамические свойства решетки [1, 2]. Во многих случаях такой подход оказывается достаточным, однако анализ ряда экспериментальных данных по кинетике твердофазных химических реакций показывает, что представления о матрице как каноническом термостате не всегда верны [3, 4]. Помимо фактов, представленных в [3, 4], обратим внимание на результаты по механодеструкции различных полимерных материалов [5]. Данные о составе образующихся при механодеструкции молекулярных продуктов, а также о наличии в них высокоэнергетических частиц указывают на заметное отличие механизма деструкции от аррениусовского – термофлуктуационного.

Неаррениусовский характер кинетики реализуется при разнообразных механохимических процессах, происходящих в планетарных и шаровых мельницах [6], дезинтеграторах и в других измельчительных аппаратах; на наковальнях Бриджмена – при высоких давлениях ($p > 10^2$ МПа), сочетаемых с деформациями сдвига [7]. В этих превращениях константа скорости k химической реакции в твердофазной матрице оказывается зависящей от способа механической обработки и не зависит от температуры в области относительно низких температур (см., например, [6]).

Обсуждаемый характер химических процессов указывает на то, что энергия, “вкочиваемая” в твердофазную матрицу при механической обработке, частично реализуется как фактор ускорения элементарного акта химического превращения. Наиболее ярко такие эффекты проявляются в цепных твердофазных процессах, когда выделяемая в результате реакции энергия инициирует

химические превращения реагентов, локализованных в смежных областях матрицы, с лавинообразным развитием реакции, вплоть до реализации взрыва – детонационного режима химического процесса в твердом теле без образования газообразных продуктов [8, 9]. Так, в [9] на наковальнях Бриджмена были изучены экзотермические твердофазные реакции



Они происходили со взрывом и выбрасыванием твердых продуктов. При этом температура в зоне реакции ненамного превышала комнатную, а газовые продукты не образовывались.

В работах [10, 11] взрыв твердофазной матрицы метилциклогексана (МЦГ) происходил при резком изменении температуры в окрестности 60 К, что приводило к инициированию цепных реакций:



Оказалось [11], что критические условия воспламенения достигались как при резком уменьшении, так и резком увеличении температуры. По этой причине авторы работы [11] связывали инициирование взрывного процесса с образованием трещин в стеклообразном метилциклогексане при резком изменении температуры. По-видимому, в данных условиях происходит перестройка структурно неравновесных фрагментов матрицы, при которой выделяется запасенная “энергия напряжения” [12]. Эта энергия может оказаться достаточной для инициирования экзотермических реакций, что способствует разогреву окружения и вызывает дальнейшее освобождение энергии [12 - 14]. Механическое нарушение сплошности образца также сопровождается освобождением запасенной энергии.

Такая взрывная реакция может реализоваться лишь при относительно высокой концентрации N реагентов в матрице, когда средние расстояния r между реагентами (при пуассоновском распределении реагентов $r = 0.55/N^{1/3}$) достаточно малы. Максимальные значения r_{\max} , при которых становится возможным развитие взрыва, определяют характерным временем τ и скоростью v передачи по матрице энергетического возбуждения до тех пор, пока его величина не превысит порогового значения, достаточного для инициирования химического процесса. При этом структурно неравновесная матрица твердого тела может быть нелинейной средой для распространения таких возмущений, так как упругая энергия и "энергия напряжения" [13, 14], запасенная в метастабильных структурно неравновесных фрагментах, частично может выделяться при активационной перестройке таких фрагментов и обуславливать как последующие этапы перестройки матрицы, так и собственно химические превращения [13, 14].

Величина v при этом может зависеть не только от параметров матрицы и запасенной в матрице энергии, но и от тепловыделения в химическом процессе. Для константы скорости химических процессов в таких условиях справедливо $kt \sim kr/v \geq 1$, тогда как при квазиравновесном режиме химического превращения в матрице, рассматриваемой как термостат, $kt, \ll 1$, где τ – время колебательной релаксации.

Именно такие представления были положены в основу первых модельных расчетов [3, 4, 15] константы скорости химических реакций в твердой матрице при наличии в ней "сверхтемпературных", "атермических" источников энергии на фоне равновесных температурных флуктуаций. Если такие тепловые воздействия окружения на активационный процесс химического превращения (распад "активного осциллятора" (АО) [3, 4]) достаточно малы, так что для описания накопления колебательной энергии на АО вплоть до энергии активации E_a справедливо "диффузионное" приближение, то в классическом пределе справедливо [3] соотношение

$$k = k_0 \exp[-E_a/(k_B T_0 + \phi \tau_A)]. \quad (1)$$

Здесь τ_A – время колебательной релаксации АО, T_0 – абсолютная температура термостата, k_B – постоянная Больцмана. Величина ϕ определяется характеристиками источников сверхтемпературных флуктуаций, их расстоянием от АО, теплофизическими параметрами матрицы. Соответствующий (1) квантовый случай рассмотрен в [4].

Возможна и другая ситуация, когда в малых локальных объемах (характеристические размеры ≤ 1 нм) областей протяженных (≈ 10 нм) структурных неоднородностей твердофазной матрицы реализуются эффекты интермиттанса

(intermittency, перемежаемость) [13] – формирования динамических "сверхтемпературных" флуктуаций, способных вызывать прямую диссоциацию АО с константой скорости k вне зависимости от исходного энергетического состояния АО. В этом случае [13, 14] имеем

$$k = \frac{k\Phi(k/\eta, 1; E_a/k_B T_0)}{[\Phi(k/\eta, 1; E_a/k_B T_0) - 1]} \approx k + \eta \frac{E_a}{k_B T_0} \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T_0}\right], \quad (2)$$

где $\Phi(\alpha, \beta, z)$ – вырожденная гипергеометрическая функция, η – коэффициент "трения", характеризующий связь АО с окружением.

Как показал анализ [14] разнообразных экспериментальных данных [16 - 19], представления [13] о реализации эффектов интермиттанса в твердофазной матрице позволяют понять некоторые кинетические закономерности химических превращений в стеклообразных органических материалах, а также совокупность электрофизических явлений (экзоэмиссия, появление "медленных" электронных поверхностных состояний и др.) в приповерхностной области полупроводников [20].

Определенную эвристическую ценность при установлении роли неизотермичности матрицы в кинетике химических процессов представляет компьютерное моделирование процессов перераспределения и локализации энергии в системе связанных осцилляторов. Так, в [21] анализировалась система уравнений, описывающих колебания нелинейной одномерной кристаллической решетки. Было показано, что в этой системе существуют жестко локализованные (охватывающие небольшое число узлов) колебания, причем диссипация энергии из области такой локализации в окружающие области модельного кристалла оказывается затрудненной (долгоживущие локальные возбуждения). Другой тип высокоэнергетических возбуждений солитонного типа, представляющих собой локализованные волны сжатия с высоким значением импульса, рассматривался в [5]. Очевидно, что такого типа локализованные возбуждения могут проявлять себя как источники "сверхтемпературных" флуктуаций и влиять на кинетику активационных химических процессов.

Более сложная задача анализировалась в [22]. Полагалось, что в узлах одномерной цепочки локализованы двухатомные молекулы (одномерный молекулярный кристалл), и на основе микроскопической модели исследовалось распространение экзотермической химической реакции. Получено выражение для скорости распространения фронта волны реакции в сверхзвуковом режиме и показано, что узкий интервал значений скорости распространения детонационной волны

обусловлен перераспределением энергии между внутри- и межмолекулярными степенями свободы. Выделение элементарного возбуждения, описывающего переход реагенты \rightarrow продукты реакции, позволяет определить критические параметры “ударного” инициирования и расшифровать структуру фронта детонационной волны.

Из приведенного анализа следует принципиальное заключение о роли структурных перестроек, сопровождающихся перераспределением упругой энергии и энергии напряжения метастабильных фрагментов структуры, в кинетике химических превращений в твердой фазе. При этом остается еще много конкретных нерешенных проблем как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях.

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Проблемы макроскопического описания особенностей твердофазных превращений прежде всего связаны с трудностями моделирования химических реакций при сильно неравновесных и нестационарных, в том числе, взрывных режимах. При таких условиях обычно полагаются справедливыми уравнения феноменологической теории горения [23]. Применительно к рассматриваемому случаю твердофазной кинетики введем основные динамические характеристики системы: $T(x, t)$ – температура среды; $\theta_A(x, t)$ – концентрация реагентов А (например, рассматриваем реакцию $A \rightarrow B$) в системе в окрестности точки x (одномерный случай) в момент времени t (предполагаем мономолекулярный характер экзотермического процесса с выделением энергии Q_{AB} в элементарном акте); $\theta(x, t)$ – относительная концентрация метастабильных фрагментов, $0 \leq \theta \leq 1$ (при общей фиксированной концентрации структурно неравновесных (метастабильных и стабильных) фрагментов релаксационная перестройка метастабильных фрагментов с эффективной константой скорости $\chi(T)$ приводит в элементарном акте к освобождению энергии Q). Будем полагать также, что метастабильные фрагменты структуры, в которых запасена упругая энергия и энергия напряжения системы, не только “отжигаются” в ходе эволюции системы, но и “воспроизводятся” при выделении энергии экзотермического процесса. Скорость генерации этого “вещества горения” [23] обозначим через $G(x, t)$. Введем также плотность мощности $P(x, t)$, отводимой из области горения (например, за счет излучения или за счет перехода энергии в другие подсистемы, не участвующие в рассматриваемом процессе). Тогда соответствующие кинетические

уравнения и уравнение теплопроводности могут быть представлены в виде

$$\partial\theta/\partial t = G(x, t) - \chi(T)\theta(x, t)[1 - \theta(x, t)], \quad (3)$$

$$\partial\theta_A/\partial t = -\kappa(T)\theta_A(x, t), \quad (4)$$

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(a \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q\chi(T)\theta(1 - \theta) + Q_{AB}\kappa(T)G(x, T) - P(x, t), \quad (5)$$

где c , ρ и a – соответственно удельная теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности матрицы. Следует задать также начальные и граничные условия для уравнений (3) – (5). Рассматривая задачу на полупространстве $0 \leq x < \infty$, полагаем, например

$$N(x, 0) = N_0, \quad \theta(x, 0) = \theta_0, \quad (6)$$

$$T(x, 0) = T_0 \quad \text{при } x > 0,$$

$$T(0, t) = \sum_{n=1} \gamma_n \delta(t - t_n), \quad (7)$$

где t_n – моменты времени включения “сверхтемпературных” источников на границе рассматриваемой области. Указанные моменты могут быть независимыми (пуассоновское распределение), а могут представлять коррелированную последовательность. При этом полагаем, что каждый из энергетических импульсов γ_n превышает некоторое пороговое значение и может вызывать релаксационное освобождение энергии в матрице.

Обратим внимание на второе слагаемое правой части уравнений (3) и (5), совпадающее по форме с правой частью логистического уравнения [24, 25], которое широко используется как феноменологическое уравнение для моделирования эволюционных изменений в разнообразных нелинейных системах [24]: периодически возбуждаемых затухающих процессов, динамики популяции в замкнутой среде и др. Хотя это уравнение является простейшим из нелинейных с обратной связью, оно демонстрирует довольно сложное эволюционное поведение, которое при больших управляющих параметрах r (в нашем случае $r \equiv Q\kappa(T)$) становится хаотическим. В частности, логистическое уравнение оказывается удобным для анализа эффектов интермиттанса – проявления динамических всплесков измеряемой величины на фоне относительно слабых ее изменений, а также для исследования бифуркационных переходов между различными стационарными состояниями. В рассматриваемом нами случае твердофазной кинетики с перестройкой структурных фрагментов неравновесной матрицы указанное слагаемое выражает скорость изменения концентрации метастабильных фрагментов за счет их перехода в “стабильные” фрагменты при

“бимолекулярном” характере соответствующей перестройки. Бимолекулярный характер данной перестройки обусловлен стерическими затруднениями за счет соседних метастабильных фрагментов и необходимостью наличия рядом более “рыхлого” стабильного фрагмента, а также общей фиксированной суммарной концентрацией метастабильных и стабильных фрагментов.

Отметим также, что данная форма логистического уравнения отражает определенную оптимальную эволюцию структурно неравновесных фрагментов, состоящую в “компромиссе” между отклонениями от оптимальной концентрации метастабильных фрагментов и “ценой” за перевод стабильных фрагментов в метастабильные. Последний вывод следует из работы [25], где логистическое уравнение было выведено при минимизации определенного интеграла на всем ($0 \leq t < \infty$) временном отрезке эволюции. Процесс аккумуляции энергии в системе, описываемый функцией $G(x, t)$, также может характеризоваться пороговыми значениями проходящего через матрицу потока энергии. Для анализа возможных режимов реализации химических превращений в рассматриваемой твердофазной матрице достаточно, например, выбрать

$$G(x, t) = \sigma \kappa \theta_A(x, t), \quad (8)$$

где σ – параметр, а константу скорости $\kappa(T)$ представить в виде (2) с учетом возможных воздействий на элементарные стадии химической реакции эффектов интермиттанса [13, 14] – “сверхтемпературных” динамических флуктуаций. Для $\chi(T)$ можно использовать аналогичное выражение.

Решение системы (3) - (8) при выборе различных моделей $P(x, t)$ для обсуждаемого простейшего случая позволит выявить основные закономерности распространения тепловых возмущений солитонного типа по активной твердофазной среде [23], установить условия протекания химических процессов в матрице и определить характер пространственного распределения образующихся продуктов. В зависимости от параметров задачи (свойства матрицы, характеристики констант скорости κ и χ) образующиеся в ходе химического превращения продукты могут распределяться неравномерно по координате, например, “пятнами”.

Можно полагать, что полученные при рассматриваемом упрощенном моделировании данные, в частности, о характере “пятнистого” распределения продуктов реакции в матрице, о степени полноты прошедшей химической реакции и степени отжига неравновесных фрагментов матрицы, позволят качественно представить соответствующие результаты исследования экзотермического химического процесса в реальной твердофазной матрице. Действительно, каждый из выделенных субмикроскопических объемов в

твердофазной среде, содержащих реагенты, подвержен “тепловым” ударам со стороны смежных объемов при прохождении в них экзотермических превращений. Такие воздействия моделируются условием (7). Остальные физико-химические аспекты реального процесса, включая эффекты интермиттанса и перестройки твердофазной матрицы, также учтены в (3) - (5) и (8). Численные результаты такого модельного анализа будут изложены отдельно.

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Поскольку элементарные акты химического превращения происходят на характерных расстояниях ~ 1 нм, моделирование собственно химического процесса в твердофазной матрице должно реализовываться на указанных пространственных масштабах. Конечно, любой такой процесс, происходящий в структурно неравновесном макроскопическом фрагменте (~ 10 нм) твердой фазы (именно такая ситуация нас интересует прежде всего) может “затрагивать” не только ближайшее молекулярное окружение, но и вызывать перестройку всего структурно неравновесного фрагмента, особенно при высоких энерговыделениях в химическом акте. Основные проблемы, возникающие при моделировании таких процессов на микроскопическом уровне, состоят в адекватном представлении процесса перераспределения энергии по указанному макроскопическому фрагменту с выяснением условий возникновения “сверхтемпературных” динамических флуктуаций, локализованных в пределах одной межмолекулярной связи (~ 1 нм) – на АО.

При рассмотрении процесса активированного перехода системы через энергетические барьеры, что при макроскопическом рассмотрении эффективно учитывается введением констант скорости реакции κ и χ , в микроскопических моделях необходимо проанализировать возможность динамического, обусловленного взаимным смещением молекул, эффекта изменения величины энергетического барьера в ходе элементарного химического акта [1, 26, 27]. Было показано, что при изучении температурной зависимости константы скорости химических реакций необходимо принимать во внимание межмолекулярные колебания молекул. Для твердофазных реакций радикалов с молекулами эти колебания вызывают изменение расстояния между реагентами, что приводит к осцилляциям параметров потенциального барьера. Естественно, что с ростом температуры амплитуда рассматриваемых колебаний увеличивается, а переход (в том числе и туннельный) наиболее вероятен в области наибольшего сближения реагентов. Такой механизм приводит к экспоненциальной зависимости константы скорости перехода от температуры в области как низких, так и

высоких температур. Для высоких температур константа скорости имеет вид:

$$k \sim \exp[-E_a/(A_0 + k_B T)], \quad (9)$$

где величина A_0 выражается через такие характеристики системы как частоты межмолекулярных колебаний и параметры потенциального барьера химической реакции.

В случае мономолекулярных реакций (например, процессы фотодиссоциации) среда также оказывает влияние на температурную зависимость константы скорости [28, 29]. Наряду с обычными механизмами, связанными с реорганизацией среды, существует и другой – обусловленный взаимодействием термов, между которыми происходит переход, с молекулярным окружением. Действительно, так как параметры взаимодействия со средой термов, соответствующих начальному и конечному состояниям молекул, различны, то различными будут и смещения этих термов при межмолекулярных колебаниях. Следовательно, взаимодействие с окружением приводит к относительному смещению термов, что проявляется в температурной зависимости константы скорости перехода. При повышении температуры возрастает амплитуда межмолекулярных колебаний и увеличиваются смещения термов. Так как матричный элемент перехода при сближении термов становится больше, то с ростом температуры константа скорости перехода возрастает. Теория таких явлений показывает, что в области достаточно высоких температур, когда межмолекулярные колебания можно считать классическими, это приводит к зависимости от температуры логарифма константы скорости, аналогично (9).

Необходимо отметить, что выражение для константы скорости (9) справедливо в равновесных условиях, когда можно использовать представление о температуре. Очевидно, что в области локальных выделений энергии, когда условия протекания реакций соответствуют высокотемпературным, константа скорости равна предэкспоненциальному множителю.

Количественные оценки роли матрицы твердого тела в кинетике твердофазных реакций могут быть получены также на основе модели стеклообразного состояния, описывающей релаксационную эволюцию стеклообразных систем, энергия метастабильных состояний которых отличается от своих кристаллических аналогов.

Представим, что в твердофазной матрице происходит химическое превращение компонента А в продукт реакции В ($A \rightarrow B$). Пусть реакционные центры А изолированы друг от друга и находятся на некотором среднем расстоянии R_{AA} , а остальной объем матрицы представляют релаксирующие элементарные объемы. Такая постановка

является стандартной в феноменологической теории релаксации стекол [30 - 32]. В ней не конкретизируется атомное строение элементарных локальных объемов, а вводится понятие кинетической единицы, которая может находиться в двух состояниях: основном и возбужденном. Под кинетической единицей понимают либо атом или группу атомов (в силикатных стеклах, например), либо группу соседних звеньев полимерной цепи (в полимерных стеклах), одновременно участвующих в различных трансляционных и вращательных движениях. Переход между основным и возбужденным состояниями кинетической единицы связан с преодолением активационного барьера, величина которого зависит от состояния соседних кинетических единиц [31]. Обозначим основное состояние кинетической единицы С, а возбужденное – D. Активационные барьеры переходов между ними обозначим \tilde{E}_{CD} и \tilde{E}_{DC} соответственно, теплота реакции $C \rightleftharpoons D$ равна Q_{CD} , при этом $Q_{CD} = \tilde{E}_{CD} - \tilde{E}_{DC}$ ($Q_{CD} = Q$ определено выше). Аналогичным образом для химической реакции $A \rightarrow B$ активационный барьер реакции \tilde{E}_{AB} , теплота реакции Q_{AB} . Для молекулярной интерпретации введенных величин воспользуемся представлениями молекулярно-кинетической теории и теории процессов в конденсированных фазах [33, 34].

Будем считать, что весь объем твердого тела разбит на отдельные элементарные объемы (узлы), размер которых совпадает с характерным объемом реагентов и кинетических единиц матрицы. Для простоты положим их равными между собой. Каждый узел имеет z ближайших соседей. В любом узле находится какая-либо одна частица А, С, D. Введем локальную энергию E . Дискретная система уравнений перераспределения энергии E между соседними узлами вдоль координаты x может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \partial E / \partial \tau &= -\Delta q_n / \Delta x_n + Q(x_n), \\ \Delta \xi_n &= \xi_n - \xi_{n-1}, \quad \xi = q, x, \end{aligned} \quad (10)$$

где n – номер узла, Δx_n имеет порядок размера узла решетки, q_n – поток энергии в узле n , $Q(x_n)$ – удельная мощность источников (стоков) энергии в узлах x_n . Локальная энергия складывается из кинетической, потенциальной и внутренней энергии элементарного объема (узла) твердого тела. Описание перераспределения этих компонент энергии выходит за рамки феноменологического описания и требует динамического исследования процесса. На рассматриваемых малых расстояниях перенос энергии связан с коротковолновыми модами. Формально каждый узел и окружающие его соседи могут рассматриваться как единая супермолекула, перераспределение энергии внут-

при которой должно описываться уравнениями динамики, а остальной объем играет роль резервуара. Если интересоваться средним значением энергии супермолекулы, то его можно описывать в терминах “неравновесной” температуры [35]. Для рассматриваемого узла решетки n эта температура может рассматриваться как локальная температура $T(n)$ в узле n , тогда локальная энергия может быть представлена как $E = \rho c T(n)$, где ρ – плотность, c – удельная теплоемкость релаксирующей матрицы (величины ρ и c для простоты полагаются средними для компонентов С и D). В этом случае дискретный аналог макроскопического уравнения (5) переписывается в виде

$$\rho c \partial T(n) / \partial \tau = -\Delta q_n / \Delta x_n + Q(x_n). \quad (11)$$

Уравнение (11) по-прежнему является макроскопическим уравнением теплопроводности, однако записанным на микропространственном масштабе. Функциональная зависимость его коэффициентов от температуры и концентраций компонентов фазы может быть значительно более сложной, чем в традиционных исследованиях процессов теплопроводности, когда тепловой поток q записывается в виде $q_n = -a_n \Delta T_n / \Delta x_n \approx a \text{grad} T$. Выражение для коэффициента теплопроводности зависит от механизма теплопереноса. Для наших целей его можно представить в виде $a = a_0 T^m$, где m – параметр, $a_0 = \text{const}$. Для фононного механизма теплопроводности в кристаллических телах $m = 0$; для электронной теплопроводности в металлах $m = 2.5$ [36]; в аморфных телах (силикатах при сверхнизких температурах ~ 1 К) $m = 1.8$ [37]. Для сравнения укажем, что для молекулярной диффузии молекул в газе $m = 1/2$.

В формуле (10) функция $Q(x)$ – удельная мощность тепловых источников (стоков) для узла x_n

$$Q(x_n) = Q_{AB} u_A + Q_{CD} (u_C - u_D),$$

где u_i – скорость превращения реагентов и кинетических единиц в единице объема в единицу времени; реализация процессов $A \rightarrow B$ и $C \rightleftharpoons D$ меняет локальное теплосодержание матрицы. Рассматриваемые процессы являются квазиномолекулярными, и выражения для их скоростей с учетом кооперативного влияния соседей в приближении молекулярного поля имеют вид [33, 34]

$$u_i(n) = k_i^0 \theta_n^i \exp \left[-\beta(n) \left(E_i - \sum_k \sum_j z_{nk} \delta \epsilon_{ij} \theta_k^j \right) \right], \quad (12)$$

$$\beta(n) = [k_B T(n)]^{-1},$$

где $T(n)$ – локальная температура в узле n , θ_n^i – локальная концентрация компонентов С и D в узле n ($\theta_n^C + \theta_n^D = 1$), z_{nk} – число соседних узлов в направлении k относительно центрального узла n

(в декартовых координатах $k = n, n \pm 1$), k_i^0 – предэкспонента константы скорости реакции, не зависящая от влияния соседних частиц; $\delta \epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^* - \epsilon_{ij}$, ϵ_{ij} – параметр взаимодействия частиц i и j в основном состоянии, ϵ_{ij}^* – параметр взаимодействия активированного комплекса реакции $i \rightarrow$ продукт с соседней частицей j .

Для реакции $A \rightarrow B: i = A, j = C, D$; для реакции $C \rightleftharpoons D: i = C, D, j = C, D$ и A . Это позволяет выразить

$$\tilde{E}_{AB} = E_A - z \sum_j \delta \epsilon_{Aj} \theta_j;$$

$$\tilde{E}_{CD} = E_C - z \sum_j \delta \epsilon_{Cj} \theta_j;$$

$$\tilde{E}_{DC} = E_D - z \sum_j \delta \epsilon_{Dj} \theta_j.$$

Скорость изменения концентраций частиц (A, C, D) описывается уравнениями

$$\partial \theta_n^A / \partial \tau = -u_A(n), \quad (13)$$

$$\partial \theta_n^C / \partial \tau = -\partial \theta_n^D / \partial \tau = u_D(n) - u_C(n),$$

которые решаются с заданными начальными условиями при фиксированном значении локальной температуры $\theta_i(\tau = 0 | x_n)$. Все параметры модели образуют три группы:

1) “обычные” константы химической кинетики – $k_A^0, k_D^0, k_C^0, E_A, E_D, E_C$;

2) энергетические параметры, определяющие кооперативное поведение системы – $\epsilon_{AC}, \epsilon_{AD}, \epsilon_{CD}, \epsilon_{AC}^*, \epsilon_{AD}^*, \epsilon_{CC}^*, \epsilon_{CD}^*, \epsilon_{DC}^*, \epsilon_{DD}^*, \epsilon_{CA}^*, \epsilon_{DA}^*$;

3) начальные распределения температур T ($\tau = 0 | x_n$) и концентрации частиц θ_A ($\tau = 0 | x_n$), θ_C ($\tau = 0 | x_n$), ($\theta_D(\tau = 0 | x_n) = 1 - \theta_C(\tau = 0 | x_n)$). Теплоты реакции для точки x_n выражаются в виде

$$Q_{CD} = Q_{CD}^0 + \sum_{k=n-1}^{n+1} z_{nk} \sum_j \epsilon_{ij} \theta_k^j, \quad (14)$$

$$Q_{AB} = Q_{AB}^0 + \sum_{k=n-1}^{n+1} z_{nk} \sum_j \epsilon_{Aj} \theta_k^j,$$

где Q_{CD}^0 и Q_{AB}^0 – теплоты реакций в отсутствие влияния соседних частиц.

Выражения (12) “зацепляют” состояния занятости всех узлов матрицы, и следовательно, кооперативный эффект проявляется в кинетике элементарных процессов даже в изотермических условиях.

Совместное решение уравнений теплопроводности позволит проверить оценки [3, 12, 15], предложенные для описания влияния переноса тепла и неизотермичности локальных решеточных объемов на скорость химического превращения. В этих оценках предполагается, что решение задачи теплопроводности можно выполнить отдельно от расчета скорости химического превращения $A \rightarrow B$, т.е. матрица служит только средой распространения тепла.

Решеточная модель дает возможность обоснования уменьшения скорости процесса с увеличением концентрации реагента за счет нелинейных концентрационных сомножителей, в том числе и "логистического" сомножителя в макроскопических уравнениях (2), (5). Формула (12) для скорости элементарного мономолекулярного процесса в макроскопическом пределе переписывается в виде

$$v_i = k_i v_i, \quad k_i = k_i^0 \exp(-\beta(x)E_i),$$

$$v_i = \theta_i \exp(\beta z \sum_j \delta \epsilon_{ij} \theta_j).$$

Сомножители v_i зависят от величин $\delta \epsilon_{ij}$, которые в свою очередь зависят от соотношения между взаимодействиями со своими соседями исходного реагента и активированного комплекса. Если $\delta \epsilon_{ij} > 0$, то влияние соседей увеличивает скорость процесса, если $\delta \epsilon_{ij} < 0$, то — замедляет. Второй случай для системы притягивающихся частиц связан со стерическими затруднениями при образовании активированного комплекса [38], при этом необходима дополнительная энергия на структурную реорганизацию частиц, окружающих реагент, и

$$v_i = \theta_i \exp(-\beta z \sum_j |\delta \epsilon_{ij}| \theta_j),$$

т.е. при больших θ_j реализуется экспоненциальное убывание скорости реакции. Для $i = C$ элементарным объемам релаксирующей матрицы отвечают $j = C$ и D , поэтому

$$v_C = \gamma \theta_C \exp(-\alpha \theta_C),$$

где $\gamma = \exp(-\beta z |\delta \epsilon_{iD}|)$, $\alpha = -\beta z (|\delta \epsilon_{CC}| - |\delta \epsilon_{CD}|) \theta_C$.

При малых взаимодействиях имеем

$$v_C = \theta_C (1 - \alpha \theta_C) \gamma,$$

где γ — постоянный сомножитель, а $\theta_C (1 - \alpha \theta_C)$ — концентрационная составляющая.

Логистическому сомножителю отвечает $\alpha = 1$. Отметим однако различие между формулами (3) - (5) и (12). В первом случае процесс имеет бимолекулярный характер (как мономолекулярный он не реализуется), а во втором — мономолекулярный, хотя соседи влияют на величину энергии активации.

Необходимо отметить, что более последовательно процессы локальных превращений $A \rightarrow B$

и $C \rightleftharpoons D$ должны описываться с учетом влияния ближнего порядка распределения кинетических единиц C и D , которое позволяет учесть предысторию формирования матрицы [33, 34]. Выше предыстория образца учитывалась только через начальные распределения кинетических единиц C и D . Влияние ближнего порядка увеличивает размерность системы кинетических уравнений, поэтому для качественного рассмотрения здесь приведены простейшие уравнения.

Проведенный анализ работ по кинетике твердофазных и гетерофазных процессов указывает на необходимость более детального исследования роли матрицы в процессах перераспределения энергии, сопровождающих эти процессы. Возникновение эффектов локализации энергии (или теплового расслоения) может приводить к нелинейным откликам среды на элементарные процессы тепловыделения. Поэтому необходимо явное описание механизмов структурной перестройки матрицы твердого тела.

Решеточная модель дает возможность учесть специфику твердофазной системы и может служить основой для исследования эффектов, наблюдаемых в твердофазной кинетике, а также допускает возможность получения информации о кинетике твердофазных процессов на основе анализа фликкер-шумового спектра проводимостей матрицы [39, 40].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 93-03-4205 и 93-03-18257).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goldanskii V.I., Trakhtenberg L.T., Fleurov V.N. Tunneling Phenomena in Chemical Physics. N.Y.; L.; Paris; Toronto: Gordon and Breach Publishers, 1989. 334 p.
2. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
3. Тимашев С.Ф. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. С. 898.
4. Тимашев С.Ф. // Там же. 1985. Т. 281. С. 112.
5. Зархин Л.С., Шеберстов С.В., Панфилович Н.В., Маневич Л.И. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 644.
6. Тимашев С.Ф., Соловьева А.Б., Ляпунова М.А., Колбанев И.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 1508.
7. Соловьева А.Б., Жорин В.А., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. С. 125.
8. Ениколопан Н.С. // Там же. 1988. Т. 302. С. 630.
9. Ениколопан Н.С. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 2289.
10. Бендерский В.А., Мисочко Е.Я., Овчинникова А.А., Филиппов П.Г. // Письма в ЖЕТФ. 1980. Т. 32. С. 429.
11. Занин А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Там же. 1981. Т. 33. С. 336.

12. Овчинников А.А., Онищук В.А. // Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 511.
13. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 846.
14. Тимашев С.Ф., Трахтенберг Л.И. // Там же. 1993. Т. 67. С. 448.
15. Бережковский А.М., Трахтенберг Л.И. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. С. 1438.
16. Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Kiryukhin D.P., Zanin A.M. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. P. 273.
17. Филиппов П.Г., Мисочко Е.Я., Куликов А.В. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. С. 1173.
18. Титов В.А., Мисочко Е.Я., Филиппов П.Г. и др. // Там же. 1986. Т. 290. С. 1414.
19. Benderskii V.A., Goldanskii V.I., Makarov D.E., Misochko E.Ya. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 179. P. 334.
20. Киселев В.Ф., Крылова И.В., Стоянова И.Г., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1857.
21. Долгов А.С. // Физика твердого тела. 1986. Т. 28. С. 1641.
22. Manevich L.I., Smirnov V.V. // Phys. Lett. A. 1992. V. 165. P. 365.
23. Кернер Б.С., Осипов В.В. Автосолиитоны. Локализованные сильно-неравновесные области в однородных диссипативных системах. М.: Наука, 1991. 200 с.
24. Шустер Г. Детерминированный хаос. Введение. М.: Мир, 1988. 240 с.
25. Gatto M., Muratori S., Rinaldi S. // Ecological Modelling. 1988. V. 42. P. 155.
26. Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L., Pshezhetskii S.Ya. // Chem. Phys. 1982. V. 69. P. 121.
27. Крыкин М.А., Тимашев С.Ф. // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. С. 21.
28. Trakhtenberg L.I., Slavinskaya N.A., Pshezhetskii S.Ya. // Chem. Phys. 1989. V. 134. P. 127.
29. Трахтенберг Л.И. // Журн. Всесоюз. хим. общ. 1990. Т. 35. С. 560.
30. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. С. 2204.
31. Готлиб Ю.Я., Птицын О.Б. // Физика твердого тела. 1961. Т. 3. С. 3383.
32. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. М.: Химия, 1987. С. 190.
33. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
34. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. В печати.
35. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972. 197 с.
36. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.
37. Amorphous Solids. Vol. 24. Ed. by W.A. Phillips. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 1981. 289 p.
38. Товбин Ю.К., Черкасов А.В. // Теор. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. С. 507.
39. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 798.
40. Тимашев С.Ф. // Там же. 1993. Т. 67. С. 1755.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8+541.45+532.7

**ИОННЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РАСТВОРОВ**

© 1994 г. А. А. Пендин

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 07.07.93 г.

Приведены результаты применения концепции сольватационных избытков при анализе проблемы разделения некоторых термодинамических функций ионных растворов на ионные составляющие. Для растворов электролитов конечной концентрации дополнительно обоснован принцип разделения Мак-Иннеса.

Ранее [1] было показано, что для жидких растворов неэлектролитов, в которых допускаемые химические реакции являются реакциями гомо- и гетероассоциаций, величина производной вида $(\partial \ln y_k / \partial \ln a_i)_{T,p,a_m}$ (y_k – рациональный коэффициент активности частицы сорта k , a_i – активность частиц сорта i , T – температура, p – давление, индекс m пробегает все значения кроме двух i и j) идентифицируется как сольватационный избыток $(-\Gamma_{i(j)}^k)$ частиц вида i над частицами вида j в сольватном окружении частиц вида k . Вид частиц k любой из набора (числа) компонентов раствора. Физический смысл величины $\Gamma_{i(j)}^k$ определен одним из двух равноправных тождеств [1], вводящих эту величину через радиальные функции распределения (ρ) , например

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

где r_c – радиус молекулярных корреляций, N_i – число частиц вида i в объеме V .

При анализе выражения (1) становится очевидным ограничение на характер допускаемых химических реакций в растворе, поскольку текущие индексы в радиальных функциях распределения перебирают лишь базовые элементы структуры раствора, допуская их произвольное пространственное распределение (реакции ассоциации), и в то же время фиксации базовой частицы в пространстве по координате центра массы запрещает рассмотрение систем, в которых базовая частица диссоциирует или элементы базовых частиц рекомбинируют. Для таких систем (растворы, в которых протекают реакции диссоциации или обмена) должен быть осуществлен пересмотр базовых частиц. Очевидно также, что рассматриваются изотропные растворы, находящиеся во внутреннем равновесии в отно-

шении всех пространственных перемещений базовых частиц.

Из определения (1) следует ряд уравнений связи [1]

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

$$\sum_{k=1}^l x_k \Gamma_{i(j)}^k = 0,$$

x – мольная доля, l – число базовых компонентов раствора. Существование уравнений связи приводит к тому, что в бинарной системе из четырех сольватационных избытков лишь один независимый, а в тройной системе из восемнадцати избытков лишь четыре независимые.

Заметим, что по отношению к радиальным функциям распределения, через которые и определен сольватационный избыток, столь определенных суждений о их взаимосвязи сделано быть не может, поскольку последние характеризуют прежде всего локальную объемную плотность частиц. Таким образом, величина сольватационного избытка представляет среднестатистическое число частиц сорта i , на которое сольватная оболочка (ближайшее и дальнейшее окружение) частицы k оказывается богаче по сравнению с частицами сорта j , исходя из среднего состава раствора. Важно отметить, что для растворов, образованных незаряженными частицами, найдено строгое обоснование [1] опорного соотношения

$$\left(\frac{\partial \ln y_k}{\partial \ln a_i} \right)_{T,p,a_m} = -\Gamma_{i(j)}^k, \quad (3)$$

которое можно рассматривать как одно из частных простых уравнений, устанавливающих связь между термодинамическими величинами (левая часть) и базовыми величинами (радиальные

функции распределения), используемые в статистической термодинамике.

Область допустимых значений $\Gamma_{i(j)}^k$ определяется условиями устойчивости в отношении концентрационных изменений.

Проиллюстрируем это утверждение на примере бинарной системы. Из определения сольватационного избытка ясно, что в любой бинарной системе должно выполняться следующее неравенство:

$$x_1 \Gamma_{2(1)}^1 < x_2, \quad (4)$$

поскольку величина $x_1 \Gamma_{2(1)}^1$ представляет для моля раствора то количество молей компонента 2, которое находится в избытке во всех сольватах частиц сорта 1. Естественно, что это число должно быть меньше числа молей второго компонента в моле раствора. Неравенство (4) с учетом уравнения (2) эквивалентно

$$\Gamma_{1(2)}^1 > -1. \quad (5)$$

Теперь преобразуем к нужному виду очевидное (так как $y_1 x_1 \equiv a_1$) равенство

$$\left(\frac{\partial \ln y_1}{\partial \ln a_1} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial \ln a_1} \right)_{T,p} = 1$$

и с учетом уравнения (3) получим

$$\Gamma_{1(2)}^1 = - \left(\frac{\partial \ln y_1}{\partial \ln a_1} \right)_{T,p} = -1 + \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial \ln a_1} \right)_{T,p}. \quad (6)$$

Заметим, что производная в правой части уравнения (6) согласно критериям устойчивости определена положительно, причем принимает значение $+\infty$ в критической точке и стремится к нулю при прохождении составом раствора стехиометрии прочного межмолекулярного комплекса, образованного частицами первого и второго компонентов раствора. Теперь можно утверждать, что уравнение (6) с учетом условий устойчивости требует выполнения условия (5) для любых стабильных двухкомпонентных растворов.

В случае растворов, образованных с участием ионов, обосновать справедливость уравнения (3) при условии, что по крайней мере один из индексов k, i, j относится к заряженной частице теми методами, которые применялись в [1], нельзя. Было обосновано [2] лишь уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln y_{k_1}^0 / y_{k_2}^0}{\partial \ln a_i} \right)_{T,p} = -(\Gamma_{i(j)}^{k_1} - \Gamma_{i(j)}^{k_2}), \quad (7)$$

в котором $y_{k_1}^0$ и $y_{k_2}^0$ — предельные ($x_{k_1}, x_{k_2} \rightarrow 0$) коэффициенты активности изозарядных ионов (k_1, k_2) в бинарном растворителе (i, j). Очевидно,

что если справедливо (3), то уравнение (7) можно рассматривать как следствие уравнения (3), однако обратное не справедливо. В то же время в теории растворов электролитов постоянно рассматривается задача определения радиальных функций распределения ионной подсистемы в приближении континуума диэлектрика. Таким образом, с позиции статистической термодинамики корректность задач расчета величины $\Gamma_{i(j)}^k$ не связывается с тем, имеют ли частицы i, j, k заряд или им не обладают, и следовательно требование электронейтральности фазы раствора (поверхность не рассматривается) не дискриминирует поставленную задачу.

Иное положение с левой частью равенства (3). В случае, когда i, j, k электронейтральные частицы, величина производной принципиально экспериментально определяемая величина, а в случае, когда один или несколько индексов относится к ионам, величина производной принципиально экспериментально неопределима, либо по невозможности выполнения положенных условий, либо по невозможности получить экспериментальные данные о ионном коэффициенте активности, либо одновременно по обоим причинам. Вместе с тем существование смыкающихся классов растворов слабых, средних и сильных электролитов ставит задачу рассмотрения таких систем с единых позиций, причем уравнения, описывающие крайние случаи, должны возникать на базе одного и того же общего уравнения.

Пусть раствор образован из трех сортов частиц катион (+), анион (-) и электронейтральная частица растворителя (1).

Экспериментально доступную определению производную

$$\left(\frac{\partial \ln y_+ y_-}{\partial \ln a_1} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ln y_{\pm}^2}{\partial \ln a_1} \right)_{T,p} \quad (8)$$

выразим через производные вида (3) и применим выполнимость уравнения (3) без ограничения на зарядность частиц. Для этого функции одной переменной $\ln y_+ = \ln y_+(a_1)$, $\ln y_- = \ln y_-(a_1)$ представим как функции двух переменных, одна из которых в свою очередь есть функция основной независимой переменной.

Таких способов представления, полезных для дальнейшего исследования, два

$$I. \ln y_+ = \ln y_+[\ln a_1, \ln a_-(\ln a_1)];$$

$$\ln y_- = \ln y_-[\ln a_1, \ln a_+(\ln a_1)];$$

$$II. \ln y_+ = \ln y_+[\ln a_1, \ln a_+(\ln a_1)];$$

$$\ln y_- = \ln y_-[\ln a_1, \ln a_-(\ln a_1)].$$

Воспользуемся известным соотношением для $y = y(x, z(x))$.

$$\frac{dy}{dx} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \frac{dz}{dx},$$

которое позволяет ввести частные производные, отождествляемые по уравнению (3) с соответствующими сольватационными избытками в уравнении (8). Естественно, результат не должен зависеть от выбора промежуточной переменной (z), и поэтому, сопоставляя результаты, полученные при использовании представлений I и II, с учетом уравнения Гиббса–Дюгема получим

$$\begin{aligned} (\Gamma_{1(+)}^+ + \Gamma_{1(-)}^-) - (\Gamma_{1(-)}^+ + \Gamma_{1(+)}^-) = \\ = \frac{x_1}{x_+} (\Gamma_{+(-)}^- + \Gamma_{- (+)}^+). \end{aligned} \quad (9)$$

Заметим, что правая часть равенства (9) зависит лишь от характера распределения элементов ионной подсистемы. Очевидно, что как для сильного, так и для слабого электролита справедливо

$$\Gamma_{+(-)}^- \approx 1 \approx \Gamma_{- (+)}^+, \quad (10)$$

Условие (10) отражает как представление Аррениуса о слабых электролитах, так и представление о потенциале с экранированием в рамках тео-

рии Дебая для сильных электролитов. Некоторые трудности в оценке величин $\Gamma_{+(-)}^-$, $\Gamma_{- (+)}^+$ возникают лишь при переходе к бесконечному разбавлению. В этом переходе радиус межчастичных корреляций, определяемый дебаевской длиной, стремится к бесконечности, степень диссоциации слабого электролита стремится к единице. Обратим внимание на то, что само численное значение Γ в условии (10) является предельным возможным значением избытков данного вида, так как условиями устойчивости (см. выше)

определено, что $\Gamma_{+(-)}^- < \frac{x_+}{x_-} = 1$.

Условиями устойчивости определено также, что

$$\Gamma_{1(+)}^+ < \frac{x_1}{x_+}; \quad \Gamma_{1(-)}^- < \frac{x_1}{x_-}; \quad (\Gamma_{1(-)}^+ + \Gamma_{1(+)}^-) < 0. \quad (11)$$

Сольватационные избытки последнего неравенства (11) вводятся в уравнение (9) представлением II и связаны с производной (8) соотношением

$$\begin{aligned} (\Gamma_{1(-)}^+ + \Gamma_{1(+)}^-) = - \left(\frac{\partial \ln y_{+, y_-}}{\partial \ln a_1} \right)_{T, p} + \\ + \Gamma_{- (+)}^+ \left(\frac{\partial \ln a_+}{\partial \ln a_1} \right)_{T, p} + \Gamma_{+ (-)}^- \left(\frac{\partial \ln a_-}{\partial \ln a_1} \right)_{T, p}, \end{aligned} \quad (12)$$

Таблица 1. Сольватационные избытки в системах KCl–H₂O, HAc–H₂O при 25°C, $p = 1$ атм (принято $\Gamma_{\text{Cl(K)}}^{\text{K}} \approx \Gamma_{\text{K(Cl)}}^{\text{Cl}} \approx 1$, $\Gamma_{\text{H(Ac)}}^{\text{Ac}} \approx \Gamma_{\text{Ac(H)}}^{\text{H}} \approx 1$)

а	б	в	г	д	е	ж	з	и
3.2	20	-2.4	22.4	0.88	-1.12	0.52	0.1	0.4
2.6	25	-2	27	0.92	-1.08	0.42	0.08	0.34
1.8	33	-0.4	33	0.99	-1.01	0.28	0.06	0.22
1.4	40	0	40	1	-1	0.24	0.025	0.22
1.1	56	1	55	1.02	-0.98	0.18	0.02	0.16
0.8	70	7	63	1.10	-0.9	0.14	0.015	0.13
0.6	90	11	80	1.11	-0.89	0.12	0.01	0.01
0.5	115	13	102	1.11	-0.89	0.08	0.006	0.07
0.35	170	15	150	1.12	-0.88	0.05	0.005	0.04
0.25	220	24	194	1.12	-0.88	0.03	0.003	0.03
0.15	380	48	326	1.13	-0.87	0.01	0.001	0.01
0.08	625	90	540	1.14	-0.86	0.004	0.0005	0.004
0.04	1250	180	1080	1.14	-0.86	0.002	0.0003	0.002

Обозначения: $a = m_{\text{KCl}}$ (моляльность), $b = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{KCl}}} \left(\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{HAc}}} \right)$, $v = \left(\frac{\partial \ln y_{\text{KCl}}}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{T, p}$, $\Gamma = \Gamma_{\text{H}_2\text{O(K)}}^{\text{K}} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O(Cl)}}^{\text{Cl}}$, $\Delta = \Gamma_{\text{Cl(H}_2\text{O)}}^{\text{K}} + \Gamma_{\text{K(H}_2\text{O)}}^{\text{Cl}}$, $e = \Gamma_{\text{K(H}_2\text{O)}}^{\text{K}} + \Gamma_{\text{Cl(H}_2\text{O)}}^{\text{Cl}}$, $ж = 2\Gamma_{\text{HAc(H}_2\text{O)}}^{\text{HAc}}$, $з = 2 \left(\frac{\partial \ln(1 + x_{\text{HAc}})}{\partial \ln a_{\text{HAc}}} \right)_{T, p}$, $и = \Gamma_{\text{H(H}_2\text{O)}}^{\text{H}} + \Gamma_{\text{Ac(H}_2\text{O)}}^{\text{Ac}}$.

которое с учетом условия (10) превращается в следующее:

$$(\Gamma_{1(-)}^+ + \Gamma_{1(+)}^-) = - \left(\frac{\partial \ln y_+ y_-}{\partial \ln a_1} \right)_{T,p} - \frac{x_1}{x_+} \quad (13)$$

Легко заметить, что выполнение (11) требует

$$\frac{x_1}{x_+} > - \left(\frac{\partial \ln y_+ y_-}{\partial \ln a_1} \right)_{T,p} \quad (14)$$

В табл. 1 приводятся рассчитанные на основе справочных данных [3] значения производной в уравнении (13) для водного раствора KCl и с учетом (2) рассчитанные сольватационные избытки у ионов K⁺ и Cl⁻. Уменьшение избытка противоиона по отношению к растворителю по мере концентрирования раствора связано с увеличением значимости первичной гидратной оболочки ионов, попадание в которую противоионов (образование контактной ионной пары) несколько затруднено. Заметим, что полученные значения избытков удовлетворяют условиям устойчивости во всем диапазоне составов. Данные о коэффициентах активности в системе H₂O–HAc взяты из работы [4].

Для слабого электролита экспериментальные данные по активности компонентов обычно представляют, пренебрегая наличием ионов в растворе, и поэтому, чтобы эти результаты можно было использовать при рассмотрении данной задачи, воспользуемся хорошо известным соотношением

$$y_+ y_- = y_2 \frac{(1 + x_2)^2}{x_2} \quad (15)$$

x_2 – мольная доля электролита, и преобразуем (13) к виду

$$(\Gamma_{1(-)}^- + \Gamma_{1(+)}^+) = 2\Gamma_{1(2)}^2 - 2 \left(\frac{\partial \ln(1 + x_2)}{\partial \ln a_1} \right)_{T,p} \quad (16)$$

что с учетом (2) дает

$$(\Gamma_{-(1)}^- + \Gamma_{+(1)}^+) = 2\Gamma_{2(1)}^2 - 2 \left(\frac{\partial \ln(1 + x_2)}{\partial \ln a_2} \right)_{T,p} \quad (16a)$$

Появление второго слагаемого в правой части уравнений (16) и (16a) связано с тем, что осуществлен переход от системы представления состава $x_+ + x_- + x_1 = 1$ к системе, в которой $x_1 + x_2 = 1$. Заметим, что в уравнении (16a) величина производной определена условиями устойчивости как положительная величина, и поэтому

$$(\Gamma_{-(1)}^- + \Gamma_{+(1)}^+) < 2\Gamma_{2(1)}^2 \quad (17)$$

Сопоставление результатов применения уравнений (13) и (16a) как к сильным электролитам (KCl), так и к слабым (CH₃COOH) показывает,

что различие в силе электролита проявляется в сольватационных избытках, которые характеризуют распределение частиц растворителя и противоиона в окрестности иона или иона как составной части электронейтральной частицы (слабый электролит). Для всех сильных электролитов величина этого избытка (табл. 1) задается вторым слагаемым правой части уравнения (13) и не зависит от природы ионов. Первое слагаемое, учитывающее природу ионов, даже в концентрированных растворах дает существенно меньший вклад в величину избытка. Для слабых электролитов положение противоположное. Основной вклад в величину избытка дает первое слагаемое правой части уравнения (16a), учитывающее природу ионов, образующих недиссоциированное соединение. В величине избытков, относящихся лишь к ионной подсистеме, не проявляются различия в силе электролитов, поскольку для обоих крайних случаев реализуется предельно допустимое значение (условие (10)).

В метрологии ионометрических измерений одной из центральных задач является выбор способа разделения свойств электролитов на ионные составляющие. Анализируя уравнение (13) и результаты его применения к системе KCl–H₂O следует признать, что инвариантность к знаку заряда как основополагающий принцип имеет очень веское обоснование, также и в рамках концепции сольватационных избытков. Действительно, в области разбавленных растворов основной вклад в величину Γ вносит слагаемое $\frac{x_1}{x_+}$; второе слагаемое для 1 : 1-электролитов составляет ~10% и почти одинаково для всех сильных электролитов. Естественно, что такое положение требует симметризации, т.е. $\Gamma_{1(-)}^+ \approx \Gamma_{1(+)}^-$. Заметим, что это есть следствие принятия условия (10), которому отвечает дебаевская концепция потенциала с экранированием ($\Psi = K \frac{1}{r} e^{-\kappa r}$), согласно которой в объеме шара радиуса r в четыре дебаевские длины заряд ионной атмосферы составляет 98% заряда центрального иона. Отказ от потенциала с экранированием не позволяет провести все свертки в последовательности преобразований от уравнения (12) к уравнению (13) и уравнению (16). Таким образом, принятие потенциала с экранированием приводит к приближению Мак-Инесса $u_+ = u_- = u_{\pm}$.

Рассмотрим теперь систему, состоящую из четырех видов частиц +, -, 1, 2 – два иона и два сорта электронейтральных частиц. Из соображений доступности экспериментальному определению с одной стороны и традиций задач ионометрии рассмотрим систему в наложенных условиях постоянства температуры, давления и активности

Таблица 2. Сольватационные избытки в системах вода–ацетон–KВPh₄, вода–ацетон–(C₆H₆)₂CrВPh₄ при 25°C (принято $\Gamma_{-(+)}^+ \approx \Gamma_{+(-)}^- \approx 1$)

$x'_{\text{ац}}$	$y'_{\text{ац}}$	$x_{\text{KВPh}_4} \times 10^3$	$x_{(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{CrВPh}_4} \times 10^4$	$\Gamma_{\text{ац (B)}}^{\text{K}} + \Gamma_{\text{ац (B)}}^{\text{ВPh}_4}$	$\Gamma_{\text{ац (B)}}^{(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}} + \Gamma_{\text{ац (B)}}^{\text{ВPh}_4}$
0.1	4.79	0.039	0.0053	10	15
0.2	3.075	0.63	0.050	10	15
0.3	2.28	2.2	0.26	10	15
0.4	1.84	3.5	0.59	10	15
0.5	1.552	6.7	1.3	8.2	13
0.6	1.352	8.8	2.6	4.5	10
0.7	1.208	9.3	3.6	2.3	7.2
0.8	1.106	10.4	4.9	1.2	6.5
0.9	1.032	11.4	5.7	1	3.6
1	1.0	12.3	7.0	–	–

электролита ($a_+a_- = \text{const}$). Под такие наложенные условия подпадают изотермы растворимости электролита в бинарном растворителе. Воспользуемся представлением I в дополнительно наложенных условиях и определениями (3). Тогда:

$$\left(\frac{\partial \ln y_+ y_-}{\partial \ln a_1}\right)_{T, p, a_{\pm}} = -(\Gamma_{1(2)}^+ + \Gamma_{1(2)}^-) - \left[\Gamma_{-(+)}^+ \left(\frac{\partial \ln a_-}{\partial \ln a_1}\right)_{T, p, a_{\pm}} + \Gamma_{+(-)}^- \left(\frac{\partial \ln a_+}{\partial \ln a_1}\right)_{T, p, a_{\pm}}\right]. \quad (18)$$

Легко заметить, что и для этого уравнения упрощение возможно лишь при $\Gamma_{-(+)}^+ = \Gamma_{+(-)}^-$, т.е. при признании инвариантности к знаку заряда в распределении ионной системы. Наиболее ясный результат может быть получен, если, как и в предыдущем случае, принять условие (10), хотя достаточным условием для получения того же результата будет условие $\Gamma_{+(-)}^- = \Gamma_{-(+)}^+$, которое обеспечивает превращение уравнения (18) в следующее:

$$\left(\frac{\partial \ln y_+ y_-}{\partial \ln a_1}\right)_{T, p, a_{\pm}} = -(\Gamma_{1(2)}^+ + \Gamma_{1(2)}^-). \quad (19)$$

Покажем, что независимо от того, рассматривается сильный электролит или слабый, выполняется равенство

$$\Gamma_{1(2)}^+ = \Gamma_{1(2)}^-, \quad (20)$$

если справедливо условие (10).

Действительно, для слабого электролита, так как центры зарядов (+) и (–) практически совпадают (поскольку принадлежат одной и той же частице), можно считать, что центральные частицы

тождественны. Для сильного электролита, хотя и нет этого совмещения центров, но радиус межчастичных корреляций, определяемый дебаевской длиной, много больше радиуса ион-дипольных взаимодействий по крайней мере в разбавленных растворах, и поэтому избыток компонента 1 над 2 в обеих задачах центральный ион (+) – ионная атмосфера (–) и центральный ион (–) – ионная атмосфера (+), должен не зависеть от того, какой заряд рассматривается как центральный, а какой результат статистического усреднения. Очевидно, что это и есть главное следствие принятия условия (10) в рассматриваемой задаче. Важно отметить, что при переходе к бесконечному разбавлению ($x_+ = x_- \rightarrow 0$) в силу того, что дебаевская длина стремится к бесконечности, равенство (20) перестает быть справедливым, так как в силу стремления к нулю величин $\Gamma_{-(+)}^+$, $\Gamma_{+(-)}^-$, избытки для данного иона перестают зависеть от природы противоиона. Значение производной в уравнении (19) в области высоких разбавлений очень слабо зависит от концентрации электролита, и поэтому следует считать, что изменения в величинах $\Gamma_{1(2)}^+$, $\Gamma_{1(2)}^-$ при разбавлении по электролиту происходит в наложенных условиях $\Gamma_{1(2)}^- + \Gamma_{1(2)}^+ \approx \text{const}$. Это существенно расширяет концентрационную область приложимости принципа комбинаторности для ионных составляющих строго справедливого лишь при бесконечном разведении по электролиту.

В качестве примера, иллюстрирующего применение уравнения (19), в табл. 2 приведены результаты анализа изотерм растворимости тетрафенилборатов калия и катиона дибензолхрома

(Cr(C₆H₆)₂⁺) в смешанном растворителе вода–ацетон¹. Изучение электропроводности растворов этих солей показало при всех составах растворителя выполнение уравнения Кольрауша $\lambda = \lambda^\circ - AC^{1/2}$ вплоть до насыщенных растворов, причем значение коэффициента A близко к рассчитанному по теории Дебая–Онсагера.

Анализируя приведенные данные с учетом равенства (20), можно утверждать, что избыточность ацетона над водой у всех ионов создает

¹ Растворимость солей определялась методом изотермического насыщения бинарного растворителя с последующим определением методом пламенной фотометрии содержания иона калия в растворе и спектрофотометрически в случае катиона дибензолхрома. Аналитическая и расчетная часть выполнена Д.Г. Воловичем. Значение x' относится к бинарному растворителю, а значение x к тройной системе. Данные о бинарном растворителе вода–ацетон использованы те же, что и в работе [5].

ся за счет наличия фенильных групп в солях, причем в разбавленных по ацетону растворах избыток у иона частиц ацетона пропорционален общему количеству фенильных групп в катионе и анионе соли.

Работа выполнена по программе “Университеты России”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пендин А.А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1793.
2. Пендин А.А., Сусарева О.М. // Вестн. ЛГУ. 1977. № 22. С. 81.
3. Справочник химика. М.: Химия, 1964. Т. 3.
4. Hansen R.S. // J. Phys. Chem. 1955. V. 55. № 5. P. 391.
5. Пендин А.А., Карабаев С.О., Сусарева О.М. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 972.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ
4Н-ЦИКЛОПЕНТА[k,l,m]ФЕНАНТРИДИН-5,9-ДИОНА

© 1994 г. Н. В. Королькова, Г. Г. Коноплев, Г. А. Валькова

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

Поступила в редакцию 18.05.93 г.

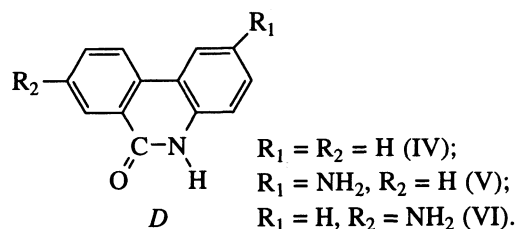
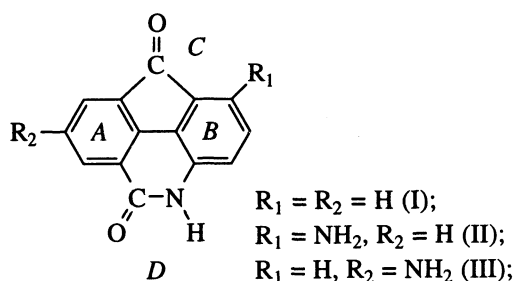
В рамках полуэмпирического метода ЧПДП/С-КВ в полном валентном базисе проведен квантово-химический расчет электронных спектров и структуры аминокпроизводных 4Н-циклопента[k,l,m]фенантридин-5,9-диона и фенантридона в основном и электронно-возбужденных состояниях. Оценен вклад орбиталей заместителей в формирование электронной структуры исследованных молекул в зависимости от положения в молекулярной системе. Проведено сопоставление экспериментальных результатов с данными квантово-химического расчета.

Спектрально-люминесцентные свойства сложных гетероароматических соединений, представляющих собой совокупность нескольких взаимодействующих подсистем, определяются главным образом орбитальной природой и взаимным расположением низших электронно-возбужденных состояний разной мультиплетности [1, 2]. Заместители различной природы, введенные в определенные положения молекулярной системы, могут существенно менять эффективность взаимодействия подсистем, что приводит к изменению вкладов их электронных конфигураций в формирование возбужденных состояний и находит отражение в спектрально-люминесцентных свойствах молекул.

В [2, 3] при исследовании 4Н-циклопента[k,l,m]фенантридин-5,9-диона (I) было установлено, что излучение в данной молекулярной системе происходит из двух электронно-возбужденных состояний. С использованием квантово-химических методов расчета в [4] было показано, что два низших по энергии синглетных возбужденных состояния соединения I существенно различаются: первое – в основном формируется за счет вклада электронных конфигураций флуоренонового фрагмента молекулы, в то время как определяющую роль в формировании второго возбужденного синглетного состояния играют электронные конфигурации фенантридинового фрагмента.

В [5, 6] при исследовании аминокпроизводных II (1-амино-циклопента[k,l,m]фенантридин-5,9-дион), III (7-амино-циклопента[k,l,m]фенантридин-5,9-дион), V (2-аминофенантридон), VI (8-аминофенантридон) был сделан вывод, что их спектрально-люминесцентные свойства определяются в основном вкладом l-орбиталей заместителей в формирование синглетных и триплетных состоя-

ний и существенно зависят от положения аминок групп в молекулярной системе.



В настоящей работе проведен квантово-химический расчет электронных спектров и структуры аминокпроизводных II - III и V - VI в основном и возбужденных состояниях и оценен вклад орбиталей заместителей в электронные конфигурации, формирующие излучательные и безызлучательные состояния молекул.

Расчет распределения электронной плотности в основном и возбужденных состояниях, энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\pi l \rightarrow \pi^*$ электронных переходов и силы осцилляторов переходов соединений II - III, V - VI проведен в полном валентном базисе в приближении ЧПДП/С-КВ по программе, разработанной в лаборатории молекулярной спектроскопии НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Вычисление интегралов межэлектронного отталкивания в случае аминокпроизводных II, III и V, VI проводилось по формулам Матага-Нишимото [7], для фенантри-

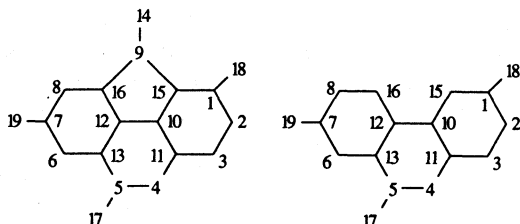
Таблица 1. Рассчитанные значения энергии электронных возбужденных состояний (1 - 9 – синглетных, 10 - 11 – триплетных), величины сил осцилляторов электронных переходов и вклады лидирующих конфигураций в возбужденные состояния для соединений II, III, V, VI

Состояние	II			III		
	$\nu, \text{см}^{-1}$	f	C_{a-i}	$\nu, \text{см}^{-1}$	f	C_{a-i}
1	25658	0.0537	0.95 (43 - 44)	25906	0.0031	0.96 (43 - 44)
2	32712	0.0150	0.65 (43 - 45)	30926	0.0390	0.76 (43 - 45)
3	35935	0.0137	0.53 (41 - 45)	33154	0.0130	0.62 (41 - 44)
4	37841	0.0292	0.72 (43 - 46)	37802	0.1230	0.69 (43 - 46)
5	39914	0.1650	0.65 (41 - 46)	40474	0.1110	0.58 (40 - 44)
6	42360	0.2230	0.52 (40 - 44) + 0.50 (42 - 45)	42820	0.0817	0.48 (43 - 46) + 0.40 (43 - 45)
7	44528	0.1070	0.54 (41 - 46) + 0.44 (43 - 47)			
8	46346	0.0317	0.72 (41 - 47)			
9						
10	16808		0.62 (43 - 44)	16206		0.85 (43 - 44)
11	19359		0.71 (42 - 45)	22578		0.50 (43 - 45)

Состояние	V			VI		
	$\nu, \text{см}^{-1}$	f	C_{a-i}	$\nu, \text{см}^{-1}$	f	C_{a-i}
2	30767	0.0635	0.84 (39 - 40)	31451	0.0838	0.74 (39 - 40)
3	35134	0.0250	0.53 (39 - 41) + 0.44 (39 - 42)	33844	0.1010	0.66 (39 - 41)
4	36271	0.0829	0.56 (39 - 41) + 0.56 (38 - 40)	34747	0.0677	0.57 (39 - 42) + 0.49 (38 - 40)
5	40423	0.1522	0.64 (38 - 41)	42231	0.1390	0.66(38 - 41)
6	41995	0.1716	0.68 (39 - 42) + 0.66 (38 - 40)	43179	0.0700	0.75(38 - 40)
7	44653	0.0217	0.68 (39 - 43)	44887	0.1230	0.61 (38 - 41) + 0.38 (39 - 43)
8	45941	0.1475	0.37 (39 - 43)	45244	0.0170	0.71 (39 - 43)
9	47692	0.065	0.70 (38 - 42)	47345	0.0310	0.70 (37 - 40)
10	22905		0.64 (39 - 40)	22451		0.85 (39 - 40)

дона (IV) – по формуле Оно [7]. Применение именно этих методов расчета наилучшим образом передает экспериментально наблюдаемые результаты (относительное положение уровней энергии синглетных и триплетных состояний, коэффициенты экстинкции ϵ полос в спектре поглощения).

При расчетах был принят следующий порядок нумерации атомов:



Геометрические параметры производных фенантридона выбирались на основе данных рентгеноструктурного анализа [8]. Поскольку рентгеноструктурные данные для аминопроизводных II, III и V, VI отсутствуют, их геометрические парамет-

ры взяты на основе данных для соединения I [4]. При проведении расчетов проводилась вариация атомных координат аминогрупп. Из сопоставления расчетных квантово-химических характеристик (энергии электронно-возбужденных состояний, силы осцилляторов переходов) и экспериментально наблюдаемых величин (спектральное положение полос поглощения, частоты 0-0-переходов, значения ϵ полос поглощения) были определены геометрические координаты заместителей, при которых совпадение экспериментальных данных с рассчитанными наблюдалось в большей степени.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения энергии электронных состояний $\pi\pi^*$ - и π/π^* -типов и величины сил осцилляторов переходов для исследованных соединений. В результате проведенных квантово-химических расчетов установлено, что длинноволновые полосы в спектре поглощения изученных соединений соответствуют электронным переходам между высшей заполненной

Таблица 2. Величины электронной плотности на атомах в основном S_0 и возбужденных синглетных состояниях S_1, S_2 исследованных соединений

Атом	I			II			III			V	VI
	S_0	S_1	S_2	S_0	S_1	S_2	S_0	S_1	S_2	S_1	S_1
C ₁	3.990	0.001	-0.051	3.855	-0.012	-0.037	3.990	0.013	-0.028	-0.079	-0.035
C ₂	3.995	-0.083	0.007	4.022	0.023	-0.042	3.998	-0.073	-0.010	0.031	-0.014
C ₃	4.015	0.058	-0.020	4.002	-0.037	0.009	4.015	0.053	0.017	0.049	0.030
N ₄	5.164	-0.056	-0.056	5.167	-0.001	-0.092	5.164	-0.029	-0.047	-0.083	-0.030
C ₅	3.575	-0.004	0.042	3.576	0.002	0.073	3.578	-0.003	0.051	0.017	0.079
C ₆	3.952	0.021	0.068	3.950	0.021	0.108	3.988	0.004	0.026	-0.003	0.018
C ₇	3.982	-0.067	-0.050	3.982	-0.080	-0.001	3.849	-0.071	-0.031	0.019	-0.048
C ₈	3.949	0.029	0.061	3.948	0.054	0.098	3.979	0.043	0.064	0.029	0.085
C ₉	3.649	0.162	0.043	3.641	0.204	0.052	3.650	0.170	0.026	-	-
C ₁₀	4.017	-0.089	-0.005	4.015	0.060	-0.074	4.016	-0.032	-0.035	0.007	-0.046
C ₁₁	3.906	-0.083	-0.031	3.929	0.019	-0.006	3.909	-0.066	-0.051	-0.125	-0.074
C ₁₂	3.997	0.033	-0.021	3.997	-0.028	-0.013	4.024	-0.042	-0.018	0.063	-0.035
C ₁₃	3.975	-0.035	-0.003	3.973	-0.028	0.045	3.969	-0.048	0.076	0.057	0.144
O ₁₄	6.482	0.153	0.021	6.476	0.152	0.022	6.481	0.161	0.013	-	-
C ₁₅	3.996	0.041	-0.012	4.031	-0.210	-0.077	3.999	0.017	0.024	0.123	0.061
C ₁₆	4.014	-0.018	0.011	4.016	-0.008	0.035	4.006	0.019	-0.015	-0.012	-0.064
O ₁₇	6.558	-0.064	0.022	6.560	-0.011	0.022	6.557	-0.058	0.010	-0.015	0.028
N ₁₈	-	-	-	5.326	-0.119	-0.122	-	-	-	-0.085	-
N ₁₉	-	-	-	-	-	-	5.299	-0.057	-0.072	-	-0.064

молекулярной орбиталью (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО).

В случае соединения II аминокетильная группа принимает участие в образовании внутримолекулярной водородной связи с карбонильной группой флуоренового фрагмента молекулы [5], что приводит к батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения (по сравнению с I) с возрастанием ϵ , а также значительному смещению частот валентных колебаний C=O- и NH-групп [9]. К сожалению, применяемые в данной работе квантово-химические методы расчета не позволяют передать существование в молекулярных системах внутримолекулярных водородных связей.

Для соединения III (аминокетильная группа в пара-положении по отношению к центральной связи бифенильной подсистемы) характерно существенное изменение спектрально-люминесцентных характеристик молекул по сравнению с аналогичными величинами для I и II [5]. Применение квантово-химических методов расчета электронных спектров в случае соединения III позволило получить хорошее согласие с экспериментом; рассчитанный спектр (табл. 1) хорошо передает особенности экспериментально наблюдаемого спектра поглощения [5].

Расчет электронной структуры молекул в основном S_0 -состоянии (табл. 2) показал, что для соединения II характерно значительное изменение зарядов на атомах фрагментов B и C, при этом распределение зарядов на фрагментах A и D практически не отличается от соответствующих величин соединения I. В соединении III существенным образом перераспределяется электронная плотность на атомах фрагмента A и практически не меняются заряды фрагментов B, C и D. Аналогичным образом изменяется электронная плотность в основном состоянии в соединениях V и VI по сравнению с фенантридоном (IV).

В возбужденном состоянии наблюдается существенное перераспределение электронной плотности в разных фрагментах исследованных молекулярных систем. Так, состояния S_1 молекул I и II характеризуются значительным увеличением электронной плотности на карбонильной группе флуоренового фрагмента (табл. 2). Из сравнения рассчитанной плотности на атомах в S_1 -состоянии соединений I и II следует, что наличие аминокетильной группы в мета-положении привело к усилению процесса переноса заряда с фрагментов A, B и D на фрагмент C ($\sum \delta Q_C^I = 0.315$ [4], $\sum \delta Q_C^{II} = 0.356$). При этом изменение заряда на фрагмен-

те D (лактаманная группа фенантридонового фрагмента) соединения II ($\sum \delta Q_D^{II} = -0.01$) на порядок меньше, чем соответствующая величина в I ($\sum \delta Q_D^I = -0.124$). В этом процессе принимает эффективное участие и аминогруппа ($\delta Q_N^{II} = -0.119$). Это позволяет сделать вывод о возрастании вклада электронных конфигураций флуоренонового фрагмента в формирование низшего по энергии электронного состояния.

Во втором синглетном состоянии S_2 соединения II практически не наблюдается (по сравнению с соединением I) изменения электронной плотности на атоме кислорода фрагмента C . При этом происходит перераспределение зарядов в лактамной группе фенантридонового фрагмента: перенос заряда с атома азота на карбонильную группу усиливается в ~ 2 раза ($\delta Q^{II} = -0.092$) по сравнению с наблюдаемыми изменениями в соединении I ($\delta Q^I = -0.056$). В этом случае не прослеживается корреляции между изменениями электронной плотности в S_2 -состоянии для соединения II и в S_1 -состоянии соединения V (табл. 2), как для соединения I и фенантридона [4].

Из расчета изменений электронной плотности на атомах соединения V следует, что в возбужденном состоянии S_1 происходит существенное перераспределение электронной плотности как в бифенильной подсистеме, так и в лактамной группе (табл. 2). При этом возможен перенос заряда как с атома азота, так и с атома кислорода на атом углерода фрагмента D . Следовательно, l -электроны атома азота аминогруппы в соединении V вносят менее существенный вклад в перераспределение электронной плотности в лактамной группе соединения II в S_2 -состоянии ($\sum \delta Q_D^{II} = 0.003$), чем в S_1 -состоянии соединения V ($\sum \delta Q_D^V = -0.081$). Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что в формирование второго более высоко расположенного синглетного состояния S_2 существенный вклад вносят электронные конфигурации фенантридонового фрагмента.

Расчет электронной структуры молекул II и V в триплетных T_1 - и T_2 -состояниях показал, что характер перераспределения электронной плотности на атомах коррелирует с соответствующими изменениями в синглетных S_1 - и S_2 -состояниях.

Таким образом, согласно проведенному квантово-химическому расчету, в соединении II реализуются электронно-возбужденные состояния S_1 и S_2 (низшие по энергии), электронные структуры которых существенно различаются: первое синглетное состояние характеризуется значительным вкладом электронных конфигураций флуоренонового фрагмента, причем l -электроны амино-

группы способствуют возрастанию этого вклада по сравнению с соответствующим значением для соединения I, в то время как при формировании второго более высоко расположенного синглетного состояния S_2 определяющую роль играют электронные конфигурации фенантридонового фрагмента молекулярной системы. Состояния S_1 и S_2 имеют π/π^* -природу и характеризуются разными вкладами l -орбиталей атома азота аминогруппы (табл. 1, 2).

Возможностью реализации двух электронно-возбужденных состояний (S_1 и S_2) с разными вкладами l -электронов можно, по-видимому, объяснить две экспериментально наблюдаемые полосы в спектре флуоресценции соединения II [5]: интенсивной длинноволновой полосы π/π^* -типа с максимумом 600 нм, возникающей в результате электронных переходов $S_1 \rightarrow S_0$, и слабоинтенсивной полосы в области 360 - 440 нм, отвечающей электронному переходу $S_2 \rightarrow S_0$.

В случае соединения III, как было показано в [5], $S_0 \rightarrow S_1$ -переход связан с внутримолекулярным переносом заряда с аминогруппы на карбонильную группу флуоренонового фрагмента. Данные расчета электронной плотности в S_1 -состоянии соединения III (табл. 2) показывают, что оно характеризуется переносом заряда с фрагментов A , B и D и аминогруппы на карбонильную группу (фрагмент C), причем этот процесс в соединении III происходит с большей эффективностью, чем в соединении I ($\sum \delta Q_C^{III} = 0.331$, $\sum \delta Q_C^I = 0.315$). Перенос заряда с фрагмента D (лактаманная группа) в соединении III несколько уменьшен по сравнению с аналогичным процессом в I ($\sum \delta Q_D^{III} = -0.090$, $\sum \delta Q_D^I = -0.124$).

Согласно расчету, состояние S_1 соединения III имеет π/π^* -природу, при этом изменение электронной плотности на атоме азота аминогруппы более чем в 2 раза меньше аналогичной величины для соединения II ($\delta Q_N^{II} = -0.119$, $\delta Q_N^{III} = -0.057$), т.е. вклад l -электронов атома азота заместителя в формирование низшего S_1 -состояния молекул соединения III меньше, чем в случае II, что хорошо согласуется с данными по излучательной эффективности электронных возбужденных состояний рассмотренных соединений, полученными в [10].

В синглетном S_2 -состоянии соединения III (табл. 2) процесс переноса заряда на карбонильную группу флуоренонового фрагмента уменьшен в ~ 2 раза по сравнению с I и II ($\sum \delta Q_C^{III} = 0.039$, $\sum \delta Q_C^I = 0.074$, $\sum \delta Q_C^I = 0.064$). Анализ данных квантово-химического расчета позволяет сделать вывод, что определяющий вклад в формирование синглетного состояния S_2 соединения III

вносят электронные конфигурации фенантридного фрагмента молекулы и *l*-орбитали атома азота аминогруппы.

Таким образом, в случае соединения III в силу особенностей его электронного строения (относительного расположения заместителя и возможности переноса заряда с заместителя на карбонильные группы флуоренонового и фенантридного фрагментов) осуществляется различный вклад орбиталей аминогруппы в формирование электронно-возбужденных S_1 - и S_2 -состояний, что согласуется с экспериментальными результатами, полученными при исследовании спектрально-люминесцентных свойств молекул [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электронно-колебательные спектры ароматических соединений с гетероатомами / Под ред. Я.М. Колотыркина и Д.Н. Шигорина. М.: Наука, 1984. 182 с.
2. Валькова Г.А., Королькова Н.В., Шигорин Д.Н., Андриевский А.М. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 3. С. 652.
3. Королькова Н.В., Валькова Г.А., Шигорин Д.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2120.
4. Королькова Н.В., Коноплев Г.Г., Валькова Г.А. // Там же. 1990. Т. 64. № 12. С. 3273.
5. Королькова Н.В., Валькова Г.А., Шигорин Д.Н. и др. // Там же. 1989. Т. 63. № 12. С. 3272.
6. Руденко Н.А., Валькова Г.А., Шигорин Д.Н. и др. // Там же. 1987. Т. 61. № 6. С. 1668.
7. Губанов В.А., Жуков В.П., Литинский А.О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука, 1976. 219 с.
8. Fallon L., Atton H.L. // J. Cryst. Mol. Struct. 1974. V. 4. P. 63.
9. Валькова Г.А., Шифрина Р.Р., Королькова Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 1832.
10. Королькова Н.В. Спектрально-люминесцентные свойства гетероароматических молекул *опл*- и *опл*-классов с разными орбитальными структурами подсистем: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ, 1992. 205 с.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 539.143.44

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТ
ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА
И ЕЕ АППРОКСИМАЦИЯ НА ОСНОВЕ
МОЛЕКУЛЯРНО-ЛИБРАЦИОННОЙ МОДЕЛИ**

© 1994 г. А. Н. Осипенко, Г. Б. Соيفер

Пермский государственный университет

Поступила в редакцию 09.11.93 г.

Проведен сравнительный анализ известных из литературных источников аппроксимирующих выражений для температурной зависимости частоты ядерного квадрупольного резонанса. В качестве оптимальной выбрана аппроксимация, связанная с квазигармонической моделью тепловых молекулярных либраций. Соответствующее выражение использовано для обнаружения изменений в режиме либрационных колебаний молекул при повышении температуры кристалла.

Известно, что частота ν ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) зависит от температуры, причем обычно при нагревании кристалла величина резонансной частоты уменьшается [1]. Случай положительного температурного коэффициента частоты ЯКР, как правило, связаны с аномалиями, обусловленными особенностями внутри- или межмолекулярных взаимодействий в некоторых соединениях, и здесь не рассматриваются. Что же касается "нормального" температурного поведения резонансной частоты, наблюдающегося в широком ряду твердых химических соединений, то впервые оно было теоретически рассмотрено Байером [2] как результат усредняющего влияния тепловых молекулярных либраций, частота которых на несколько порядков выше частоты ЯКР. В этой теории и ее обобщениях (например, [3]) тепловые колебания молекул в кристалле рассматриваются как гармонические, и лишь в дальнейшем была проведена модификация теории, связанная с переходом к квазигармонической модели. Последнее позволило получить лучшее количественное согласие между экспериментом и его теоретическим описанием [1].

В данной работе при выборе аппроксимирующего выражения для температурной зависимости частоты ядерного квадрупольного резонанса $\nu(T)$ за основу взяты физические представления, использованные в модифицированной теории Байера (квазигармонический подход) [4]. Применение выбранной аппроксимации имеет целью обнаружение в режиме молекулярных либрационных колебаний изменений, возникающих в ряде кристаллических соединений при повышении температуры и обусловленных ростом ангармоничности этих колебаний. Поскольку возрастание либрационного ангармонизма проявляется в температурном поведении частоты ЯКР, то

применение названной аппроксимации позволяет зарегистрировать соответствующую особенность в зависимости $\nu(T)$. Ограничение рассмотрения случаев резонансных ядер со спином $3/2$, находящихся в аксиально-симметричном градиенте электрического поля, не лишает полученные результаты достаточной общности.

**ФОРМЫ АППРОКСИМАЦИИ
ДЛЯ ЗАВИСИМОСТИ $\nu(T)$**

При рассмотрении вопроса о выражении, приближенно описывающем температурную зависимость частоты ЯКР, необходимо иметь в виду, что для выбираемой аппроксимации желательны наличие реального физического содержания и компактность математической формы. Одновременно это выражение должно отражать экспериментальные данные с такой точностью, чтобы величина стандартного отклонения при согласовании (по методу наименьших квадратов) параметров расчетной формулы с результатами измерений не превышала погрешности последних. Выполнение этих требований дает возможность использовать аппроксимирующее выражение для представления данных $\nu(T)$ в аналитической форме вместо табличной или графической, а также для нахождения температурного коэффициента резонансной частоты как $d\nu/dT$.

Правильно выбранное аппроксимирующее выражение позволяет устанавливать наличие особенностей в зависимости $\nu(T)$, когда взятые по всему изученному температурному диапазону экспериментальные данные расходятся с расчетной формулой, полученной для определенного температурного интервала. Такое расхождение при отсутствии фазового перехода в кристалле свидетельствует об изменении режима тепловых

либрационных колебаний молекул, с обнаружением чего и связана одна из основных целей настоящей работы.

Теоретический подход [2] с его дальнейшей генерализацией [3] и модификацией [4] дает возможность найти для температурной зависимости частоты ЯКР соответствующее аппроксимирующее выражение, имеющее физический смысл и отвечающее названным условиям. В качестве исходного может быть взято представление зависимости $\nu(T)$ в форме, полученной в работе [5], где тепловые молекулярные колебания, определяющие эту зависимость, рассматриваются как гармонические. Приведенное ниже выражение для зависимости частоты ЯКР от температуры есть результат "высокотемпературного" приближения обобщенной теории Байера [5]:

$$\nu(T) = a_0 + a_1 T + c/T. \quad (1)$$

Здесь $a_0 = \nu_0$, $a_1 = -(3k\nu_0/2) \sum_i (A_i/\omega_i^2)$ и $c = -(\hbar^2\nu_0/8k) \sum_i A_i$, где ν_0 – частота ЯКР в отсутствие любых колебаний молекул, k и \hbar – постоянные Больцмана и Планка, а суммирование ведется по колебательным модам, эффективно влияющим на температурную зависимость частоты ЯКР (в молекулярных кристаллах это прежде всего низкочастотные либрационные колебания). Соответственно, для конкретного кристалла ω_i – это циклическая частота i -й колебательной моды, а A_i – постоянная, обратная величина которой эквивалентна моменту инерции, связанному с этой колебательной модой.

Существенным является то, что приближенное выражение (1) получено [5] для относительно высокотемпературного диапазона, ограниченного снизу условием $\hbar\omega \leq kT$, означающим для молекулярных кристаллов применимость формулы (1), главным образом, в области температур выше 77 К. Поэтому следует иметь в виду, что экстраполяция выражения (1) в область низких температур не правомерна, и при определении его параметров из согласования с экспериментальными данными $\nu(T)$ (методом стандартного фитинга) величина a_0 теряет свой первоначальный смысл частоты ЯКР в отсутствие любых молекулярных колебаний, а становится просто параметром используемой аппроксимации.

Выражение (1), как отмечалось выше, основывается на гармонической модели тепловых колебаний в кристалле в то время, как для реального твердого тела характерна их ангармоничность, с чем связаны термические объемные эффекты. Последнее обстоятельство учтено в работе [4] через температурную зависимость либрационных частот молекул с использованием известной для молекулярных кристаллов связи между ω_i и температурой. Вызванное тепловым расширением

кристалла линейное уменьшение ω_i с нагреванием образца имеет место при температурах выше 77 К до области предплавления: $\omega_i(T) = \omega_{i0}(1 - g_i t)$. Здесь $t = T - T_0$, где T_0 – фиксированная температура в пределах линейного участка $\omega_i(T)$, ω_{i0} – частота либраций при T_0 , а g_i – коэффициент порядка $10^{-3} \dots 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Такой подход, связанный с косвенным учетом эффекта либрационного ангармонизма, называемый квазигармоническим, приводит к изменению вида аппроксимации (1). После включения в формулу (1) линейно изменяющихся с температурой частот ω_i и последующих преобразований, при которых принимается в расчет малая величина коэффициента g_i , выражение для $\nu(T)$ принимает вид:

$$\nu(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + c/T. \quad (2)$$

Аппроксимация в форме (2) успешно используется для представления температурных зависимостей частот ЯКР в различных соединениях (см., например, [6 - 10]). В то же время из (1) и (2) следует, что при возрастании температуры роль слагаемого c/T для молекул, не имеющих малого момента инерции, существенно снижается. Как будет показано на конкретных примерах далее, пренебрежение этим слагаемым в выражении (2) для области температур от 77 К до плавления образца не влияет принципиальным образом на точность аппроксимации $\nu(T)$, но упрощает ее, что отвечает общепринятому стремлению к корректному описанию явления уравнением с меньшим числом параметров.

Действительно, приближенное выражение для зависимости частоты ЯКР от температуры в виде

$$\nu(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2, \quad (3)$$

полученное в рамках квазигармонической модели тепловых молекулярных либраций (параметры a_1 и a_2 при этом являются отрицательными величинами), вполне адекватно описывает экспериментальные данные в большом числе кристаллов и широко применяется на практике (например, [11 - 23]). Благодаря достаточно высокой точности отражения результатов измерений частоты ЯКР при разных температурах формулой (3), некоторые авторы ограничиваются сообщением ее параметров вместо приведения данных $\nu(T)$ в явном виде [22, 23]. Однако при использовании аппроксимации (3) следует помнить, что ее применимость ограничивается областью выше 77 К (поэтому, в частности, параметр a_0 не является реальной резонансной частотой при нуле абсолютной температуры).

Естественно, что при увеличении степени полинома, аппроксимирующего зависимость $\nu(T)$, также обеспечивается хорошая точность приближения в описании экспериментальных данных. В некоторых работах использовались полиномы

третьей [13, 24] и четвертой [17, 25 - 27] степеней. Соответствующие выражения, обозначаемые далее как "T³" и "T⁴", отличаются от полинома (3) дополнительными слагаемыми a_3T^3 и a_4T^4 , включенными последовательно. В обоих случаях эти приближения нередко рассматривались авторами наряду с другими видами аппроксимирующих выражений для зависимости $\nu(T)$, в частности, наряду с полиномом второй степени (3). При этом отмечалось [24 - 27], что полиномы третьей и четвертой степеней не дают преимуществ по сравнению с квадратичной аппроксимацией (3) (по критерию метода наименьших квадратов при сравнении расчетных кривых с экспериментальными данными). Понятно, что для улучшения согласования расчетной и экспериментальной кривых к названным полиномам более высокой степени, чем вторая, можно как добавить слагаемое c/T [24, 28], как и увеличить степень полинома в обсуждаемой аппроксимации, однако кардинального уменьшения величины стандартного отклонения при сравнении расчетных и экспериментальных частот ЯКР это не дает [28].

Недавно было предложено для аппроксимации температурной зависимости частоты ЯКР эмпирическое выражение [29]

$$\nu(T) = a_0 \exp(\alpha T^2), \quad (4)$$

которое, по мнению авторов, может быть использовано для предсказания низкотемпературных значений резонансной частоты по результатам измерений в области высоких температур. Достоинством формулы (4) является самое меньшее число параметров (два) из всех рассмотренных здесь аппроксимирующих выражений для зависимости $\nu(T)$, однако его точность по сравнению с другими аппроксимациями нуждается в проверке. Заметим, что разложение в ряд выражения (4) дает в первом приближении квадратичную зависимость $\nu(T)$, отличающуюся от выражения (3) отсутствием линейного слагаемого.

Мы не касаемся здесь сложных аппроксимаций зависимости $\nu(T)$, используемых в метрологи-

ческих целях для ЯКР-термометрии (например, [28, 30, 31]), поскольку эти специальные выражения предназначены для прецизионных измерений температуры на базе определенного рабочего вещества.

ВЫБОР И ПРИМЕНЕНИЕ АППРОКСИМИРУЮЩЕГО ВЫРАЖЕНИЯ

При рассмотрении вопроса о выборе наиболее подходящего варианта для аппроксимации зависимости $\nu(T)$ выше 77 К разумно взять в качестве критерия оптимальное соответствие отмеченным выше требованиям. Для проведения этого выбора мы изучили поведение температурных зависимостей частот ЯКР ядер ³⁵Cl в типичных молекулярных кристаллах: твердом хлорбензоле и в α -фазе парадихлорбензола.

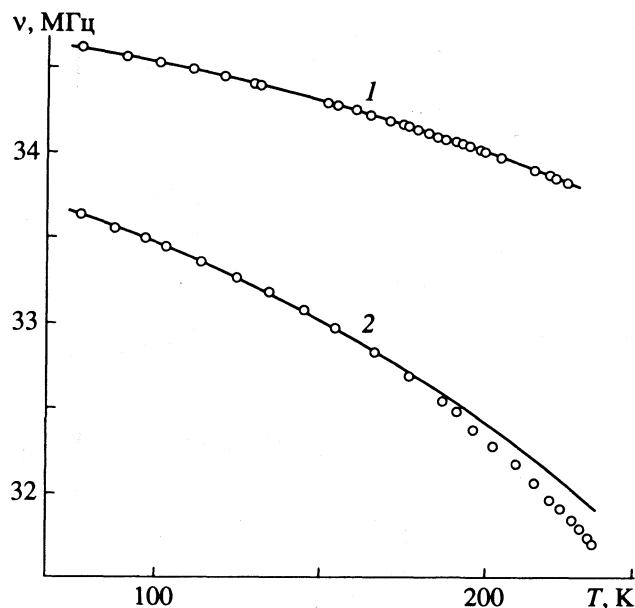
В качестве материала для анализа зависимости $\nu(T)$ в случае хлорбензола использованы с некоторыми изменениями данные из работы [20] от 77 К до точки плавления 227 К (новое общее число включенных в обработку экспериментальных точек - 33), а для α -парадихлорбензола взяты совместно данные из работы [32] и результаты наших измерений (в обработке использовались 21 экспериментальная точка, охватывающие диапазон температур от 77 до 320 К). Для обоих кристаллов проведено сравнение аппроксимаций по всем рассмотренным здесь выражениям, включая (1) - (4), а также "T³" и "T⁴". Для оценки точности приближений использована величина стандартного отклонения σ частоты ЯКР ядер ³⁵Cl при обработке зависимости $\nu(T)$ по названным формулам с помощью метода наименьших квадратов. Подобное сравнение на материале других соединений проводилось в работах [7, 24, 27, 28], однако с отличающимися от нашего наборами аппроксимирующих выражений и с иными целями.

Результаты обработки данных для хлорбензола представлены в таблице. Как видно из нее, величина стандартного отклонения в случае

Параметры температурной зависимости частот ЯКР ядер ³⁵Cl $\nu(T)$ в хлорбензоле, полученные при аппроксимации экспериментальных данных выражениями (1) - (4), "T³" и "T⁴"

Выражение	a_0 , МГц	a_1 , МГц К ⁻¹	a_2 , МГц К ⁻²	a_3 , МГц К ⁻³	a_4 , МГц К ⁻⁴	c , МГц К	$\sigma \times 10^3$, МГц
(1)	35.7078	-7.461×10^{-3}				-41.104	9.7
(2)	34.4992	1.225×10^{-3}	-1.973×10^{-5}			11.310	2.0
(3)	34.7513	-5.280×10^{-4}	-1.586×10^{-5}				2.7
"T ³ "	34.8535	-2.729×10^{-3}	-1.034×10^{-6}	-3.177×10^{-8}			1.8
"T ⁴ "	34.7615	2.498×10^{-6}	-3.001×10^{-5}	9.902×10^{-8}	-2.133×10^{-10}		1.7
(4)	34.7155			$\alpha = -5.127 \times 10^{-7} \text{ К}^{-2}$			3.5

Примечание. σ - стандартное отклонение; "T³" и "T⁴" - полиномы третьей и четвертой степеней, отличающиеся от полинома (3) последовательным включением дополнительных слагаемых a_3T^3 и a_4T^4 .



Температурные зависимости частот ЯКР ядер ^{35}Cl в твердых хлорбензоле (1) и бензилхлориде (2). Сплошные кривые – расчетные по формуле (3) (см. текст). Для хлорбензола не показаны некоторые тесно лежащие промежуточные экспериментальные точки, использованные в обработке.

аппроксимирующих выражений (2), (3), “ T^3 ” и “ T^4 ” меньше погрешности измерений частот ЯКР ядер ^{35}Cl в этом соединении, которая не более 0.01%. Хотя величина σ в этом ряду аппроксимаций в случае выражения (3) превышает другие, но, оставаясь в отмеченных пределах по стандартному отклонению, выражение (3) благодаря меньшему числу параметров обладает предпочтительностью при выборе наиболее рационального приближения для зависимости $\nu(T)$. Из рисунка также видно, что кривая 1, рассчитанная по формуле (3), хорошо согласуется с экспериментальными данными. Что касается приближений (1) и (4), то они хуже удовлетворяют требованиям как по критерию точности (σ), так и по физическому обоснованию.

Аналогичная картина наблюдается и для α -фазы парадихлорбензола. Так, аппроксимации (3) и (4) имеют вид (МГц): $\nu = 34.8385 - 4.446 \times 10^{-4}T - 4.944 \times 10^{-6}T^2$ при $\sigma = 2.5$ кГц и $\nu = 34.7981 \exp(-1.734 \times 10^{-7}T^2)$ при $\sigma = 5.5$ кГц. Величины σ для аппроксимаций (1), (2), “ T^3 ” и “ T^4 ” равны 10.8, 1.9, 1.5 и 1.3 кГц соответственно.

Таким образом, на основании проведенного здесь рассмотрения и многочисленных примеров из литературы [11 - 27] можно заключить, что аппроксимация температурной зависимости частоты ЯКР полиномом (3) является наиболее приемлемой. Эффективность же применения этого выражения в качестве индикатора изменений ре-

жима тепловых либрационных колебаний молекул демонстрируется следующим примером.

В качестве объекта выбран кристаллический бензилхлорид ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$), который отличается от рассмотренного здесь хлорбензола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) наличием связанной с бензольным кольцом хлорметильной группы, обладающей повышенной либрационной подвижностью. Такое динамическое свойство группы CH_2Cl проявляется в возрастании ангармонизма ее либраций с ростом температуры и приводит к появлению особенности в температурной зависимости частоты ЯКР ядер ^{35}Cl [33]. Поэтому аппроксимация (3), ограниченная рамками квазигармонической модели тепловых молекулярных либраций, неудовлетворительно описывает в целом зависимость $\nu(T)$ в бензилхлориде от 77 К до точки плавления 234 К. Так, обработка с помощью выражения (3) экспериментальных данных из работы [33], взятых полностью по всему названному диапазону температур, дает величину стандартного отклонения $\sigma = 9.5$ кГц, что в три раза превышает погрешность измерений частот ЯКР ядер ^{35}Cl в этом соединении. В то же время для значений σ , определяемых при последовательном увеличении температуры, систематическое возрастание наблюдается, начиная от 150 - 160 К. Соответственно расчетная кривая по формуле (3), полученная с использованием данных $\nu(T)$, лежащих ниже такой температурной “границы”, проходит вне всех остальных экспериментальных точек (сплошная кривая 2 на рисунке). Параметры этой расчетной кривой для интервала 77...150 К представлены следующим выражением (МГц): $\nu = 33.8800 - 7.117 \times 10^{-4}T - 3.318 \times 10^{-5}T^2$ ($\sigma = 2.2$ кГц).

Как видно из рисунка, отмеченное выше расхождение расчетных и наблюдаемых значений $\nu(T)$ для $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ последовательно увеличивается с повышением температуры, что связано с существенным нарастанием амплитуды автономных либраций группы CH_2Cl , приводящим к усилению температурной зависимости частоты ЯКР ядер ^{35}Cl . Действительно, по мере приближения к точке плавления кристаллического бензилхлорида температурный коэффициент (β) резонансной частоты достигает значительной абсолютной величины (20 кГц/К). Показательным является и различие средних (по всему исследованному температурному диапазону) абсолютных величин β для ядер ^{35}Cl в хлорбензоле и бензилхлориде: ~ 5.5 и ~ 12 кГц/К соответственно, откуда видна динамическая особенность последнего кристалла по сравнению с твердым хлорбензолом, сохраняющим квазигармонический режим молекулярных либраций до плавления образца.

Итак, из анализа данных $\nu(T)$ для бензилхлорида отчетливо видна возможность с помощью аппроксимации (3) обнаруживать постепенный

переход либрационных молекулярных колебаний из квазигармонического режима в область сильного ангармонизма. В заключение можно сделать вывод, что имеющая физическое обоснование аппроксимация температурной зависимости частоты ЯКР в виде квадратного трехчлена, с одной стороны, способна достаточно хорошо отражать экспериментальные данные, а с другой, является основой для эффективного метода обнаружения особенностей зависимости $\nu(T)$, связанных с молекулярно-либрационными свойствами кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chihara H., Nakamura N. // Adv. NQR. V. 4. L.: Heyden, 1980. P. 1.
2. Bayer H. // Z. Phys. 1951. B. 130. S. 227.
3. Kushida T. // J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A. 1955. V. 19. P. 327.
4. Brown R.J.C. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 116.
5. Kushida T., Benedek G.B., Bloembergen N. // Phys. Rev. 1956. V. 104. P. 1364.
6. Pies W., Weiss A. // J. Mol. Struct. 1976. V. 35. P. 223.
7. Carter J.C., Jugie G., Enjalbert R., Galy J. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 1248.
8. Weiden N., Breit F.-J., Weiss A. // J. Mol. Struct. 1980. V. 58. P. 43.
9. Hartmann J., Weiss A. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. B. 91. S. 1195.
10. Wigand S., Weiden N., Weiss A. // Z. Naturforsch. 1990. B. 45a. S. 490.
11. Ramamohan C.V., Sobhanadri J. // Mol. Phys. 1971. V. 22. P. 575.
12. Suhara M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. P. 1053.
13. Pies W., Weiss A. // J. Magn. Reson. 1976. V. 21. P. 377.
14. Venkatacharyulu P., Premaswarup D. // Indian J. Pure Appl. Phys. 1977. V. 15. P. 650.
15. Pies W., Weiss A. // J. Mol. Struct. 1980. V. 58. P. 273.
16. Danilov A.V., Ismest'ev I.V. // Ibid. 1982. V. 83. P. 77.
17. Uchil J., Setty D.L.R., Sridharan K.R., Ramakrishna J. // Indian J. Phys. 1984. V. A58. № 2. P. 130.
18. Krishna Murthy P., Jigeesh N., Rangacharyulu M., Premaswarup D. // Indian J. Pure Appl. Phys. 1989. V. 27. P. 203.
19. Данилов А.В., Измest'ев И.В. // Радиоспектроскопия. Вып. 20 // Пермь: Изд. ПГУ, 1990. С. 102.
20. Gordeev A.D., Soifer G.B., Zhukov A.P. // Z. Naturforsch. 1992. B. 47a. S. 330.
21. Гордеев А.Д., Соифер Г.Б. // Хим. физика. 1992. Т. 11. С. 239.
22. Gerard-Dion C., Lucken E.A.C. // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 134. P. 293.
23. Habiyakare A., Lucken E.A.C. // Z. Naturforsch. 1990. B. 45a. S. 224.
24. Nogaj B. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. P. 2615.
25. Sridharan K.R., Ramakrishna J. // Polyhedron. 1983. V. 2. P. 427.
26. Uchil J., Setty D.L.R., Sridharan K.R., Ramakrishna J. // J. Magn. Reson. 1984. V. 59. P. 132.
27. Rukmani K., Ramakrishna J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 2. 1986. V. 82. P. 291.
28. Utton D.B. // Metrologia. 1967. V. 3. № 4. P. 98.
29. Koukoulas A.A., Whitehead M.A. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 167. P. 379.
30. Воробьев И.В., Бродский А.Д. // Измерит. техника. 1970. № 5. С. 52.
31. Воробьев И.В., Саватеев А.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 2634.
32. Moross G.G., Story H.S. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 3370.
33. Kjuntsel I.A., Mokeeva V.A., Soifer G.B., Shaposhnikov I.G. // J. Mol. Struct. 1983. V. 111. P. 183.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.572.5

ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫЕ МАЛЫЕ КЛАСТЕРЫ ВОДЫ

© 1994 г. Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

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

Поступила в редакцию 17.02.94 г.

Методом Хартри–Фока в базе 4-31G оптимизированы структуры нейтральных и положительно заряженных олигомеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2 - 4$. Установлено, что ионизация малых кластеров воды сопровождается значительной перестройкой их структуры и повышением устойчивости по отношению к диссоциации на составляющие фрагменты, которыми в катионах являются “ион H_3O^+ ”, “радикал OH” и почти нейтральные молекулы воды; тример и тетрамер, кроме того, в результате ионизации утрачивают цикличность.

В 1892 г. Рентген предложил первую модель структуры воды. За прошедшие 100 лет создано множество моделей взаимного расположения и взаимодействия молекул в жидкой воде и предложено большое число модельных потенциалов, описывающих эти взаимодействия. Сопоставляя их, можно заметить, что моделируемые структурные особенности воды удовлетворительно воспроизводятся лишь теми потенциалами (см., например, [1 - 8]), в которых явно учтены поляризационные эффекты. Это указывает на заметную роль в жидкой воде дальнедействующих многочастичных сил. С другой стороны, структурная функция $N_M(s)$, рассчитанная [9] по данным о рассеянии рентгеновских лучей, имеет вблизи 2.5 \AA^{-1} двойной максимум. Подобные максимумы не обнаружены ни у одной другой непроводящей жидкости, но характерны для жидких металлов и расплавов солей.

Вода, таким образом, оказывается похожей на вещества с ионной или электронной проводимостью, и при моделировании сетки водородных связей в ней необходимо, по-видимому, учитывать возможность формирования при определенных условиях положительно и отрицательно заряженных фрагментов, т.е. знать структурные особенности и энергетические характеристики не только кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, но и соответствующих катионов $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ и анионов $(\text{H}_2\text{O})_n^-$.

За последнее время проведено немало экспериментальных [10 - 15] и теоретических [16 - 22] работ по определению состояния гидратированного электрона. Известны и работы, посвященные протонированным олигомерам $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ [23 - 25]. Однако детальный анализ реорганизации молекулярной структуры $(\text{H}_2\text{O})_n$ при присоединении протона или электрона пока отсутствует. Структуры же и устойчивость ионов $(\text{H}_2\text{O})_n^+$, по-видимому, вообще не исследовались.

Нами проведены расчеты небольших положительно заряженных олигомеров $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($n \leq 4$). Результаты этих расчетов будут, возможно, полезны для понимания свойств воды, связанных с переносом заряда.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты проведены с использованием программ HONDO и GAMESS в приближении Хартри–Фока с базисом 4-31G (XФ/4-31G). Этот базис достаточно хорошо воспроизводит все характерные черты структуры олигомеров воды при сравнительно небольших затратах машинного времени, что подтвердили расчеты димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ в базисах 4-31G и 4-31G(d, p).

Принятая схема расчетов (и представления результатов) такова:

1) оптимизация структуры нейтральных олигомеров воды и оценка энергии их стабилизации с учетом поправки на суперпозиционную ошибку базисного набора;

2) поиск оптимальной структуры катионов $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ с использованием в качестве начального приближения оптимальной геометрии соответствующих нейтральных олигомеров $(\text{H}_2\text{O})_n$;

3) оценка устойчивости ионов $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ по отношению к диссоциации на составляющие их фрагменты и расчет вертикальных и адиабатических потенциалов ионизации олигомеров $(\text{H}_2\text{O})_n$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нейтральные олигомеры

При оптимизации геометрии олигомеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ были найдены следующие наиболее устойчивые структуры (рис. 1): димер с симметрией, близкой к C_s ; циклический тример, два свободных (не участвующих в образовании водородной свя-

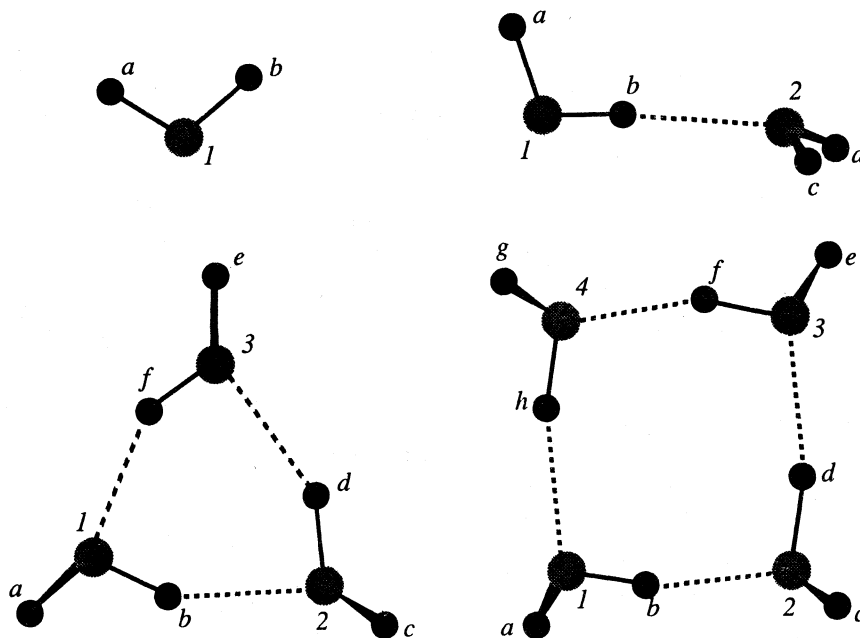


Рис. 1. Оптимизированные структуры нейтральных моно-, ди-, три- и тетрамеров воды.

зи) атома водорода которого находятся с одной стороны от плоскости трех атомов кислорода, а третий – с другой; циклический тетрамер, который незначительно деформирован по сравнению со структурой, имеющей симметрию S_4 . Эти результаты хорошо согласуются с данными неэмпирических расчетов малых кластеров воды [26 - 31].

Чтобы избежать слишком громоздких записей, везде, где этого достаточно для понимания, химические символы элементов (О и Н) опущены. Атом О обозначается просто цифрой, которая на схеме соответствующего кластера стоит около этого атома. Атом Н по тому же принципу обозначается строчной буквой латинского алфавита. В некоторых случаях, когда этого недостаточно, используются еще два обозначения: H_{br} – атом водорода, участвующий в образовании водородной связи (“мостиковый” атом водорода); H_{fr} – “свободный”, не образующий Н-связь атом. Другие обозначения: $r(A-B)$ или $r(A...B)$ – расстояние между атомами А и В; $\theta(A-B-C)$ – плоский угол, образованный атомами А, В и С; $\phi(A-B-C-D)$ – торсионный угол, образуемый атомами А, В, С и D; $q(A)$ – заряд (по Малликену) атома А; $s(A)$ – спиновая заселенность (по Малликену) атома А.

Катионы $(H_2O)_n^+$

$n = 1$. Ионизация молекулы воды ведет к увеличению как расстояния между атомами кислорода и водорода (от 0.950 до 0.991 Å), так и валентного угла Н-О-Н (от 111.29 до 119.94°). Кроме того, она сопровождается заметным перераспределением электронной плотности в моле-

куле. Заряд на атоме кислорода уменьшается на 0.635 а. е. и становится равным -0.168 а. е. Заряд на каждом из атомов водорода возрастает незначительно (от 0.402 до 0.584 а. е.).

$n = 2$. Геометрические параметры и заряды изображенного на рис. 2 иона $(H_2O)_2^+$ представлены в табл. 1. Изменения, происходящие при переходе от нейтрального димера к катиону $(H_2O)_2^+$, уже не ограничиваются изменением межъядерных расстояний и деформацией валентных углов. Наблюдается значительная перестройка всей структуры. Вместо двух молекул воды, соединенных Н-связью, начинают формироваться два фрагмента: ОН и H_3O^+ . Водородная связь между ними практически линейна ($\theta(2-b...1) = 171.7^\circ$). Фрагмент 1а

Таблица 1. Структурные характеристики и заряды на атомах катиона $(H_2O)_2^+$

$r(i-j), \text{Å}$	$\theta, \phi, \text{град}$	$q(i), \text{а. е.}$
$r(1-a)$ 0.968	$\theta(b-2-c)$ 119.94	$q(1)$ -0.427
$r(2-b)$ 1.003	$\theta(b-2-d)$ 121.35	$q(2)$ -0.808
$r(2-c)$ 0.960	$\theta(c-2-d)$ 118.71	$q(a)$ 0.494
$r(2-d)$ 0.959	$\theta(2-b...1)$ 171.73	$q(b)$ 0.621
$r(1...b)$ 1.559	$\theta(a-1...b)$ 151.49	$q(c)$ 0.561
	$\phi(a-1-b-2)$ 179.64	$q(d)$ 0.559
	$\phi(1-b-2-c)$ -0.13	
	$\phi(1-b-2-d)$ 179.86	

Примечание. Обозначения см. в тексте и на рис. 2.

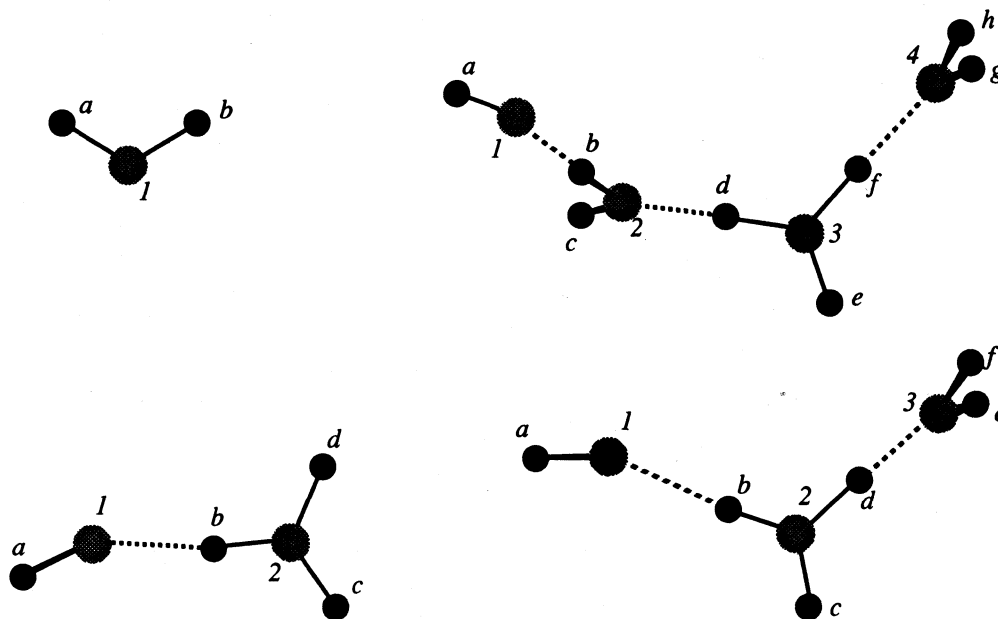


Рис. 2. Оптимизированные структуры катионов моно-, ди-, три- и тетрамеров воды.

по существу представляет собой ОН-радикал: согласно анализу спиновой заселенности атомов, $s(1) = 1.074$ а. е. и $s(a) = -0.055$ а. е., т.е. фрагмент $1a$ фактически является дублетом.

Атомы фрагмента $2bcd$ расположены практически в одной плоскости, а углы Н–О–Н в нем отклоняются от 120° не более чем на 1.35° . Расстояния $r(2-d)$ и $r(2-c)$ приблизительно равны $r(1-b)$ в нейтральном димере и почти точно совпадают со средним арифметическим величин $\langle r(\text{O}-\text{H}_{\text{br}}) \rangle$ и $\langle r(\text{O}-\text{H}_{\text{fr}}) \rangle$ в нейтральном тримере; расстояние $r(2-b)$ – больше на 0.04 \AA . Суммарный заряд фрагмента $2bcd$ почти равен единице ($q = +0.933$ а. е.). Все это позволило условно назвать второй фрагмент структуры катиона $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ “ионом гидроксония H_3O^+ ”. Для подтверждения данного предполо-

жения был рассчитан изолированный ион H_3O^+ (рис. 3). Для него была получена плоская геометрическая конфигурация с осью симметрии третьего порядка, проходящей через атом кислорода; расстояния О–Н в среднем составляют 0.964 \AA , а валентные углы $\langle \theta(\text{H}-\text{O}-\text{H}) \rangle = 120^\circ$. Заряды на всех атомах водорода одинаковы и равны среднему заряду на атомах b, c и d фрагмента $2bcd$, т.е. $q(\text{H}) = +0.583$ а. е., соответственно заряд на атоме кислорода $q(\text{O}) = -0.750$ а. е.

Итак, в сравнении с изолированным ионом H_3O^+ фрагмент $2bcd$ в $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ лишь немного поляризован и деформирован, однако сохраняет все основные черты гидроксоний-иона. Здесь уместно вспомнить, что характерный для H_3O^+ валентный угол Н–О–Н (120°) присущ уже иону H_2O^+ , где третьего атома водорода вообще нет.

$n = 3$. У катиона $(\text{H}_2\text{O})_3^+$ цикличность, характерная для нейтрального тримера, отсутствует, однако в его цепочечной структуре, так же как и в $(\text{H}_2\text{O})_3^+$, формируются фрагменты H_3O^+ и HO^\cdot (см. рис. 2 и табл. 2). Почти нейтральный фрагмент $1a$ (его суммарный заряд равен $+0.048$ а. е., а суммарная заселенность по спину $s = s(1) + s(a) = 1.071 - 0.056 = 1.015$ а. е.) в $(\text{H}_2\text{O})_3^+$ довольно прочно связан с остальной структурой: расстояние $r(1\dots b)$ на 0.142 \AA меньше среднего значения $\langle r(\text{O}\dots\text{H}_{\text{br}}) \rangle$ в нейтральном тримере.

В практически плоском фрагменте $2bcd$, имеющем заряд $+0.851$ а. е., углы Н–О–Н составляют $\sim 118^\circ$, $\sim 120.5^\circ$ и $\sim 121.5^\circ$. Расстояние $r(2-d)$ (1.058 \AA) несколько больше, чем $r(\text{O}-\text{H}_{\text{br}})$ в

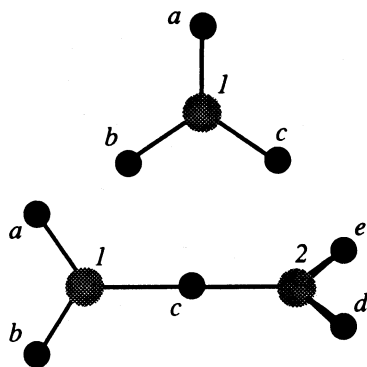


Рис. 3. Оптимизированные структуры изолированных ионов H_3O^+ и H_5O_2^+ .

нейтральных олигомерах (0.958 - 0.973 Å). Однако при этом атом водорода d удален и от другого атома кислорода (3) всего на 1.362 Å, что значительно меньше расстояния, обычного для водородной связи. Заряд фрагмента $2bcd\dots e3f$ структуры $(H_2O)_n^+$ приблизительно тот же (+0.952 а. е.), что и приходящийся на фрагмент $2bcd$ в $(H_2O)_2^+$.

На основании этих фактов можно было бы предположить, что в структуре катиона $(H_2O)_3^+$ выделяется фрагмент $(H_5O_2)^+$, а не $(H_3O)^+$. Однако специально рассчитанный изолированный ион $H_5O_2^+$ (рис. 3, табл. 3) имеет другое строение. Он представляет собой как бы два одинаковых фрагмента H_3O ($1abc$ и $2cde$) с одним общим атомом водорода c . Этот атом лежит практически на прямой, соединяющей атомы кислорода (расчетный угол $\theta(1-c-2) = 179.93^\circ$), и удален от каждого на одинаковое расстояние (1.185 Å), которое лишь немного превышает расстояние O-H в молекуле воды и значительно (на ~0.6 Å) меньше обычного для водородной связи. По столь симметричной структуре положительный заряд распределен равномерно, как и следовало ожидать.

Ионы H_3O^+ и $H_5O_2^+$ образуются при присоединении протона соответственно к моно- и димеру воды и оказываются значительно более устойчивыми, чем последние:

$$E(H_3O^+) - E(H_2O) = -7.49 \text{ эВ},$$

$$E(H_5O_2^+) - E((H_2O)_2) = -9.49 \text{ эВ}.$$

При этом

$$E(H_5O_2^+) - E(H_3O^+) - E(H_2O) = -1.90 \text{ эВ},$$

т.е. ион $H_5O_2^+$ устойчив к диссоциации на H_3O^+ и H_2O даже при условии, что между последними сохранится Н-связь. Все это мало напоминает элементы структуры $(H_2O)_3^+$, где на фрагмент $2bcd$ приходится ~89% заряда всего фрагмента $2bcd\dots e3f$, а общий атом водорода d , лежащий практически на одной прямой с атомами кислорода ($\theta(2-d\dots 3) = 179.80^\circ$), заметно смещен к одному из них: $r(2-d) = 1.058 \text{ Å}$, $r(3\dots d) = 1.362 \text{ Å}$. Следовательно, энергия водородной связи $1\dots b$ между фрагментом $(H_5O_2)^+$ и "ОН-радикалом" $1a$ оказывается достаточной, чтобы исказить симметричную структуру иона $H_5O_2^+$ и сделать явно различимыми в ней гидратируемый ион H_3O^+ и гидратирующую молекулу воды.

Итак, в структуре $(H_2O)_3^+$ мы можем выделить "ион $(H_3O)^+$ ", весьма прочно связанный как с почти нейтральной молекулой H_2O ($e3f$), так и с "ОН-радикалом".

Таблица 2. Структурные характеристики и заряды на атомах катиона $(H_2O)_3^+$

$r(i-j)$, Å	θ, ϕ , град	$q(i)$, а. е.
$r(1-a)$ 0.967	$\theta(b-2-c)$ 117.85	$q(1)$ -0.424
$r(2-b)$ 0.977	$\theta(b-2-d)$ 121.57	$q(2)$ -0.894
$r(2-c)$ 0.953	$\theta(c-2-d)$ 120.58	$q(3)$ -0.883
$r(2-d)$ 1.058	$\theta(e-3-f)$ 113.12	$q(a)$ 0.472
$r(1\dots b)$ 1.685	$\theta(2-b\dots 1)$ 174.16	$q(b)$ 0.581
$r(3\dots d)$ 1.362	$\theta(2-d\dots 3)$ 179.80	$q(c)$ 0.521
	$\theta(a-1\dots b)$ 153.08	$q(d)$ 0.643
	$\phi(3-2-1-a)$ 178.23	$q(e)$ 0.492
	$\phi(1-2-3-e)$ -89.73	
	$\phi(1-2-3-f)$ 88.27	
	$\phi(d-c-b-2)$ 0.07	
	$\phi(b-c-d-3)$ 179.93	
	$\phi(d-c-b-1)$ -179.63	

Примечание. $r(2-c) = r(3-e) = r(3-f)$; $q(e) = q(f)$. Обозначения см. в тексте и на рис. 2.

Таблица 3. Структурные характеристики и заряды на атомах изолированного иона $H_5O_2^+$

$r(i-j)$, Å	θ, ϕ , град	$q(i)$, а. е.
$r(1-a)$ 0.955	$\theta(a-1-b)$ 114.89	$q(1)$ -0.874
$r(1-c)$ 1.185	$\theta(a-1-c)$ 122.51	$q(a)$ 0.520
	$\theta(b-1-c)$ 122.60	$q(c)$ 0.668
	$\theta(1-c-2)$ 179.93	
	$\phi(d-c-e-2)$ 0.06	
	$\phi(a-b-c-1)$ 0.09	

Примечание. $r(1-a) = r(1-b) = r(2-d) = r(2-e)$; $r(1-c) = r(2-c)$; $\theta(a-1-b) = \theta(d-2-e)$; $\theta(a-1-c) = \theta(d-2-c)$; $\theta(b-1-c) = \theta(e-2-c)$; $q(1) = q(2)$; $q(a) = q(b) = q(d) = q(e)$. Обозначения см. в тексте и на рис. 3.

$n = 4$. В тетрамере в результате ионизации происходят те же качественные изменения структуры, что и в тримере: утрачивается цикличность и формируются фрагменты H_3O^+ и OH^- (рис. 2, табл. 4). Почти нейтральный радикал $1a$ имеет заряд $q = +0.034$ а. е. и суммарную заселенность по спине $s = s(1) + s(a) = 1.070 - 0.058 = 1.012$ а. е. Водородная связь $1\dots b$ между ним и молекулой воды достаточно прочна: будучи практически линейной ($\theta(O-H\dots O) = 174.31^\circ$), она лишь на ~0.12 Å превышает среднее расстояние $O\dots H_b$ в нейтральном тетрамере. Следовательно, по энергии водородных связей ОН-радикал несущественно отличается от молекул воды.

Практически плоский фрагмент $3def$ имеет почти одинаковые водородные связи с двумя соседними молекулами воды: $r(2\dots d) = 1.366 \text{ Å}$ и $r(4\dots f) = 1.483 \text{ Å}$, причем $\theta(3-d\dots 2) \approx \theta(3-f\dots 4) = 179.3^\circ$. Иначе говоря, комбинация фрагмента

Таблица 4. Структурные характеристики и заряды на атомах катиона $(\text{H}_2\text{O})_4^+$

$r(i-j)$, Å	θ, ϕ , град	$q(i)$, а. е.
$r(1-a)$ 0.966	$\theta(b-2-c)$ 113.76	$q(1)$ -0.417
$r(2-b)$ 0.963	$\theta(d-3-e)$ 119.20	$q(2)$ -0.931
$r(2-c)$ 0.951	$\theta(d-3-f)$ 122.78	$q(3)$ -0.925
$r(3-d)$ 1.054	$\theta(f-3-e)$ 117.99	$q(4)$ -0.874
$r(3-f)$ 1.011	$\theta(g-4-h)$ 112.53	$q(a)$ 0.451
$r(4-g)$ 0.952	$\theta(2-b\dots 1)$ 174.31	$q(b)$ 0.529
$r(1\dots b)$ 1.825	$\theta(3-d\dots 2)$ 179.34	$q(c)$ 0.472
$r(2\dots d)$ 1.366	$\theta(3-f\dots 4)$ 179.25	$q(d)$ 0.633
$r(4\dots f)$ 1.483	$\phi(4-3-2-1)$ 84.25	$q(e)$ 0.502
	$\phi(3-2-1-a)$ 173.83	$q(f)$ 0.611
	$\phi(4-3-2-c)$ -94.71	$q(g)$ 0.474
	$\phi(2-3-4-g)$ 92.67	
	$\phi(2-3-4-h)$ -87.08	
	$\phi(d-f-e-3)$ -1.23	

Примечание. $r(2-c) = r(3-e)$; $r(4-g) = r(4-h)$; $q(g) = q(h)$. Обозначения см. в тексте и на рис. 2.

$3def$ и двух близко расположенных к нему молекул воды $b2c$ и $g4h$ представляет собой относительно обособленный фрагмент $(\text{H}_7\text{O}_3)^+$, подобно тому как в $(\text{H}_2\text{O})_3^+$ можно было выделить фрагмент $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$. Положительный заряд $q = +0.966$ а. е., как и следовало ожидать, распределен по всему фрагменту $(\text{H}_7\text{O}_3)^+$. При этом заряд каждой из молекул воды оказывается в 1.4 раза меньше, чем заряд молекулы $f3e$ в катионе тримера, а их сумма лишь на 0.043 а. е. больше. Следовательно, с переходом к $(\text{H}_2\text{O})_4^+$ происходит дальнейшая "гидратация" иона H_3O^+ , признаки которой были заметны уже в $(\text{H}_2\text{O})_3^+$.

Интересно также отметить, что обе почти нейтральные молекулы воды в ионе $(\text{H}_2\text{O})_4^+$ расположены почти симметрично относительно иона H_3O^+ .

Итак, в целом в структурах $(\text{H}_2\text{O})_n^+$, $n = 2 - 4$, можно выделить следующие фрагменты:

1. H_3O , имеющий заряд ~ 1 а. е. и весьма прочно связанный с ближайшими молекулами воды: расстояния $\text{O}\dots\text{H}_b$ меньше, чем в нейтральных структурах (в среднем на 0.465 Å в тримере и на 0.338 и 0.221 Å в тетрамере);

2. "радикал OH ", водородная связь которого с остальной структурой ослабевает при переходе от $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ($r(1\dots b) = 1.559$ Å) к $(\text{H}_2\text{O})_3^+$ ($r(1\dots b) = 1.685$ Å) и $(\text{H}_2\text{O})_4^+$ ($r(1\dots b) = 1.825$ Å);

3. молекулы воды ($n - 2$), практически нейтральные, имеющие почти те же заряды на ато-

мах, расстояния OH и валентные углы, что и в олигомерах $(\text{H}_2\text{O})_n$.

Дальнейшее обсуждение связано с учетом следующего довольно очевидного обстоятельства. Анализируя структуры и нейтральных, и заряженных олигомеров, мы рассматриваем их как находящиеся в вакууме. Но в этих условиях вторые получаются из первых путем ионизации, т.е. в результате удаления одного из электронов исходного олигомера на такое расстояние, где его энергия считается равной нулю. Следовательно, разность рассчитанных энергий катиона и соответствующего нейтрального олигомера эквивалентна энергии ионизации последнего. Если катион сохраняет геометрию исходного олигомера, то это – вертикальный потенциал ионизации I_v . Если же в результате релаксации образуется наиболее устойчивая структура катиона, то это – адиабатический потенциал I_{ad}

$$I_v = E'((\text{H}_2\text{O})_n^+) - E((\text{H}_2\text{O})_n),$$

$$I_{ad} = E((\text{H}_2\text{O})_n^+) - E((\text{H}_2\text{O})_n),$$

где $E((\text{H}_2\text{O})_n^+)$ и $E((\text{H}_2\text{O})_n)$ – энергии кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ и $(\text{H}_2\text{O})_n$, имеющих оптимальную геометрию; $E'((\text{H}_2\text{O})_n^+)$ – энергия катиона $(\text{H}_2\text{O})_n^+$, имеющего геометрию соответствующего оптимального нейтрального олигомера $(\text{H}_2\text{O})_n$.

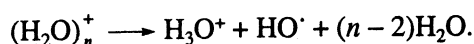
Используя найденные в наших расчетах энергии всех упомянутых структур, можно получить следующие два ряда потенциалов ионизации:

n	1	2	3	4
I_v , эВ	10.90	11.71	10.48	10.37
I_{ad} , эВ	10.77	8.27	7.42	7.11

Приведенные адиабатические потенциалы почти идеально укладываются на прямую: $I_{ad} = 5.82 + 4.94/n$. Значение 5.82 эВ, получаемое при экстраполяции $1/n \rightarrow 0$, т.е. $n \rightarrow \infty$, формально соответствует адиабатической работе выхода электрона из жидкой воды. Расчеты, оправдывающих такую экстраполяцию, пока нет. Однако она все же показывает, что ионизация жидкой воды с образованием OH -радикалов и ионов H_3O^+ и выходом электрона в вакуум не исключена при воздействиях с энергией ≥ 6 эВ.

Это подтверждает и оценка устойчивости олигомеров $(\text{H}_2\text{O})_n^+$. С ростом n , как мы видим, уменьшается I_{ad} при относительно постоянной величине $(I_v - I_{ad}) = 3.25 \pm 0.19$ эВ, что свидетельствует о расширении возможностей структурной релаксации олигомера, связанной с отдачей электрона. В результате образуются катионы $(\text{H}_2\text{O})_n^+$, все более

устойчивые к диссоциации на составляющие их фрагменты:



Эта устойчивость S , определяемая выражением

$$S = E((\text{H}_2\text{O})_n^+) - E(\text{H}_3\text{O}^+) - E(\text{HO}^\cdot) - \sum_{i=1}^{n-2} E(\text{H}_2\text{O})^i,$$

где i – номер молекулы воды, изменяется следующим образом:

n	2	3	4
$-S$, эВ	1.03	2.74	3.86

(при расчете энергий фрагментов учитывали поправку на суперпозиционную ошибку базисного набора). Таким образом, возникнув при определенных условиях, катионы $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ будут представлять собой весьма устойчивые образования, по крайней мере, гораздо более устойчивые, чем олигомеры $(\text{H}_2\text{O})_n$.

Итак, гидратированный протон может быть фрагментом положительно заряженного кластера воды, в котором стехиометрический состав $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ обеспечивается наличием ОН-радикала. Не возникая спонтанно, подобные структуры представляют, однако, стабильные ассоциаты молекул, группирующихся вокруг иона H_3O^+ . Гибкость структуры нейтральных кластеров может способствовать не только протонному, но и электронному обмену между ними и ионами $(\text{H}_2\text{O})_n^+$.

Такой обмен означал бы, что катионы $(\text{H}_2\text{O})_n^+$ могут воспроизводиться за счет электронного обмена с нейтральными кластерами примерно так же, как путем протонного обмена воспроизводятся кластеры $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Кроме того, при определенных условиях вода могла бы обладать собственной (небольшой) электронной проводимостью. Здесь уместно вспомнить, что расщепленная форма первого максимума структурной функции воды характерна только для проводящих жидкостей с дальнедействующими силами.

Таким образом, даже в довольно грубом приближении (ХФ/4-31G), но при снятии всех искусственных геометрических ограничений, расчеты положительно заряженных кластеров воды дают интересные и полезные с практической точки зрения результаты. Для уточнения структурных и энергетических характеристик необходимы дальнейшие расчеты, в которых предполагается использовать менее жесткий базис, включающий поляризационные функции на атомах кислорода и водорода, и учесть энергию корреляции. Проведенные нами расчеты отрицательно заряженных олигомеров $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n \leq 4$) показали, что в струк-

турах анионов $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ формируются свои характерные устойчивые фрагменты, которые будут рассмотрены в отдельной публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cieplak P., Collman P. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 11. P. 6755.
2. Sprik M. // Ibid. 1991. V. 95. № 9. P. 6762.
3. Clementi E., Corongiu G. // Int. J. Quantum Chem.: Quantum Biol. Symp. 1983. № 10. P. 31.
4. Detrich J., Cogongiu G., Clementi E. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 112. № 5. P. 426.
5. Koehler J.E.H., Saenger W., Lesyng B. // J. Comput. Phys. 1987. V. 108. № 8. P. 1090.
6. Niesar U., Corongiu G., Huang M.-J. et al. // Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp. 1989. № 23. P. 421.
7. Niesar U., Corongiu G., Clementi E. et al. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 20. P. 7949.
8. Clementi E., Corongiu G., Bhattacharya D. et al. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 5. P. 679.
9. Narten A.H., Levy H.A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 5. P. 2263.
10. Haberland H., Langosch H., Schindler H.-G., Worsnop D.R. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 17. P. 3903.
11. Haberland H., Ludewigt C., Schindler H.-G., Worsnop D.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3742.
12. Coe J.V., Lee G.H., Eaton J.G. et al. // Ibid. 1990. V. 92. № 6. P. 3980.
13. Campagnola P.J., Posey L.A., Johnson M.A. // Ibid. 1990. V. 92. № 5. P. 3243.
14. Knapp M., Echt O., Kreisle D., Recknagel E. // Ibid. 1986. V. 85. № 1. P. 636.
15. Desfrancois C., Khelifa N., Lisfi A. et al. // Ibid. 1991. V. 95. № 10. P. 7760.
16. Laria D., Wu D., Chandler D. // Ibid. 1991. V. 95. № 6. P. 4444.
17. Barnett R.N., Landman U., Cleveland C.L., Jortner J. // Ibid. 1988. V. 88. № 7. P. 4421.
18. Barnett R.N., Landman U., Cleveland C.L., Jorther J. // Ibid. 1988. V. 88. № 7. P. 4429.
19. Newton M.D. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 26. P. 2795.
20. Noel J.O., Morokuma K. // Ibid. 1977. V. 81. № 24. P. 2295.
21. Rao B.K., Kestner N.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 4. P. 1587.
22. Kestner N.R., Jortner J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 17. P. 3818.
23. Yang X., Castleman A.W. (Jr.) // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 17. P. 6845.
24. Wei S., Shi Z., Castleman A.W. (Jr.) // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 4. P. 3268.
25. Buffey I.P., Byers Brown W. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 109. № 1. P. 59.
26. Dannenberg J.J. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 24. P. 6869.
27. Magnasco V., Musso G.F., Costa C., Figari G. // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 6. P. 1249.
28. Baum J.O., Finney J.L. // Ibid. 1985. V. 55. № 5. P. 1097.
29. Slanina Z. // J. Mol. Struct. 1988. V. 177. P. 459.
30. Honegger E., Leutwyler S. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 4. P. 2582.
31. Belford D., Campbell E.S. // Ibid. 1987. V. 86. № 12. P. 7013.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183.24

**НОВЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ
НЕПОДВИЖНЫХ КОМПОНЕНТОВ ФАЗЫ ИОНИТА**

© 1994 г. Ю. А. Кокотов, А. В. Старцева

Российская академия сельскохозяйственных наук, Агрофизический институт, Санкт-Петербург
Поступила в редакцию 27.06.93 г.

Для общего случая ионного обмена с участием произвольного числа противоионов, коионов и неионных компонентов в широком диапазоне составов (сверхэквивалентный и эквивалентный обмены) предложен новый метод расчета химических потенциалов, активностей, коэффициентов активности резинатов и термодинамических констант обмена, основанный на полном (необходимом и достаточном) термодинамическом описании гетерофазной системы. Уравнения различных вариантов ранее известного и нового методов представлены на языке теории адсорбции (абсолютные и относительные адсорбции), а также в обычно используемых в ионном обмене безразмерных переменных в единой и общей форме. Проанализированы особенности различных вариантов предложенного метода. Предложены новые способы проверки результатов расчета на термодинамическую совместимость. Изложен принцип обработки экспериментальных данных, обеспечивающий минимальное расхождение результатов проверки из-за неточности вычислений по разным алгоритмам.

Вследствие наличия в фазе ионита функциональных групп (фиксированных ионов) R ее термодинамическое описание включает и неподвижные компоненты – “резинаты”. Это основная, а при эквивалентном обмене и единственная, разнородность ионных компонентов фазы ионита. Именно их свойства определяют (по крайней мере, формально) поведение ионов в ионите. Термодинамические свойства резинатов определяются лишь косвенным расчетом вследствие невозможности какого-либо обратимого процесса с прямым участием фиксированного иона. (С принципиально сходной проблемой мы встречаемся и в теории адсорбции при изучении термодинамических свойств неподвижных компонентов фазы сорбента – комплексов “сорбционное место–сорбат”).

До сих пор существовал единственный метод расчета химических потенциалов, активностей, коэффициентов активности резинатов и констант обмена по активностям подвижных компонентов системы ионит–раствор на основе лишь одного (для фазы ионита) уравнения Гиббса (Гиббса–Дюгема) [1 - 6]. Неучтенной до сих пор особенностью этого метода является неполнота (недостаточность) использованного термодинамического описания системы. Известно, что с точки зрения термодинамики гетерофазных процессов полное (необходимое и достаточное) описание двухфазной системы дается системой из двух уравнений Гиббса, записанных для каждой из фаз (в нашем случае – ионита и внешнего раствора). Вследствие изопотенциальности всех точек равновесной системы фаз по химическим потенциалам подвижных компонентов каждое из этих

уравнений оказывается справедливым для всей системы в целом и для всех ее фаз.

Ниже предлагается метод расчета химических потенциалов резинатов и связанных с ними величин, основанный на таком полном описании. При дальнейшем изложении использовано предложенное нами понятие парного химического потенциала ионов [6, 7], естественное для электронейтральных ионных систем, хотя те же результаты могут быть получены и более традиционными способами.

Рассмотрим систему ионит–раствор, содержащую фиксированный ион R, противоионы m сортов, коионы n сортов и неионные компоненты l сортов. Пусть $m + n = t$ и $m + n + l = q$, и пусть k – один из сортов противоионов (любой). Тогда фаза ионита описывается уравнением (см. [6], уравнения (I.6) и (III.97), а также [7])

$$\bar{c}_R d\bar{\mu}_{k,R}^m + \sum_{i=1}^t \bar{c}_i d\bar{\mu}_{k,i}^m + \sum_{j=1}^l \bar{c}_j d\bar{\mu}_j = 0, \quad (1)$$

а фаза раствора – уравнением

$$\sum_{i=1}^t c_i d\mu_{k,i}^m + \sum_{j=1}^l c_j d\mu_j = 0, \quad (2)$$

где $\bar{\mu}_{k,i}^m$ и $\bar{\mu}_{k,R}^m$ – мольные парные химические потенциалы ионов k и j и k и R, а \bar{c}_R , \bar{c}_i , \bar{c}_j , c_i и c_j – концентрации соответственно функциональных групп, ионов и неионных компонентов в ионите и в растворе. Напомним, что $\mu_{k,k}^m = 0$.

Обозначая $\mu_{k,i}^m$ и μ_j общим символом M_l , находим только из уравнения (1), что

$$d\bar{\mu}_{k,R}^m = \sum_{l=1}^q \alpha_l dM_l, \quad (3)$$

где

$$\alpha_l = -\bar{c}_l / \bar{c}_R. \quad (4)$$

С другой стороны, исключая из системы уравнений (1) и (2) M_p – одно из M_l , находим, что

$$d\bar{\mu}_{k,R}^m = \sum_{l=1}^q \kappa_l dM_l, \quad (5)$$

где

$$\kappa_l = \left. \frac{\partial \bar{\mu}_{k,R}^m}{\partial M_l} \right|_{M_j = \text{const}} = -(\bar{c}_l - c_l \bar{c}_p / c_p) / \bar{c}_R. \quad (6)$$

Очевидно, что $\kappa_p = 0$ и член, содержащий dM_p , в уравнении (5) исчезает. Уравнение (5) можно рассматривать как фундаментальное уравнение Гиббса для системы ионит-раствор в целом, а коэффициенты κ_l как коэффициенты смещения равновесия или коэффициенты чувствительности химических потенциалов резинатов к выбранным независимым смещающим равновесие воздействиям на систему [8]. В случае мелкодисперсных ионитов, когда экспериментальное разделение фаз невозможно, полезно вместо уравнения (1) использовать уравнение Гиббса для системы в целом, являющееся линейной комбинацией уравнений (1) и (2):

$$n_R^* d\bar{\mu}_{k,R}^m + \sum_{i=1}^l n_i^* d\mu_{k,i}^m + \sum_{j=1}^l n_j^* d\mu_j = 0. \quad (7)$$

Здесь символами n^* обозначены числа молей компонентов в системе в целом. Только из уравнения (7) следует, что

$$d\bar{\mu}_{k,R}^m = \sum_{l=1}^q \beta_l d\mu_l, \quad (8)$$

где

$$\beta_l = -n_l^* / n_R^*. \quad (9)$$

Из уравнений (2) и (8) находим, что по-прежнему справедливо уравнение (5), но выражение для κ_l записывается в иной форме:

$$\kappa_l = -(n_l^* - c_l n_p^* / c_p) / n_R^*. \quad (10)$$

Согласно теории адсорбции, величины α_i можно трактовать как абсолютные адсорбции (сорбции) или “полные содержания” в расчете на 1 моль иона R ($\bar{c}_i^{(a)}$). При условии принятия некоторых используемых теорией адсорбции специальных допущений (конвенций [9]) величины κ_l можно рассматривать как относительные адсорбции (сорбции) или гиббсовские избытки. Конвенции – это специально выбранные по нашему произволу условия (допущения), определяющие величины, называемые относительными адсорбциями, так что они оказываются равными измеряемым величинам – коэффициентам κ_l . Приняв конвенцию $\bar{c}_p = 0$, можно записать уравнение (5) в виде

$$d\bar{\mu}_{k,R}^m = -\sum_{l=1}^q \bar{c}_l^{(p)} dM_l, \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{c}_l^{(p)} &= -\kappa_l = (\bar{c}_l - c_l \bar{c}_p / c_p) / \bar{c}_R = \\ &= (n_l^* - c_l n_p^* / c_p) / n_R^*. \end{aligned} \quad (12)$$

Очевидно, что $\bar{c}_l^{(p)} = 0$.

Нетрудно понять, что в общем случае относительные адсорбции отличаются от абсолютных, но приближаются к ним при условиях:

$$n_p^* = c_p V \gg \bar{c}_p \bar{V},$$

где \bar{V} и V – объемы ионита и внешнего раствора, или $\bar{c}_i \gg c_i \bar{c}_p / c_p$ (обычно для этого достаточно, чтобы $\bar{c}_i \gg c_i$). Это означает, что либо приближенно выполняется конвенция о несорбируемости компонента p , либо практически все вещество i сорбировано, а компонент p сорбируется слабо. Лишь в этих случаях мы можем не различать относительные и абсолютные адсорбции.

Если p – неионный компонент (обычно вода), то мы имеем дело с избытками по растворителю (“по воде”), если p – коион (для катионного обмена чаще всего Cl-ион), то мы имеем дело с избытками по коиону (“по хлор-иону”). Если же p – противоион, то мы имеем дело с некоторыми необычными избытками “по противоиону”. Заметим, что в принципе список подобных величин не исчерпывается изложенным выше.

Теперь мы можем представить уравнения (3), (5) и (8) в безразмерных “ионитных” переменных (степенях заполнения ионита данным ионом

$\theta_i = z_i \bar{c}_i / z_R \bar{c}_R$ и эквивалентных содержаниях ионных компонентов $\bar{n}_i^{\circ} = \bar{n}_i / z_R \bar{c}_R$:

$$d\bar{\mu}_{k,R}^m = \sum_{i=1}^l (z_R/z_i) \theta_i^{(a)} d\mu_{k,i}^m + \sum_{j=1}^l z_R \bar{n}_j^{-(a)\circ} d\mu_j, \quad (13)$$

$$d\bar{\mu}_{k,R}^m = \sum_{i=1}^l (z_R/z_i) \theta_i^* d\mu_{k,i}^m + \sum_{j=1}^l z_R \bar{n}_j^{-*\circ} d\mu_j, \quad (14)$$

$$d\bar{\mu}_{k,R}^m = \sum_{i=1}^l (z_R/z_i) \theta_i^{(p)} d\mu_{k,i}^m + \sum_{j=1}^l z_R \bar{n}_j^{-(p)\circ} d\mu_j. \quad (15)$$

Очевидна почти полная формальная аналогия уравнений (13) - (15). Различие лишь в самих значениях величин с индексами (a), *, (p). Кроме того, в уравнении (15) записан и нулевой член, включающий величины M_p и c_p . С учетом изложенного эти уравнения можно записать в обобщенной форме:

$$d\mu_{k,R} = - \sum_{i=1}^m (z_R/z_i) \theta_i^{\circ} d\mu_{k,i}^m - \sum_{j=1}^n (z_R/z_j) \theta_j^{\circ} d\mu_{k,j}^m - \sum_{l=1}^q z_R \bar{n}_l^{\circ\circ} d\mu_l. \quad (16)$$

Переходя от химических потенциалов к активностям, находим, что

$$d \ln \bar{a}_{k,R} = - \sum_{i=1}^m (z_R/z_i) \theta_i^{\circ} d \ln a_{k,i} - \sum_{j=1}^n (z_R/z_j) \theta_j^{\circ} d \ln a_{k,j} - z_k z_R \sum_{l=1}^q \bar{n}_l^{\circ\circ} d \ln a_l. \quad (17)$$

Переходя к кажущимся константам обмена ("исправленным" коэффициентам равновесия), получим

$$d \ln \bar{a}_{k,R} = d \ln \bar{c}_{k,R} + \sum_{i=1}^m (z_R/z_i) \theta_i^{\circ} d \ln \bar{K}_{k,i}^{\circ} + \sum_{j=1}^n (\theta_j^{\circ} / z_j) d \ln \bar{K}_{k,j}^{\circ} + z_k \sum_{l=1}^q \bar{n}_l^{\circ\circ} d \ln \bar{K}_l^{\circ} - \delta \Delta, \quad (18)$$

$$\delta \Delta = d(c_0^{\circ} / \bar{c}_R) = \sum_i^m d\theta_i^{\circ} + \sum_j^n d\theta_j^{\circ} + \sum_f^l d\bar{n}_f^{\circ\circ}. \quad (19)$$

Интегрирование этих уравнений, получение расчетных выражений для активностей, коэффициентов активности и констант обмена – стандартная процедура. Подобные выражения для рассматриваемого здесь общего случая уже выводились в работах [4 - 6]. В них следует только внести соответствующие индексы. Для частного случая об-

мена двух ионов эти выражения будут приведены в одной из наших последующих работ.

Заметим, что в случае дисперсных и сильнонабухающих ионитов, когда полное разделение фаз невозможно, мы вынуждены пользоваться либо брутто-уравнениями (7) и (8), т.е. вариантом старого метода, либо уравнениями (7) и (9), т.е. новым методом. Заметим, что именно при расчетах химических потенциалов на дисперсных ионитах вместо концентраций интуитивно использовались относительные адсорбции. Таким образом, здесь фактически уже бессознательно использовался новый метод, правда, в условиях, близких к эквивалентному обмену, где различие между методами минимально.

В самом деле, при применении избытков по воде или по единственному коиону (например, по хлор-иону) различие обоих методов уменьшается по мере приближения к идеальному случаю эквивалентного обмена. Мы обычно используем приближения $a_{H_2O} \cong 1$, $\bar{c}_{Cl} \cong 0$, которые нивелируют различия между методами, оказывающиеся существенными лишь в условиях сверхэквивалентного обмена. Однако различие между методами сохраняется и в условиях эквивалентного обмена при использовании избытков по противоionsу (элиминирование парного потенциала для каких-либо двух противоionsов). Здесь в целом абсолютные и относительные адсорбции существенно различны и при эквивалентном обмене, а условия $a_{H_2O} = 1$ и $\bar{c}_{Cl} = 0$ являются дополнительными. В целом общим преимуществом предлагаемого здесь нового метода является его большая "жесткость", как следствие использования большего числа термодинамических ограничений. Поэтому его в принципе следует предпочесть старому методу. Тем не менее, и расчеты по старому методу полезны в связи с проблемой проверки результатов на термодинамическую совместимость (т.е. на выполнение некоторых дополнительных, еще не использованных условий термодинамики) или просто на качество эксперимента и вычислений. Очевидно, что результаты, полученные разными методами, могут совпасть, лишь если они верны. Важность проверки результатов, полученных единственным и притом косвенным методом, очевидна.

Напомним, что до сих пор в теории ионного обмена был известен лишь один метод проверки на термодинамическую совместимость – проверка стандартных свободных энергий (или констант) обмена трех парных ионообменных систем с противоionsами А и В, А и С и В и С на подчинение закону Гесса. Новый метод проверки относится не только к константам обмена, но и ко всем получаемым результатам. Важная его осо-

бенность – в том, что он не требует сопоставления данных для трех разных систем, а работает в пределах одной системы. Заметим также, что оба метода могут быть применены и к разным сечениям полной изотермы обмена (например, для разных общих концентраций внешнего раствора), это усиливает качество проверки. Оказывается возможным и сравнение констант обмена, рассчитанных для разных сечений изотермы разными методами. Естественно, что расчеты обоими методами могут проводиться по разным, но термодинамически эквивалентным вариантам уравнений (например, с использованием в качестве переменных или активностей, или кажущихся констант обмена).

Отметим, что расхождение результатов проверки может происходить и не по физическим причинам, а вследствие различия ошибок численного расчета по разным уравнениям, даже когда эти уравнения эквивалентны. С целью минимизации таких расхождений полезно провести математическую обработку и возможно более точную аппроксимацию исходных экспериментальных данных, используемых в расчетах (физическая осмысленность уравнений аппроксимации в целом неважна). Через эти аппроксимации следует выразить все величины, входящие в конечные расчетные формулы. Интегрирование в этих расчетах иногда может быть проведено аналитически, но обычно выполняется численно на ЭВМ с любой необходимой точностью.

Заметим, что при исследовании сверхэквивалентного обмена всегда наблюдается некоторое нарушение условия электронейтральности ионита, обусловленное ошибками эксперимента. Целесообразно в исходных данных (еще перед аппроксимацией) равномерно распределить ошибку между всеми составляющими баланса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Argensinger W.J., Davidson A.W., Bonner O.D.* // Trans. Kansas. Akas. Sci. 1950. V. 53. P. 404.
2. *Ekedahl E., Hogfeldt E., Sillen L.G.* // Acta chem. Scand. 1954. V. 4. P. 556.
3. *Gaines G.L., Thomas H.C.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 4. P. 714.
4. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
5. *Кокотов Ю.А.* // Ионный обмен и ионометрия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. Вып. 3. С. 3 - 13.
6. *Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э.* Теоретические основы ионного обмена (сложные ионообменные системы). Л.: Химия, 1986. 281 с.
7. *Кокотов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 12. С. 2934.
8. *Кокотов Ю.А.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 49.
9. *Guggenheim E.A., Adam N.K.* // Proc. Roy. Soc. (L). 1933. V. A139. P. 218.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183.24

**РАСЧЕТ КОНСТАНТ ОБМЕНА И АКТИВНОСТЕЙ ИОНИТОВ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ИЗОТЕРМАМ
СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНОГО ОБМЕНА
В СИСТЕМАХ Ca²⁺-Na⁺-Cl⁻-H₂O-КАТИОНИТЫ**

© 1994 г. Ю. А. Кокотов, А. В. Старцева

Российская академия сельскохозяйственных наук, Агрофизический институт, Санкт-Петербург
Поступила в редакцию 27.07.93 г.

Представлены данные о константах обмена и активностях резинатов для систем Ca²⁺-Na⁺-Cl⁻-H₂O-иониты КУ-2 × 8, Дауэкс 50 × 8 и 50 × 2 для двух способов выбора стандартных состояний. Приведены расчетные уравнения для частного случая (обмен двух противоионов с участием одного коиона и растворителя) общих уравнений, представленных в предыдущих работах. Подтверждена хорошая термодинамическая совместимость результатов расчета констант и активностей разными методами, проиллюстрировано применение теории к сложным ионообменным системам, в которых осуществляется сверхэквивалентный обмен.

В работах [1 - 4] нами изложены некоторые новые принципы расчета химических потенциалов резинатов. В [5] приведены экспериментальные изотермы сверхэквивалентного обмена в некоторых конкретных системах. Здесь излагаются результаты расчета констант обмена и активностей резинатов для этих систем, в том числе и новыми методами.

Приведем конкретные уравнения для случая обмена двух противоионов с участием одного коиона и являющиеся частным случаем уравнений, рассмотренных в [1].

Уравнения для расчета активностей резината $\bar{a}_{A,R}$:

$$\ln \bar{a}_{A,R}(Q) = - \int_{R_A}^Q \left[(\theta_A^\circ - 1) / a_{A,X} \right] da_{A,X} - \frac{z_A}{z_B} \int_{R_A}^Q \left[\theta_B^\circ / a_{B,X} \right] da_{B,X} - z_A \int_{R_A}^Q [n_s^\circ / a_s] da_s \quad (1)$$

(расчет через активности),

$$\ln \bar{a}_{A,R}(Q) = -\theta_B^\circ(Q) \ln K_{B,A}^\circ(Q) + \int_{R_A}^Q \ln K_{B,A}^\circ d\theta_B^\circ + \theta_X^\circ(Q) \ln K_{A,X}^\circ(Q) - \int_{R_A}^Q \ln K_{A,X}^\circ d\theta_X^\circ - z_A \int_{R_A}^Q d\Delta^\circ - z_A \int_{R_A}^Q [n_s^\circ / a_s] da_s \quad (2)$$

(расчет через кажущиеся константы обмена),

где

$$\Delta^\circ = \theta_A^\circ / z_A + \theta_B^\circ / z_B + \theta_X^\circ / z_X \quad (3)$$

Здесь А и В – противоионы, Х – коион, z_i – числа их зарядов, индекс “s” относится к растворителю, a_{A,X} и a_{B,X} – активности электролитов в растворе, a_s – активность воды, K_{B,A} и K_{A,X} – кажущиеся константы обмена и распределения ионов А, В и Х; Q – рассматриваемое конкретное состояние (точка) на изотерме, R_A и R_B – стандартные состояния для резинатов; θ_A, θ_B и n_s[°] – степени заполнения ионита противоионами и его эквивалентное влагосодержание. Смысл индекса “°” разъяснен в работе [1]. Аналогичные выражения можно записать и для резината иона В (заменяя везде индексы А на В, а В на А). Расчетные выражения для термодинамических констант обмена имеют вид

$$\ln K_{B,A} = -z_B \ln a_{A,X}(R_A) + z_A \ln a_{B,X}(R_B) - z_B \int_{R_A}^{R_B} \left[\theta_A^\circ / a_{A,X} \right] da_{A,X} - z_A \int_{R_A}^{R_B} \left[\theta_B^\circ / a_{B,X} \right] da_{B,X} - z_A z_B \int_{R_A}^{R_B} [n_s^\circ / a_{A,X}] da_s \quad (4)$$

$$\ln K_{B,A} = \int_{R_A}^{R_B} \ln K_{B,A}^\circ d\theta_B^\circ - \int_{R_A}^{R_B} \ln K_{A,X}^\circ d\theta_X^\circ - z_A z_B \int_{R_A}^{R_B} [n_s^\circ/a_s] da_s - (z_B - z_A) \cdot \quad (5)$$

В этих выражениях

$$K_{A,X}^\circ = \frac{(\theta_A^\circ)^{z_X} (\theta_X^\circ)^{z_A}}{(a_{\pm})_{A,X}^{z_A + z_X}}, \quad K_{B,X}^\circ = \frac{(\theta_B^\circ)^{z_X} (\theta_X^\circ)^{z_B}}{(a_{\pm})_{B,X}^{z_B + z_X}}, \quad (6)$$

$$K_{B,A}^\circ = \frac{(K_{A,X}^\circ)^{z_B/z_X}}{(K_{B,X}^\circ)^{z_A/z_X}}$$

В основной части расчетов нами выбирались стандартные состояния по Гейнсу и Томасу [6] (чистые моноформы резинатов в равновесии с бесконечно разбавленными растворами). Расчеты проводились для всех измеренных сечений изотермы обмена, описанных в работе [5].

Численное интегрирование уравнений (1), (3), (4) и (5) проводилось по специальной программе на ПЭВМ с использованием аналитических аппроксимаций данных для разных сечений изотермы обмена (см. [1] и [5]). Интегрирование уравнений производилось для каждого из сечений по пути от стандартного состояния для одного резината (R_A) до стандартного состояния другого резината (R_B) через состояние моноформ резинатов в равновесии с чистыми растворами электролитов (А) и (В) и состояния смешанных форм, включая искомое состояние (Q). В соответствии с этим путь интегрирования разбивался на участки, а суммарные интегралы в выражении для константы обмена (5) – на соответствующие им вклады:

$$I_0 = \int_{R_A}^A \ln K_{B,A}^\circ d\theta_B^\circ, \quad I_1 = \int_B^B \ln K_{B,A}^\circ d\theta_B^\circ,$$

$$I_2 = \int_{R_B}^B \ln K_{B,A}^\circ d\theta_B^\circ, \quad I_3 = \int_A^A \ln K_{A,X}^\circ d\theta_X^\circ,$$

$$I_4 = \int_B^B \ln K_{A,X}^\circ d\theta_X^\circ, \quad I_5 = \int_{R_A}^A \ln K_{A,X}^\circ d\theta_X^\circ,$$

$$I_6 = \int_{R_A}^A (n_s^\circ/a_s) da_s, \quad I_7 = \int_A^A (n_s^\circ/a_s) da_s,$$

$$I_8 = \int_B^B (n_s/a_s^2) da_s.$$

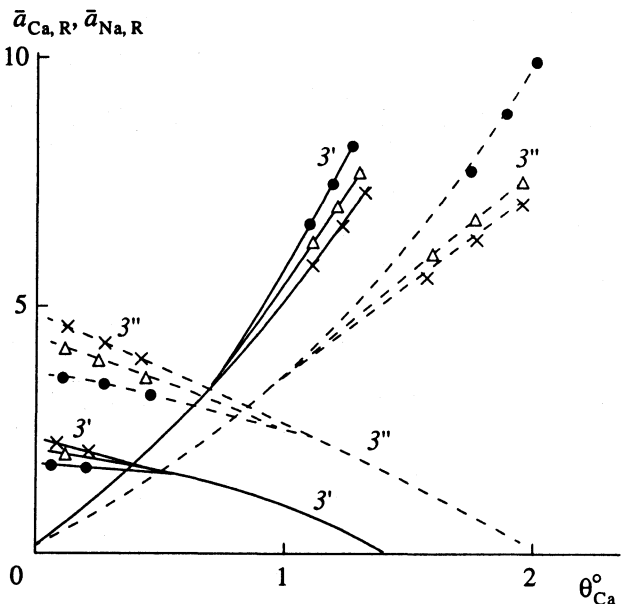
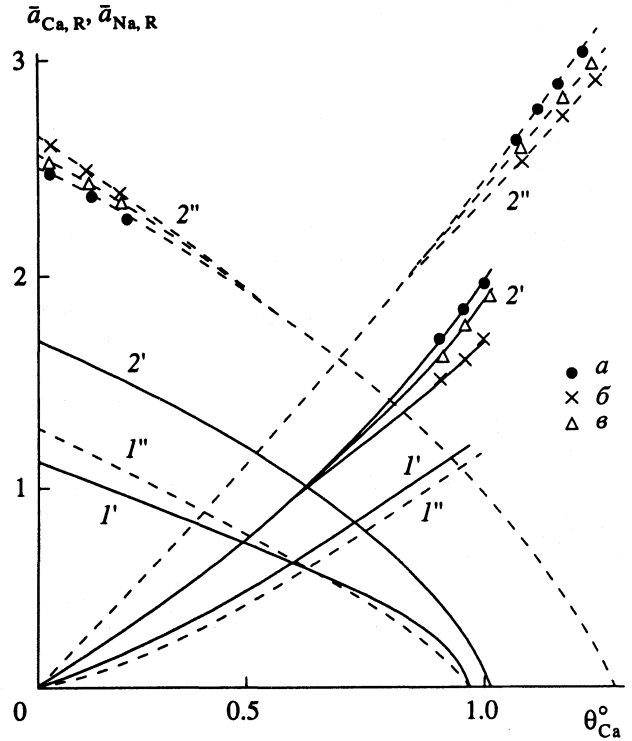


Рис. 1. Рассчитанные зависимости активностей резинатов как целого (стандартизация по Гейнсу и Томасу [6]) кальция (вогнутые кривые) и натрия (выпуклые или почти прямые) от степени заполнения ионита ионом кальция θ_{Ca}° . Сплошные линии – ионит Дауэкс 50 × 8, пунктирные – Дауэкс 50 × 2. Кривые 1' и 1'' (~0.1 н. растворы), 2' и 2'' (~1 н. растворы), 3' и 3'' (~3 н. растворы) соответствуют аналогичным сечениям, табл. 1); а, б и в – соответственно расчет по абсолютным сорбциям, избыткам по воде и по хлору. Для сечений 1' и 1'' результаты расчетов разными методами практически совпадают во всем диапазоне составов.

Таблица 1. Значения констант и стандартных свободных энергий обмена ионов натрия на ион кальция, рассчитанные для разных сечений изотермы сверхэквивалентного обмена, и величины вкладов отдельных составляющих (I_i) в значение констант для сульфокатионитов Дауэкс 50×2 и 50×8 и КУ-2 $\times 8$

Метод	N	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	$\ln K_{В,А}(S)$	$K_{В,А}(S)$	$K_{В,А}(ЗДМ)$
Дауэкс 50×2												
I	1	2.219	-0.198	0.091	0.100	-0.449	-0.110	-0.100	0.315	1.1	3.0	3.17
	2	2.942	-1.213	0.671	0.415	-2.700	-1.100	-0.678	2.400	1.1	3.0	3.2
	3	3.430	-1.867	0.698	0.000	-2.980	-3.600	-0.250	4.690	1.16	3.2	3.2
II	1	2.320	0.274	-0.113	-0.214	0.789	-	-	-	1.13	3.2	3.0
	2	2.500	0.819	-0.262	-0.022	1.490	-	-	-	1.093	3.0	3.1
	3	2.058	1.580	-0.252	0.320	0.966	-	-	-	1.15	3.2	3.1
III	1	2.320	-	-	-	-	-0.045	-0.045	0.170	1.16	3.1	3.2
	2	2.760	-	-	-	-	-0.508	-0.124	0.933	1.16	3.1	3.2
	3	2.850	-	-	-	-	-1.073	-0.155	1.568	1.17	3.2	3.2
Дауэкс 50×8												
I	1'	3.075	-0.023	-0.005	0	-0.002	-0.043	-0.014	0.057	2.08	7.96	7.83
	2'	3.176	-0.216	-0.101	0	-0.003	-0.405	-0.129	0.542	2.07	7.94	7.8
	3'	3.350	-0.724	-1.027	0	0.480	-1.329	-0.147	1.532	2.07	7.96	7.36
	4'	3.225	-0.960	-1.581	0	1.250	-2.340	-0.060	2.160	2.08	7.97	7.81
II	1'	3.137	0.060	-0.026	0	0.158	-	-	-	2.06	7.83	7.82
	2'	3.287	0.540	-0.050	0	0.800	-	-	-	2.08	7.96	7.82
	3'	2.680	0.766	0.039	0.200	0.185	-	-	-	2.02	7.54	7.77
	4'	1.620	2.200	2.060	0.826	-2.090	-	-	-	2.02	7.57	7.82
III	1'	3.035	-	-	-	-	-0.028	-0.010	0.038	2.04	7.7	7.82
	2'	3.106	-	-	-	-	-0.225	-0.095	0.368	2.01	7.46	7.8
	3'	2.237	-	-	-	-	-0.975	-0.042	0.670	2.04	7.7	7.4
	4'	2.200	-	-	-	-	-1.250	0	0.830	2.04	7.7	7.78
КУ-2 $\times 8$												
I	1"	2.845	-0.015	-0.012	0	0.010	-0.003	-0.001	0.003	1.85	6.36	6.38
	2"	3.000	-0.069	-0.073	0	0.007	-0.300	-0.095	0.423	1.94	6.9	6.7
	3"	3.050	-0.814	-2.253	0	2.084	-2.354	-0.085	2.204	1.87	6.44	6.5
II	1"	2.848	0.069	-0.025	0	0.038	-	-	-	1.9	6.75	6.75
	2"	2.320	0.813	-0.033	0.045	0.250	-	-	-	1.87	6.5	6.6
	3"	1.860	1.700	0.923	0.670	0.932	-	-	-	1.9	6.7	6.4
III	1"	2.820	-	-	-	-	-0.037	-0.020	0.037	1.86	6.44	6.47
	2"	2.912	-	-	-	-	-0.329	-0.095	0.440	1.88	6.52	6.5
	3"	2.620	-	-	-	-	-1.590	-0.081	1.548	1.87	6.5	6.53

Примечание. Записи реакции обмена в г-ионах; ЗДМ – закон действующих масс. Обозначения методов: I – абсолютной адсорбции, II и III – расчет по избыткам по воде и хлору соответственно; N – номер сечения.

В табл. 1 представлены значения констант обмена, рассчитанные для разных сечений изотермы разными методами: по уравнениям (5) с интегралами (с использованием абсолютных адсорбций и относительных адсорбций, т.е. гиббсовских избытков "по воде" и "по хлор-иону") и непосредственно по закону действующих масс с использованием рассчитанных активностей резинатов. Величины вкладов отдельных интегралов (составляющих суммарной величины логарифма константы) также приведены в табл. 1. Из этих данных можно сделать следующие выводы.

1. Близость значений констант, рассчитанных разными методами и для разных сечений изотермы, указывает на хорошую термодинамическую совместимость полученных результатов.

2. Существенны все вклады в константу обмена (за исключением частных ситуаций: особого поведения конкретных изолиний или отсутствия соответствующего вклада в расчетном уравнении).

3. Большинство "ионообменных" вкладов при переходе к более высоким концентрациям существенно увеличивается.

4. С увеличением степени сшивки ионита растет константа обмена и уменьшается стандартная свободная энергия (увеличивается термодинамическое сродство к иону с более высоким зарядом).

5. Значения констант обмена у ионитов с одинаковой степенью сшивки близки (меньшее значение у смолы КУ-2 обусловлено бóльшим поглощением ею коиона и бóльшим набуханием вследствие большей неоднородности зерен смолы и наличия в них трещин и пустот).

На рис. 1 представлены рассчитанные зависимости активностей резинатов как целого [4, с. 20, 97] от степени заполнения ионитов Дауэкс 50 × 2 и 50 × 8 противоионом кальция. Здесь наблюдаются следующие закономерности.

1. Близкое совпадение результатов расчета для отдельных сечений изотерм, полученных разными методами. Тем не менее, различие между результатами увеличивается при переходе к более высоким концентрациям и к более высоким степеням заполнения ионита противоионом резината.

2. Возрастание активности резината при увеличении степени заполнения ионита противоионом резината.

3. Увеличение активности резината при переходе к более высоким общим концентрациям для первых трех сечений изотермы обмена.

4. Уменьшение активности при переходе к четвертому сечению у ионита с 8% сшивки (для ионита с 2% сшивки таких данных нет).

В целом приведенные результаты свидетельствуют о хорошей термодинамической совмести-

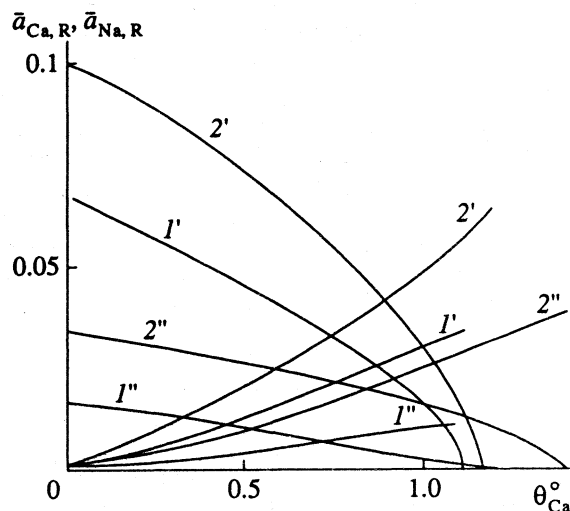


Рис. 2. Рассчитанные зависимости активностей резинатов (стандартизация по гипотетическому стандартному состоянию) кальция (вогнутые кривые) и натрия (выпуклые кривые) от степени заполнения ионита ионом кальция; обозначения см. рис. 1.

мости полученных данных для сверхэквивалентного обмена и о применимости предлагаемых методов расчета и обработки.

Ранее нами отмечалось определенное неудобство традиционной стандартизации химического потенциала по Гейнсу и Томасу [2, с. 143] и, прежде всего, для сравнения поведения ионитов с разными степенями сшивки вследствие того, что эти стандартные состояния для таких ионитов соответствуют разным точкам поля концентраций. При отсутствии дополнительных экспериментальных данных мы можем перейти для всех ионитов от реальных стандартных состояний чистых моноформ в равновесии с бесконечно разбавленным раствором лишь к гипотетическим новым стандартным состояниям. Перейдя к концентрационной шкале мольных долей и приняв в состоянии чистой моноформы ионита мольный коэффициент активности (но не активность) равным единице, можно расчетным путем по уравнению для химического потенциала идеального раствора

Таблица 2. Константы и стандартные свободные энергии обмена ионов натрия на ионы кальция (25°C) при разных способах стандартизации химического потенциала резинатов

Ионит	$K_{Na,Ca}$	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	$K_{Na,Ca}$	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль
	по Гейнсу и Томасу [6]		по Кокотову [2]	
КУ-2 × 8	6.55	4.662	53.3	9.86
Дауэкс 50 × 8	7.75	5.079	60.1	10.16
Дауэкс 50 × 2	3.08	2.790	163.0	12.63

перейти к новому гипотетическому стандартному состоянию с мольной долей, равной единице, учитывая тем самым лишь идеальную составляющую работы разбавления [2, с. 139 - 140]. Тем не менее такой выбор стандартных состояний в принципе обеспечивает большую чувствительность рассчитываемых активностей резинатов и констант обмена к изменению содержания растворителя в ионите вследствие изменения степени сшивки, чем аналогичных величин, рассчитанных по Гейнсу и Томасу (табл. 2, рис. 2).

В табл. 2 представлены усредненные по данным табл. 1 значения констант обмена и соответствующих им стандартных свободных энергий обмена для двух разных способов выбора стандартных состояний, использованных в этой работе. Термодинамические данные о константах обмена и активностях резинатов, полученные предлагаемыми методами, применение которых

продемонстрировано в данной работе, являются надежной основой для изучения и моделирования сложных ионообменных систем, прежде всего сверхэквивалентного ионного обмена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокотов Ю.А., Старцева А.В. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 12. С. 2174.
2. Кокотов Ю.А., Пасечник Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
3. Кокотов Ю.А. Ионный обмен и ионометрия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. Вып. 3. С. 3 - 14.
4. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена (сложные ионообменные системы). Л.: Химия, 1986. 281 с.
5. Кокотов Ю.А., Старцева А.В. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 11. С. 2040.
6. Gaines G.L., Thomas H.C. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 4. P. 714.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ФРОНТАЛЬНОЙ
n-КОМПОНЕНТНОЙ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ
ДЛЯ ЛЕНГМЮРОВСКИХ ИЗОТЕРМ СМЕСИ**

© 1994 г. Ю. А. Громов

Тимирязевская сельскохозяйственная академия, Москва

Поступила в редакцию 11.08.93 г.

Поставлены и решены с использованием аппроксимирующих функций задачи фронтальной внешнедиффузионной динамики сорбции при произвольном числе компонент. Задачи рассмотрены для случая стационарного движения фронтов и изотерм ленгмюровского типа. Показано, что использование аппроксимирующих функций позволило получить с хорошей точностью и исследовать межкомпонентные и межфазные зависимости при варьировании величин статических и кинетических параметров, начальных концентраций компонент и предельной сорбционной емкости твердой фазы.

Основные положения динамики сорбции смесей были сформулированы как обобщение феноменологической модели сорбции одного вещества в [1 - 3]. Для описания динамики сорбции используется аппарат дифференциальных уравнений в частных производных.

Общая задача фронтальной динамики сорбции для *j* компонент описывается уравнениями, приведенными в работе [4]. Уравнения баланса веществ имеют следующий вид:

$$\partial n_i / \partial t + \partial N_i / \partial t + u \partial n_i / \partial x = {}^2 D_i \partial^2 n_i / \partial x^2. \quad (1)$$

Внешнедиффузионную кинетику связывают с диффузией в гидродинамически неподвижной пленке, прилегающей к сорбенту [5, 6]. В теоретических исследованиях для описания внешнедиффузионной кинетики сорбции чаще всего используются феноменологические уравнения, в которых скорость сорбции определяется законом Фика [7]

$$\partial N_i / \partial t = \beta_{f,i} (n_i - F_i), \quad (2)$$

в случае установления в системе равновесия, уравнения кинетики переходят в уравнения изотерм сорбции

$$F_i = F(N_1, \dots, N_k), \quad f_i = f(n_1, \dots, n_k). \quad (3)$$

Запишем начальные и граничные условия в виде

$$\begin{aligned} t = 0 \text{ или } x = \infty, \quad n_i = N_i = 0, \\ t > 0, x = 0, \quad n_i = n_{i,0}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $1 \leq i \leq k$, *i* – номер компонента, *k* – число компонент в смеси, *n* – линейная концентрация *i*-го вещества в жидкой фазе, *N* – линейная концентрация *i*-го вещества в твердой фазе, *D* – эффективный коэффициент продольной диффузии и квазидиффузии, учитывающий в совокупности все дополни-

тельные факторы продольного переноса, *F* – равновесные концентрации, связанные с изотермами сорбции, $\beta_{f,i}$ – коэффициенты кинетики сорбции.

В смеси *k* веществ, при отсутствии размывающих факторов, на асимптотической стадии формируются зоны с обрывными фронтами, первая из которых содержит наименее сорбируемое вещество, следующая два наименее сорбируемых вещества и так далее. Последняя зона содержит все *k* веществ. При действии размывающих факторов форма фронтов будет размыта. Скорость движения *i*-го фронта фронтальной хроматограммы определяется скоростью движения (*i*-го), наиболее сильно сорбирующегося компонента в *i*-й зоне, а связь между концентрациями компонентов в двух соседних зонах находится из следующего балансового рекуррентного соотношения [4]

$$n_{j,i} - n_{j,i+1} = n_{i+1,i+1} (N_{j,i} - N_{j,i+1}^{-1}) N_{i+1,i+1}, \quad (5)$$

$$1 \leq j \leq i.$$

Зная входные концентрации компонентов, изотермы их сорбции, можно, пользуясь рекуррентной формулой (5), последовательно рассчитать концентрации всех компонентов во фронтальной хроматограмме (колоночной или выходной).

Теория идеальной равновесной многокомпонентной хроматографии для ленгмюровских изотерм подробно рассматривается в работе [8]. Математической основой решения уравнений динамики сорбции является теория уравнений в частных производных. Решение системы дифференциальных уравнений динамики сорбции с учетом кинетических процессов: эффективной продольной диффузии, внешне- и внутридиффузионной кинетик даже при линейной изотерме представляет сложную задачу. Поэтому, для упрощения уравнений

динамики сорбции вводят различные условия и допущения, сводя задачи к более простым случаям и ограничивая пределы их применения. Полные решения, описывающие все стадии процесса динамики сорбции, найти методами аналитического интегрирования часто невозможно.

Необходимо иметь в виду, что при решении задач динамики сорбции численными методами существуют такие трудности как большое время счета, исследование сходимости, устойчивости и отладки численных схем [9 - 11]. В то же время аналитические решения позволяют наглядно и достаточно обобщенно проанализировать зависимость хроматографического процесса от различных параметров. Выводы из аналитических решений также могут служить критериями правильности численного счета [12 - 15]. Поэтому для решения задач динамики сорбции часто применяют аппроксимирующие функции. Например, в работах [15, 16] даны аналитические решения, описывающие концентрационные профили на стационарной стадии для многокомпонентных Ленгмюровских изотерм при одинаковых для каждого компонента размывающих факторах. В работе [12] для аппроксимации межкомпонентных и межфазных соотношений используется дробно-рациональная функция. Выбор в качестве аппроксимации дробно-рациональной функции диктуется видом изотермы Ленгмюра и формой кривых межкомпонентных и межфазных зависимостей.

В данной работе уравнения динамики сорбции решались как численными методами, так и с использованием аппроксимирующих функций. Численный счет служил критерием правильности выбора типа аппроксимирующей функции, а анализ решений задач динамики сорбции проводился по аналитическим зависимостям, полученным с использованием аппроксимирующих функций.

При выпуклых изотермах сорбции на асимптотической стадии процесса ($t \equiv \infty$) устанавливается режим движения стационарных фронтов, размытие которых обусловлено неравновесными факторами кинетики внешней и внутренней диффузии ($\beta_{f,i}$, $\beta_{g,i}$) и эффектами продольной диффузии и квазидиффузии (D_i). Переход к координатам $z_k = x - v_k t$, где k - номер наиболее сорбируемого в этой зоне компонента, сводит уравнения динамики соответствующие фронтальной хроматографии, а также кинетические уравнения к виду

$$D_i dn_i/dz_k = (u - v_k) (n_i - n_i^{*k}) - v_k (N_i - N_i^{*k}), \quad (6)$$

$$dN_i/dz_k = \beta_{f,i} v_k^{-1} (n_i - F_i), \quad (7)$$

$$dN_i/dz_k = \beta_{g,i} v_k^{-1} (f_i - N_i), \quad (8)$$

$$f_i = N_\infty b_i n_i / \left(1 + \sum_j b_j n_j \right), \quad (9)$$

$$F_i = N_i / \left[b_i \left(N_\infty - \sum_j N_j \right) \right],$$

$$z_k = -\infty, \quad n_k = n_{k,0}, \quad n_i = n_{i,0}, \quad N_i = f_{i,0},$$

$$z_k = +\infty, \quad n_k = 0, \quad n_i = n_i^{*k}, \quad N_i = f_i^{*k}, \quad (10)$$

где $N_{i,0} = f_{i,0}$ и $n_{i,0}$ - концентрации вещества в зоне насыщения, f_i , F_i - изотермы сорбции Ленгмюровского вида. Уравнения (6) - (8) можно преобразовать к следующему виду, считая аргументом концентрацию наиболее сорбируемого компонента (N_k):

$$dN_i/dN_k = \beta_{f,i} / \beta_{f,k} (n_i - F_i) / (n_k - F_k), \quad (11)$$

$$dN_i/dN_k = \beta_{g,i} / \beta_{g,k} (f_i - N_i) / (f_k - N_k), \quad (12)$$

$$D_i D_k^{-1} (dn_i/dn_k) = \left[(u - v_k) (n_i - n_i^{*k}) - v_k (N_i - N_i^{*k}) \right] \left[(u - v_k) n_k - v_k N_k \right]^{-1}. \quad (13)$$

Из уравнения динамики (6) при начальных и граничных условиях (10) находим межфазные соотношения концентраций при отсутствии продольных эффектов

$$N_k = n_k / h_k, \quad N_i = n_i / h_i - n_i^* / h_k + N_i^*,$$

$$h_k = n_{0,k} / N_{0,k} = \left(n_i^* - n_{0,i} \right) / \left(N_i^* - N_{0,i} \right), \quad (14)$$

$$i = 1, \dots, k-1.$$

Откуда, принимая во внимание вид изотермы (9), можно определить величины скачков концентраций n_i^* , N_i^* в точке $n_k = 0$

$$Y = \sum_1^{k-1} b_i n_i^*,$$

$$b_i n_i^* = (n_{0,i} - h_k N_{0,i}) / \left[\frac{1}{b_i} \frac{N_\infty h_k}{1 + Y} \right],$$

$$Y \prod_{i=1}^{k-1} \left[\frac{1}{b_i} \frac{N_\infty h_k}{1 + Y} \right] -$$

$$- \sum_{j=1}^{k-1} \left\{ (n_{0,j} - h_k N_{0,j}) \prod_{i=1}^{k-1} \left[\frac{1}{b_i} \frac{N_\infty h_k}{1 + Y} \right] \right\} = 0. \quad (15)$$

Из этой системы уравнений с учетом условий

$$n_{0,i} < n_i^*, \quad \sum n_i^* \leq \sum n_{0,i}, \quad i = 1, \dots, k \quad (16)$$

мы находим скачки концентраций n_j^* , $j = 1, \dots, k-1$ и по изотерме определяем скачки концентраций в твердой фазе N_i^* .

Для аппроксимации внешнедиффузионных уравнений кинетики (7) в зоне, где присутствует k -компонент, мы использовали функции дробно-рационального

$$N_i(N_k) = \frac{k_{i,1}N_k^2 + k_{i,2}N_k + k_{i,3}}{1 + k_{i,4}N_k}, \quad i = 1, \dots, k-1 \quad (17)$$

и кубического вида

$$N_i(N_k) = k_{i,1}N_k^3 + k_{i,2}N_k^2 + k_{i,3}N_k + k_{i,4}, \quad (18)$$

$$i = 1, \dots, k-1.$$

Константы аппроксимирующих функций определяются из значений функций и производных функций в крайних точках $n_k = n_{0,k}$; $n_k = 0$. Производные в этих крайних точках находятся из (11) и (12) при предельных переходах. Для зоны скачка концентраций $n_k = 0$ мы имеем следующие системы уравнений:

$$X = \sum_1^{k-1} (1 + N_i^*),$$

$$Z_i = (\beta_{f,i}/\beta_{f,k}) (b_k/b_i),$$

$$Q = 1 - Z_i + (\beta_{f,i}/\beta_{f,k} - 1) b_k h_k \left(N_\infty - \sum_{j=1}^{k-1} N_j^* \right),$$

$$N_i^* = Z_i b_i n_i^* X / Q,$$

$$(X-1) \prod_{i=1}^{k-1} (Q) - \sum_{j=1}^{k-1} \left(Z_j b_j n_j^* X \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{k-1} (Q) \right) = 0.$$

И в точке $n_k = n_{0,k}$:

$$X = \sum_1^{k-1} (1 + N'_{i,0}),$$

$$Z_i = (\beta_{f,i}/\beta_{f,k}) (b_k/b_i),$$

$$Q = b_k n_{k,0} X - Z_i + \beta_{f,i}/\beta_{f,k}, \quad (19)$$

$$N'_{i,0} = Z_i b_i n_{i,0} X / Q,$$

$$(X-1) \prod_{i=1}^{k-1} (Q) - \sum_{j=1}^{k-1} \left(Z_j b_j n_{j,0} X \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{k-1} (Q) \right) = 0.$$

Уравнения (17), (18) позволяют получить семейство траекторий в фазовой плоскости $N_i = F(N_k)$ в зависимости от величин статических b_i ,

кинетических $\beta_{f,i}/\beta_{f,k}$ параметров, начальных концентраций ($n_{0,i}$) и предельной сорбционной емкости твердой фазы (N_∞). Сравнение аппроксимаций (17), (18) дробно-рационального и кубического вида с точным численным решением уравнений показало, что отклонение по интегральным кривым для твердой фазы составляет не более 1% во всем интервале изменения величин N_i и в самом широком, имеющем реальный смысл, диапазоне изменения статических и динамических параметров и не превышает 3% для аппроксимации квадратичного вида. Эти результаты объясняются тем, что межкомпонентные соотношения в твердой фазе близки к линейным для самого широкого интервала изменения концентраций и коэффициентов. Это значительно упрощает задачу получения уравнений стационарного фронта в смешанной зоне, так как используя аппроксимацию кубического вида (18) и уравнения кинетики (6), (7) можно получить уравнения стационарных фронтов в аналитическом виде. Для упрощения задачи во многих случаях, в зависимости от соотношений $b_i n_{i,0}$, с хорошей точностью можно использовать аппроксимации квадратичного вида или линейную зависимость.

Результаты расчетов подтвердили ранее полученные нами выводы для бинарных и трехкомпонентных смесей [13], а именно: межкомпонентные соотношения с увеличением числа компонентов линеаризуются, так как вследствие конкуренции идет уменьшение незанятых мест. Менее сорбируемое вещество имеет более линеаризованную траекторию (зависимость N_i от N_k), чем более сорбируемое, так как оно освобождает меньше сорбционных мест. Если $(\beta_{f,i}/\beta_{f,k}) = 1$ для любого i , то соотношения концентраций линейны. При $\beta_{f,i}/\beta_{f,k} < 1$ зависимость $N_i = (N_k)$ становится выпуклой, а для $\beta_{f,i}/\beta_{f,k} > 1$ вогнутой, причем выпуклость проявляется сильнее.

Изменение безразмерной кинетической константы одного из вещества ведет к нелинейной зависимости для других компонентов, так как улучшение сорбции одного вещества ведет к ухудшению сорбции других, однако, вследствие различного сродства компонентов, их взаимовлияние неравнозначно. Концентрации N_i меняются прямо пропорционально изменению емкости сорбента во всем интервале изменения величин N_k , на распределение жидких фаз емкость влияния не оказывает. Уменьшение входной концентрации $n_{0,k}$ или коэффициента сродства наиболее сорбируемого компонента b_k ведет к освобождению мест для остальных компонентов и, следовательно, к росту N_i и уменьшению величины скачка n_i . Уменьшение входной концентрации или коэффициентов сродства одного компонента приводит к возрастанию содержания в твердой фазе

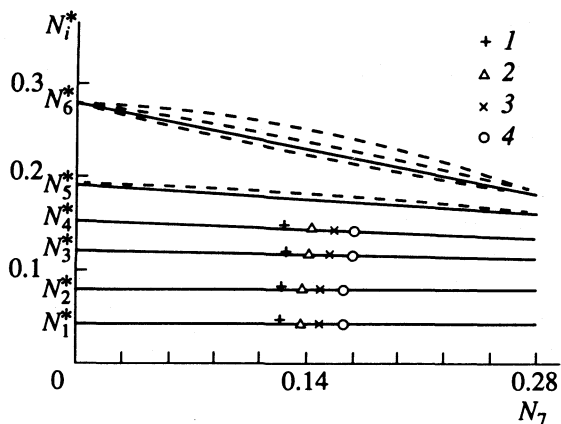


Рис. 1. Межкомпонентные соотношения концентраций в твердой фазе $N_i = f(N_k)$ семикомпонентной смеси для $n_{0,1} = 2$; $n_{0,2} = 1.9$; $n_{0,3} = 1.8$; $n_{0,4} = 1.7$; $n_{0,5} = 1.6$; $n_{0,6} = 1.5$; $n_{0,7} = 2$; $N_\infty = 3$; $b_1 = 0.01$; $b_2 = 0.02$; $b_3 = 0.03$; $b_4 = 0.04$; $b_5 = 0.05$; $b_6 = 0.06$; $b_7 = 0.07$ (условных концентрационных единиц) при соотношениях $\beta_{f,i}/\beta_{f,k} = 1/15$ (1), $1/3$ (2), 1 (3), 15 (4).

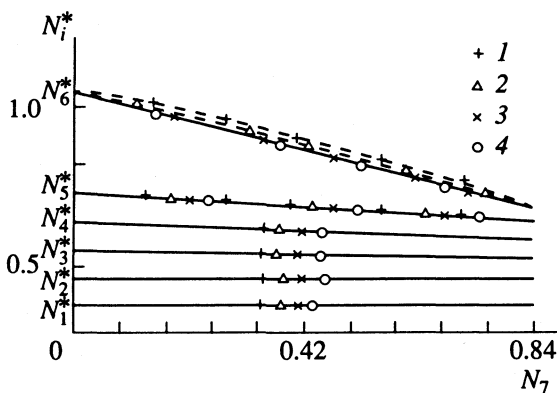


Рис. 2. Межкомпонентные соотношения концентраций в твердой фазе $N_i = f(N_k)$ семикомпонентной смеси для $n_{0,1} = 2$; $n_{0,2} = 1.9$; $n_{0,3} = 1.8$; $n_{0,4} = 1.7$; $n_{0,5} = 1.6$; $n_{0,6} = 1.5$; $n_{0,7} = 2$; $N_\infty = 3$; $b_1 = 1$; $b_2 = 2$; $b_3 = 3$; $b_4 = 4$; $b_5 = 5$; $b_6 = 6$; $b_7 = 7$ при различных соотношениях $\beta_{f,i}/\beta_{f,k}$: 1 - 4 - см. рис. 1.

остальных компонентов. Суммарное содержание вещества в твердой фазе $\sum_i^k (N_i)$ не превышает максимальной емкости сорбента при любой крутизне изотермы и любых входных концентрациях, так как с ростом крутизны изотермы происходит линеаризация межкомпонентных отношений в твердой фазе. Уменьшение входных концентраций или коэффициентов сродства любой компоненты вызывает уменьшение суммы $\sum_i^k (N_i)$, причем более значительного при изменениях более сорбируемых компонентов.

На рис. 1 и 2 представлены траектории в фазовой плоскости для зоны, где движется семикомпонентная смесь для изотерм различной выпуклости. Из зоны с более высоким числом компонент мы можем, используя те же соотношения, перейти в следующую зону и так далее.

Таким образом, использование аппроксимирующих функций позволяет получать с хорошей точностью аналитические решения фронтальной внешнедиффузионной динамики сорбции для произвольного числа компонент в смеси, что значительно упрощает задачу обработки экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тодес О.М. // Журн. прикл. химии. 1945. Т. 18. № 11/12. С. 591.
2. Классон С. Адсорбционный анализ смесей. М.: Госхимиздат, 1950. 151 с.
3. Биксон Я.М. // Журн. физ. химии. 1954. Т. 28. № 6. С. 1017.
4. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 136 с.
5. Венецианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 237 с.
6. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
7. Glueckauf E. // Disc. Farad. Soc. 1949. V. 7. P. 12.
8. Helferich F., Klein G. Multicomponent chromatography. Theory of interference. N.Y.: M. Dekker, 1970.
9. Филиппов Л.К., Филиппова И.В. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 154.
10. Diack M., Guishon G. // Anal. Chem. 1991. V. 63. № 22. P. 2608.
11. Zhu Jie, Katti A.M. // J. Chromatogr. 1991. V. 552. № 1/2. P. 71.
12. Громов Ю.А., Каменев А.С., Рачинский В.В. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 10. С. 2709.
13. Каменев А.С., Рачинский В.В., Громов Ю.А. // Там же. 1988. Т. 62. № 9. С. 2408.
14. Калинин А.И. Изотермическая кинетика и динамика нелинейных сорбционных систем при наличии эффектов взаимного влияния компонентов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1985. 410 с.
15. Калинин А.И. // Теорет. основы хим. технологии. 1986. Т. 20. № 4. С. 532.
16. Калинин А.И. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 60.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183+543.54

**СВЯЗЬ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЛОЩАДКИ
И КОНСТАНТОЙ ГЕНРИ ПРИ АДсорБЦИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА НЕСПЕЦИФИЧЕСКОМ АДсорБЕНТЕ**

© 1994 г. А. М. Долгоносов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва
Поступила в редакцию 29.11.93 г.

Получено выражение геометрических и энергетических характеристик адсорбции через величину молекулярной площадки адсорбата, приводящее к возможности расчета константы Генри без использования принципа аддитивности атом-атомных потенциалов. Рассмотрен пример расчета температурной зависимости константы Генри, где используется только один эмпирический параметр – величина молекулярной площадки.

На основании известного молекулярно-статистического подхода для случая адсорбции квазижестких молекул, константа Генри имеет следующий вид ([1], с. 76):

$$K_1 = (8\pi^2 S)^{-1} \int [\exp(-\Phi/kT) - 1] \times \sin\theta d\theta d\varphi d\psi dx dy dz, \quad (1)$$

где S – площадь поверхности адсорбента, k – константа Больцмана, Φ – потенциальная энергия молекулы адсорбата, x, y, z – координаты центра масс молекулы, θ, φ, ψ – эйлеровы углы, задающие расположение осей молекулы относительно системы координат. Для адсорбентов с математически однородной поверхностью потенциальное поле не зависит от координат x и y , описывающих поверхность адсорбента, т.е. зависит только от координаты z – расстояния от поверхности. Величина Φ , очевидно, зависит от эйлеровых углов (исключая угол φ поворота молекулы относительно оси z).

Определим положение равновесия молекулы как точку z_0 вблизи поверхности адсорбента, где сила, действующая на молекулу, равна нулю (потенциальная энергия имеет минимум). Если амплитуда колебаний молекулы возле точки равновесия мала, то справедливо следующее гармоническое приближение для зависимости $\Phi(z)$:

$$\Phi(z) = \Phi_0 + \Phi_0'' (z - z_0)^2 / 2,$$

где индексом "0" отмечены равновесные характеристики, Φ_0'' – вторая производная Φ по z в точке z_0 (положительная величина).

Особенностью функции $\Phi(z)$ является то, что в точке z_0 она не зависит от величины z_0 (свойство однородности нулевого порядка функции ти-

па потенциала Леннарда-Джонса по аргументам z и z_0). Заменяв производную по z на производную по $r = z/z_0$, найдем значение Φ_0'' :

$$\Phi_0'' = (1/z_0^2) (d^2\Phi/dr^2) |_{r=1}.$$

Проинтегрируем (1) по z и перейдем к молярным характеристикам

$$K_{1i} = A \rho_i (-RT/U_i)^{1/2} \exp[-U_i/(RT)], \quad (2)$$

где $A = d(2\pi/(mn))^{1/2}$, d – постоянная кристаллической решетки адсорбента, m и n – показатели степеней потенциала типа Леннарда-Джонса ([1], с. 98); R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; U_i – потенциальная энергия взаимодействия моля адсорбата с адсорбентом при равновесии; ρ_i – среднее равновесное расстояние молекулы от поверхности адсорбента в единицах d :

$$\rho_i = (4\pi d)^{-1} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} z_0(\theta, \psi) \sin\theta d\theta d\psi.$$

Конкретизируем определения углов: θ – угол между главной плоскостью молекулы и поверхностью адсорбента, ψ – угол поворота молекулы в ее главной плоскости относительно такого ее положения (одного из двух), когда ее диаметр параллелен поверхности адсорбента. Очевидно, что $z_0(\theta, \psi)$ является периодической с периодом π функцией угла θ и с периодом 2π функцией угла ψ (предполагаем в общем случае, что молекула не обладает какой-либо симметрией), и может быть представлена (с точностью до const) как произведение двух независимых сомножителей:

$$z_0(\theta, \psi) = q(\theta)p(\psi) + \text{const}.$$

Из общих соображений следует, что функция $p(\psi)$ зависит только от геометрии (симметричности) молекулы, но всегда в точках $\pi/2$ и $3\pi/2$ имеет два экстремума, поэтому интеграл

$$P_i = (1/2\pi) \int_0^{2\pi} p(\psi) d\psi$$

зависит не только от симметричности, но и от полярности молекулы. Функция $q(\theta)$ имеет два максимума в точках θ и $\pi-\theta$ и зависит от разности косинусов углов θ и θ_i , поэтому интеграл по θ можно аппроксимировать функцией от $\cos\theta_i$. Тогда для ρ_i получим

$$\rho_i = P_i Z(\cos\theta_i) + \text{const.}$$

Выразим далее ρ_i через размеры молекулы адсорбата. Равновесное расстояние молекулы от поверхности адсорбента, т.е. от плоскости, проходящей через ядра атомов поверхности адсорбента, вычисляют как сумму эффективного размера ячейки кристаллической решетки $d/2$ и ван-дер-ваальсового радиуса молекулы адсорбата [1 - 3]. Величину последнего можно найти, зная проекцию на поверхность адсорбента геометрического тела, характеризующего адсорбированную молекулу. Эта проекция представляет собой молекулярную площадку w_i (площадь поверхности адсорбента, приходящуюся на молекулу адсорбата в плотном монослое). Обозначим $F_i = \cos\theta_i/P_i$. Тогда для ρ_i имеем

$$\rho_i = 0.5 + w_i^{1/2} / (F_i d). \quad (3)$$

В этом выражении важно иметь в виду, что для неполярных молекул величину F , согласно определению, оценочно можно принимать равной единице.

Таким образом, для квазижесткой молекулы произвольной формы в поле адсорбента с математически однородной поверхностью (в качестве примера такого адсорбента будем рассматривать графитированную термическую сажу (ГТС)) справедливо выражение (2) при условии, что величина ρ_i определяется выражением типа (3).

Для рассмотрения разных адсорбатов удобно ввести стандарт потенциальной энергии U_0 для некоторой выбранной системы (например, для равновесного взаимодействия атома $C(sp^3)$ с поверхностью кристалла графита) и определять величину потенциальной энергии молекулы как

$$U_i = Q_i U_0, \quad (4)$$

где Q_i – безразмерная величина, характеризующая молекулу i , названная нами по аналогии с электростатическим взаимодействием обобщенным зарядом (для приведенного выше примера выбора энергетического стандарта Q_i – количест-

во углеродных атомов, по общей потенциальной энергии эквивалентных молекуле адсорбата).

Из свойства одномерности потенциального поля однородного адсорбента для группы адсорбированных, не связанных между собой молекул вытекает аддитивность величины Q_i (потенциальная энергия группы не взаимодействующих между собой молекул есть сумма потенциальных энергий молекул). Для плотно заполненного монослоя у поверхности графита результирующий обобщенный заряд является углеродным эквивалентом (в указанном выше смысле) монослоя. Из этого можно сделать *предположение о постоянстве обобщенного заряда монослоя*, величина которого не должна зависеть от природы молекул, входящих в монослой.

Из определения (4) следует, что обобщенный заряд не зависит от температуры, поэтому константа монослоя должна определяться только свойствами адсорбента. Например, в частном случае монослоя, состоящего только из молекул одного сорта, произведение количества молекул в монослое на обобщенный заряд одной молекулы должно быть постоянной величиной, характеризующей удельную поверхность адсорбента. Иными словами, площадка поверхности адсорбента, приходящаяся на одну молекулу w_i , и обобщенный заряд этой молекулы Q_i обозначают один и тот же физический параметр, только в разных единицах:

$$Q_i = a w_i, \quad a = \text{const.} \quad (5)$$

Вернемся к выражению (2) для константы Генри. В общем случае, если молекула способна к обратимой (упругой) деформации, разность полных энергий адсорбированной и свободной молекул при изотермических условиях будет отличаться от величины U_i на разность внутренних энергий ΔE_i этих молекул

$$\Delta E_i = \Delta C_{Vi} T, \quad (6)$$

где ΔC_{Vi} – разность удельных теплоемкостей при постоянном объеме для молекул адсорбата в адсорбированном и свободном состояниях. Итак, при описании адсорбции сложных молекул, способных к деформации в поле адсорбента, следует использовать выражение (2), где вместо U_i подставлено $U_i + \Delta E_i$.

Процедура экспериментального определения дифференциальной теплоемкости при адсорбции довольно сложна ([4], с. 160) и дает ошибку, сравнимую с измеряемыми величинами ([2], с. 151). Погрешность на единицы R в оценке теплоемкости свойственна и теоретическим подходам к описанию двухфазных систем [5]. Наши расчеты показали, что параметр ΔC_{Vi} в области малых за-

Таблица 1. Экспериментальные данные [3], приведенные к выражению $\lg K_{1i} = B_i + A_i/T$, взятые для расчета констант уравнения (8)

Молекула	$w_i^{\text{эксп}}, \text{Å}^2$	$T_{\text{ср}}, \text{K}$	$-B_i$	A_i	$ aU_0 /(2.3R), \text{K}/\text{Å}^2$	$a, \text{Å}^{-2}$
Метан	16.4	145.6	4.372	615.5	37.53	0.140
Этан	22.7	197.5	4.384	904.6	39.85	0.103
Этилен	22.6	196.7	4.382	854.7	37.82	0.104
Бутан	40	325.8	4.514	1433.4	35.84	0.074
n-Гексан	51	400.7	4.816	2003.5	39.28	0.085
n-Гептан	56	448.2	4.995	2292.3	40.93	0.092
Диэтиловый эфир	42	374.3	4.671	1645.7	39.18	0.087

Примечание. При расчете констант использовали приближенные соотношения: $|aU_0|/(2.3R) = A_i/w_i$; $a = -4.6(B_i + 3.873)/w_i$. Средние значения констант: $|aU_0|/(2.3R) = 38.63 \text{ K}/\text{Å}^2$; $a = 0.10 \text{ Å}^{-2}$.

полнений адсорбента хорошо аппроксимируется простым выражением (подставлено (5)):

$$\Delta C_{Vi} = Q_i R/2 = a w_i R/2. \quad (7)$$

Связь (7) имеет простое объяснение. Закон равнораспределения для теплоемкости выражается в виде [6]:

$$\Delta C_V = \Delta(nl)R/2,$$

где n – число атомов в молекуле, l – число степеней свободы атома, за вычетом тех степеней свободы, которые относятся к молекуле в целом. В рассматриваемом случае количество избыточных степеней свободы адсорбированной молекулы, выражающихся в возможности упругой деформации квазижестких фрагментов в одномерном потенциальном поле, равно единице. Углеродный эквивалент Q_i наиболее точно аппроксимирует число атомов в молекуле.

В результате, согласно (2) - (7), для константы Генри получено следующее выражение:

$$K_{1i} = A \rho_i \exp X_i / X_i^{1/2}, \quad (8)$$

где

$$X_i = -a w_i (U_0 / (RT) + 0.5),$$

$$\rho_i = 0.5 + w_i^{1/2} / (F_i d).$$

Для получения значений параметров модели пользовались методом подгонки выражения (8) к экспериментальным значениям констант Генри, обширный материал по которым дан в Приложении книги [3]. При этом использовали приведенные там же значения молекулярных площадок для молекул углеводородов. Кроме того, постоянная A была найдена из данных о потенциальной функции типа потенциала Леннард-Джонса и о постоянной решетки ГТС: $A = 1.344 \times 10^{-4}$ мкм (получена для $n = 10, m = 4, d = 0.336$ нм). В табл. 1 приведены данные из [3], взятые для расчета кон-

стант a и U_0 . Их значения найдены с погрешностью не более 5 - 7%: $a = 0.10 \text{ Å}^{-2}$, $U_0/R = -870 \text{ K}$. Величина a совпадает с обратной величиной площади элементарной ячейки кристаллической решетки графита, представляющей собой правильный шестиугольник с высотой d : $ad^2 = 2/\sqrt{3}$ ($a = 0.105 \text{ Å}^{-2}$). В табл. 2 дано сопоставление расчетных (по (8)) и экспериментальных значений констант Генри для молекулы ацетилен. Расчет проведен для $F = 1$ (молекула неполярная и линейная) и для $w = 21.0 \text{ Å}^2$.

В заключение отметим, что найденная здесь связь между двумя определяемыми независимо друг от друга параметрами адсорбции: константой

Таблица 2. Сравнение рассчитанных по (8) и найденных экспериментально значений константы Генри для адсорбции ацетилен на ГТС

T, K	$K_1, \text{мкм}$	
	эксперимент*	расчет по (8)
164.8	2.97	2.78
167.8	2.37	2.28
170.7	2.01	1.90
173.0	1.66	1.65
175.7	1.43	1.40
179.5	1.13	1.13
183.5	0.89	0.90
187.0	0.73	0.75
191.0	0.58	0.62
193.7	0.51	0.54
196.1	0.46	0.48
199.0	0.39	0.42

* Данные любезно предоставлены Н.Н. Авгуль, автором книги [3].

Генри и величиной молекулярной площадки, – является действенным фактором для построения теории, альтернативной распространенным в настоящее время подходам, использующим довольно сильное допущение об аддитивности атомных потенциалов [7]. Материал на эту тему готовится к публикации.

Работа проводилась в 1993 году при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-03-4565).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 270 с.
2. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
3. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
4. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
5. *Березин Г.И.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 1862.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. С. 149.
7. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ ПРОСКОКА ПРИ АДСОРБЦИИ
ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

© 1994 г. А. А. Дубков*, Х. тер Маат**, Дж. Р. Х. Росс**,
Ф. Г. Ван-ден-Аарсен**, Ж. Полдерваарт**

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт химии природного органического сырья, Красноярск

**Университет Твенте, Нидерланды

Поступила в редакцию 20.12.93 г.

На примере адсорбции 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) на активированном угле (АУ) Сорбонорит В-1 проверена возможность быстрой оценки динамики адсорбции (времени проскока) органических паров неподвижным слоем АУ. Оценка осуществлена на основе данных о текстуре адсорбента и термодинамических свойств адсорбата и включает следующие этапы: 1) расчет параметров уравнения Дубинина-Радушкевича (ДР) для бензола по изотерме адсорбции азота на используемом АУ; 2) расчет равновесной адсорбции ДХЭ по уравнению ДР; 3) аппроксимацию изотермы адсорбции ДР уравнением Фрейндлиха; 4) расчет времени проскока в соответствии с моделью LDF Series. Получены средние отклонения рассчитанных времен проскока относительно экспериментальных +4.6 отн. % при максимальном отклонении до 17%, а также средние погрешности этапов (2) и (4), равные -5 и +3.8 отн. % соответственно. На основе полученных результатов сделан вывод о пригодности применяемого метода для быстрых оценок динамики адсорбции паров органических растворителей на микропористых активированных углях.

Активированные угли (АУ) широко используются в качестве адсорбентов для рекуперации паров органических растворителей. Важное значение с практической точки зрения имеет возможность быстрой оценки параметров процесса для любой системы АУ-органический растворитель. Для стадии адсорбции задача сводится в основном к оценке равновесных свойств адсорбента и динамической адсорбционной емкости (или требуемой длины слоя адсорбента).

Равновесие адсорбции широкого класса органических веществ из газовой фазы на углеродных адсорбентах достаточно точно описывается уравнением Дубинина-Радушкевича (ДР) [1]. Для оценки величины адсорбции компонента с неизвестной изотермой применяется метод стандартного вещества [2], основанный на использовании коэффициента афинности β , зависящего от свойств адсорбата по отношению к стандарту. Поэтому для предсказания равновесной адсорбционной емкости в системе АУ-пары органического растворителя существуют достаточно надежные методы.

Среди методов расчета динамики адсорбции на АУ наиболее удобными являются упрощенные модели, имеющие аналитическое решение. В разное время был предложен целый ряд таких методов [3 - 10], и один из последних - модель LDF Series [11, 12]. К сожалению, еще не найдено ана-

литическое решение для случая уравнения изотермы ДР. Однако в работе [13] показано, что применение модели LDF Series с аппроксимацией равновесных данных изотермой Фрейндлиха является довольно успешным.

В настоящей работе проанализирована возможность быстрой оценки динамики адсорбции (времени проскока) неподвижным слоем АУ. Оценка выполняется полностью путем расчета; для оценки правомерности расчетов по стадиям и в целом результаты расчетов сопоставляются с полученными экспериментальными данными. В качестве модельной взята система Сорбонорит В-1,2-дихлорэтан (ДХЭ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использован активированный уголь Сорбонорит В-1, представленный фирмой Norit N.V. (Нидерланды). АУ был предварительно измельчен и рассеян на фракции, затем высушен на воздухе при 393 К в течение 24 ч и помещен в эксикатор с осушителем, где и хранился до использования в опытах. Текстура используемого АУ охарактеризована на автоматической установке ASAP 2400 (Micromeritics Instrument Corp.) по изотермам адсорбции-десорбции азота при 77 К.

Для адсорбционных измерений использовалась проточная установка со стеклянным трубчатым

адсорбером внутренним диаметром 0.8 см и неподвижным слоем адсорбента. В качестве датчика концентрации ДХЭ использовался детектор по теплопроводности (ДТП).

Равновесие и динамика адсорбции ДХЭ из потока азота изучались для следующих диапазонов экспериментальных параметров; концентрация ДХЭ 0.3 - 5.9 об. %, температура $T = 310 - 373$ К, линейная скорость газа $u = 3.4 - 9.7$ см/с, длина слоя адсорбента 2.1 - 10.2 см, эффективный диаметр частиц адсорбента $D_p = 0.021, 0.033$ и 0.045 см. Адсорбция проводилась каждый раз до полного насыщения адсорбента ДХЭ. Процесс адсорбции непрерывно контролировался с помощью ДТП.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Параметры уравнения ДР (пределный адсорбционный объем микропор W_0 , см³/г, B – структурная константа) рассчитывались методом наименьших квадратов (МНК) из данных по адсорбции азота на АУ в диапазоне $p/p_0 = 0 - 0.1$. При аппроксимации использовалась логарифмическая форма уравнения ДР. Полученное значение структурной константы по азоту (B_0) пересчитывали в таковое по бензолу (B) с использованием коэффициента афинности бензола по отношению к азоту, равного 3.05 [14].

Равновесная адсорбционная емкость рассчитывалась по уравнению ДР:

$$\ln W = \ln W_0 - BT^2/\beta^2 \{ \lg(p_0/p) \}^2, \quad (1)$$

где W – объем адсорбата в пересчете на нормальную жидкость, см³/г; p и p_0 – парциальное и равновесное давление паров адсорбата, Па.

В соответствии с данными [15, 16], коэффициент афинности ДХЭ рассчитывался по отношению парахоров ДХЭ и бензола; значения парахоров рассчитывались по уравнению Маклеода–Сугдена [17].

При пересчете величины адсорбции из объемных в массовые единицы использовалась плотность нормальной жидкости (ρ_L) при температуре адсорбции. Величины p_0 , ρ_L , поверхностное натяжение ДХЭ и бензола рассчитывались на основе справочных данных [18].

Для расчета времени проскока применена модель LDF Series, описанная в [11, 12]. Исходным пунктом данной модели является общая изотермическая модель массопереноса в неподвижном слое пористого материала. Принимаются во внимание два процесса массопереноса в слое – внешний и внутри частиц адсорбента. Считается, что эти процессы протекают последовательно, причем на внешней поверхности частиц адсорбента

устанавливается адсорбционное равновесие, описываемое изотермой Фрейндлиха:

$$Q/Q_0 = (c/c_0)^{1/n}, \quad (2)$$

где Q – величина адсорбции; г/г; Q_0 – параметр, г/г; c и c_0 – текущая и исходная концентрации адсорбата в газовой фазе, г/см³; n – параметр.

Для обоих видов массопереноса принимается линейная зависимость скорости процесса от разности текущей и равновесной концентраций. Допускается также, что в слое реализуется режим параллельного переноса фронта адсорбции. Кроме того, учитывается только средняя величина адсорбции по грануле адсорбента. Решение модели LDF Series детально описано в [11, 12].

При расчетах в данной работе принималось, что внутридиффузионный массоперенос осуществляется за счет кнудсеновской диффузии. Поэтому для $D_{эф}$ использовалось известное соотношение из работы [19]. Здесь в качестве характеристического брался средний радиус микропор \bar{r}_p , см $= 2V_{ми}/s_{ми}$, рассчитанный из данных по текстуре адсорбента ($V_{ми}$ и $s_{ми}$ – объем и удельная поверхность микропор, см³/г и м²/г). При расчете константы внешнего массопереноса для числа Шервуда использовалась корреляция из работы [20]. Для расчета коэффициента диффузии в газовой фазе $D_{ав}$ применялся метод, изложенный в [19]. Для расчета вязкости смеси использовались уравнение Уилке [17] и справочные данные по вязкости индивидуальных веществ [18].

Приводимые расчетное и экспериментальное значения времени проскока $t_b(c)$ соответствуют проскоковой концентрации $c_b = 0.1c_0$ (г/см³).

Таким образом, общий ход расчета времени проскока t_b состоял из следующих этапов: 1) расчет равновесной адсорбционной емкости по уравнению ДР на основе изотермы адсорбции азота на используемом АУ и термодинамических данных адсорбата, 2) аппроксимация изотермы адсорбции уравнением изотермы Фрейндлиха, 3) расчет времени проскока с помощью модели LDF Series.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно изотермам адсорбции–десорбции азота при 77 К, используемый АУ имел следующие текстурные характеристики: $V_{ми} = 0.36$ см³/г, $s_{ми} = 690$ м²/г, $V_{ме} = 0.14$ см³/г, $s_{ме} = 157$ м²/г, $V_{\Sigma} = 0.56$ см³/г, $s_{БЭТ} = 990$ м²/г ($V_{ме}$ и $s_{ме}$ – объем и удельная поверхность мезопор; V_{Σ} – суммарный объем пор, определенный по одной точке $p/p_0 = 0.95$; $s_{БЭТ}$ – удельная поверхность по БЭТ в интервале $p/p_0 = 0 - 0.3$).

Экспериментальные данные по адсорбции азота, использованные для нахождения параметров

W_0 и B уравнения ДР для АУ Сорбонорит В-1, приведены в табл. 1. Оптимальные значения W_0 и B составляют $0.506 \text{ см}^3/\text{г}$ и $1.358 \times 10^{-6} \text{ К}^{-2}$ соответственно.

С найденными значениями параметров W_0 и B были рассчитаны равновесные величины адсорбции ДХЭ для всех проведенных опытов. Экспериментальные и рассчитанные значения адсорбции ДХЭ на АУ Сорбонорит В-1, а также их относительные отклонения приведены в табл. 2. Различные расхождения расчетных и экспериментальных значений для разных навесок АУ могут быть обусловлены некоторой неоднородностью адсорбционных свойств внутри одной партии АУ, поскольку при отборе образцов не применялся усреднитель проб [21]. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что в некоторых случаях расхождения между расчетными и экспериментальными значениями могут быть достаточно большими (от -39 до $+9$ отн. %). Тем не менее, среднее относительное отклонение невелико и составляет -5% . Таким образом, из полученных результатов можно сделать вывод об удовлетворительном соответствии экспериментальной и рассчитанной по уравнению ДР равновесной адсорбционной емкости АУ Сорбонорит В-1 по ДХЭ.

Затем изотерма адсорбции (уравнение (1)) аппроксимировалась уравнением изотермы Фрейндлиха (2). Параметр Q_0 представляет собой величину адсорбции при $c/c_0 = 1$. Параметры Q_0 и n рассчитывались для каждого опыта. Для аппроксимации использовался диапазон c/c_0 от 0.1 до 1. Отметим, что при аппроксимации одного уравнения изотермы адсорбции другим в конечный результат расчета t_b должна вноситься определенная погрешность. Характеризуя качество описания равновесной адсорбции ДХЭ на АУ Сорбонорит-В с помощью уравнения Фрейндлиха, отметим, что коэффициенты корреляции R_v находятся в интервале от 0.968 до 0.989, причем качество аппроксимации улучшается с уменьшением концентрации c_0 и с повышением температуры.

Следующим этапом является расчет фронтальной кривой адсорбции в соответствии с моделью LDF Series с найденными выше значениями Q_0 и n . Результатом расчетов является зависимость концентрации ДХЭ от времени на выходе из адсорбера. В последующем анализе используется только одна точка полученной кривой, соответствующая t_b . Кроме Q_0 и n , основными исходными данными для расчетов t_b являются также \bar{r}_p , u , T , c_0 и D_p .

Следует отметить, что из-за различий между Q^s и Q^p в ряде случаев наблюдается заметное расхождение между Q^s и параметром Q_0 (которые в идеальном случае должны совпадать). Соответственно рассчитываемая фронтальная кривая в

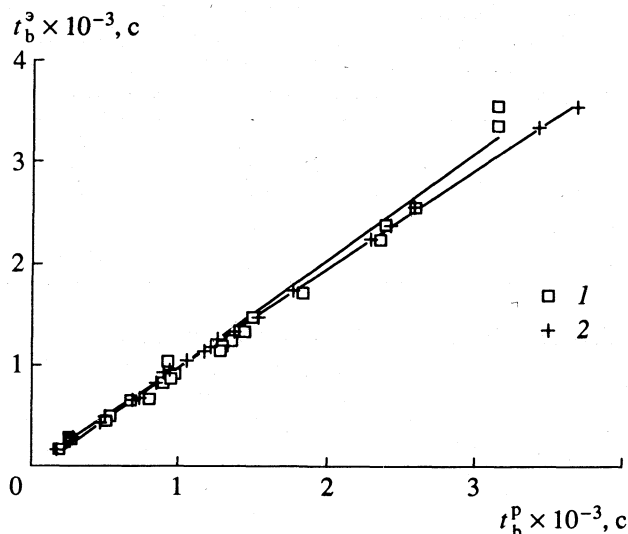
Таблица 1. Значения относительного давления ($p_{отн}$) и равновесной адсорбции азота (a , $\text{см}^3\text{N}_2/\text{г}$) при 77 К на АУ Сорбонорит В-1, использованные для расчета параметров W_0 и B уравнения Дубинина-Радушкевича

$p_{отн}$	a	$p_{отн}$	a
0.010	244.0	0.0705	295.4
0.030	270.9	0.090	301.9
0.050	285.7	0.110	306.9

Таблица 2. Экспериментальные (Q^s) и расчетные (Q^p) величины равновесной адсорбции ДХЭ на АУ Сорбонорит В-1 ($\delta = (Q^p - Q^s)/Q^s$)

N	ДХЭ, об. %	T , К	Q^s , г/г	Q^p , г/г	δ , %
1-1	5.24	310	0.69	0.59	-14.3
4-1	1.32	310	0.57	0.51	-11.1
6-1	0.51	310	0.51	0.43	-16.3
5-1	0.51	373	0.21	0.14	-32.5
7-1	0.51	325	0.46	0.35	-23.9
8-1	0.51	350	0.32	0.23	-27.8
9-1	5.24	310	0.66	0.59	-10.2
5a-1	0.33	373	0.19	0.11	-39.4
5b-1	0.32	373	0.15	0.11	-22.5
10-2	5.88	325	0.51	0.55	9.3
15-2	5.61	325	0.53	0.55	3.8
16-2	5.42	325	0.52	0.55	5.6
11-3	5.87	325	0.53	0.55	5.0
14-3	5.59	325	0.51	0.55	8.9
17-3	5.40	325	0.52	0.55	6.5
18-4	5.40	325	0.53	0.55	3.8
13-4	5.59	325	0.51	0.55	7.4
12-4	5.87	325	0.54	0.55	2.6
19/20-5	3.10	325	0.55	0.51	-7.9
19/21-5	3.10	325	0.50	0.51	2.9
20-5	1.44	325	0.52	0.45	-13.7
21-6	3.32	325	0.52	0.52	-1.6
26-6	3.10	325	0.48	0.51	5.5
27-6	2.77	325	0.48	0.50	3.9
22-11	3.04	325	0.50	0.51	1.7
25-11	2.88	325	0.49	0.50	3.2
28-11	2.77	325	0.48	0.50	3.4
23-8	3.04	325	0.51	0.51	-0.2
24-8	2.88	325	0.47	0.50	7.3
29-8	2.77	325	0.49	0.50	2.6
36/34-10	1.00	325	0.48	0.41	-14.5
36/42-10	1.00	325	0.45	0.41	-7.9
37-10	2.50	325	0.50	0.49	-1.5

Примечание. В первом столбце (N) указаны номера опытов и образцов.



Корреляция между экспериментальными ($t_b^э$) и рассчитанными ($t_b^р$) по модели LDF Series временами проскока при адсорбции ДХЭ неподвижным слоем АУ Сорбонорит В: 1 – с адсорбционной емкостью, рассчитанной по уравнению ДР, 2 – с экспериментально определенной адсорбционной емкостью.

этих случаях смещена относительно экспериментальной кривой.

Корреляция между экспериментальными и полностью рассчитанными временами проскока при адсорбции ДХЭ на АУ Сорбонорит-В приведена на рисунке (прямая 1) и описывается следующим соотношением:

$$t_b^э, с = (1.064 \pm 0.025)t_b^р - (100 \pm 44) \quad (3)$$

со стандартным отклонением для линейной регрессии $s_y = 106$ с. Среднее отклонение расчетных от экспериментальных величин t_b составляет +4.6 отн. %, в то время как максимальное отклонение равно 16.3 отн. %, т.е. корреляция (3) является довольно качественной. Практически для прогнозирования динамической емкости адсорбента может быть использовано упрощенное соотношение:

$$t_b^э, с = (1.010 \pm 0.016)t_b^р, s_y = 119 \text{ с.} \quad (4)$$

Для того чтобы оценить, какой вклад в наблюдаемое несоответствие вносит этап расчетов собственно по модели LDF Series, значения t_b были рассчитаны также при использовании экспериментального значения $Q^э$ в качестве параметра Q_0 . В этом случае расчетная фронтальная кривая адсорбции не смещена (в точке, соответствующей t_b в идеализированном случае прямоугольного фронта адсорбции) относительно экспериментальной. Поэтому наблюдаемая погрешность в t_b должна характеризовать точность

собственно метода LDF Series. Результаты сделанных в данном случае расчетов также приведены на рисунке (прямая 2). Наблюдается следующая корреляция между экспериментальными и расчетными значениями t_b :

$$t_b^э, с = (0.982 \pm 0.004)t_b^р - (9 \pm 7), \quad (5)$$

$$s_y = 17 \text{ с.}$$

Средняя погрешность расчета t_b в данном случае составила +3.8 отн. %, при максимальном значении +11.8 отн. %, что вполне согласуется с данными, приведенными в работе [13].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что достаточно точную оценку времени проскока ДХЭ на АУ можно получить, рассчитав равновесную адсорбционную емкость по уравнению ДР и затем – время проскока по модели LDF Series. Использование экспериментальных значений равновесной адсорбционной емкости не приводит к существенному повышению точности оценки времени проскока.

Таким образом, описанный в работе метод быстрой оценки процесса адсорбции активированным углем паров органических растворителей позволяет получать достаточно близкие к экспериментальным значения равновесной и динамической адсорбционной емкости. Две стадии расчетов (расчет равновесной емкости по уравнению Дубинина–Радушкевича и расчет времени проскока с помощью модели LDF Series) характеризуются погрешностью ~ -5 и $+4$ отн. % соответственно. Суммарная погрешность при последовательном расчете t_b этими методами для исследуемой в данной работе системы составила в среднем +4.6 отн. % по отношению к экспериментальным значениям t_b . Полученные данные свидетельствуют о том, что описанная методика расчетов вполне пригодна для оценки свойств углеродных адсорбентов в процессах извлечения паров органических растворителей из газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М.М., Заверина Е.А., Радушкевич Л.В. // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. С. 1351.
2. Dubinin M.M. // Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by P.L. Walker. N.Y.: Marcel Dekker, 1966. V. 2. P. 51.
3. Kovach J.L. // Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. 2nd ed. / Ed. by P.A. Schweitzer. N.Y.: McGraw Hill, 1988. P. 3-4 - 3-47.
4. Wheeler A., Robell A.T. // J. Catal. 1969. V. 13. P. 299.
5. Mecklenburg W. // Z. Elektrochem. 1925. B. 31. S. 488.
6. Mecklenburg W. // Kolloid Z. 1930. B. 52. S. 88.
7. Nelson G.O., Harder C.A. // Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1974. V. 35. P. 391.
8. Nelson G.O., Harder C.A. // Ibid. 1976. V. 37. P. 205.

9. *Nelson G.O., Correia A.N., Harder C.A.* // Ibid. 1976. V. 37. P. 280.
10. *Nelson G.O., Correia A.N.* // Ibid. 1976. V. 37. P. 514.
11. *Muira K., Hashimoto K.* // J. Chem. Eng. Japan. 1977. V. 10. № 6. P. 490.
12. *Suzuki M.* Adsorption Engineering. Amsterdam: Elsevier, 1990.
13. *Hori H., Tanaka I., Akiyama T.* // Nippon Kagaku Kaishi. 1985. № 5. P. 961.
14. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
15. *Дубинин М.М., Заверина Е.Д.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 10. С. 1262.
16. *Urano K., Omori S., Yamamoto E.* // Environ. Sci. Technol. 1982. V. 16. № 1. P. 10.
17. *Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.* The Properties of Gases and Liquids. N.Y.: McGraw-Hill, 1977.
18. Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds / Ed. by T.E. Daubert, R.P. Danner. (Design Institute for Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers). Dep. of Chemical Engineering. The Pennsylvania State University. N.Y., 1985.
19. *Саттерфилд Ч.Н.* Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976.
20. *Raghavan N.S., Ruthven D.M.* // Chem. Eng. Sci. 1984. V. 39. № 7/8. P. 1201.
21. *Кольшикин Д.А., Михайлова К.К.* Активные угли. Свойства и методы испытаний. Справ. Л.: Химия, 1972.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.219.3

ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФУЗИИ ОТ ИСТИННОЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ В РАМКАХ МЕТОДА “СОХРАНЕНИЕ ПОРЯДКОВ СВЯЗЕЙ–ПОТЕНЦИАЛ МОРЗЕ” (ВОС-МР)

© 1994 г. Е. Шусторович

Blue Planet Technologies Company, New York, USA

Поступила в редакцию 17.03.94 г.

Для поверхностных реакций рекомбинации $A_s + B_s \rightarrow AB_s$ и рекомбинационной десорбции $A_s + B_s \rightleftharpoons AB_s \rightarrow AB_g$ предложен простой аналитический формализм, связывающий эффективные энергии активации $\Delta E_{эф}^*$ с соответствующими истинными энергиями $\Delta E_{ист}^*$ и энергиями диффузии $\Delta E_{диф}^*$. Получены выражения для энергии взаимной диффузии $\Delta E_{диф, A+B}^*$ через энергии компонентов $\Delta E_{диф, A}^*$ и $\Delta E_{диф, B}^*$ и в общей, и в конкретных (приближенных) формах. Показано, что эндотермические реакции рекомбинации определяются реакционной способностью компонентов, а сильно экзотермические, по-видимому, – диффузией. Метод “сохранение порядков связей–потенциал Морзе” (bond-order conservation–Morse potential, ВОС-МР) использован для вычисления $\Delta E_{диф}^*$ атомов и атомоподобных радикалов (таких как OH) и $\Delta E_{ист}^*$ для ряда реакций, включая общие типы атом-атомных, атомно-молекулярных и молекулярно-молекулярных реакций рекомбинации. Рассмотрены примеры: $2A_s \rightarrow A_{2,s} \rightarrow A_{2,g}$ ($A = H, O, N$) и $C_s + O_s \rightarrow CO_s$ на поверхностях различных переходных металлов и $O_s + H_s \rightarrow OH_s$, $2OH_s \rightleftharpoons H_2O_s + O_s \rightarrow H_2O_g + O_s$ и $C_3H_{5,s} + OH_s \rightarrow C_3H_5OH_s$ на Pt(111) и Ag(110). Установлено, что условия протекания реакций, контролируемых реакционной способностью компонентов и диффузией, различны; соответствующие эффективные энергии, определенные по модели, согласуются с экспериментом. Обсуждены границы применимости модели, ее достоинства и недостатки.

ВВЕДЕНИЕ

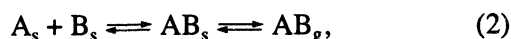
Диффузия адсорбированных веществ – необходимая составляющая реакции на поверхности [1]. В принципе, на любую реакцию на поверхности влияет диффузия, но специальный анализ этого влияния очень редко встречается в литературе. Например, в недавнем обзоре о поверхностной диффузии ([2] и ссылки там) упоминается только несколько теоретических работ о роли поверхностной диффузии в реакциях на поверхности и подчеркивается, что “наши представления об этом все еще примитивны” [3].

Для химиков наиболее существенный аспект диффузии – ее влияние на скорость реакции на поверхности. Если константа скорости k выражается в обычной аррениусовской форме

$$k = k_0 \exp(-\Delta E_{эф}^* / k_B T) \quad (1)$$

(где k_0 – предэкспоненциальный множитель, $\Delta E_{эф}^*$ – эффективная энергия активации, k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура), то обычно обсуждается экспоненциальный фак-

тор $\Delta E_{эф}^*$. Мы сосредоточимся на рассмотрении того, как диффузия может влиять на величины $\Delta E_{эф}^*$. Здесь возникают два фундаментальных вопроса: первый – как определить энергию диффузии $\Delta E_{диф}^*$ и истинную энергию реакции $\Delta E_{ист}^*$, и второй – как связать $\Delta E_{диф}^*$ и $\Delta E_{ист}^*$, чтобы получить эффективную энергию активации реакции $\Delta E_{эф}^*$, величина которой определяется экспериментально. Ниже мы рассмотрим основную реакцию рекомбинационной десорбции (и ее обратную реакцию – диссоциативную хемосорбцию)



где индексы “s” и “g” относятся к поверхностному (адсорбция) и газофазному состояниям соответственно. Мы также ограничим наш анализ поверхностями переходных металлов.

Поверхностную диффузию адсорбатов на переходных металлах оказывается очень трудно охарактеризовать ([1 - 10] и ссылки там), и достоверные экспериментальные данные редко

встречаются. Недавний метод лазерно-индуцированной диффузии (ЛИД) оказался наиболее прямым и дающим однозначные результаты [9 - 11], хотя также имеются проблемы с интерпретацией ЛИД-данных [4]. Константа диффузии (коэффициент диффузии) в аррениусовской форме

$$D = D_0 \exp(-\Delta E_{\text{диф}}^* / k_B T) \quad (3)$$

измерялась на поверхностях монокристаллов для ряда систем. Для адсорбированных атомов, кроме самодиффузии металлов [2, 5 - 8], существуют систематические данные о диффузии Н на Pt(111), Rh(111), Ni (100), Ru(001), W(110), О на W(110), W(211) и N на W(110) (табл. 1 в [12]). Оценки $\Delta E_{\text{диф}}^*$ приведены также для N на W(111), W(100) (табл. 1 в [12]), О на Pt(111) [13] и С на Pt(111) [14]. Величины $\Delta E_{\text{диф}}^*$ были найдены в интервале от 4 - 7 ккал/моль для Н на поверхностях различных металлов до 20 - 30 ккал/моль для О и N на W(110) (табл. 1 в [12]). Соответственно коэффициенты диффузии D (при 300 К) оценивались от 10^{-10} до 10^{-5} см²/с для Н, но много меньше (10^{-17} - 10^{-21} см²/с) для О и N (табл. 1 в [12]).

Для адсорбированных молекул величины D , D_0 и $\Delta E_{\text{диф}}^*$ также приведены только для СО на некоторых металлических поверхностях [10, 12] и совсем недавно для n -алканов на Ru(001) ([11] и ссылки там). Для СО найдены величины $\Delta E_{\text{диф}}^*$ и D (при 300 К), составляющие 5 - 12 ккал/моль и 10^{-5} - 10^{-10} см²/с соответственно [10, 12]. Аналогично для n -алканов на Ru(001) экспериментальная оценка $\Delta E_{\text{диф}}^*$ и D (100 - 200 К) составляет 3 - 5 ккал/моль и $\sim 10^{-6}$ см²/с соответственно ([11] и ссылки там). Нет экспериментальных данных о параметрах D и $\Delta E_{\text{диф}}^*$ для взаимной диффузии двух различных адсорбатов.

Обычно используют корреляцию энергии диффузии $\Delta E_{\text{диф}, X}^*$ адсорбата X с его энергией хемосорбции Q_X , а именно

$$\Delta E_{\text{диф}, X}^* = \gamma Q_X, \quad (4)$$

где коэффициент $\gamma (\Delta E_{\text{диф}}^* / Q)$ отражает характер профиля потенциальной энергии диффузии. Для атомов экспериментальные величины γ лежат в интервале $\gamma = 0.1 - 0.3$ [4, 15]. Для молекул, таких как СО и $C_n H_{2n+2}$, отношения $\gamma = 0.3 - 0.4$ [9 - 12], т.е. немного больше, чем для атомов. Но так как для молекул величины Q много меньше (т.е. $Q_{\text{СО}} = 25 - 35$ ккал/моль против $Q_0 = 85 - 125$ ккал/моль на поверхности большинства переходных металлов [15, 16]), то величины $\Delta E_{\text{диф}}^*$ также много

меньше и, таким образом, значения D много больше, чем для атомов, за исключением водорода.

Вернемся теперь к теоретическим вычислениям диффузии на поверхности металлов. Практически все вычисления предполагают прыжковый механизм диффузии, когда адсорбированные частицы беспорядочно прыгают от одной единичной ячейки поверхности к другой [1 - 8]. Предэкспоненциальные множители D_0 были вычислены по теории переходного состояния (ТПС) или при моделировании методами молекулярной динамики, а энергии активации $\Delta E_{\text{диф}}^*$ - как разности потенциальных энергий центров единичной ячейки M_n , соответствующих минимуму энергии и седловой точке. Для адсорбированных атомов энергия связи (хемосорбции) в i -й степени координации монотонно увеличивается с ростом i [4, 15]. Следовательно, для диффузии адсорбированного атома А между двумя соседними ячейками M_n путь с наименьшей энергией соответствует прыжкам по цепи n -кратная полость (C_{nv}) \rightarrow двойной мостик (C_{2v}) \rightarrow n -кратная полость (C_{nv}) с энергией диффузии

$$\Delta E_{\text{диф}, A}^* = Q_n - Q_2, \quad (5)$$

которая линейно связана с энергией хемосорбции в основном состоянии $Q_A = Q_n$

$$\Delta E_{\text{диф}, A}^* = \gamma_n Q_A. \quad (6)$$

Уравнение (6) - теоретическая форма эмпирического соотношения (4). Отношение $\gamma = \gamma_n = \Delta E_{\text{диф}, A}^* / Q_A$ может быть строго вычислено с помощью феноменологической ВОС-МР-модели (метод "сохранение порядков связей-потенциал Морзе") [4, 15], согласно которой, γ_n - структурная константа, зависящая только от n

$$\gamma_n = \frac{n+2}{4n+2}. \quad (7)$$

Для типичных поверхностей, таких как ГЦК(111) ($n = 3$), ГЦК(100) ($n = 4$) и ОЦК(100) ($n = 5$) величины $\gamma_n = 0.10, 0.14$ и 0.17 соответственно, в согласии с экспериментом (см. выше).

Для адсорбированных молекул теплота хемосорбции Q обычно не коррелирует с координационным числом i [4, 15]. Следовательно, в отличие от диффузии атомов нет никакой симметрии профиля потенциальной энергии в случае диффузии молекул, и минимум энергии, и седловая точка должны вычисляться на индивидуальной основе. Это делает величину $\Delta E_{\text{диф}}^*$ очень чувствительной к точности вычислений [4].

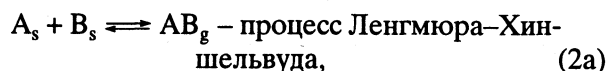
Таким образом, указанный механизм диффузии может быть справедлив только для атомов и

небольших молекул с размерами, меньшими чем единичная ячейка. Совсем недавно модель некоррелированных прыжков была усовершенствована в моделях молекулярной динамики (МД) для СО на Ni(111) [17]. Было показано, что если адсорбированная молекула, подобная СО, с низкой энергией связи ("слабое трение") возбуждается в переходное состояние, то она стремится пролететь через несколько центров перед стабилизацией в новом состоянии. Хотя эти многоцентровые перелеты ("длинные прыжки") могут сделать аррениусовский предэкспоненциальный множитель D_0 больше по порядку величины, их вклад в эффективную величину $\Delta E_{\text{диф}}^*$, оцениваемую с помощью D_0 для прыжков соседних центров, не превышает 1 - 2 ккал/моль (см. уравнение (3)). Экспериментальное изучение диффузии алканов C_nH_{2n+2} , $n = 3 - 6$, на Ru(001) [11] стимулирует МД-моделирование молекул с большой цепью [18, 19]. Эти модели показывают, что диффузия больших молекул сохраняет аррениусовское поведение, хотя предпочтительный механизм может заключаться в последовательных вращениях цепи, затрагивающих и крайние, и центральные сегменты [18, 19]. Соответственно было найдено, что диффузионный барьер зависит от жесткости цепи, а именно значение $\Delta E_{\text{диф}}^*$ было больше для "жестких", чем для "подвижных" сегментов, хотя различия малы и находятся в пределах 0.5 ккал/моль [19].

Рассмотрим теперь истинную энергию активации $\Delta E_{\text{ист}, A+B}^*$ для поверхностной рекомбинации $A_s + V_s \rightarrow AV_s$. Величина $\Delta E_{\text{ист}, A+B}^*$ может быть найдена только теоретически, так как наблюдаемая эффективная энергия $\Delta E_{\text{эф}, A+B}^*$, по определению, включает также диффузионный вклад. Для квантово-химических методов вычисление $\Delta E_{\text{ист}, A+B}^*$ - очень трудоемкая задача и в настоящее время ограничивается простейшими системами, такими как $H + H \rightleftharpoons H_2$ [20, 21] или $O + O \rightleftharpoons O_2$ [21]. Рабочей альтернативой, как оказалось, может быть феноменологический ВОС-МР-метод [15, 16], который дает разумные оценки $\Delta E_{\text{ист}}^*$ для большого ряда поверхностных реакций [16, 22 - 27]. Предположим, что мы можем вычислить (достаточно точно) величину $\Delta E_{\text{ист}, A+B}^*$ и определить (экспериментально или теоретически) величину $\Delta E_{\text{диф}, A+B}^*$. Как они входят в эффективную энергию активации $\Delta E_{\text{эф}, A+B}^*$?

Среди имеющихся теоретических приближений для диффузионно-зависящей энергии акти-

вации наиболее адекватной и понятной с точки зрения химии кажется модель Фримана и Долла [28, 29]. Авторы модифицировали приближение Смолуховского-Колинза-Кимбала [30 - 32] трехмерной кинетики для плоской поверхности (включая адсорбцию и десорбцию) для общего случая рекомбинационной десорбции - диссоциативная адсорбция (см. уравнение (2)):



Было предположено, что частицы A_s и V_s диффундируют до тех пор, пока они находятся за пределами критического расстояния друг от друга, а затем они взаимодействуют. Показано [28], что для рекомбинационной десорбции значения $k_{\text{эф}}$, D и $k_{\text{ист}}$ связаны соотношением

$$k_{\text{эф}} = \frac{Dk_{\text{ист}}}{D + k_{\text{ист}}}, \quad (8)$$

так что эффективная энергия активации равна (см. уравнения (1) и (3))

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{эф}}^* &= -\frac{d \ln k_{\text{эф}}}{d(1/T)} = \Delta E_{\text{диф}}^* + \Delta E_{\text{ист}}^* - \\ &- \frac{\Delta E_{\text{диф}}^* D + \Delta E_{\text{ист}}^* k_{\text{ист}}}{D + k_{\text{ист}}} = \frac{\Delta E_{\text{ист}}^* D + \Delta E_{\text{диф}}^* k_{\text{ист}}}{D + k_{\text{ист}}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Ясно, что из уравнения (9) следуют два экстремальных случая. Если $k_{\text{ист}} \gg D$, то $k_{\text{эф}} \approx D$ и $\Delta E_{\text{эф}}^* \approx \Delta E_{\text{диф}}^*$ (диффузионный контроль). С другой стороны, если $D \gg k_{\text{ист}}$, то $k_{\text{эф}} \approx k_{\text{ист}}$ и $\Delta E_{\text{эф}}^* \approx \Delta E_{\text{ист}}^*$ (ограничение реакционной способностью реагентов). В общем случае величина $\Delta E_{\text{эф}}^*$ связана с $\Delta E_{\text{диф}}^*$ и $\Delta E_{\text{ист}}^*$ соотношениями:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{диф}}^* < \Delta E_{\text{эф}}^* < \Delta E_{\text{ист}}^*, & \text{ если } \Delta E_{\text{диф}}^* < \Delta E_{\text{ист}}^* \\ \text{или} \\ \Delta E_{\text{ист}}^* < \Delta E_{\text{эф}}^* < \Delta E_{\text{диф}}^*, & \text{ если } \Delta E_{\text{ист}}^* < \Delta E_{\text{диф}}^*. \end{aligned} \quad (10)$$

К сожалению, величины $\Delta E_{\text{диф}}^*$ и $\Delta E_{\text{ист}}^*$ не определены и нет конкретных примеров диффузионно-зависимых поверхностных реакций [28, 29].

Можно добавить, что сама теория Смолуховского является пределом при низких плотностях более общей теории диффузии, основанной на парных корреляционных функциях [33], когда уравнение (8) может быть представлено в общем виде

$$k_{\text{эф}} = \frac{D'k_{\text{ист}}}{D' + k_{\text{ист}}}, \quad (8')$$

$cD' = f(\rho)D$, где $f(\rho)$ – некоторая функция плотности реагента ρ , которая увеличивается с ростом ρ . Необходимо отметить, что никаких конкретных и/или практических вычислений $f(\rho)$ для систем, представляющих интерес с точки зрения химии, не было проведено [33].

Другое приближение для поверхностных реакций, связанное с поверхностной диффузией, было развито авторами [34]. Они считали, что реагент A_s диффундирует от центра адсорбции до тех пор, пока не прореагирует с другим реагентом B в газовой фазе или сам с собой. Используя уравнение баланса масс, при определенных граничных условиях получаем эффективную энергию активации $\Delta E_{\text{диф}}^*$, равную среднему арифметическому энергии активации реакции и энергии диффузии, т.е.

$$\Delta E_{\text{эф}}^* = \frac{1}{2} \left(\Delta E_{\text{ист}}^* + \Delta E_{\text{диф}}^* \right). \quad (11)$$

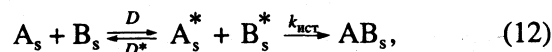
Выражение (11) есть частный случай уравнения (10). Хотя некоторые модельные оценки были сделаны, никаких реальных поверхностных реакций рассмотрено не было [34].

Таким образом, в настоящее время не существует никакого строгого и/или практического моделирования скоростей диффузии на поверхностях металлов, особенно их связи со скоростями поверхностных реакций. Между тем, проблема настолько важна для химиков-практиков, что даже приближенное, но полезное моделирование диффузионно-зависимых поверхностных реакций достойно предпринятых усилий. Цель данной работы – развить такую модель, основанную только на энергетике, для поверхностной реакции (2). Мы уже упоминали, что наша аналитическая ВОС-МР-модель эффективна при вычислениях величин $\Delta E_{\text{диф}}^*$ для атомов [15] и $\Delta E_{\text{ист}}^*$ для большого ряда реакций [16 - 27]. Мы соединили эти особенности ВОС-МР-метода с некоторыми формальными результатами исследования кинетики гетерогенных процессов, чтобы найти взаимосвязь $\Delta E_{\text{эф}}^*$, $\Delta E_{\text{диф}}^*$ и $\Delta E_{\text{ист}}^*$ и определить, когда диффузионный вклад должен быть важным или им можно пренебречь. Мы проверили нашу модель, применяя ее к некоторым характерным примерам, включая и хорошо известные, и недавно открытые поверхностные реакции. Наконец, мы обсудим границы применимости нашей модели, ее достоинства и недостатки.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассмотрим адсорбаты A_s и B_s при низкой степени покрытия. Они диффундируют, например, от одной единичной ячейки к другой с некоторыми (основное состояние) энергиями хемосорбции

Q_A и Q_B . Когда частицы A_s и B_s достигнут определенного взаимного расположения на поверхности, они могут вступить в реакцию и образовать AB_s . Это расположение – состояние-предшественник, которое мы обозначим как $A_s^* + B_s^*$. Предполагая равновесие между начальным состоянием и состоянием-предшественником, мы можем записать следующий набор реакций:



где D и D^* – коэффициенты диффузии для $A_s + B_s$ и $A_s^* + B_s^*$ соответственно, а $k_{\text{ист}}$ – истинная константа скорости рекомбинации $A_s + B_s$. Очевидно, D и D^* имеют одинаковые экспоненциальные множители $\Delta E_{\text{диф}, A+B}^* = \Delta E_{\text{диф}, A^*+B^*}^* = \Delta E_{\text{диф}}^*$, но различные преэкспоненты, что приводит к соотношению $D^* \gg D$ (так как энтропия состояния $A_s^* + B_s^*$ меньше, чем $A_s + B_s$). Для реакции (12) эффективная константа скорости может быть записана в виде [35]

$$k_{\text{эф}} = \frac{Dk_{\text{ист}}}{D^* + k_{\text{ист}}}. \quad (13)$$

Полученное другим путем уравнение (13) подобно уравнению (8) с одним лишь различием: $D \neq D^*$ за счет преэкспонент. Теперь эффективная энергия активации записывается выражением

$$\Delta E_{\text{эф}}^* = -\frac{d \ln k_{\text{эф}}}{d(1/T)} = \Delta E_{\text{диф}}^* + \Delta E_{\text{ист}}^* - \frac{\Delta E_{\text{диф}}^* D^* + \Delta E_{\text{ист}}^* k_{\text{ист}}}{D^* + k_{\text{ист}}} = \frac{\Delta E_{\text{ист}}^* D^* + \Delta E_{\text{диф}}^* k_{\text{ист}}}{D^* + k_{\text{ист}}}, \quad (14)$$

которое эквивалентно уравнению (9). Таким образом, мы имеем те же граничные условия, что и уравнение (10), а именно, значение $\Delta E_{\text{эф}}^*$ заключено между $\Delta E_{\text{диф}}^*$ и $\Delta E_{\text{ист}}^*$, и те же экстремальные режимы – диффузионно-контролируемые ($\Delta E_{\text{диф}}^* \gg \Delta E_{\text{ист}}^*$, $\Delta E_{\text{эф}}^* \approx \Delta E_{\text{диф}}^*$) и контролируемые реакционной способностью реагентов ($\Delta E_{\text{ист}}^* \gg \Delta E_{\text{диф}}^*$, $\Delta E_{\text{эф}}^* \approx \Delta E_{\text{ист}}^*$).

Очевидно, для конкретного случая, когда $\Delta E_{\text{диф}}^* = \Delta E_{\text{ист}}^*$, мы имеем

$$\Delta E_{\text{эф}}^* = \Delta E_{\text{диф}}^* = \Delta E_{\text{ист}}^*. \quad (15)$$

Чтобы использовать уравнение (14) и решить, какой режим реализуется в процессе реакции.

необходимо знать $\Delta E_{\text{диф}}^*$ и $\Delta E_{\text{ист}}^*$. Для этой цели мы использовали ВОС-МР-модель, в рамках которой теплоты хемосорбции Q_A и Q_B не изменяются, пока адсорбированные частицы A_s и B_s занимают несоседние единичные ячейки. Таким образом, состояние-предшественник $A_s^* + B_s^*$ соответствует занятию ближайших несоседних единичных ячеек. Согласно ВОС-МР, истинная энергия активации для рекомбинации $A_s^* + B_s^* \rightarrow AB_s$ равна [16, 27]

$$\Delta E_{\text{ист}}^* = \frac{Q_A Q_B}{2(Q_A + Q_B)} + \frac{1}{2} \Delta H_{AB}, \quad (16)$$

где ΔH_{AB} – энтальпия реакции. Вопрос в том, как вычислить $\Delta E_{\text{диф}}^* = \Delta E_{\text{диф}, A+B}^*$, энергию активации для взаимной диффузии $A_s + B_s$.

Хорошо известно [28, 31], что коэффициент взаимной диффузии D_{A+B} является суммой коэффициентов диффузии индивидуальных веществ A_s и B_s

$$D_{A+B} = D_A + D_B. \quad (17)$$

Из уравнений (3) и (17) и в предположении аррениусовской формы для D_{A+B} находим

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{диф}, A+B}^* &= -\frac{d \ln D_{A+B}}{d(1/T)} = \\ &= \frac{D_A \Delta E_{\text{диф}, A}^* + D_B \Delta E_{\text{диф}, B}^*}{D_A + D_B}. \end{aligned} \quad (18)$$

Уравнение (18) и подобно, и отличается от уравнений (9) и (14). С одной стороны (подобие), величина $\Delta E_{\text{диф}, A+B}^*$ связана с $\Delta E_{\text{диф}, A}^*$ и $\Delta E_{\text{диф}, B}^*$ (см. уравнение (10)) соотношениями:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{диф}, B}^* < \Delta E_{\text{диф}, A+B}^* < \Delta E_{\text{диф}, A}^* \\ \text{если } \Delta E_{\text{диф}, B}^* < \Delta E_{\text{диф}, A}^* \\ \text{или} \\ \Delta E_{\text{диф}, A}^* < \Delta E_{\text{диф}, A+B}^* < \Delta E_{\text{диф}, B}^* \\ \text{если } \Delta E_{\text{диф}, A}^* < \Delta E_{\text{диф}, B}^*. \end{aligned} \quad (19)$$

В конкретном случае $\Delta E_{\text{диф}, A}^* = \Delta E_{\text{диф}, B}^*$, особенно для двух идентичных адсорбатов $A = B$, уравнение (18) трансформируется в тождество (см. уравнение (15))

$$\Delta E_{\text{диф}, A+A}^* \equiv \Delta E_{\text{диф}, A}^*. \quad (20)$$

С другой стороны (различие), в экстремальном случае одной относительно неподвижной ад-

сорбированной частицы, например, B_s ($D_A \gg D_B$), уравнение (18) записывается в виде

$$\Delta E_{\text{диф}, A+B}^* \approx \Delta E_{\text{диф}, A}^*, \quad (21)$$

так что эффективная энергия диффузии будет стремиться к меньшей из двух составляющих в отличие от уравнения (14), когда $\Delta E_{\text{эф}}^*$ ближе к большей из составляющих энергий.

Попробуем теперь оценить величину $\Delta E_{\text{диф}, A+B}^*$ для того, чтобы сравнить ее с $\Delta E_{\text{ист}, A+B}^*$. Напомним, что для реакции $A_s + B_s \rightarrow AB_s$, согласно ВОС-МР, истинная энергия равна

$$\Delta E_{\text{ист}}^* = \frac{Q_A Q_B}{2(Q_A + Q_B)} + \frac{1}{2} \Delta H_{AB}. \quad (16)$$

Так как второй член в уравнении (16) ΔH_{AB} – энтальпия реакции, которая может быть измерена экспериментально или вычислена теоретически, необходимо знать, как величина $\Delta E_{\text{диф}, A+B}^*$ связана с первым членом $Q_A Q_B / 2(Q_A + Q_B)$. Заметим, что этот член пропорционален гармоническому среднему величин Q_A и Q_B ($2Q_A Q_B / (Q_A + Q_B)$). В рамках метода ВОС-МР для атомных адсорбатов X

$$\Delta E_{\text{диф}, X}^* = \gamma Q_X, \quad X = A, B, \quad (4)$$

где γ – (структурная) постоянная, и мы можем записать

$$\begin{aligned} \frac{Q_A Q_B}{2(Q_A + Q_B)} &= \frac{1}{4} \frac{2Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} = \\ &= \frac{1}{4\gamma} \frac{2\Delta E_{\text{диф}, A}^* \Delta E_{\text{диф}, B}^*}{\Delta E_{\text{диф}, A}^* + \Delta E_{\text{диф}, B}^*}. \end{aligned} \quad (22)$$

Так как величина $\Delta E_{\text{диф}, A+B}^*$ находится между $\Delta E_{\text{диф}, A}^*$ и $\Delta E_{\text{диф}, B}^*$ (уравнение (19)), она может быть аппроксимирована как некоторое среднее, в частности как гармоническое среднее

$$\Delta E_{\text{диф}, A+B}^* \approx \frac{2\Delta E_{\text{диф}, A}^* \Delta E_{\text{диф}, B}^*}{\Delta E_{\text{диф}, A}^* + \Delta E_{\text{диф}, B}^*}. \quad (23)$$

Гармоническое среднее в уравнениях (22) и (23), естественно, возникает в рамках метода ВОС-МР. Оно является лучшим по сравнению с общеизвестными средними, такими как арифметическое (см. уравнение (11)) или геометрическое. Действительно, арифметическое, геометрическое и

гармоническое среднее двух (положительных) величин a и b соотносятся как

$$\frac{1}{2}(a+b) \geq 2(ab)^{1/2} \geq \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \right]^{-1}, \quad (24)$$

все три эквивалентны при $a = b$, но гармоническое среднее лучше практически в большинстве важных случаев $a \ll b$ ($\Delta E_{\text{диф, А}}^* \ll \Delta E_{\text{диф, В}}^*$). Так как для адсорбированных атомов величина γ меньше 0.25 (см. уравнение (7)), типичное соотношение может иметь вид (ср. уравнения (22) и (23))

$$\Delta E_{\text{диф, А+В}}^* < \frac{Q_A Q_B}{2(Q_A + Q_B)}. \quad (25)$$

Для конкретного случая $A = B$, $Q_A = Q_B$ уравнение (25) дает строгое соотношение

$$\Delta E_{\text{диф, А+А}}^* \equiv \Delta E_{\text{диф, А}}^* < \frac{1}{4} Q_A. \quad (26)$$

Теперь мы можем оценить и $\Delta E_{\text{диф, А+В}}^*$, и $\Delta E_{\text{ист, А+В}}^*$ и различить диффузионно-контролируемый режим от контролируемого реакционной способностью реагентов. В частности, для атомной рекомбинации



это различие может быть выявлено без дальнейших вычислений. Из уравнений (16) и (25) следует, что

$$\Delta E_{\text{ист, А+В}}^* - \Delta E_{\text{диф, А+В}}^* > \frac{1}{2} \Delta H_{AB}. \quad (28)$$

Таким образом, если рекомбинация (27) – точно эндотермична ($\Delta H_{AB} \gg 0$), то

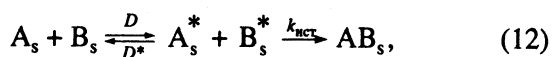
$$\Delta E_{\text{ист, А+В}}^* \gg \Delta E_{\text{диф, А+В}}^*, \quad (29)$$

что характерно для режима, контролируемого реакционной способностью реагентов. В этом случае мы можем игнорировать диффузионный вклад в $\Delta E_{\text{эф}}^* \approx \Delta E_{\text{ист}}^*$. И наоборот, для высокоэкзотермической рекомбинации ($\Delta H_{AB} \ll 0$) условие диффузионного контроля

$$\Delta E_{\text{ист, А+В}}^* \ll \Delta E_{\text{диф, А+В}}^* \quad (30)$$

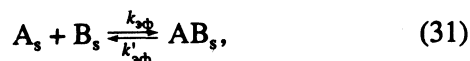
может быть реализовано, что приведет к $\Delta E_{\text{эф}}^* = \Delta E_{\text{диф}}^*$.

Аналогично можем рассмотреть поверхностную рекомбинацию



для которой мы показали, как вычислить эффективную константу скорости $k_{\text{эф}}$ (уравнение (13)) и

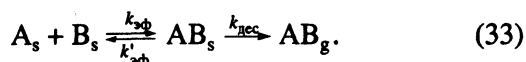
энергию активации $\Delta E_{\text{эф}}^*$ (уравнение (14)). Теперь мы можем записать равновесие реакции рекомбинации–диссоциации в виде



где соответствующая энергия $\Delta E_{\text{эф}}^{*'}$ связана с $\Delta E_{\text{эф}}^*$

$$\Delta E_{\text{эф}}^{*'} = \Delta E_{\text{эф}}^* + \Delta H_{AB}. \quad (32)$$

Как только образуется молекула AB_s , она может или опять диссоциировать на $A_s + B_s$, или десорбироваться как AB_g , что может быть записано в виде



Для рекомбинационной десорбции (33) эффективная константа скорости $\tilde{k}_{\text{эф}}$ может быть выражена следующим образом [35]:

$$\tilde{k}_{\text{эф}} = k_{\text{эф}} k_{\text{дес}} / (k'_{\text{эф}} + k_{\text{дес}}). \quad (34)$$

Комбинируя с уравнениями (14) и (16) и с учетом того, что $\Delta E_{\text{дес}}^* = Q_{AB}$, для эффективной энергии десорбции $\Delta \tilde{E}_{\text{эф}}^*$ получим выражение

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{E}_{\text{эф}}^* &= -\frac{d \ln \tilde{k}_{\text{эф}}}{d(1/T)} = \\ &= \frac{(Q_{AB} + \Delta H_{AB}) k'_{\text{эф}} + \Delta E_{\text{эф}}^* k_{\text{дес}}}{k'_{\text{эф}} + k_{\text{дес}}}, \end{aligned} \quad (35)$$

которое лежит между $Q_{AB} + \Delta H_{AB}$ и $\Delta E_{\text{эф}}^*$ (ср. уравнения (10) и (19)). В предельном случае $k'_{\text{эф}} \gg k_{\text{дес}}$ ($\Delta E_{\text{эф}}^* - \Delta H_{AB} \ll Q_{AB}$) эффективная энергия равна

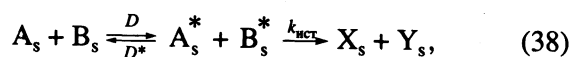
$$\Delta \tilde{E}_{\text{эф}}^* \approx \Delta H_{AB} + Q_{AB} \quad (36)$$

и определяется чистой термодинамикой рекомбинации и десорбции и не зависит от диффузионного вклада. В другом предельном случае $k'_{\text{эф}} \ll k_{\text{дес}}$ ($\Delta E_{\text{эф}}^* - \Delta H_{AB} \gg Q_{AB}$) эффективная энергия

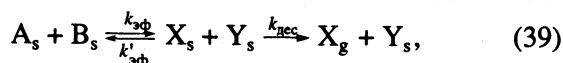
$$\Delta \tilde{E}_{\text{эф}}^* \approx \Delta E_{\text{эф}}^* \quad (37)$$

определяется рекомбинацией $A_s + B_s$ и, следовательно, может (или нет) определяться диффузией, в зависимости от соотношения величин $\Delta E_{\text{диф, А+В}}^*$ и $\Delta E_{\text{ист, А+В}}^*$ (см. выше).

Наконец, рассмотрим реакцию диспропорционирования



которая аналогична реакции (12) с тем лишь различием, что AB_s теперь представляет смесь двух адсорбированных веществ X_s и Y_s . Так как метод ВОС-МР считает диспропорционирование подобным рекомбинации-диссоциации [16], мы можем использовать те же выражения, полученные ранее для $\Delta E_{\text{диф}}^*$, $\Delta E_{\text{ист}}^*$ и $\Delta E_{\text{эф}}^*$. Более того, аналогично уравнению (33) мы можем представить рекомбинационную десорбцию в виде

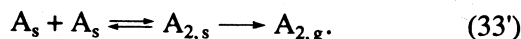


где X_s десорбируется как X_g , и определить $\Delta \tilde{E}_{\text{эф}}^*$ по уравнению (35).

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим характерные примеры, включая общие типы рекомбинационных взаимодействий, таких как атом-атомные, атомно-молекулярные и молекулярно-молекулярные. Так как описанный формализм ВОС-МР приведен для низких степеней покрытия ($\theta < 1/n$ для поверхности с единичными ячейками M_n) [15], соответствующие экспериментальные данные для сравнения будут взяты для низких степеней покрытия (определенных и предполагаемых).

Начнем с гомоатомной рекомбинационной десорбции



Для типичных адсорбционных атомов, таких как $A = \text{H}, \text{O}$ или N , рекомбинация $2A_s \longrightarrow A_{2,s}$ сильно экзотермична ($\Delta H_{A_2} \gg 0$) на поверхности практически всех переходных металлов [15, 16, 22 - 27]. Таким образом, диффузионным вкладом можно пренебречь, уравнение (29) справедливо, и для рекомбинационной десорбции (33') эффективная энергия равна либо (ср. уравнение (36))

$$\Delta \tilde{E}_{\text{эф}}^* = \Delta H_{A_2} + Q_{A_2}, \quad (36')$$

либо (ср. уравнения (16), (29) и (37))

$$\Delta \tilde{E}_{\text{эф}}^* \approx \Delta E_{\text{ист}, A+A}^* = \frac{1}{4}Q_A + \frac{1}{2}\Delta H_{A_2}. \quad (16')$$

Выбор определяется в конечном счете тем, активирован или нет процесс диссоциации промежуточного предшественника из газовой фазы $A_{2,g} \longrightarrow A_{2,s} \longrightarrow 2A_s$. Так как эта ВОС-МР-картина уже достаточно подробно обсуждалась (в согласии с экспериментом) [16, 22 - 27], ничего нового здесь мы добавить не можем.

Гетероатомные ($A \neq B$) рекомбинации (27) могут показать более разнообразное поведение, так как реакции могут быть не только эндотермическими или термонейтральными, но и экзотермическими. Хотя соответствующие экспериментальные данные обычно неполны, надежные примеры могут быть найдены; некоторые из них приведены в таблице. Рекомбинация $N_s + O_s \longrightarrow \text{NO}_s$ сильно

Энергетика некоторых реакций рекомбинации $A_s + B_s \longrightarrow AB_s$ (ккал/моль)

AB	Поверхность	D_{AB}	Q_{AB}	Q_A	Q_B	ΔH_{AB}	$\Delta E_{\text{ист}, A+B}^*$ (19)
NO	Pt(111)	151	26	116	85	24	37
	Rh(111)	151	26	116	102	41	48
	Re(001)	151	37	142	125	79	79
CO	Ni(111)	257	27	171	115	2	35
	Ni(100)	257	30	171	130	14	44
	W(110)	257	36	200	125	32	54
	Pt(111)	257	32	171	85	-33	12
OH	Pt(111)	257	32	150	85	-54	0
	Ag(110)	102	60	85	61	-16	10
H ₂ O	Ag(110)	102	55	80	52	-25	7
	Pt(111)	221	10	60	61	-8	11
C ₃ H ₅ OH	Ag(110)	221	9	55	52	-21	3
	Ag(110)	918	14	55	25	-14	2
C ₆ H ₁₀	Ag(110)	1529 [37]	19	25	25	-26	0

Примечание. Приведены экспериментальные величины энергий связи D_{AB} [36] и Q [16, 22 - 27] для газовой фазы (если не отмечено особо); объяснения см. текст. Значение Q_{AB} для Re(001) вычислено методом ВОС-МР [26]. Для W(110) и Pt(111) приведены предполагаемые величины Q_A , полученные экстраполяцией [22]; $D_{C_3H_5} = 736$ ккал/моль [27].

экзотермична на поверхности всех переходных металлов, например, $\Delta H_{\text{NO}} = 24, 41$ и 79 ккал/моль на Pt(111), Rh(111) и Re(001) соответственно.

Влияние диффузии на $\Delta E_{\text{эф}}^*$ должно быть несущественным и можно предположить, что $\Delta E_{\text{эф}}^* \approx \Delta E_{\text{ист}}^*$, как мы сделали ранее [26], в хорошем согласии с экспериментом. Что касается рекомбинации $\text{C}_s + \text{O}_s \rightarrow \text{CO}_s$, экспериментальная величина Q_{C} известна только для Ni(111) и Ni(100) [38]. Для Ni(111) реакция слегка эндотермична с $\Delta H_{\text{CO}} = 2$ ккал/моль. Эндотермичность растет для Ni(100) и поверхностей более активных металлов, таких как Fe, Re или W (где величины Q_{C} и/или Q_{O} , по-видимому, могут быть выше [15]). В частности, для W(110) мы оценили $\Delta H_{\text{CO}} = 32$ ккал/моль.

Во всех этих случаях влияние диффузии на $\Delta E_{\text{эф}}^*$ может быть незначительным, что объясняется успехом ВОС-МР-обработки данных для реакции $\text{C}_s + \text{O}_s \rightleftharpoons \text{CO}_s$ на поверхностях Ni, Fe, Re и W [22].

Однако для поверхностей менее активных металлов (с меньшими величинами Q_{C} и/или Q_{O}) рекомбинация $\text{C}_s + \text{O}_s \rightarrow \text{CO}_s$ может стать (очень) экзотермичной. Например, на Pt(111) величина ΔH_{CO} может быть оценена как -33 или даже -54 ккал/моль (в зависимости от выбора Q_{C} [22]). В этих случаях истинная энергия активации $\Delta E_{\text{ист}, \text{C}+\text{O}}^*$ будет 12 или ~ 0 ккал/моль соответственно. Что касается энергии диффузии, на Pt(111) экспериментальные величины $\Delta E_{\text{диф}, \text{O}}^*$ и $\Delta E_{\text{диф}, \text{C}}^*$ равны 16 [13] и 30 [14] ккал/моль соответственно. Таким образом, из уравнения (22) следует, что энергия взаимной диффузии $\Delta E_{\text{диф}, \text{C}+\text{O}}^*$ должна быть между 16 и 30 ккал/моль, вероятно, (ср. уравнение (38)) около 21 ккал/моль.

Так как $\Delta E_{\text{диф}, \text{C}+\text{O}}^* \gg \Delta E_{\text{ист}, \text{C}+\text{O}}^*$, рекомбинация $\text{C}_s + \text{O}_s \rightarrow \text{CO}_s$ на Pt(111) должна быть диффузионно-контролируемой. Это предсказание модели (новое и отличное от нашего прежнего ВОС-МР-анализа [22]) ждет экспериментального подтверждения.

Рассмотрим теперь другую гетероатомную рекомбинацию $\text{O}_s + \text{H}_s \rightarrow \text{OH}_s$. Экспериментальные оценки Q_{OH} имеются только для нескольких поверхностей наименее активных металлов, таких как Pt, Pd, Cu и Ag [27]. Наиболее надежные величины $Q_{\text{OH}} \approx 60$ ккал/моль для Pt, полученные при низких степенях покрытия, находятся в хорошем согласии с ЛИД-данными для Pt-проволоки [39] и кинетическими измерениями на Pt(111) [40]. Для поверхностей других металлов величины Q_{OH} оценивались только из некоторых термодинами-

ческих построений, например, $Q_{\text{OH}} \approx 55$ ккал/моль для Ag(110) [41]. Итак, для образования и превращений OH_s мы ограничим наш анализ рассмотрением Pt(111) (более точный) и Ag(110) (менее точный).

Из таблицы видно, что рекомбинация $\text{O}_s + \text{H}_s \rightarrow \text{OH}_s$ экзотермична с $\Delta H = -16$ и -25 ккал/моль для Pt(111) и Ag(110) соответственно. На опыте значение D_{H} превышает D_{O} на $10 - 15$ порядков величины [12], так что мы можем уверенно предположить $\Delta E_{\text{диф}, \text{O}+\text{H}}^* \approx \Delta E_{\text{диф}, \text{H}}^*$.

На Pt(111) экспериментальная величина $\Delta E_{\text{диф}, \text{H}}^* = 7$ ккал/моль, в отличном согласии с ВОС-МР-значением (6 ккал/моль, см. уравнение (7) для $n = 3$). Истинная ВОС-МР-энергия ($\Delta E_{\text{ист}, \text{O}+\text{H}}^* = 10$ ккал/моль) больше, чем $\Delta E_{\text{диф}, \text{O}+\text{H}}^*$. Следовательно, экспериментальная (кинетическая) оценка $\Delta E_{\text{эф}, \text{O}+\text{H}}^* \leq 13$ ккал/моль [40] близка к истинной энергии $\Delta E_{\text{ист}, \text{O}+\text{H}}^*$. Для поверхности Ag(110), где реакция $\text{H}_s + \text{O}_s \rightarrow \text{OH}_s$ оказывается более экзотермичной, ВОС-МР-величина $\Delta E_{\text{ист}, \text{O}+\text{H}}^* \approx 2 - 3$ ккал/моль может стать меньше, чем $\Delta E_{\text{диф}, \text{O}+\text{H}}^* \approx \Delta E_{\text{диф}, \text{H}}^* \approx 7$ ккал/моль (в предположении, что она близка к полученной для Pt(111), см. ниже). В этом случае эффективная энергия $\Delta E_{\text{эф}, \text{O}+\text{H}}^*$ будет ближе к энергии диффузии $\Delta E_{\text{диф}, \text{O}+\text{H}}^* \approx \Delta E_{\text{диф}, \text{H}}^*$, и выводы модели могут быть проверены экспериментально.

Аналогичные сравнения с экспериментом для атомно-молекулярной и молекулярно-молекулярной рекомбинации затруднены недостатком экспериментальных данных о (D и) $\Delta E_{\text{диф}}^*$ для молекул. Мы рассмотрим только некоторые примеры, где в дополнение к имеющимся экспериментальным данным об энергетике реакций могут быть сделаны предположения о $\Delta E_{\text{диф}}^*$. Рассмотрим сначала реакцию $\text{H}_s + \text{OH}_s \rightarrow \text{H}_2\text{O}_s$, которая немного экзотермична ($\Delta H = -8$ ккал/моль) на Pt(111). Предполагая диффузию OH_s квазиатомной, мы оценили (ср. уравнение (7) для $n = 3$) величину $\Delta E_{\text{диф}, \text{OH}}^* = 0.1 Q_{\text{OH}} \approx 6$ ккал/моль, которая близка к $\Delta E_{\text{диф}, \text{H}}^* = 7$ ккал/моль [12]. Так, согласно уравнению (22), энергия взаимной диффузии должна быть $\Delta E_{\text{диф}, \text{OH}+\text{H}}^* \approx 6 - 7$ ккал/моль, что меньше ВОС-МР-оценки истинной энергии $\Delta E_{\text{ист}, \text{OH}+\text{H}}^* = 11$ ккал/моль. Следовательно, экспериментальная

оценка ($\Delta E_{\text{эф, OH} + \text{H}}^* = 16$ ккал/моль [40]) ближе к $\Delta E_{\text{ист}}^*$, чем к $\Delta E_{\text{диф}}^*$.

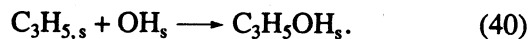
На Ag(110) реакция $\text{OH}_s + \text{H}_s \rightarrow \text{H}_2\text{O}_s$, как оказалось, более экзотермична ($\Delta H = -21$ ккал/моль), так что истинная энергия составляет всего $\Delta E_{\text{ист, OH} + \text{H}}^* = 3$ ккал/моль. Так как нет никаких экспериментальных данных о диффузии для поверхностей, попробуем сделать некоторые оценки. На поверхности Ag(110), которая более открыта, чем Ag(100), отношение γ_n будет более, чем 0.14 (см. уравнение (7) для $n > 4$), так что энергия диффузии для OH_s будет, по крайней мере, $\Delta E_{\text{диф, OH}}^* \geq 0.14 Q_{\text{OH}} = 8$ ккал/моль. Ожидается, что энергия $\Delta E_{\text{диф, H}}^*$ будет близка к полученной для Pt(111) (в то время как при переходе от Pt(111) к Ag(110) значение Q_{H} немного уменьшается, но γ_n уменьшается), а именно $\Delta E_{\text{диф, H}}^* \approx 0.14 \times 0.52 \approx 7$ ккал/моль. Таким образом, энергия внутренней диффузии $\Delta E_{\text{диф, OH} + \text{H}}^* = 7 - 8$ ккал/моль оказывается больше, чем истинная энергия $\Delta E_{\text{ист, OH} + \text{H}}^* \approx 3$ ккал/моль. Тогда рекомбинация $\text{H}_s + \text{OH}_s \rightarrow \text{H}_2\text{O}_s$ на Ag(110) в отличие от Pt(111) будет диффузионно-контролируемой. Интересно проверить это предсказание модели.

Рекомбинационное диспропорционирование $\text{OH}_s + \text{OH}_s \rightarrow \text{H}_2\text{O}_s + \text{O}_s$ эндотермично и на Pt(111), и на Ag(110) с $\Delta H = 8$ и 4 ккал/моль соответственно. Таким образом, эта рекомбинация определяется реакционной способностью реагентов с $\Delta E_{\text{ист, OH} + \text{OH}}^* = 19$ ккал/моль на Pt(111) и 16 ккал/моль на Ag(110). Соответственно для обратной реакции $\text{H}_2\text{O}_s + \text{O}_s \rightarrow \text{OH}_s + \text{OH}_s$ вычисленные энергии равны 11 и 12 ккал/моль. Эти ВОС-МР-величины находятся в исключительном согласии с экспериментальными оценками: 10 ккал/моль для Pt(111) [40, 42] и 12 ккал/моль для Ag(110) [43].

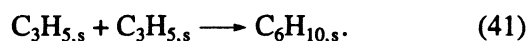
Рассмотрим теперь рекомбинационную десорбцию $\text{OH}_s + \text{OH}_s \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_s + \text{O}_s \rightarrow \text{H}_2\text{O}_g + \text{O}_s$. Из уравнений (48), (52) и приведенных выше оценок следует, что эффективная энергия активации $\tilde{\Delta E}_{\text{эф}}^*$ должна быть между ($Q_{\text{AB}} + \Delta H_{\text{AB}}$ и $\Delta E_{\text{эф}}^*$): 18 и 19 ккал/моль для Pt(111) и 13 и 16 ккал/моль для Ag(110). Эти предсказания ВОС-МР находятся в отличном согласии с экспериментальной оценкой 18 ккал/моль для Pt(111) [40] и разумном согласии с экспериментальной оценкой 19 - 22 ккал/моль для Ag(110) [43, 44].

Диспропорционирование $\text{OH}_s + \text{OH}_s \rightarrow \text{H}_2\text{O}_s + \text{O}_s$ уже рассматривалось как пример молекуляр-

но-молекулярной рекомбинации. Рассмотрим теперь более интересный случай, а именно рекомбинацию аллильного и гидроксильного радикалов с образованием аллилового спирта



Недавно она, так же как и другие реакции аллильного радикала, наблюдалась на Ag(110) [45, 46]. Из таблицы следует, что реакция (40) экзотермична с $\Delta H = -14$ ккал/моль и истинная энергия активации $\Delta E_{\text{ист, C}_3\text{H}_5 + \text{OH}}^* = 2$ ккал/моль. Энергия диффузии OH_s должна быть, по крайней мере, 8 ккал/моль (см. выше). Вопрос в том, какова энергия диффузии для C_3H_5 . В отличие от ОН-радикала, который координирован с одной единичной ячейкой, аллильный радикал ди- (или три-) координирован как π - C_3H_5 [27, 45], перекрываясь, по крайней мере, с двумя соседними единичными ячейками. Таким образом, если OH_s может диффундировать прыжками, C_3H_5 , наиболее вероятно, — нет. Следовательно, мы не можем узнать отношение γ для C_3H_5 , чтобы вычислить $\Delta E_{\text{диф, C}_3\text{H}_5}^* = \gamma Q_{\text{C}_3\text{H}_5}$. Мы можем, однако, оценить $\Delta E_{\text{диф, C}_3\text{H}_5}^*$, анализируя рекомбинацию двух аллильных радикалов в диаллил



Эта реакция высоко экзотермична ($\Delta H = -26$ ккал/моль) с истинной энергией активации, близкой к нулю [27], что приводит к $\Delta E_{\text{эф}}^* \approx \Delta E_{\text{диф, C}_3\text{H}_5}^*$. Экспериментальная величина $\Delta E_{\text{эф}}^* \geq 15 - 19$ ккал/моль (в зависимости от степени покрытия) [45], так что энергия взаимной диффузии $\Delta E_{\text{диф, C}_3\text{H}_5 + \text{OH}}^*$ должна быть между ≥ 8 и $\geq 15 - 19$ ккал/моль, вероятно, (см. уравнение (23)) около 10 - 11 ккал/моль. Так как величина $\Delta E_{\text{ист, C}_3\text{H}_5 + \text{OH}}^*$ незначительна (2 ккал/моль), мы можем уверенно предположить $\Delta E_{\text{эф}}^* \approx \Delta E_{\text{диф, C}_3\text{H}_5 + \text{OH}}^* \geq 10 - 11$ ккал/моль, в хорошем согласии с экспериментальной оценкой 12 ккал/моль при конечной степени заполнения [45, 46].

Следует добавить, что высокое значение $\Delta E_{\text{диф, C}_3\text{H}_5}^* \geq 15 - 19$ ккал/моль может быть объяснено, если C_3H_5 -радикал диффундирует подобно n -алканам на Ru(001), где предлагаемый механизм предполагает последовательность вращений цепи, включающих и концевые, и центральные сегменты [18, 19]. В самом деле, минимальная энергия вращения концевого сегмента есть разность

энергий ди- и монокоординации $C_3H_{5,s}$, которая на Ag составляет ~8 ккал/моль [27], и для π -аллильного радикала в газовой фазе энергия вращения (центрального сегмента) вокруг связи $H_2C \cdots CHCH_2$ составляет ~15 ккал/моль [47].

Число примеров может быть легко увеличено. В принципе, любая реакция рекомбинации может пойти по этому пути, если параметры уравнений (18) и (35) известны из эксперимента и/или могут быть вычислены. В настоящее время наибольшее препятствие – недостаток экспериментальных данных о D , D_0 и $\Delta E_{\text{диф}}^*$ для молекул, за исключением CO, что мешает сделать разумные предположения о возможных величинах $\Delta E_{\text{диф}}^*$.

Другой недостаток в том, что величины $\Delta E_{\text{диф}}^*$ могут сильно зависеть от используемой экспериментальной техники. Например, для CO на Pt(111) в различных исследованиях приводятся примерно одинаковые величины D (300 K) $\approx 10^{-9} - 10^{-10}$ см²/с, но получаемая область значений $\Delta E_{\text{диф}}^* = 4 - 13$ ккал/моль компенсируется приближенными величинами D_0 [10]. Теоретические вычисления D и $\Delta E_{\text{диф}}^*$ для молекул, представляющих интерес с точки зрения химии, так же как квантово-химические вычисления истинной энергии активации $\Delta E_{\text{ист}}^*$, по-видимому, не могут быть осуществлены в ближайшем будущем. Пока развиваются лучшие теоретические приближения, феноменологическая ВОС-МР-модель может быть использована для получения разумных оценок $\Delta E_{\text{диф}}^*$ для атомов и атомоподобных радикалов (таких как OH) и $\Delta E_{\text{ист}}^*$ для ряда поверхностных реакций, чтобы предвидеть влияние диффузии на активность поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для поверхностных реакций рекомбинации и рекомбинационной десорбции мы развили простой аналитический формализм, чтобы связать эффективную энергию активации $\Delta E_{\text{эф}}^*$ и истинную энергию $\Delta E_{\text{ист}}^*$. Метод ВОС-МР использован для вычисления $\Delta E_{\text{диф}}^*$ для атомов и атомоподобных радикалов и $\Delta E_{\text{ист}}^*$ для поверхностных реакций. При условии, что необходимые параметры известны из эксперимента или вычислений, формализм позволяет предсказать влияние диффузии на поверхностные реакции, главное – различить диффузионно-контролируемые случаи от контролируемых реакционной способностью ре-

агентов. Характерные примеры включали гомоатомные ($2A_s \rightarrow A_{2,s} \rightarrow A_{2,g}$, $A = H, O, N$) и гетероатомные ($C_s + O_s \rightarrow CO_s$) рекомбинации на поверхностях переходных металлов, так же как и более сложные реакции, такие как $O_s + H_s \rightarrow OH_s$, $2OH_s \rightleftharpoons H_2O_s + O_s \rightarrow H_2O_g + O_s$ и $C_3H_{5,s} + OH_s \rightarrow C_3H_5OH_s$ на Pt(111) и Ag(110), и находились в хорошем согласии с экспериментом. Оказалось, что модель находит довольно широкое применение, ее основное достоинство – простота и приемлемая точность вычислений многих параметров. Более того, в некоторых случаях (например, эндотермической атомной рекомбинации) вывод (о контроле реакционной способностью реагентов) следует без проведения вычислений. Главный недостаток – модель основана только на энергетике, так что границы применимости неопределенны, особенно в отсутствие надежных экспериментальных данных. Мы надеемся, что наша простая модель, связывающая эффективную и истинную энергии активации и энергию диффузии, стимулирует дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования поверхностной диффузии и реакционной способности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. King D.A. // J. Vac. Sci. Technol. 1980. V. 17. P. 241.
2. Kapoor A., Yang R.T., Wong C. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1989. V. 31. P. 129.
3. Kapoor A., Yang R.T., Wong C. // Ibid. 1989. V. 31. P. 158.
4. Baetzold R.C. // Metal-Surface Reaction Energetics: Theory and Applications to Heterogeneous Catalysis, Chemisorption, and Surface Diffusion / Ed. by E. Shustorovich. N.Y.: VCH Publishers, 1991. Ch. 3.
5. Doll J.D., Voter A.F. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1987. V. 38. P. 413.
6. Gomer R. // Rep. Prog. Phys. 1990. V. 53. P. 917.
7. Rice B.M., Murphy C.S., Garrett B.C. // Surf. Sci. 1992. V. 276. P. 226.
8. Sanders D.E., DePristo A.E. // Surg. Sci. Lett. 1992. V. 264. P. L169.
9. Seebauer E.G., Kong A.C.F., Schmidt L.D. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 6597.
10. Kwasnewski V.J., Schmidt // Surf. Sci. 1992. V. 274. P. 329.
11. Brand J.L., Arena M.V., Deckert A.A., George S.M. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 5136.
12. Seebauer E.G., Kong A.C.F., Schmidt L.D. // Ibid. 1988. V. 88. P. 6597.
13. Palmer R.L. // J. Vac. Sci. Technol. 1975. V. 12. P. 1403.
14. Martin M.T., Hudson J.B. // Ibid. 1978. V. 15. P. 474.
15. Shustorovich E. // Surf. Sci. Rpt. 1986. V. 6. P. 1.
16. Shustorovich E. // Adv. Catal. 1990. V. 37. P. 101.
17. Dobbs K.D., Doren D.J. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 3722.
18. Cohen D., Zeiri Y. // Ibid. 1992. V. 97. P. 1531.

19. *Cohen D., Zeiri Y.* // Surf. Sci. 1992. V. 274. P. 173.
20. *Halstead D., Holloway S.* // Metal-Surface Reaction Energetics: Theory and Applications to Heterogeneous Catalysis, Chemisorption, and Surface Diffusion / Ed. by E. Shustorovich. N.Y.: VCH Publishers, 1991. Ch. 4.
21. *Siegbahn P.E.M., Wahlgren U.* // Ibid. Ch. 1.
22. *Shustorovich E., Bell A.T.* // J. Catal. 1990. V. 121. P. 1.
23. *Shustorovich E., Bell A.T.* // Surf. Sci. 1991. V. 248. P. 359.
24. *Shustorovich E., Bell A.T.* // Surf. Sci. Lett. 1991. V. 259. P. L791.
25. *Shustorovich E., Bell A.T.* // Surf. Sci. 1992. V. 268. P. 397.
26. *Shustorovich E., Bell A.T.* // Ibid. 1993. V. 289. P. 127.
27. *Shustorovich E., Bell A.T.* // Ibid. 1992. V. 279. P. 355.
28. *Freeman D.L., Doll J.D.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 6002.
29. *Freeman D.L., Doll J.D.* // Ibid. 1983. V. 79. P. 2343.
30. *Smoluchowski M.V.* // Z. Phys. Chem. 1917. B. 92. S. 129.
31. *Chandrasekhar S.* // Rev. Mod. Phys. 1943. V. 15. P. 1.
32. *Collins F.C., Kimball G.E.* // J. Colloid Sci. 1949. V. 4. P. 425.
33. *Keizer J.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 5052.
34. *Sohn H.Y., Merrill R.P., Petersen E.E.* // Chem. Eng. Sci. 1970. V. 25. P. 399.
35. *Weinberg W.H.* // Kinetics of Interface Reactions / Ed. by M. Grunze, H.J. Krenzer. N.Y.: Springer, 1987. P. 103 - 104.
36. CRC Handbook of Chemistry and Physics Boca Raton, FL: CRC Press, 1984 - 1985. P. F171 - 190.
37. *Cox J.D., Pilcher G.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N.Y.: Acad. Press, 1970. P. 148.
38. *Isett L.C., Blakely J.M.* // Surf. Sci. 1974. V. 43. P. 493.
39. *Mooney C.E., Anderson L.C., Lansford J.H.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 6070.
40. *Anton A.B., Cadogan D.C.* // Surf. Sci. Lett. 1990. V. 239. P. L548.
41. *Bange K., Madey T.E., Sass J.K., Stuve E.M.* // Ibid. 1987. V. 183. P. 334.
42. *Greighton J.R., White J.M.* // Ibid. 1984. V. 136. P. 449.
43. *Stuve E.M., Madix R.J., Sexton B.A.* // Ibid. 1981. V. 111. P. 11.
44. *Jorgensen S.W., Sault A.G., Madix R.J.* // Langmuir. 1985. V. 1. P. 526.
45. *Carter R.N., Anton A.B., Apai G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 4410.
46. *Carter R.N., Anton A.B., Apai G.* // Surf. Sci. 1993. V. 290. P. 319.
47. *Feller D., Davidson E.R., Borden W.T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 2513.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 634.0.864.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛИГНИНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА
МЕТОДАМИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
И ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1994 г. Н. А. Мамлеева, А. Н. Митрофанова, Е. М. Бенько, О. М. Книпович, В. В. Луний

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

Поступила в редакцию 09.04.93 г.

Исследованы превращения лигнина (ЛГ) под действием атомарного кислорода (АК), полученного плазмохимическим методом. Путем сопоставления динамики изменения ИК-спектров полимера в зависимости от времени экспозиции в струе АК показано, что превращения макромолекулы ЛГ обусловлены сочетанием взаимосвязанных реакций дегидратации, окисления, деструкции связей и процессами конденсации. Показано, что кратковременная обработка полимера АК благоприятствует образованию кислородсодержащих функциональных групп. Обнаружено возрастание концентрации полиядерных ароматических структур и других продуктов конденсации при повышении температуры и увеличении продолжительности обработки ЛГ. На основании данных молекулярно-массового анализа подтвержден вывод об образовании в твердой фазе ЛГ продуктов полимеризации.

Известно, что обработка полимеров атомарным кислородом (АК), полученным плазмохимическим методом, позволяет провести эффективное травление поверхности полимера. Методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) показано, что действие АК вызывает деструкцию молекул полиэтилена и хлорметилполистирола, обусловленную разрывом алифатических и ароматических связей С-С, связи С-Сl, и сопровождается окислением фрагментов макромолекулы [1, 2].

Исследование воздействия АК на порошок лигнина (ЛГ) показало, что деструкция полимера сопровождается разрывом эфирных связей С-О, ароматических и алифатических связей С-С и С-Н, образованием карбоксильных и карбонильных групп [3]. Одновременно с разрывом связей в твердой фазе идут процессы конденсации, которые приводят к образованию полиядерных ароматических структур. Однако результаты работы [3] не позволили сделать определенный вывод о преобладающей роли какого-либо из процессов – окисления, фрагментации или конденсации (полимеризации) в превращениях ЛГ под действием АК.

Для установления соотношения между указанными процессами при действии АК на ЛГ в данной работе методом ИКС проведено исследование превращений полимера при различных временах экспозиции в струе АК при температурах 20 и 120°C. Молекулярно-массовый анализ препаратов исходного и обработанного АК полимера проведен методом эксклюзионной жидкостной хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил сульфатный лигнин ели (Германия), предварительно спрессованный в пластинку площадью 0.8 см² и толщиной ~200 мкм ($m = 0.100$ г). Пластинку подвергали воздействию АК, полученного плазмохимическим методом, как описано в [3]. В месте экспозиции образца концентрация АК составляла $(3 - 5) \times 10^{15}$ атом/см³. Через определенные промежутки времени обработку прекращали, пластинку взвешивали, часть ее оставляли для последующего анализа. Затем остаток с известной массой вновь подвергали действию АК. Таким образом было проведено три независимых серии опытов.

Инфракрасные спектры твердых образцов ЛГ регистрировали на приборе "Specord 75IR". Образцы ЛГ запрессовывали в таблетки с KBr, содержащим 0.3% K₄Fe(CN)₆ (ЛГ : KBr = 1 : 100). Обработку ИК-спектров проводили по методике, принятой для ЛГ и его производных [4]. Относительную оптическую плотность (ООП) рассчитывали как среднее арифметическое для трех одинаковых образцов с указанием среднеквадратичного отклонения. Величину ООП для данной частоты ν определяли как отношение оптической плотности данной полосы (ОП _{ν}) к оптической плотности полосы $\nu = 580$ см⁻¹, принадлежащей K₄Fe(CN)₆, используемой нами в качестве внешнего стандарта.

Молекулярно-массовый анализ препаратов ЛГ осуществляли с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии по методике [5]. Эксперименты проводили на жидкостном хроматографе

фирмы "Bio-Rad" (США). В качестве адсорбента использовали сферон Р-1000; элюирование проводили N,N-диметилформамидом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные измерений ИК-спектров поглощения позволяют проследить за динамикой изменения содержания различных групп в ходе обработки полимера АК. Изменения ИК-спектров ЛГ, обработанных АК в каждой из независимых серий, аналогично. На рис. 1 представлены результаты исследования методом ИКС образцов ЛГ, полученные в одной из серий эксперимента.

Как видно из рис. 1, действие АК на ЛГ приводит к постепенному уменьшению ООП полос поглощения $\nu = 1230, 1270 \text{ см}^{-1}$, соответствующих

колебаниям сирингильных и гваяцильных колец с валентными колебаниями групп С-О. По-видимому, под действием АК происходит разрыв связей С-О гваяцильных и сирингильных колец, что приводит к деметоксилированию полимера. Radикалы, образовавшиеся в ходе этого процесса, могут окисляться кислородом, а также вступать друг с другом в реакции конденсации с образованием как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений. Так, конденсацией фрагментов макромолекулы с участием углеродных атомов ароматических радикалов можно объяснить симбатное уменьшение ООП полос скелетных колебаний ароматических колец ($1595, 1515, 1430 \text{ см}^{-1}$). Образование новых арил-арильных связей (например, 5-5' [6]) приводит к ограничению скелетных колебаний ароматического ядра.

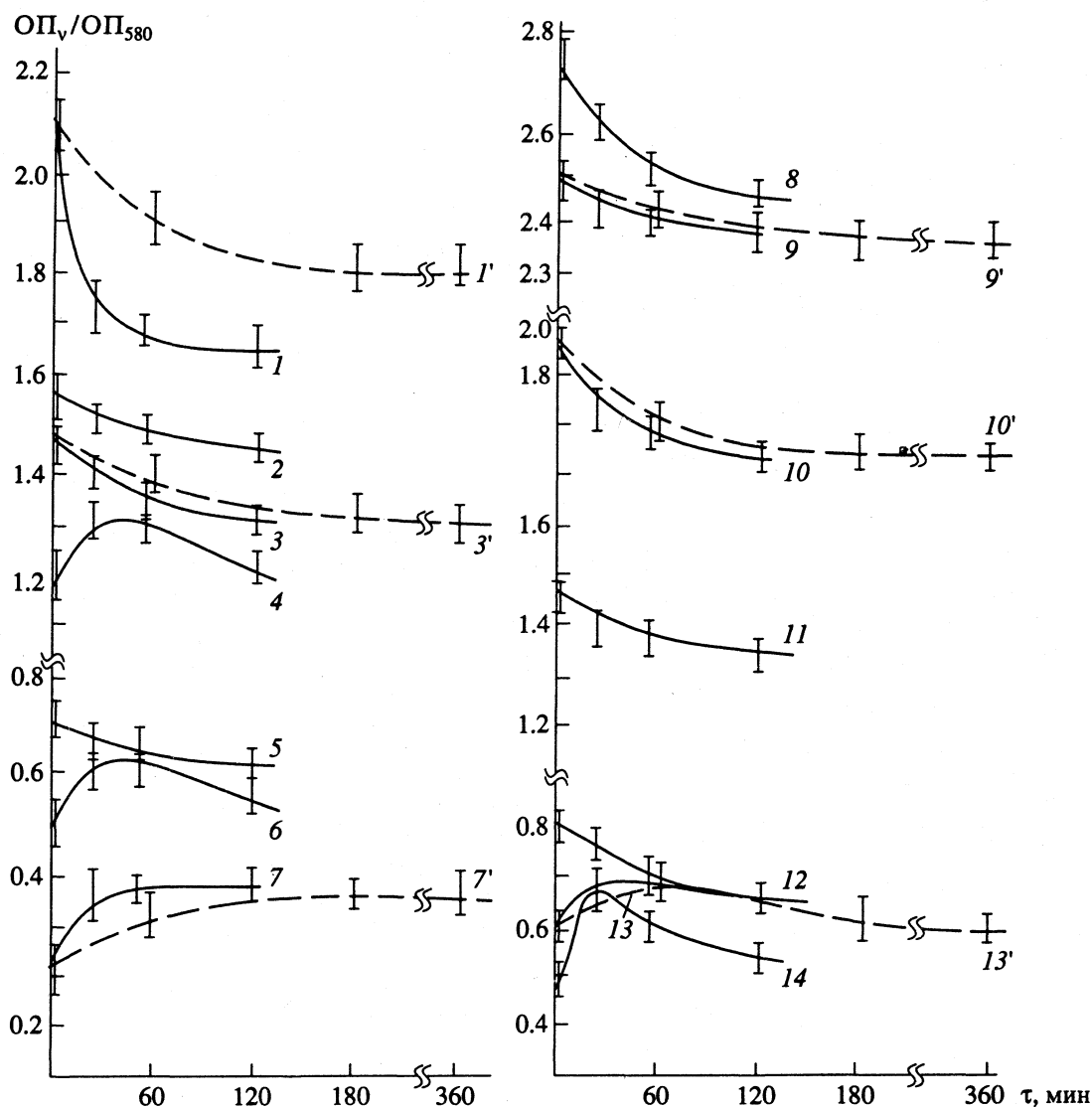


Рис 1. Зависимости относительной оптической плотности (OP_v / OP_{580}) ИК-полос поглощения образца от времени экспозиции в струе АК при 120°C (1 - 14), 20°C (1', 3', 7, 9, 10', 13') и следующих значениях $\nu, \text{ см}^{-1}$: 1, 1' - 3400, 2 - 1030, 3, 3' - 1430, 4 - 1080, 5 - 1660, 6 - 1715, 7, 7' - 855, 8 - 1515, 9, 9' - 1270, 10, 10' - 1230, 11 - 1595, 12 - 2940, 13, 13' - 875, 14 - 2820.

Другая возможность возникновения продуктов конденсации связана с образованием полиядерных конденсированных структур. Об их образовании свидетельствует возрастание ООП полос $\nu = 855, 815$ и 915 см^{-1} , соответствующих внеплоскостным деформационным колебаниям связей С–Н ароматического кольца. Интенсивное поглощение в этой области спектра характерно для соединений, состоящих из 5 - 6 конденсированных ядер [7], в которых ароматические связи С–Н имеют 1 - 2 соседних незамещенных атома водорода [8]. Его наблюдали в ИК-спектрах асфальтенов, графита, гуминовых кислот торфа, различных углеродистых материалов [7 - 10].

В ходе превращений ЛГ происходит существенное изменение строения алифатических цепей. В области частот $2940 - 2820 \text{ см}^{-1}$ наблюдается изменение формы полосы поглощения, особенностью которого является изменение соотношения интенсивностей поглощения в низко- и высокочастотных областях этой полосы. Так, например, отношение $\text{ООП}_{\nu}^*/\text{ООП}_{\nu}^{\circ}$ (где ООП_{ν}^* и ООП_{ν}° – полосы поглощения при частоте ν в ИК-спектре исходного и обработанного образца) после двухчасовой обработки ЛГ при 120°C составляет 0,90, 1,12 и 1,25 для частот $2940, 2875$ и 1820 см^{-1} соответственно. Зависимость ООП_{2940} от времени экспозиции образца имеет ниспадающий характер, ООП_{2920} – практически постоянна, а ООП_{2875} и ООП_{2820} проходят через максимум (рис. 1).

Следует отметить, что при всех рассматриваемых частотах измеряемая величина ОП и ООП обусловлена суперпозицией нескольких полос, соответствующих поглощению определенного вида колебаний [6]. Наиболее тривиальное объяснение наличия максимума на кривых 12 - 14 рис. 1 связано с представлением о наличии, по крайней мере, двух процессов, один из которых характеризуется уменьшением ООП с увеличением времени экспозиции образца, а второй – ее ростом. Можно предположить, что в рассматриваемом случае из-за деметоксилирования с увеличением продолжительности обработки образца АК снижается доля метоксильных групп, а относительное содержание метиленовых – увеличивается. Это предположение подтверждается и отмеченным выше относительным возрастанием ООП полос с более низкими частотами, где основной вклад в поглощение обусловлен валентными С–Н-колебаниями в метиленовых группах [11]. Увеличение содержания метиленовых групп в образце, обработанном АК, возможно при удлинении алифатических цепей в соединениях, являющихся продуктами конденсации алифатических радикалов, образовавшихся при фрагментации макромолекулы.

Возрастание ООП_{1715} в первые 20 мин обработки полимера АК ($t = 120^{\circ}\text{C}$) указывает на увеличение содержания карбоксильных групп и карбониллов несопряженных кетонов [6]. Рост содержания

этих групп может быть связан с окислением гидроксильных групп в первичных и вторичных спиртах, а также с окислением фрагментов полимера, первоначально образовавшихся при деструкции простых эфирных связей. Увеличение продолжительности обработки полимера АК приводит к уменьшению содержания алифатических карбонильных и карбоксильных групп, что объясняется, вероятно, их окислением, например, до CO_2 .

Уменьшение ООП_{1660} , соответствующего валентным колебаниям групп С=О в сопряженных арилкетонах, свидетельствует об окислении этих групп в присутствии АК.

Динамика изменения полос 1030 и 1080 см^{-1} дополняет картину превращений ЛГ в струе АК. Полоса $\nu = 1030 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным С–О-колебаниям в первичных спиртах [6]. Под влиянием атомарного кислорода ООП_{1030} уменьшается, что можно объяснить как окислением ОН-групп, так и дегидратацией спиртов. Вследствие дегидратации снижается концентрация гидроксильных групп, возникают новые углерод-углеродные и простые эфирные связи [10]. Образованием последних можно объяснить и первоначальное возрастание ООП полосы $\nu = 1080 \text{ см}^{-1}$, соответствующей деформационным колебаниям групп С–О в простых эфирах и вторичных спиртах [6]. Длительная обработка полимера АК приводит к уменьшению величины ООП_{1080} вследствие дегидратации ЛГ с участием гидроксильных групп спиртов, а также к деструкции эфирных связей.

Уменьшение ООП_{3400} свидетельствует о разрушении сетки водородных связей в структуре исходного ЛГ. Как видно из рис. 1, повышение температуры до 120°C оказывает существенное влияние на этот процесс.

Сопоставление динамики изменения ИК-полос поглощения ЛГ, обработанного АК, показало, что принципиальных различий в ходе превращений ЛГ при различных температурах не имеется. В обоих случаях, вероятно, образуются одни и те же соединения, хотя при 20°C все процессы протекают медленнее.

Таким образом, под действием АК превращения макромолекулы ЛГ обусловлены сочетанием взаимосвязанных реакций дегидратации, окисления, деструкции связей и процессами конденсации. В зависимости от условий обработки ЛГ (температура, продолжительность) одни процессы преобладают над другими. Из данных ИКС очевидно, что, независимо от температуры, увеличение времени экспозиции благоприятствует образованию в твердой фазе продуктов конденсации.

Несмотря на то, что все описанные превращения ЛГ осуществляются в очень тонком поверхностном слое пластинки полимера, они сопровождаются заметным изменением массы образца (рис. 2). При 120°C за 20 мин обработки образца АК потеря массы составила 5%, а после двухчасовой

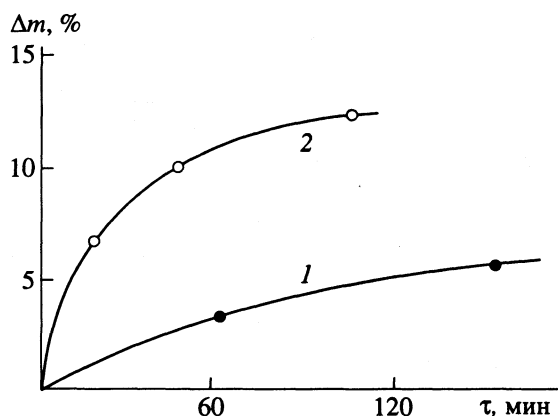


Рис. 2. Потеря массы образца (Δm) в зависимости от времени экспозиции (τ) в струе АК при 20 (1) и 120°C (2).

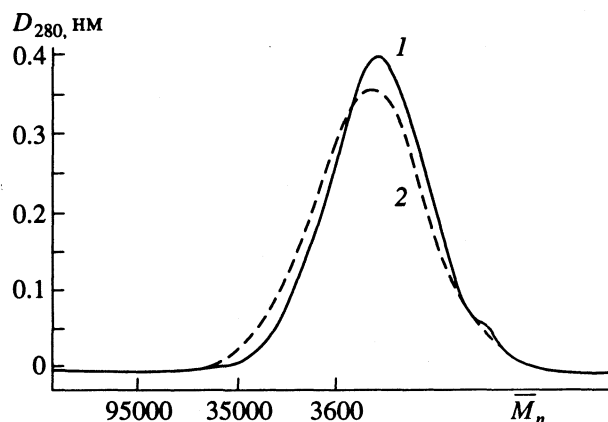


Рис. 3. Кривая гель-фильтрации исходного лигнина (1) и обработанного АК при 120°C в течение 120 мин (2).

обработки она достигает 12%. Обработка АК при 120°C также вызвала уменьшение массы образца. Уменьшение массы объясняется образованием низкомолекулярных продуктов и их удалением в условиях эксперимента с поверхности образца ЛГ. Отсутствие данных анализа газообразных продуктов превращения ЛГ не позволяет сделать определенные выводы относительно их состава. Однако результаты изучения ИК-спектров твердой фазы позволяют предположить, что в состав низкомолекулярных продуктов входит вода, CO_2 , возможно, CH_3OH и другие соединения.

По мере обработки образца АК изменяется его цвет от бурого до темно-серого. Изменение окраски хорошо согласуется с данными ИКС, согласно которым в твердой фазе образуются полиядерные ароматические структуры, характерные для различных углеродистых материалов [7, 10]. Образование твердого остатка черного цвета, нерастворимого в диметилсульфоксиде (ДМСО), спектр которого имеет много общего с ИК-спектрами углей, было установлено нами при обработке порошка лигнина атомарным кислородом [3].

Сопоставление кривых гель-фильтрации для исходного и обработанного ЛГ ($t = 120^\circ\text{C}$, $\tau = 120$ мин) – показало, что содержание высокомолекулярных соединений в образце полимера, обработанного АК, увеличивается (рис. 3). Из рис. 3 видно, что уменьшается содержание веществ с молекулярной массой менее 3600 и возрастает доля соединений с молекулярными массами от 4000 до 40000. Таким образом, совокупность химических реакций, протекающих в твердой фазе при действии АК, приводит к образованию соединений с широким спектром молекулярных масс.

Приведенные данные показывают, что действие АК на ЛГ приводит к образованию как растворимых, так и нерастворимых в ДМСО продуктов конденсации, содержание которых возрастает с увеличением времени экспозиции. Варьирование условий обработки полимера позволяет полу-

чать препараты с различным содержанием ароматических и кислородсодержащих функциональных групп. Содержание последних ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) растет при кратковременном воздействии АК; концентрация полиядерных ароматических структур, по-видимому, возрастает с увеличением продолжительности обработки и повышением температуры.

Результаты работы указывают на возможность направленного модифицирования ЛГ обработкой АК, что может быть использовано для получения на его основе материалов с различными физико-химическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багиров М.А., Горбунов А.М., Алимардов Р.С., Малинин В.П. // Докл. АН АзербССР. 1986. Т. 42. № 8. С. 42.
- Багиров М.А., Волченков Е.А., Кулиев А.Т., Осколотов В.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 42. Б. № 3. С. 572.
- Бенько Е.М., Книпович О.М., Мамлеева Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 518.
- Смилга А.К., Эриньш П.П., Закис Г.Ф., Гаварс М.П. // Химия древесины. 1975. № 1. С. 50.
- Нефедов П.П., Русаков А.Е., Иванов М.А., Щербаков Л.Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25. А. № 4. С. 673.
- Лигнины / Под ред. К.В. Сарканен, К.Х. Людвиг. М.: Мир, 1975. 672 с.
- Кронберг В.Ж., Шарапова Т.Е., Домбурз Г.Э. // Химия древесины. 1987. № 3. С. 59.
- Ларина Н.К., Касаточкин В.И. // Химия твердого топлива. 1969. № 4. С. 49.
- Бубновская А.М., Лихтенштейн В.И., Попов В.К., Русьянова Н.Л. // Там же. 1970. № 5. С. 23.
- Домбурз Г.Э., Шарапова Т.Е. // Химия древесины. 1978. № 3. С. 39.
- Смит А. // Прикладная спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 621.793.14

ЛАЗЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛА НА ДИЭЛЕКТРИК.
СИСТЕМЫ $Al_2O_3/Ni_mL_nX_k$ И $Al_2O_3/Cu(\text{трис})_mX_n \cdot kH_2O$

© 1994 г. Ю. В. Серянов, Е. М. Григорьева, Т. А. Большинскова,
Л. А. Фоменко, А. Д. Шебалдова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Поступила в редакцию 15.11.93 г.

На основе модельных представлений и экспериментальных данных проведены расчеты средней скорости осаждения металлического никеля и меди на подложки из оксида алюминия при локальном термическом разложении комплексов галогенидов никеля с органическими лигандами и комплексов галогенидов меди с *трис*-(оксиметил)аминометаном с помощью излучения непрерывного твердотельного лазера с длиной волны 1.064 мкм и интенсивностью 0.5 - 17.8 кВт/см². Показано, что наибольшие скорости роста никелевого осадка (до 49.4 мкм/с) и сканирования линий "скрытого" изображения (до 16 см/с) обеспечивает ацетилацетонат никеля с пороговой температурой полного разложения 773 К и энергией активации 103 кДж/моль; наибольшие скорости роста медного осадка (до 15 мкм/с) и сканирования линий изображения (до 1.6 см/с) обеспечивает комплекс $Cu(\text{трис})_3Br_2 \cdot H_2O$ с пороговой температурой полного разложения 923 К и энергией активации 74 кДж/моль. Однако установлено, что для практических приложений в фототермической лазерографии более удобен комплекс $Cu(\text{трис})(\text{трис-Н})I \cdot 0.5H_2O$, дающий скорость осаждения меди до 3.3 мкм/с и скорость сканирования линий до 0.12 см/с при пороговой температуре полного разложения 883 К и энергии активации 38 кДж/моль.

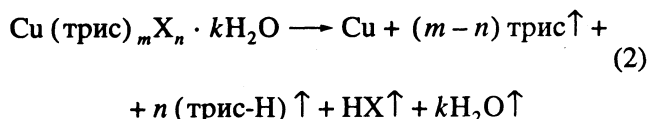
В продолжение исследований по поиску материалов фототермической лазерографии гибридных интегральных схем (ГИС) на подложках из Al_2O_3 [1, 2] в настоящей работе нами были изучены возможности применения для лазерно-термического формирования "скрытого" изображения топологии ГИС металлокомплексных систем с общими химическими формулами $Ni_mL_nX_k(I)$ и $Cu(\text{трис})_mX_n \cdot kH_2O(II)$, где L – органический лиганд, X = Cl, Br, I – галоген, трис = $NH_2C(CH_2OH)_3$ (*трис*-(оксиметил)аминометан), m, n и k – стехиометрические коэффициенты. Это направление поисковых исследований оправдано возможностью беспалладиевой металлизации алюмооксидных подложек ГИС.

Методики модельных экспериментов с использованием термографического и лазерного оборудования для разложения пленок металлокомплексных соединений, а также теоретическая модель процесса детально описаны в [1, 2].

Анализ термографических данных показал, что разложение металлоорганических комплексных соединений никеля и меди протекает по схемам



для комплексов I и



– для комплексов II. Здесь возможные стадии термического разложения летучих органических лигандов L и *трис*-(оксиметил)аминометана не детализированы, трис-Н = $NH_2C(CH_2OH)_2CH_2O$. Процессы термического разложения (1) и (2) являются многостадийными. Анализ дериватограмм I и II по методу Арнольда [3] позволил вычислить наибольшие энергии активации, соответствующие лимитирующим стадиям. Модельное изотермическое разложение I и II проводили при температурах пиков ДТА и ДТГ, относящихся к этим лимитирующим стадиям. Из данных по изотермической кинетике разложения I и II (рис. 1) следует, что зависимости степени разложения (α) от времени изотермического нагрева (τ) спрямляются в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)]-\ln\tau$, подчиняясь, тем самым, уравнению Ерофеева–Авраама [4]. Расчетные параметры реакций термического разложения I и II: пороговая температура разложения T^* , температура пиков ДТА и ДТГ $T_{\text{пик}}$, величины n' и β в уравнении Ерофеева–Авраама,

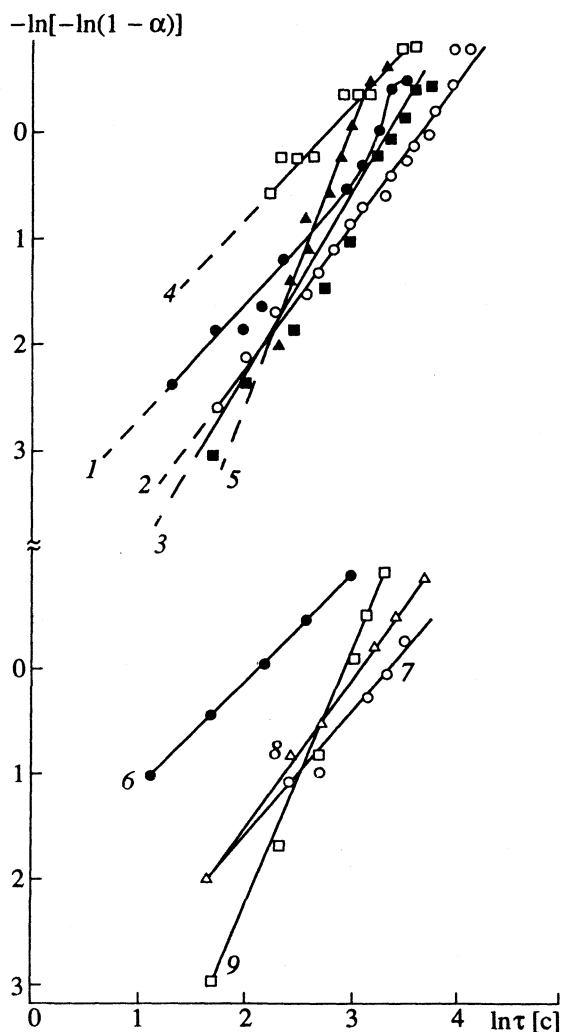


Рис. 1. Кинетика изотермического отжига комплексов 1 - 9 (см. таблицу) при различных температурах: 1 - 903; 2, 6 - 708; 3, 4 - 763; 5 - 773; 7 - 823; 8 - 813; 9 - 788 К.

энергия активации A и предэкспоненциальный множитель B приведены в таблице.

Из данных таблицы видно, что наименьшей пороговой температурой, наибольшей энергией активации и максимальным предэкспоненциальным аррениусовским множителем реакции термического разложения обладает безгалогенный ацетилацетонатный комплекс $Ni(acac)_2$. Введение галогена и (или) появление массивного многоядерного органического лиганда приводит к повышению пороговой температуры и резкому снижению предэкспоненциального множителя, стабилизируя комплекс в целом [5].

Для комплексов II величина фактора формы кинетической кривой n' , энергии активации A и предэкспоненциального множителя B закономерно увеличиваются с упрочнением связи $Cu-X$ при

переходе от $X = I$ к $X = Cl$, приводящем к стабилизации комплекса. При этом наименьшей термической устойчивостью и пороговой температурой разложения T^* обладает наименее стабильный иодный комплекс 9.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости относительного радиуса r_{∞}^*/r_0 лазерно-пиролитических круглых "пятен" никеля и меди¹, полученных из пленок I и II от интенсивности лазерного облучения W при времени экспозиции, намного большем характерной длительности процесса локального термического разложения. Для комплексов I при малых W происходит линейное нарастание r_{∞}^*/r_0 с W , а превышение некоторой пороговой интенсивности приводит к скачкообразному увеличению r_{∞}^*/r_0 , аналог которого не был обнаружен нами при экспериментах с металлоорганическими комплексами палладия [2] и меди (рис. 2). Наибольшей величиной теплового "уширения" локальных "пятен" никеля обладают пленки $Ni(acac)_2$, что отвечает наименьшей пороговой температуре полного разложения этого комплекса (таблица). Однако корреляция между порядком расположения кривых r_{∞}^*/r_0-W и T^* для остальных разновидностей пленок I отсутствует.

Для *трис*-(оксиметил)аминометановых комплексов галогенидов меди (рис. 2) экспериментальные зависимости r_{∞}^*/r_0-W показывают удовлетворительную корреляцию с величиной снижения пороговой температуры T^* и энергии активации A (таблица), за исключением комплекса 8, для которого кривая r_{∞}^*/r_0-W идет значительно выше ожидаемого.

Результаты расчета среднерадальной температуры локального лазерного нагрева \bar{T} поверхности раздела Al_2O_3/I показаны на рис. 3, значение \bar{T} увеличивается с ростом W в пределах 800 - 2800 К, причем наибольший нагрев обеспечивают пленки 4, а наименьший - пленки 1. Характерная температура перегиба кривых $\bar{T}-W$ составляет ~ 1300 К, поэтому ход кривых r_{∞}^*/r_0-W в области достаточно больших W можно объяснить работой "химического" источника тепла, связанного с высокотемпературным экзотермическим окислением никеля за счет кислородсодержащих

¹ r_{∞}^* - радиус круглого "пятна" металла, полученного при лазерно-пиролитическом разложении пленки металлокомплексного соединения, r_0 - радиус сфокусированного и диафрагмированного лазерного луча.

органических лигандов комплекса (таблица). Очевидно, что фактор дополнительного интрамолекулярного источника тепла объясняет и указанное отсутствие строгой корреляции между пороговой температурой разложения и величиной теплового уширения "пятен" никеля при лазерном пиролизе пленок I.

Результаты расчета среднерадиальной температуры лазерного нагрева T для галогенидных комплексов меди II (рис. 3) показывают, что пленки комплекса 8 обеспечивают наибольший нагрев поверхности подложек из Al_2O_3 , причем различие в температурах нагрева между пленками комплексов 8 и 9 может достигать 1000 К. По-видимому, это отвечает влиянию продуктов разложения, в частности, углерода (содержащегося в комплексе 8 в наибольшем количестве) на усиление поглощения лазерного излучения. Перегрев приводит к расплавлению поверхности подложки, недопустимому с технологической точки зрения.

Расчетные значения средней скорости осаждения никеля в "пятне" j_{∞} представлены на рис. 4, причем диапазон изменения скоростей составляет от 6.3×10^{-5} мкм/с (кривая 3, $W = 0.5$ кВт/см²) до 49.4 мкм/с (кривая 2, $W = 10.5$ кВт/см²), и порядок следования кривых достаточно хорошо коррелирует с величиной аррениусовского предэкспоненциального множителя B (таблица). Следует отметить, что относительно низкие значения j_{∞} и B для комплексов 1, 3 и 5, вероятнее всего, связаны со стерическими затруднениями лазерно-термического разложения, вызванными объемным многоядерным окружением центрального атома никеля.

Диапазон изменения скоростей лазерного осаждения меди из пленок комплексов II (рис. 4)

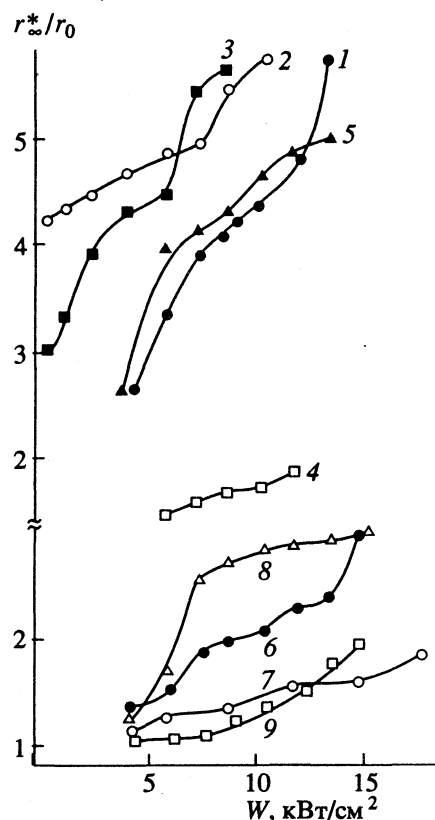


Рис. 2. Зависимости относительных радиусов стационарных "пятен" никеля и меди (r^*/r_0) от интенсивности облучения (W) при лазерно-термическом разложении пленок 1 - 9 (см. таблицу).

составляет от 0.31 мкм/с (кривая 9, $W = 4.2$ кВт/см²) до 5.2 мкм/с и едва превышает один порядок. При этом увеличение j_{∞} коррелирует с уменьшением A и B (таблица), за исключением пленок бромидного комплекса 8, обладающего существенно иным

Термохимические характеристики процессов разложения комплексов $Ni_mL_nX_k$ (I) и $Cu(трис)_mX_n \cdot kH_2O$ (II)

№	Комплекс	T^* , К	$T_{пик}$, К	n'	β , с ^{-n'}	A , кДж/моль	B , с ⁻¹
1	$Ni(\alpha, \alpha'-dipy)_2Cl_2$	973	903	1.1	6.7×10^{-3}	59.5	26.9
2	$Ni(асас)_2$	773	708	1.5	1.2×10^{-3}	103	3.5×10^5
3	$Ni(Oxin)_2Br$	913	763	1.9	2.1×10^{-4}	53.7	39.1
4	$Ni(трис)_2Cl$	873	763	1	2.7×10^{-2}	40.5	16.2
5	$Ni(\alpha, \alpha'-dipy)(асас)_2$	853	773	3	7.5×10^{-6}	44.8	14.5
6	$Cu(трис)(трис-Н)I \cdot 0.5H_2O$	833	708	1	0.127	38	84
7	$Cu(трис)(трис-Н)Br \cdot 1.8H_2O$	953	823	1.2	0.022	56	138
8	$Cu(трис)_3Br_2 \cdot H_2O$	923	813	1.3	0.015	74	1.88×10^{-3}
9	$Cu(трис)(трис-Н)Cl \cdot 0.5H_2O$	903	788	2.2	0.0014	105	3.28×10^{-5}

Обозначения: $\alpha, \alpha'-dipy = C_{10}H_8N_2$ (α, α' -дипиридил), $асас = C_5H_8O_2$ (ацетил ацетон), $Oxin = C_9H_6NOH$ (8-оксихинолин), $трис = C_4H_{11}NO_3$ ($трис$ -($оксиметил$)аминометан).

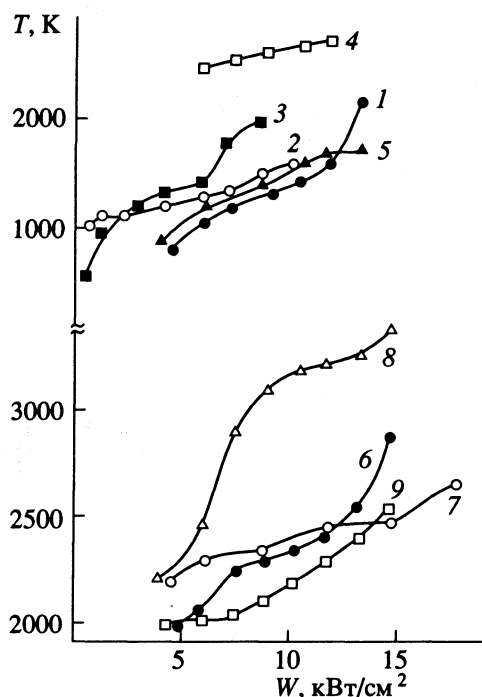


Рис. 3. Зависимости среднерадиальной температуры лазерного нагрева (\bar{T}) от интенсивности облучения (W) при лазерно-термическом разложении пленок 1 - 9 (см. таблицу).

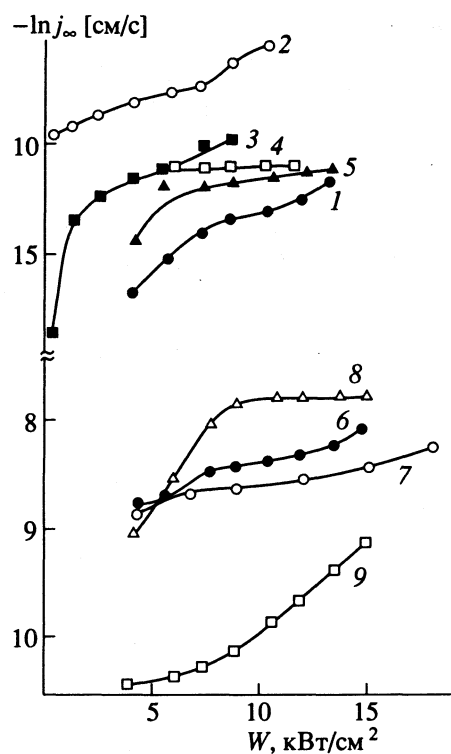


Рис. 4. Зависимости линейной скорости роста металлического осадка (j_∞) никеля и меди от интенсивности облучения (W) при лазерно-термическом разложении пленок 1 - 9 (см. таблицу).

строением по сравнению с остальными комплексами II.

Расчетные значения предельной скорости сканирования линий "скрытого" изображения V_∞ [2], так же как j_∞ , возрастают с интенсивностью облучения W (рис. 5), причем диапазон изменения скоростей для комплексов I составляет от 1 до 15.7 см/с, а для комплексов II – от 0.013 до 15.5 см/с. Значения V_∞ для комплексов I коррелируют с трансмиссионным фактором – предэкспоненциальным аррениусовским множителем B (таблица), а величина V_∞ для комплексов II – с активационным фактором – энергией активации A (таблица), обусловленным прочностью связей Cu–X и Cu–трис в молекуле комплекса.

Параметры V_∞ для комплексов Pd(трис) $_2$ Cl $_2$, Cu(трис)(трис-H)I · 0.5H $_2$ O и Ni(трис)(трис-H)Cl относятся как 340 : 5 : 4, а для комплексов Cu(трис)(трис-H)I · 0.5H $_2$ O, Cu(трис)(трис-H)Br и Cu(трис)(трис-H)Cl · 0.5H $_2$ O как 12 : 10 : 5, что свидетельствует об отрицательном влиянии на лазерный пиролиз повышения химического сродства металла к галогену в ряду Ni > Cu > Pd и галогена к металлу в ряду Cl > Br > I.

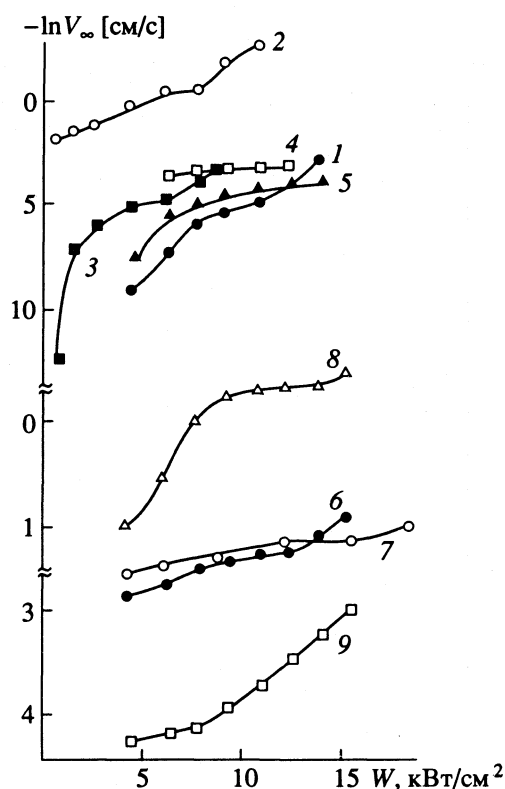


Рис. 5. Зависимости предельной скорости сканирования (V_∞) "линий" меди от интенсивности облучения (W) при лазерно-термическом разложении пленок 1 - 9 (см. таблицу).

Поэтому наиболее перспективным для использования в фототермической лазерографии ГИС является безгалогенный комплекс $Ni(acac)_2$ с $V_\infty = 15.7$ см/с, который лишь немного уступает пленкам наилучшего из палладиевых комплексов $[Pd(\text{трис-Н})Cl]_2$ [2] с величиной $V_\infty = 25$ см/с. Достоинством пленок $Cu(\text{трис})(\text{трис-Н})I \cdot 0.5H_2O$ с $V_\infty = 0.12$ см/с является возможность получения топологических элементов с достаточно большой толщиной, достигаемой без дополнительного гальванического наращивания меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Серянов Ю.В., Соколова Т.Н., Барышева М.П.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1611.
2. *Серянов Ю.В., Мельникова М.В., Большинскова Т.А. и др.* // Там же. 1993. Т. 68. № 1. С. 133.
3. *Шестак Я.М.* Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. 314 с.
4. *Продан Е.С., Павлюченко М.М., Продан С.А.* Закономерности топохимических реакций. Минск: Наука и техника, 1976. 262 с.
5. *Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. и др.* Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981. 322 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.1

О ЗАКОНЕ ЭВОЛЮЦИИ ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ

© 1994 г. С. Ф. Тимашев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва
Поступила в редакцию 03.02.94 г.

Показано, что всеобщая универсальность фликкер-шума, неизбежно проявляющегося в разнообразных физико-химических и природных процессах, – следствие общего неспецифического закона эволюции сложных динамических систем, заключающегося в неизбежности эффектов интермиттанса (intermittency, перемежаемость) при изменении динамических переменных во времени (наличие относительно больших по величине, но достаточно коротких по длительности всплесков (пиков) на фоне протяженных “ламинарных” областей). Рассмотрено альтернативное представление закона эволюции в виде корреляционных соотношений Гутенберга–Рихтера–Ципфа–Парето.

Одним из удивительных феноменов Природы, пока еще не понятых, прежде всего с точки зрения выявления генезиса его универсальности, является низкочастотный фликкер-шум ($1/f$ -шум). Он впервые был зафиксирован в 1925 г. как эффект медленных флуктуаций (мерцаний) эмиссионной способности катодов электронных ламп и вызванных этими мерцаниями флуктуаций тока лампы [1]. Последующие исследования показали неизбежность его проявления при прохождении электрического тока в различных материалах (металлических пленках, полупроводниках) и приборах электронной техники [2 - 4], при химических превращениях в конденсированной фазе [5], геофизических [6 - 8] и астрофизических [9, 10] явлениях, в последовательности нуклеотидов в наследственных структурах [11], в экономике [12], в общественных сферах [13].

Обычно анализируется спектральная плотность $S(f)$ автокоррелятора динамической переменной $x(t)$, представляемой в виде временного ряда (f – частота, t – время). Для фликкер-шума характерно возрастание $S(f)$ в пределе малых частот: $S(f) \sim f^{-\nu}$, где $\nu \sim 1$. При этом $x(t)$ может иметь разнообразный смысл [14]: измеряемый параметр физических объектов; скорость химических превращений в конденсированной фазе; изменения интенсивности электромагнитных или акустических сигналов, напряженности магнитного поля вблизи выделенного участка поверхности Солнца, интенсивности солнечного ветра, светимости сейфертовских галактик; вариации показателей деятельности сердечной мышцы, других биоритмов, стоков рек, сейсмической или вулканической активности, численности популяций в экосистемах, индекса цен на бирже, интенсивности движения городского транспорта, муниципальных или федеральных бюджетов; скорость изменения прожиточного минимума и показателей общественного мнения и т.п.

В [14, 15] было получено выражение для $S(f)$ при наиболее общем и характерном для эволюции динамической переменной $x(t)$ виде интермиттанса (intermittency, перемежаемость [16]) – при наличии значительных, но коротких по длительности (τ_0) всплесков $x(t)$ на фоне протяженных во времени ($\tau \gg \tau_0$) относительно слабых ее изменений ($A \gg \langle x_R(0) \rangle$), где A – характерная амплитуда всплеска, $\langle x_R(0) \rangle$ – усредненное по начальному времени ($\langle \dots \rangle$ – означает операцию усреднения) значение $x_R(t)$ в ламинарных областях). В пределе низких частот ($f \ll 1/2\pi\tau$) общее выражение для $S(f)$, получаемое на основе метода [15], имеет вид

$$S(f) = S_0(f) + \frac{\alpha_T}{f} \langle x_R(0) \rangle^2, \quad (1)$$

$$S_0(f) = 2 \int_0^{\infty} d\tau \cos(2\pi f\tau) \langle x_R(0)x_R(\tau) \rangle,$$

$$\alpha_T = \frac{2}{\pi\tau} \left[\chi_c(f) \int_0^{\infty} a\left(\frac{\xi}{2\pi f\tau}\right) \rho\left(\frac{\xi}{2\pi f\tau}\right) \cos \xi d\xi + \right. \\ \left. + \chi_s(f) \int_0^{\infty} a\left(\frac{\xi}{2\pi f\tau}\right) \rho\left(\frac{\xi}{2\pi f\tau}\right) \sin \xi d\xi \right], \quad (2)$$

$$\chi_c(f) = \langle x_R(t) \cos 2\pi ft \rangle / \langle x_R(0) \rangle,$$

$$\chi_s(f) = \langle x_R(t) \sin 2\pi ft \rangle / \langle x_R(0) \rangle.$$

Здесь $a(\xi/2\pi f\tau)$ и $\rho(\xi/2\pi f\tau)$ – соответственно нормированная амплитуда всплесков и функция плотности их распределения. При достаточно “гладкой” зависимости $x_R(t)$, когда

$$\langle x_R(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T/2}^{T/2} x_R(t) dt \approx \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} x_R(t) dt \approx \langle x_R(0) \rangle,$$

так что $\chi_c(f) \rightarrow 1$ и $\chi_s(f) \rightarrow 0$, для $S(f)$ справедливы выражения из [14, 15].

Выражение (1) и (2) представляют собой феноменологическую запись спектральной плотности низкочастотного шума в отличие от обычно анализируемых модельных представлений, использующих в качестве параметра время релаксации в системе. В выражение (2) входят зависимости $a(z)$ и $\rho(z)$, которые, в принципе, могут быть найдены “безмодельно” – непосредственно из анализа соответствующих временных рядов. Конечно, процедура выделения этих зависимостей может выглядеть сложной, требующей больших вычислительных усилий, не всегда однозначной, и необходима априорная информация о процессе для разрешения такой процедуры. В качестве первого этапа анализа временных рядов на основе (1), (2) можно выбирать различные аппроксимации для произведения $a(z)\rho(z)$, характеризующего эффективную (с учетом амплитуд) плотность последовательностей всплесков. Для получения основных качественных выводов будем полагать в (2) $\chi_c(f) = 1$ и $\chi_s(f) = 0$.

Свойственную фликкер-шуму зависимость

$$I \equiv [S(f) - S_0(f)] / \langle x_R \rangle^2 = \alpha / f^\nu, \quad (3)$$

где $\nu = 0.8 - 1.3$, мы связываем со вторым слагаемым в (1), которое определяется совокупностью всплесков анализируемой динамической переменной $x(t)$ и реализуется лишь при существовании корреляционных связей данной совокупности. В этом можно убедиться, выбирая различного типа аппроксимации для $a(\xi/2\pi ft)\rho(\xi/2\pi ft)$. В частности, при

$$a\rho \approx B(2\pi ft/\xi)^\mu, \quad 0 < \mu < 1 \quad (4)$$

получаем

$$I \approx 2^{\mu+1} \Gamma(1-\mu) \sin \frac{\mu\pi}{2} B / (\pi ft)^{1-\mu}, \quad (5)$$

где $B = \text{const}$, Γ – гамма-функция. Отсутствию корреляций (пуассоновский характер всплесков) отвечает $\mu \rightarrow 0$ с обращением в нуль второго слагаемого в (1).

При $a(\xi/2\pi ft)\rho(\xi/2\pi ft) = \rho_0 a_0 \exp(-\lambda \xi/2\pi ft)$ имеем случай последовательности всплесков, изменяющихся по амплитуде, где λ – безразмерный параметр корреляции,

$$\alpha_T = 2 \frac{a_0 \rho_0}{\pi \tau} \frac{q}{q^2 + 1}, \quad q \equiv \frac{\lambda}{2\pi f \tau}. \quad (6)$$

Если $q \gg 1$, то второе слагаемое в (1) не зависит от частоты. Это случай так называемого “дробового” шума [10]. Несмотря на независимость от частоты, дробовой шум в отличие от равновесного белого шума несет информацию о динамике явлений в исследуемой системе, особенно если в ходе

эволюции в системе происходят изменения (не-стационарный случайный процесс). Если $q < 1$, то

$$\alpha_T = \frac{a_0 \rho_0 \lambda}{\pi^2 \tau^2} \frac{1}{f}, \quad (7)$$

и реализуется случай сильной корреляции в последовательности всплесков, когда второе слагаемое в (1) пропорционально f^{-2} . Таким образом, эффекты интермиттанса в сложной динамической системе могут продуцировать шум с различными частотными характеристиками: $S(f) \sim f^{-\nu}$, где $0 \leq \nu \leq 2$.

Полученные соотношения (1) - (7) – основа для выявления количественной информации, содержащейся в “небелом”, сильно неравновесном шуме. Для характеристики состояния сложной динамической системы вводятся два параметра α и ν , которые несут информацию о проходящих в системе динамических процессах и о взаимосвязях различных подсистем в рассматриваемой нелинейной системе. По изменению этих спектральных параметров на разных временных интервалах можно судить об изменении состояния системы, а также, используя априорную информацию, разрабатывать методики прогноза ее эволюции, т.е. возникает новый вид спектроскопии – “фликкер-шумовая” (FN).

При таком подходе фактически переформулируется указанная выше проблема выявления генезиса “универсальности” фликкер-шума: в каждом конкретном случае необходимо находить динамические причины формирования эволюционных “всплесков” и корреляционных взаимосвязей последующих всплесков с предыдущими. Так, в твердофазных системах такие всплески – “сверхтемпературные” флуктуации – формируются при прохождении электрического тока или при выделении тепла экзотермической реакции в структурно-неравновесной твердофазной матрице, проявляющей себя как нелинейная среда, способная к перестройкам элементов структуры (например, вакансий или групп вакансий) с перераспределением “энергии напряжения” при надпороговых возбуждениях [17 - 19]. Во многих природных процессах (в атмосфере Земли, в океане, в звездах и др.) эффекты интермиттанса неизбежны при возникновении турбулентных потоков вещества. При этом эволюция системы в ламинарных областях реализуется в соответствии со среднеполевными самосогласованными решениями, определяемыми типом задачи, например, уравнениями Фоккера–Планка [18, 20]. В ходе такой эволюции динамическая переменная может достичь “порогового” значения, после чего в рассматриваемой нелинейной среде может реализоваться “взрывообразная” эволюция (при “включении” положительных и отрицательных обратных связей) с формированием аномально большого (для

ламинарной области) выброса (“всплеска”) динамической переменной. Так, при модельном представлении эволюции уравнением Фоккера–Планка (уравнение (П. 9) работы [18]) переход к взрывообразному режиму с выделением энергии структурных напряжений может соответствовать скачкообразному увеличению соответствующей константы скорости $k(x)$ в случае превышения динамической переменной x порогового значения x^* . После того, как в ходе взрывной и непродолжительной по времени всплеска ($\tau_0 \ll \tau$) внутренней перестройки параметры системы частично отрелаксируют, вновь продолжится характерная для ламинарных областей эволюция. При этом, как показывает анализ сложных динамических систем с большим числом степеней свободы, колебания в которых поддерживаются внешними источниками энергии, временные интервалы в совокупности последующих всплесков при всей своей “видимой” хаотичности должны быть скоррелированы (“стохастические” автоколебания) [21].

Именно такой характер эволюции обусловил реальную структуру окружающей нас материи – от твердых тел со структурно-неравновесными микро- и макроскопическими (≈ 10 нм и более протяженными) дефектами до глобальной ячеистой структуры Вселенной [22], с неоднородным перераспределением вещества в нелинейной случайной среде при “равной беспределности просторов для большого и малого” (Н. Заболоцкий). “Коррелированная случайность” – основной фактор, механизм появления структуры в некоторых “случайных” местах пространства в “случайные” моменты времени, а нелинейность, включающаяся после фиксации такого случайного места, предотвращает неограниченный рост получающихся образований. Пространство между данными образованиями характеризуется малой степенью неоднородности (область “конфигурационной ламинарности”) и большой протяженностью (по сравнению с характерными размерами структур неоднородности). Фликкер-шум несет информацию именно о динамическом свойстве системы – степени динамической корреляции всплесков, определяющих возможность зарождения и формирования структур, и о характере изменения этой корреляции в ходе эволюции всей системы.

Указанная универсальность фликкер-шума может свидетельствовать о том, что проявление эффектов интермиттанса – наиболее характерная неспецифическая особенность, общий закон эволюции природных систем. Фактически рассматривается альтернативная формулировка известного закона эволюционного накопления количественных изменений в системе с последующим резким переходом в качественно иное ее состояние. Можно полагать, что найденный для описания эволюции сильно неравновесных систем математический язык и его будущие модифи-

кации и обобщения окажутся адекватными для выражения эволюционных процессов самой разной природы как в косных, так и в живых системах. Фактически к модельным процессам с интермиттансом можно свести не только природные явления и разнообразны процессы, изучаемые в физике, химии, биологии, медицине и других естественных науках, но и в экономике, социальной сфере и др. Это означает, что эволюционные изменения в каждой из рассматриваемых систем могут фиксироваться по изменению значений параметров спектральной плотности $S(f)$ в области малых f в соответствии с [14].

Известно, что помимо интермиттанса динамические свойства сложных систем характеризуются размерностью аттрактора, показателем Ляпунова и энтропией Колмогорова, пропорциональной скорости потери информации о состоянии динамической системы с течением времени [16, 23]. Эти параметры, значения которых, как и параметров фликкер-шума, могут быть получены из анализа временных рядов динамических переменных системы (подробнее см. в [23, 24]), формируют совокупное знание о ее эволюции. Очевидно, что анализ изменений указанных параметров в ходе эволюции позволяет получать определенную дополнительную информацию об изменении состояния динамической системы. Однако в данной работе рассмотрены наиболее дискуссионные вопросы, связанные с выявлением природы фликкер-шума и формированием принципов фликкер-шумовой (FN) спектроскопии с ее возможностями установления изменений характера и степени коррелированности сложных динамических явлений.

Приведем примеры систем, в которых применение FN-спектроскопии может оказаться информативным и анализ “низкочастотных шумов” практически еще не проводился. Укажем прежде всего наиболее дискуссионную проблему современной эволюционной генетики – вопрос о темпах эволюции информационных макромолекул, обсуждаемый обычно с использованием образа “молекулярных эволюционных часов”, фиксирующих время мутационных замен [25]. Оказывается, что ход этих часов неравномерен: краткие периоды появления множественности мутационных замен (“тиканья” часов) сменяются длительными периодами, когда замены отсутствуют, т.е. реализуется эволюция в виде интермиттанса, и соответствующий частотный спектр автокоррелятора временного ряда для “тиканий” должен иметь вид $S(f) \sim f^{-\nu}$. Возможно, анализ таких зависимостей позволит сделать заключения о специфике характера эволюции макромолекул и понять, когда она обусловлена естественным отбором, а когда – случайным дрейфом нейтральных аллелей. Обратим внимание на неспецифический характер “хода” (“тиканий”) эволюционных часов, равно как и

“химических” часов (например, в реакциях Белоусова–Жаботинского) вдали от равновесия, когда когерентность поведения молекул в огромной степени возрастает [26]. В равновесии каждая молекула “видит” только своих непосредственных соседей, “общается” только с ними; вдали от равновесия каждая часть системы “видит” всю систему целиком. В равновесии материя “слепа”, а вдали от равновесия – “прозревает” [26], что и обуславливает возникновение в ходе эволюции долговременных коррелированных всплесков (“тиканий”), продуцирующих фликкер-шум.

Другой тип эволюционных часов, присущих животным (высшим и низшим) и растениям, связан со стрессом [27]. “Тиканья” таких часов проявляются в неспецифической адаптационной реакции организма в целом на функциональную активность отдельных его частей или органов с целью обеспечения устойчивого функционирования всего организма. Такая подстройка организма реализуется не только как реакция на внешние воздействия, но и как фактор, корректирующий работу внутренних органов. Можно полагать, что анализ стрессовых явлений в различных живых системах на основе метода FN-спектроскопии позволит лучше представить как саму систему адаптации организма, так и возможности ранней диагностики нарушений ее функционирования по изменению параметров низкочастотного спектра автокорреляторов $S(f)$, построенных на основе измеряемых характеристик стрессовых процессов¹.

Определенный интерес может представить анализ спектров $S(f)$, характеризующих различные числовые последовательности $\{p\}$. Например, это может быть натуральный ряд чисел или последовательность простых чисел. Определенную последовательность можно сформировать, фиксируя положения нуклеотидов (аденина, гуанина, цитозина, тимина) в ДНК [11] или аминокислотных остатков определенного типа в молекулах белков. В последних случаях речь идет о составлении числовых последовательностей, выражающих пространственное (в определенных единицах длины) распределение элементов в указанных системах. Каждой из последовательностей $\{p\}$ может быть поставлен в соответствие некоторый гипотетический эволюционный процесс с δ -образными выбросами (см. [15]) при $t_p = p\tau$, где p – все числа (в частности, расстояния в безразмерных единицах) анализируемых последовательностей. Возможно, что каждому из типов элементов (типы оснований или аминокислотных остатков), формирующих последовательности $\{p\}$, следует

“приписывать” свою амплитуду a_p . Искомая “спектральная плотность” $s(q)$ в этом случае характеризуется аргументом $q = ft \ll 1$ и представляется в виде (при $\epsilon > 0$, $\epsilon \rightarrow 0$):

$$s(q) = \sum_{\{p\}} a_p \cos 2\pi q p \exp(-2\pi \epsilon p). \quad (8)$$

Здесь введен малый параметр $\epsilon \ll q$ для более быстрой сходимости численных процедур. Очевидно, что его введение не повлияет на сопоставительный анализ различных числовых последовательностей. Если перейти в (8) от суммирования к интегрированию в соответствии с [15], то при $2\pi q \ll 1$ получим

$$s(q) = \frac{1}{2\pi q} \int_{4\pi q}^{\infty} d\xi \cos \xi a\left(\frac{\xi}{2\pi q}\right) \rho\left(\frac{\xi}{2\pi q}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon}{q} \xi\right) \quad (9)$$

Легко убедиться, что последовательности натуральных чисел при $a(\xi/2\pi q) = 1$, $\rho(\xi/2\pi q) = \text{const}$ и $\epsilon \rightarrow 0$ соответствует $s(q) \rightarrow 0$. Очевидно, $s(q) \rightarrow 0$ и для истинных последовательностей случайных чисел, обычно задаваемых при разнообразных компьютерных расчетах (например, по методу Монте-Карло), так что условие $s(q) = 0$ можно рассматривать как тест для таких последовательностей.

Ранее (см. [11]) было показано, что расположение нуклеотидных оснований в ДНК скоррелировано, и структура нуклеотидных последовательностей напоминает $1/f$ -шум, где f – число оснований, через которое повторяется данный нуклеотид. Была обнаружена также корреляция в интронных последовательностях, тогда как распределение экзонов, скорее, соответствовало белому шуму. Можно ожидать, что наличие аналитических соотношений (8) и (9) позволит проводить более целенаправленный анализ разнообразных корреляций в структуре ДНК. Более того, есть основания полагать, что использование подходов FN-спектроскопии позволит выявлять возможные генетические изменения в наследственных структурах в условиях действия мутационно-активных внешних факторов.

Интересные перспективы могут быть связаны с использованием представлений (8), (9) для анализа литературных текстов. Обычные тексты являются линейными по своему существу [29]. Линейный характер письма, т.е. последовательное выстраивание письменных знаков и их сочетаний, просто отражает линейность звуковой речи. При этом мысль движется нелинейно, “странствуя” в некотором смысловом пространстве с “игрой переходов” в нем [30]. Процедура линеаризации, стремясь выстроить элементы содержания последовательно, фактически все время сталкивается

¹ При определенном воображении под математическое понятие “интермиттанса” можно подвести типичную жизненную коллизию, выражаемую словами Н.В. Гоголя [28]: “... по странному устройству вещей, всегда ничтожные причины родили великие события и, наоборот, великие предприятия оканчивались ничтожными следствиями”.

с невозможность это сделать: обычно какие-то элементы объединяются в достаточно цельные линейные построения, но между ними отсутствуют соединительные звенья. Двигаясь в системе мыслей по цепочкам смысловых переходов, каждый автор сталкивается с тем, что эти цепочки обрываются. Поэтому не удастся выстроить единую магистральную линию развития содержания, в которой каждая мысль опиралась бы не только на непосредственно предшествующую, но и на более ранние, на все предшествующее содержание в целом. Обнаруживая указанные разрывы, линеаризация позволяет увидеть как реальную степень целостности содержания, так и неизбежно присутствующую в любом интеллектуальном труде фрагментарность, разорванность, несогласованность выдвигаемых идей и положений [29].

Отсюда следует, что каждый текст в высшей степени индивидуален. Такая индивидуальность может быть количественно охарактеризована в представлениях FN-спектроскопии на основе (8), (9), если каждому элементу разрыва логики, целостности текста поставить в соответствие сингулярность со своим весом (см. [15]), а затем сформировать, как указано выше, числовую последовательность. Можно полагать, что такой метод анализа дополнит новой сущностью – показателем степени коррелированности указанных разрывов – обычно используемые методы анализа текстов [29, 30], а также позволит разработать новые методы идентифицирования принадлежности текстов конкретному автору. Применительно к музыкальным текстам такая возможность использования фликкер-шумового анализа была продемонстрирована еще в 1978 г. [31].

Здесь можно указать, что разрывы логики, отсутствие непротиворечивости – а priori неизбежный элемент не только литературных текстов, но и любой научной теории, включая классическую математику. Впервые противоречия или антиномии, были обнаружены в теории множеств Георга Кантора. Затем в 1931 г. Курт Гедель в своих двух знаменитых теоремах о полноте доказал, что непротиворечивость даже формальной арифметики, а также любой более общей системы, содержащей арифметику, не может быть доказана собственными методами данной науки. Это означает недостижимость построения непротиворечивой теории средствами научного знания. Показательны и слова Альберта Эйнштейна: “Если не согрешить против логики, то вообще нельзя ни к чему прийти” [32]. Неизбежность появления противоречий в линейном письме, в любой классической науке можно рассматривать как дополнительные аргументы в пользу сформулированного выше закона о неизбежности проявления эффектов интермиттанта в динамике функционирования сложных систем разнообразной природы, включая высшие системы организма. По-види-

мому, данный закон можно рассматривать как обобщение на случай сложных макроскопических динамических систем “принципа причинности”, устанавливающего допустимые пределы влияния физических событий друг на друга: “событие-причина предшествует по времени событию-следствию” [33].

Шумовые эффекты, связанные с интермиттансом, иногда удобно представлять не в виде частотных зависимостей, а несколько иначе – в виде соотношений Гутенбергера–Рихтера [34, 35] или Ципфа–Парето [36]. Указанные соотношения выражают вероятность $W(I)$ флуктуационного формирования в некоторой небольшой части v системы ($v \ll V$, где V – полный объем динамической системы) различных значений интенсивного параметра I ; причем понятие объема V трактуется расширительно: это не обязательно конфигурационный объем. Сущность флуктуационного параметра I также определяется типом рассматриваемой системы. Он может иметь смысл удельной плотности запасенной или выделившейся энергии (при анализе землетрясений [37, 38], “внезапных” выбросов горных пород [39] или при анализе функции светимости Ван-Рейна для звезд, выражающей их число в интервале абсолютных величин для данного пространственного объема [40]); степени сложности формирующихся неравновесных фрагментов (при образовании минералов, разнообразных фрактальных структур [41]); удельной плотности запасенной информации (в отдельных научных статьях, монографиях [36]); концентрации капитала в банках; ценности отдельных коллекций и др.

Указанные соотношения обычно рассматриваются как феноменологические и представляются в виде

$$W(I) = D/I^s, \quad (10)$$

где D и s – параметры ($0 \leq s \leq 2$). В [34] зависимость (10) при $s = 1$ была получена при компьютерном анализе эволюции интерактивных (состоящих из взаимодействующих элементов) систем. Рассматривалась эволюция кучи песка при добавлении новых порций песка и увеличения крутизны склона. В частности, изучалось распределение по “размерам” песочных лавин (именно этой “структурной” характеристике придается смысл флуктуационного параметра I), скатывающихся со склона при добавлении небольшой дополнительной партии песка к куче, которая находится в состоянии “самоорганизованной критичности”. В таком состоянии куча перестает расти, т.е. количество добавляемого песка в среднем равно количеству песка, сваливающегося с края. Даже одна добавляемая частица в данном состоянии может вызвать лавину любого размера, включая катастрофическое событие. При этом, однако, даже в катастрофических лавинах участвует

лишь малая доля всех частиц в куче (случай $v \ll V$). В [34] было также показано, что при добавлении новых порций песка с постоянной скоростью в состоянии “самоорганизованной критичности” количество ссыпавшегося песка сильно флуктуирует со временем. Для соответствующего временного ряда характерен фликкер-шум с $v = 1$, т.е. динамика системы оказывается зависящей от предшествующих событий. Тем самым при компьютерном моделировании была установлена общность феномена фликкер-шума и соотношений типа Гутенберга–Рихтера в состоянии “самоорганизованной критичности”.

Такое единство, согласно представлениям данной работы, является следствием интермиттанса, свойственного эволюции произвольных сильно неравновесных динамических систем. В таких системах при увеличении управляющего параметра возрастает вероятность реализации всплесков, выбросов и создаются условия для бифуркационных переходов в новые стационарные состояния [16]. В случае [34] добавление к куче песка добавочных порций или увеличение температуры кучи влажного песка эквивалентно увеличению управляющего параметра. При этом эволюция такой открытой системы реализуется как нестационарный процесс до тех пор, пока система не достигает своего стационарного состояния – состояния “самоорганизованной критичности”, в котором дальнейшая эволюция при добавлении новых порций песка реализуется как стационарный случайный процесс вблизи точек бифуркации. Добавление разных по величине малых порций песка в таком состоянии будет приводить к переходам в различные стационарные состояния из множества возможных. Полученные выше соотношения (1) – (9) представляют собой аналитические зависимости для закономерностей, найденных в [34] при компьютерном моделировании. Действительно, как следует из (1) – (9), выражению $I = [S(f) - S_0(f)] / \langle x_R(0) \rangle^2$ можно придать смысл флуктуационного интенсивного “структурного” параметра, конкретное содержание которого определяется изучаемыми динамическими переменными $x(t)$. В этом случае величина f должна характеризовать частоту реализации (“распространенность”) рассматриваемого значения I , т.е. частоте f можно придать смысл вероятности $W(I)$. При указанном условии выражение (1) с учетом (2) может быть представлено в виде трансцендентного уравнения

$$W(I) = \frac{1}{I} \sum_i \frac{1}{\pi \tau_i} \int_0^{\infty} d\xi \cos \xi \rho [\xi / 2\pi \tau_i W(I)] \times \quad (11)$$

$$\times a [\xi / 2\pi \tau_i W(I)].$$

Здесь учтено, что в системе может реализоваться совокупность процессов с характерными для ин-

термиттанса всплесками динамических параметров. Это отражено введением индекса i . Из (3) – (9) и (11) следует, что рассмотренные выше аппроксимации для амплитуды a приводят к зависимости (10) при частных значениях s . Так, выбирая приближения (4) и (7), получаем $s = 1/(1 - \mu)$ и $s = 1/2$ соответственно; приближению “дробового шума”, когда $W(I) \rightarrow \delta(I - I_0)$, отвечает случай макроскопически однородной ($I = I_0$) сильно неравновесной системы без выраженной пространственной локализации флуктуаций (при равновесии $I_0 = 0$).

Сделаем еще одно замечание. Явление интермиттанса характеризует эволюцию открытых динамических систем на всех пространственно-временных масштабах – от микроуровня (возможно, от уровня кварков и атомного ядра) до уровня квазаров и самых удаленных областей Вселенной, от уровня неорганической материи до уровня живого. При этом эволюция каждой из анализируемых систем может характеризоваться совокупностями последовательностей всплесков динамической переменной, отвечающих временным масштабам, которые отличаются на порядки. С каждым из таких характерных временных интервалов связаны локальные конформационные перестройки в системе на соответствующем пространственном масштабе. Если параметры фликкер-шума, характеризующего каждую из таких совокупностей, не изменяются в ходе эволюции системы, т.е. реализуется стационарный случайный процесс, конформационные перестройки элементов системы происходят лишь в определенных пределах, и можно говорить о единстве структурно-временных изменений (переходов) в таких системах [34].

Можно полагать, что необходимое условие реализации такой взаимосвязи – фрактальность, появление пониженной размерности структуры системы в пространстве рассматриваемых состояний. При этом можно качественно представить динамику формирования фрактальных структур из отдельных элементов, когда в роли управляющего фактора выступает последовательность коррелированных всплесков на разных временных масштабах, соответствующих различным масштабам пространственной организации структуры. Совокупности всплесков динамической переменной, отвечающих k -му пространственно-временному уровню с характерной длительностью ламинарной фазы τ_k , соответствуют внутренние перестройки в системе, реализующейся в генерации всплеска на следующем, $(k + 1)$ -м уровне с длительностью ламинарной фазы τ_{k+1} ($\tau_{k+1} \gg \tau_k$). В то же время совокупность всплесков на $(k + 1)$ -м уровне обуславливает коррекцию процесса формирования структуры, проходящего на всех уровнях меньших времен и размеров. При таком

подходе к проблеме образования фрактальных структур видны взаимосвязь и единство процессов на разных пространственно-временных масштабах, что может обуславливать масштабную инвариантность, самоподобие возникающих образований. Формирующаяся флуктуация динамической переменной на $(k + 1)$ -м уровне представляет собой “макроскопическую” флуктуацию для k -го уровня и “микроскопическую” – для последующего $(k + 2)$ -го пространственно-временного уровня организации системы. Именно в адекватном представлении динамики формирования “макроскопических” флуктуаций при учете взаимодействий на “микроскопическом” уровне, по-видимому, заключается первый этап перехода от “микроописания” системы к “макроописанию”.

Предложенная гипотетическая картина может быть уточнена и скорректирована при компьютерном моделировании процессов немарковской релаксации в сложных динамических системах [42] и формирования фракталов, в частности, образования фракталоподобных структур (например, при агрегации адсорбированных атомов на поверхности монокристалла [43]). Особый интерес представляет динамическая картина изменения структуры в области “фазовых переходов”, когда структурной перестройкой охватывается вся система (длина корреляции $L \rightarrow \infty$). Характерным типом пространственной “макрофлуктуации” при таком переходе является фрактал, временным флуктуациям соответствует фликкер-шум [34].

В реальных системах эффективно может проявляться от одного до нескольких пространственно-временных уровней фрактальных, низкоразмерных систем. При анализе эволюции экосистем с учетом всех имеющихся внутренних связей (в том числе положительных и отрицательных обратных) и внешних факторов [44, 45] возможно введение большого числа уровней организации, так чтобы всплеск в каждом последующем, более крупномасштабном уровне выступал как следствие совокупности всплесков на предыдущем уровне, а совокупность всплесков на крупномасштабном уровне – как корректирующий фактор эволюции системы на всех существующих мелкомасштабных уровнях. Не исключено, что при такой постановке проблемы моделирования эволюции экосистем также возникнут своеобразные фракталы со специфическим “самоподобием”.

Проведенный анализ показал, что именно эффекты интермиттанса, свойственные эволюции инактивных динамических систем, продуцируют обсуждаемые общие закономерности – фликкер-шум и соотношения Гутенберга–Рихтера–Ципфа–Парето и являются причиной холизма, “целостности по существу” разнообразных явлений

природы и общества. Существование а priori таких общих закономерностей, равно как и общей методологии анализа “сложного” [46] с установлением взаимосвязей в сложных динамических системах и изменений таких взаимосвязей в процессах эволюционного развития подтверждают идею Иммануила Канта о возможности формирования “общей естественной науки в строгом смысле, способной подводить под общие законы всю природу вообще, касается ли она предмета внешних чувств, или же внутреннего чувства (то есть как физики, так и психологии)” [47, с. 70].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18257).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson J.B. // Phys. Review. 1925. V. 26. P. 71.
2. Buckingham M.J. Noises in the electronic devices and systems. Chichester: Ellis Horwood, 1983.
3. Weissman M.B. // Rev. Modern Phys. 1988. V. 60. P. 537.
4. Жигальский Г.П. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 54. С. 510.
5. Шноль С.Э., Намиот В.А., Жвирблис В.Е. и др. // Биофизика. 1983. Т. 2. С. 153.
6. Machlup S. // Proc. 6th Int. Conf. on Noise in Physical Systems held at the National Bureau of Standards. Gaithersburg, MD, USA, 1981. P. 157.
7. Иванников А.Н., Макеев С.В., Павлов В.И. // Изв. РАН. Физ. атм. и океана. 1992. Т. 28. С. 172.
8. Дозоров Т.А., Соловьев С.Л. // Океанология. 1991. Т. 31. С. 514.
9. Press W.H. // Comments Astrophys. 1978. V. 7. P. 103.
10. Терещихин В.Ю. Анализ временных рядов в астрофизике. М.: Наука, 1992. 392 с.
11. Yam P. // Sci. Amer. 1992. V. 267. P. 23.
12. Macklem R.T. // The Economical J. 1993. V. 103. P. 916.
13. Kerner B.S., Konhauser P. // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. P. R2335.
14. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 1755.
15. Тимашев С.Ф. // Там же. 1993. Т. 67. С. 798.
16. Шустер Г. Детерминированный хаос. Введение. М.: Мир, 1988. 240 с.
17. Тимашев С.Ф. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 661.
18. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 846.
19. Тимашев С.Ф., Трахтенберг Л.И. // Там же. 1993. Т. 67. С. 448.
20. Hirsch J.E., Huberman B.A., Scalapino D.J. // Phys. Rev. A. 1982. V. 25. P. 519.
21. Рабинович М.И. // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125. С. 123.
22. Зельдович Я.Б., Молчанов С.А., Рузмайкин А.А., Соколов Н.Д. // Там же. 1987. Т. 152. С. 3.

23. Grassberger P., Schreiber T., Schaffrath C. // Int. J. Bifurcation and Chaos. 1991. V. 1. P. 521.
24. Караджаев Ю.Ш., Пирныйзов Б.Б. // Геомагнетизм и аэронавигация. 1993. Т. 33. № 5. С. 164.
25. Тетушкин Е.Я. // Успехи современной биологии. 1991. Т. 111. С. 812.
26. Пригожин И. // Вопросы философии. 1991. № 6. С. 46.
27. Селье Г. От мечты к открытию. М.: Прогресс, 1987. 386 с.
28. Гоголь Н.В. Миргород. Старосветские помещики. Собр. произв. в пяти томах. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1951. С. 27 - 28.
29. Субботин М.М. // Вопросы философии. 1993. № 3. С. 36.
30. Derrida J. // De la Grammatologie. P., 1967. P. 127.
31. Voss R.F., Clarke J. // J. Acoust. Soc. Amer. 1978. V. 63. P. 258.
32. Эйнштейн А. Собр. научных трудов. Т. 4. М.: Изд-во АН СССР, 1967. С. 572.
33. Киржниц Д.А. // Физический энциклопедический словарь. М.: Сов. энцикл., 1984. С. 587 - 588.
34. Bak P., Tang C., Wiesenfeld K. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 364.
35. Бак П., Чен К. // В мире науки. 1991. № 3. С. 16.
36. Евин И.А. Синергетика искусства. М., 1993. 171 с.
37. Шаров В.И. // Изв. РАН. Физика Земли. 1992. № 5. С. 121.
38. Родкин М.В., Шебалин Н.В. // Природа. 1993. № 6. С. 68.
39. Чиков Б.М. // Геология и геофизика (СО РАН). 1992. № 9. С. 3.
40. Ходж П. Галактики. М.: Наука, 1992. 190 с.
41. Васильев Л.Н. // Изв. РАН. Сер. географическая. 1992. № 5. С. 25.
42. Rendell R.W. // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. P. R17.
43. Metiu H. // Nature. 1993. V. 366. P. 111.
44. Тимашев С.Ф. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 2292.
45. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 160.
46. Тимашев С.Ф. // Там же. 1994. Т. 68. С. 953.
47. Кант И. Прологомены ко всякой будущей метафизике, могущей возникнуть в смысле науки. М.: Изд. группа "Прогресс-VIA", 1993. 238 с.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 548.0

ДИСЛОКАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–СТЕКЛО

© 1994 г. В. И. Бойко, Ю. А. Ершов

*Министерство здравоохранения Российской Федерации, Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова,
Научно-исследовательский центр*

Поступила в редакцию 08.06.93 г.

Разработана механическая модель на основе статистической физики и статистической теории упругости (стекло рассматривается как макрооднородное твердое тело с внутренними сдвиговыми механическими напряжениями, механические напряжения самосдвига создаются линейными дефектами различной природы). Получен критерий торможения трансляционных степеней свободы молекул жидкости. На основании этого критерия выведены простые аналитические выражения для температуры и молекулярного объема стеклования однокомпонентной жидкости, молекулярные взаимодействия которой описываются парным центрально-симметричным потенциалом притяжения. Впервые показано, что модуль сдвига стеклообразного твердого тела пропорционален внутреннему давлению жидкости при температуре ее стеклования; коэффициент пропорциональности характеризует увеличение объема стекла при самосдвиге, вызываемом линейными дефектами. Произведена оценка этого коэффициента пропорциональности. Впервые температура, объем стеклования и модуль сдвига стеклообразного твердого тела представлены в виде явных аналитических зависимостей от плотности линейных дефектов, характеризующих структуру аморфного тела. Впервые аналитически обосновано существование ширины температурного интервала стеклования. Показано, что разработанная теория хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Проблема перехода жидкость–стекло имеет многоаспектный характер. В настоящее время наиболее известны два подхода к этой проблеме: релаксационный и термодинамический (см. [1 - 3] и цитируемую там литературу). Проблема осложняется тем, что анализируется переход в состояние, где не реализуется эргодичность [4]. В данной работе переход в стеклообразное состояние рассматривается для простых однокомпонентных жидкостей, молекулярные взаимодействия в которых описываются парным центрально-симметричным потенциалом. Микроскопические состояния таких жидкостей представляются через соответствующие коррелятивные функции [5, 6], при этом термодинамические свойства жидкости описываются с помощью уравнения состояния. Стекло рассматривается как макрооднородное твердое тело со структурой замороженной жидкости [7] с внутренними сдвиговыми механическими напряжениями [8], создаваемыми линейными дефектами. Жидкость считается затвердевшей, когда она теряет текучесть [9]. В статье связаны характеристики стекла и жидкости.

В качестве стандартного состояния рассматривается кристаллическое, оно имеет наиболее низкую свободную энергию. При достаточно большом числе линейных дефектов кристаллический порядок практически полностью разрушается. В работах [10, 11] показано, что при объемной плотности дислокаций $\sim 10^{25} \text{ м}^{-3}$ кристаллическое состояние переходит в аморфное. При такой

объемной плотности становится проблематичной возможность введения дислокационных представлений. Однако автор [12] показал, что это возможно, если векторы Бюргера изменяются вдоль дислокационной линии как по величине, так и по направлению. Исходя из величины указанной плотности дислокаций, получаем масштаб неоднородности стекла порядка 1 нм. Аморфизация поликристаллических образцов металлов при сильных пластических деформациях может быть вызвана образованием большого числа дислокаций [13]. По данным электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского и низкочастотного рамановского рассеяния [14 - 19] стекла имеют масштаб неоднородностей 1 - 2 нм, что согласуется с данной выше оценкой. Наблюдаемая макроскопическая однородность стеклообразного вещества является результатом усреднения полей смещений и внутренних напряжений, создаваемых дефектами.

Стеклообразное тело термодинамически неравновесно. В качестве параметра неравновесности в данной работе используется объемная плотность линейных дефектов.

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ
ЖИДКОГО И СТЕКЛООБРАЗНОГО
СОСТОЯНИЙ ПО БЕРНАЛУ**

Структура жидкости и стекла описывается [5, 20] молекулярной функцией распределения $g(r)$, где r – расстояние между данной частицей,

выбранной за начало отсчета, и другой произвольной частицей. Функция $g(r)$ определяет вероятность обнаружения некоторой частицы на интервале расстояний от r до $r + dr$

$$dw(r) = \frac{g(r)}{v} dr, \quad (1)$$

где v – парциальный молекулярный объем, $dr = dx dy dz$ – элемент объема.

Функция $g(r)$ для простой жидкости может быть рассчитана, если известен потенциал бинарных взаимодействий $\Phi(r)$ [5], т.е. однозначно определяется молекулярными характеристиками. Для стекла такой расчет не удается выполнить. Это связано с тем, что необходимо учитывать множественные корреляционные взаимодействия всех частиц, в частности разнообразные надмолекулярные структуры, образованные дефектами. Описание структуры тела радиальной функцией распределения учитывает лишь ближний порядок.

Для полного описания простой жидкости кроме радиальной функции распределения отдельных молекул следует ввести набор надмолекулярных структур, образованных лабильными дефектами (см., например, [21, 22]). Бернал показал [23], что структура простой жидкости вдали от твердого состояния может быть описана с помощью нескольких типов правильных многогранников, в том числе с осевыми симметриями пятого и седьмого порядков. В отличие от жидкости, структура кристалла описывается трансляциями правильного многогранника одного типа [24], т.е. кристалл определяется структурой ближнего порядка. “Берналовская” структура гомоморфна радиальной функции распределения данной жидкости при заданной температуре. Эта структура имеет лабильный характер.

Картина меняется при стекловании жидкости. Молекулы теряют трансляционную подвижность и “берналовская” структура замораживается. Геометрическая трактовка структуры жидкости, развитая Берналом, отличается от представлений Френкеля о жидкости [25] как дефектном кристалле, френкелевские дефекты представляют собой вакансии и межузельные атомы.

В рамках современных представлений считается, что в кристалле при температурах предплавления образуется большое число не только точечных, но и других структурных дефектов [26 - 28]. Когда их объемная плотность достигает определенного предела, кристалл плавится. Мы не будем рассматривать сложную проблему механизма образования структурных дефектов при нагревании кристаллов. Ограничимся следующим. Переход от симметрии шестого порядка (плотная упаковка сфер) к симметрии пятого порядка (рыхлая

упаковка сфер) можно осуществить с помощью описанной ниже процедуры [8]. В элементарной призме плотной гексагональной упаковки удаляют сегмент с углом $\pi/6$. Образовавшиеся свободные плоскости стягивают и склеивают. Получают призму с осью пятого порядка. В теории упругости дефект такого типа называется дисклинацией [8]. Однако, чтобы при этом переместить все молекулы из узлов гексагональной кристаллической решетки в положения, соответствующие их мгновенным положениям в жидкости, одного удаления сегментов, стягивания и склеивания поверхностей недостаточно. Требуются еще сдвиги относительно друг друга некоторых кристаллографических плоскостей. Такие сдвиги приводят к линейным дефектам – дислокациям [8].

Из сказанного очевидно, что берналовские представления [23] о жидкости как объекте со структурой, характеризуемой осями симметрии пятого порядка, эквивалентны представлениям о мгновенной надмолекулярной структуре, которую образуют лабильные дисклинации и дислокации. Каждую дисклинацию можно представить в виде ансамбля непрерывно распределенных дислокаций [29]. Поэтому можно считать, что надмолекулярная структура жидкости может быть представлена ансамблем лабильных дислокаций.

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОЛЕ НАТЯЖЕНИЙ В ЖИДКИХ И СТЕКЛООБРАЗНЫХ ТЕЛАХ

Состояние механического равновесия в произвольной точке жидкого объема описывается тензором натяжений [5, 30]

$$\Pi_{ik} = -P_{tr} \delta_{ik} + \Pi_{ik}^L, \quad (2)$$

где

$$\Pi_{ik}^L = \frac{1}{v} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \pi_{ik}(r) g(r) dx dy dz \quad (3)$$

тензор внутренних натяжений жидкости. Величина

$$\pi_{ik}(r) = \frac{\Phi'(r) x_i x_k}{2v r} \quad (4)$$

– плотность тензора внутренних натяжений жидкости. P_{tr} – давление, обусловленное тепловым движением молекул, x_i – компонента радиус-вектора r ($r = (x_i^2)^{1/2}$), v – парциальный молекулярный объем (средний), штрихом обозначена производная потенциала $\Phi(r)$ по r , δ_{ik} – символ Кронекера.

С учетом изотропии молекулярных взаимодействий в объеме интегрирование (3) по углам дает диагональный тензор натяжений

$$\Pi_{ik}^L = \mathcal{P}(v) \delta_{ik}, \quad (5)$$

где

$$\mathcal{P}(v) = a/v^2, \quad (6)$$

$$a = \frac{2\pi}{3} \int_0^{\infty} \Phi'(r)g(r)r^3 dr. \quad (7)$$

Величина $\mathcal{P}(v)$ имеет смысл внутреннего давления всестороннего самосжатия. Тензор натяжений Π_{ik} из-за изотропности жидкости диагонален [30]. Вследствие этого из (2) - (6) вытекает уравнение состояния жидкости

$$P = P_{tr} - \mathcal{P}(v), \quad (8)$$

где P - внешнее давление. Учитывая, что свободный для трансляционного движения объем, приходящий на молекулу, равен $v - b$ (b - собственный объем молекулы), запишем выражение для P_{tr} в виде

$$P_{tr} = k_B T / (v - b), \quad (9)$$

где k_B - постоянная Больцмана, T - температура жидкости. Устремляя b к нулю, получаем общепринятую форму записи уравнения (8).

Внутреннее давление $\mathcal{P}(v)$ достигает максимума при таком значении v_g , при котором жидкость превращается в стекло. Соответствующая температура T_g называется температурой стеклования. При этом появляются внутренние упругие сдвиговые деформации (самосдвиги) и соответствующие напряжения. Такие напряжения при уменьшении температуры ниже T_g возрастают, не дают уплотнить рыхлую структуру стекла, уменьшить сдвиговые деформации и соответственно ослабить сдвиговые напряжения. Таким образом, молекулярное притяжение обуславливает изотропное давление всестороннего самосжатия $\mathcal{P}(v_g)$, а дефекты структуры вызывают анизотропные сдвиговые напряжения.

В соответствии с выражением (4), каждая молекула внутри жидкости может рассматриваться как центр внутреннего давления самосжатия или как центр внутренних натяжений. При температуре стеклования лабильные структурные дефекты жидкости замораживаются, в теле возникают деформации самосдвига - образуется стекло. Компоненты вектора x_i и x_k изменяются и становятся отличными от их мгновенных значений в жидкости. Поэтому в стекле плотность тензора внутренних натяжений (4) и следовательно тензор (3) будут отличаться от их значений в жидком состоянии.

Пусть \mathbf{q} и \mathbf{q}' - положения двух точек при температуре стеклования T_g . Соответственно $\tilde{\mathbf{q}}$ и $\tilde{\mathbf{q}}'$ - их положения в стекле при температурах $T < T_g$, в которые они переместятся в результате самосдвига. Если \mathbf{r} и $\tilde{\mathbf{r}}$ - векторы расстояния между

этимися точками до и после самосдвига, то можно записать

$$\tilde{\mathbf{q}} = \mathbf{q} + \tilde{\mathbf{u}}^f(\mathbf{q}), \quad \tilde{\mathbf{q}}' = \mathbf{q}' + \tilde{\mathbf{u}}^f(\mathbf{q} + \mathbf{r}), \quad (10)$$

где $\tilde{\mathbf{u}}^f(\mathbf{q})$ - векторное поле полных смещений самосдвига в точке \mathbf{q} , вызванных линейными дефектами и давлением самосжатия $\mathcal{P}(v_g)$ (индекс $f = \text{full}$). Из выражений (10) следует связь между векторами \mathbf{r} и $\tilde{\mathbf{r}}$ [5]

$$\tilde{x}_i = x_i + x_j \partial \tilde{u}_i^f(\mathbf{q}) / \partial q_j. \quad (11)$$

Индекс i перечисляет компоненты проекций векторов на оси выбранной системы координат ($i = 1, 2, 3$). По повторяющимся индексам производится суммирование.

В выражении (11) вектор x_i можно рассматривать как величину, определяющую взаимное расположение молекул стекла, т.е. вектор x_i является микроскопической переменной на молекулярном уровне. Вектор смещения $\tilde{u}_i^f(\mathbf{q})$ имеет другой масштаб, потому что это смещение макроскопическое. Оно складывается из большого числа микроскопических смещений отдельных молекул, попадающих в интервал длиной $|\tilde{\mathbf{q}} - \mathbf{q}|$. Поскольку градиенты смещений малы, на молекулярных масштабах можно считать, что радиальная функция $g(r)$ не претерпевает существенных изменений. Подставляя (11) в (3) и (4), найдем тензор внутренних натяжений стекла с учетом самосдвига. Интегрируя полученное выражение по объему способом, использованным в [5], получаем вместо тензора для жидкости Π_{ik}^L выражение для тензора внутренних натяжений стекла

$$\Pi_{ik}^G(\mathbf{q}) = 2\tilde{\mu} \tilde{u}_{ik}^f(\mathbf{q}), \quad l \neq k, \quad (12)$$

где

$$\tilde{\mu} = \mu_0 / v_g^2, \quad (13)$$

а величина μ_0 определяется соотношением [5]

$$\mu_0 = \frac{2\pi}{15} \int_0^{\infty} \frac{d}{dr} [r^4 \Phi'(r)] g(r) dr. \quad (14)$$

Тензор \tilde{u}_{ik}^f называется тензором полных деформаций и является линейной комбинацией первых производных поля смещений самосдвига [31]

$$\tilde{u}_{ik}^f(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \tilde{u}_i^f(\mathbf{q})}{\partial q_k} + \frac{\partial \tilde{u}_k^f(\mathbf{q})}{\partial q_i} \right]. \quad (15)$$

В дальнейшем для упрощения записи формул дифференцирование функции по q_k будем обозначать

широко принятым символом k , например, $\partial \tilde{u}_i^f(\mathbf{q}) / \partial q_k = \tilde{u}_{i,k}^f(\mathbf{q})$.

Выражение (12) неприменимо при $l = k$ потому, что при вычислении интеграла (3) учитывался только сдвиг точек стеклообразного тела и не принималось во внимание деформационное изменение парциального молекулярного объема v . Деформации самосдвига молекул аморфного твердого тела, появляющиеся после стеклования жидкости, вызывают в стекле внутренние напряжения. Их можно найти с помощью закона Гука [31]

$$\Gamma_{lk} = \lambda_g \tilde{u}_{ii}^f \delta_{lk} + 2\mu_g \tilde{u}_{lk}^f, \quad (16)$$

где Γ_{lk} – тензор полных внутренних напряжений в стекле, λ_g и μ_g – коэффициенты Ламэ. Сумма диагональных компонент тензора \tilde{u}_{lk}^f описывает относительное изменение объема стекла, вызванное давлением $\mathcal{P}(v_g)$, а недиагональные компоненты $\tilde{u}_{lk}^f (l \neq k)$ определяют изменение формы при самосдвиге. Коэффициент Ламэ μ_g представляет собой статический модуль сдвига.

Наличие модуля сдвига в описании напряжений (в том числе и внутренних) отличает как кристаллические, так и аморфные твердые тела от жидкостей. У жидкостей статический модуль сдвига равен нулю. При $l \neq k$ выражение (16) совпадает по виду с (12). Следовательно выражение (12) представляет собой закон Гука, описывающий касательные компоненты напряжений Π_{lk}^G , вызванных полными деформациями самосдвига. Из сказанного следует, что модуль сдвига стекла равен

$$\mu_g = \mu_0 / v_g^2. \quad (17)$$

Из приведенного выше анализа ясно, что деформации самосдвига вызывают в аморфных телах сдвиговые внутренние напряжения, которые описываются недиагональными компонентами тензора Π_{lk}^G . Очевидно, что сдвиговые внутренние напряжения в жидкости отсутствуют вследствие лабильности структурных дефектов.

НЕЛИНЕЙНО-ДИСЛОКАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–СТЕКЛО

В точке перехода жидкость–стекло происходит закрепление дислокаций, обусловленное притяжением молекул. Этот процесс растянут во времени, т.е. имеет релаксационную природу. Кинетика закрепления дислокаций зависит от различных факторов: скорости охлаждения жидкости, внешнего давления, наличия примесей, способствующих закреплению дислокаций. Если

все дислокации лабильны, тело представляет собой легко подвижную маловязкую жидкость. При закреплении части дислокаций возрастает энергетический барьер, который должны преодолевать оставшиеся лабильные дислокации при пластическом течении стеклующейся жидкости. Когда все лабильные дислокации закрепляются, вещество становится твердым. Оно теряет способность течь под воздействием внешних статических сдвиговых нагрузок. Если эти нагрузки превышают предел прочности затвердевшей жидкости, тело разрушается.

В данной работе не рассматривается кинетика вымораживания лабильных дислокаций жидкости, приводящая к стеклованию. В предлагаемой модели стеклообразное тело отличается от жидкого тем, что в стекле все лабильные дислокации закреплены. Поэтому для количественного описания перехода жидкость–стекло требуется найти критерий закрепления лабильных дислокаций.

Закрепленные дислокации проявляют себя как источники полей внутренних напряжений [29, 32 - 34]. В соответствии с берналовской моделью аморфная структура может быть реализована с помощью описанной выше процедуры [8]. В кристалле проводят сегментные разрезы и удаляют часть вещества из тех областей кристалла, которые соответствуют местам расположения дефектов в моделируемом аморфном теле. Выполняя указанные операции, из дефектного кристалла получают бездефектное многосвязное кристаллическое тело. После стягивания и склейки системы разрезов это тело превращается в односвязное дефектное. В полученном теле линии дефектов моделируются поверхностями склеек, ограниченными этими линиями. В результате такого способа аморфизации в кристалле появляются внутренние механические напряжения. Они описываются тензорным полем внутренних напряжений $Z_{kl}(\mathbf{q})$, связанным с тензорным полем пластических деформаций $E_{kl}(\mathbf{q})$ соотношением [29]

$$Z_{kl}(\mathbf{q}) = \lambda_g E_{ii}(\mathbf{q}) \delta_{kl} + 2\mu_g E_{kl}(\mathbf{q}). \quad (18)$$

Возникновение отличного от нуля тензорного поля необратимой пластической деформации является нетривиальным фактом. Это поле есть следствие описания линейных дефектов разрывными полями смещений на поверхностях склейки стянутых разрезов [29, 34], поэтому поля деформации $E_{kl}(\mathbf{q})$ сингулярны на этих поверхностях. Они не могут быть представлены в виде (15). Такие поля деформаций называются *несовместными* [33, 34]. Топологической особенностью несовместных полей деформации является то, что они не могут быть получены путем непрерывной деформации структуры твердого тела.

Внутренние напряжения в стеклообразном теле создаются источниками двух типов: молекулярным притяжением и структурными дефектами. Молекулярное притяжение обуславливает давление всестороннего самосжатия $\mathcal{P}(v_g)$, оно вызывает в стекле упругие деформации. Если тело находится в состоянии механического равновесия, то давление $\mathcal{P}(v_g)$ уравнивается внутренним натяжением σ_{kl}° , вызываемым самосжатием. Очевидно, что тензор σ_{kl}° описывает изотропные внутренние натяжения (гидростатические). Эти натяжения создают изотропное поле деформаций, описываемое тензором вида (15)

$$u_{kl}^{\circ}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \left(u_{i,k}^{\circ} + u_{k,i}^{\circ} \right), \quad (19)$$

где $u_k^{\circ}(\mathbf{q})$ – компонента вектора смещений, вызванных давлением всестороннего самосжатия, $u_{i,k}^{\circ}$ – производная этой компоненты по q_i . Тензоры σ_{kl}° и u_{kl}° связаны законом Гука вида (16)

$$\sigma_{kl}^{\circ} = \lambda_g u_{ii}^{\circ} \delta_{kl} + 2\mu_g u_{kl}^{\circ}. \quad (20)$$

Дефекты структуры создают поля внутренних напряжений $Z_{kl}(\mathbf{q})$ (18). Эти поля имеют особенности – сингулярны в силу сингулярности тензорного поля необратимой пластической деформации E_{kl} . Несингулярное поле напряжений упругой деформации, действующее в стекле, получают вычитанием тензора Z_{kl} из тензора полных внутренних напряжений Γ_{kl} (16)

$$\sigma_{kl}^{\circ} + \sigma_{kl} = \Gamma_{kl} - Z_{kl}, \quad (21)$$

где σ_{kl} – поле упругих напряжений, вызванных в стекле необратимой пластической деформацией E_{kl} .

Выражение (21) определяет тензорное поле $\sigma_{kl}^{\circ} + \sigma_{kl}$ упругих напряжений, действующих в теле. С учетом соотношений (16), (18) и (20) из формулы (21) получают выражение для тензора упругих напряжений, вызванных в стекле дефектами структуры [33]

$$\sigma_{kl} = \lambda_g (u_{ii}^f - E_{ii}) \delta_{kl} + 2\mu_g (u_{kl}^f - E_{kl}). \quad (22)$$

Здесь u_{kl}^f – тензорное поле деформаций, вызванных в теле как стягиванием сегментационных разрезов, так и действием упругих напряжений, оставшихся после склейки поверхностей разрезов в соответствии с моделью [8]:

$$u_{kl}^f = \tilde{u}_{kl}^f - u_{kl}^{\circ}. \quad (23)$$

Особенности, обусловленные разрезами и склейками, определяют сингулярность поля деформаций u_{kl}^f . Соотношение

$$u_{kl}^f - E_{kl} = \epsilon_{kl} \quad (24)$$

описывает поле упругой деформации. Соответственно, выражение (22) представляет собой обобщенный закон Гука, связывающий поле упругих деформаций ϵ_{kl} , вызванных дефектами структуры, с полем упругих напряжений σ_{kl} [33]. Еще раз отметим, что тензорные поля σ_{kl} и ϵ_{kl} не сингулярны.

Совместное действие давления самосжатия $\mathcal{P}(v_g)$, вызванного молекулярным притяжением, и упругих напряжений σ_{kl} , обусловленных дефектами структуры стекла, создает поле деформаций, описываемое тензором

$$v_{kl} = u_{kl}^{\circ} + \epsilon_{kl}. \quad (25)$$

След данного тензора определяет относительное изменение объема аморфного тела [31]. Согласно предлагаемой модели, это изменение объема обусловлено двумя причинами: внутренним давлением всестороннего самосжатия $\mathcal{P}(v_g)$ и полем упругих напряжений σ_{kl} , вызванных дефектами структуры.

Внешнее давление P , соответствующее атмосферному, намного меньше внутреннего давления самосжатия $\mathcal{P}(v_g)$ стеклообразного тела, вызванного молекулярным притяжением. Следовательно, можно считать, что поверхность стеклообразного тела свободна, т.е. не нагружена извне. Известно, что в этом случае след ϵ_{ii} деформационного поля дислокаций равен нулю [32]. Поэтому из (25) вытекает, что изменение объема v_{ii} ненагруженного стеклообразного тела определяется только величиной u_{ii}° , и следовательно, вызывается внутренним давлением самосжатия. Соответственно величина v_{ii} называется декрементом объема самосжатия. Тензор u_{ik}° не зависит от координат, поэтому он диагонален.

Из тензора деформаций v_{kl} выделим часть, описывающую самосдвиги, представляя его в виде двух составляющих $v_{kl} = \frac{1}{3} \delta_{kl} v_{ii} + \gamma_{kl}$. Величина $\frac{1}{3} \delta_{kl} v_{ii}$ называется шаровым (изотропным) тензором. Относительное изменение объема, вызванное деформацией тела, определяется следом этого шарового тензора. Величина

$$\gamma_{kl} = v_{kl} - \frac{1}{3} \delta_{kl} v_{ii} \quad (26)$$

описывает упругий самосдвиг и называется девiatorом тензора v_{kl} [35].

Из (26) вытекает, что след γ_{ii} девиатора тензора деформаций обращается в нуль. Это означает, что в линейном приближении самосдвиг не вызывает изменения объема тела. Поскольку тензор u_{ki}^0 диагонален, его девиатор равен нулю. Поэтому внутреннее давление самосжатия $\mathcal{P}(v_g)$, определяющее u_{ii}^0 , не дает вклада в самосдвиг. Таким образом, самосдвиг точек стеклообразного тела вызывается только дислокациями.

Вызванное самосдвигом относительное изменение объема (декремент объема самосдвига) в нелинейном приближении равно $\alpha \gamma_{kl}^2$, где γ_{kl}^2 – квадратичный инвариант девиатора тензора деформации, α – положительный коэффициент формы, характеризующий увеличение объема при самосдвиге. Самосдвиг препятствует уменьшению объема тела при стекловании. Локальное механическое равновесие стеклообразного тела достигается, когда декремент объема самосжатия v_{ii} становится равным или больше декремента объема самосдвига $\alpha \gamma_{kl}^2$.

Закрепление (торможение) всех лабильных дислокаций жидкости означает, что каждая дислокация становится источником поля самосдвига. Для записи условия механического равновесия стеклообразного тела в целом нужно провести усреднение по всему объему. Тогда условие механического равновесия может быть представлено в виде критерия торможения

$$\langle v_{ii}(\mathbf{q}) \rangle + \alpha \langle \gamma_{kl}^2(\mathbf{q}) \rangle \leq 0, \quad (27)$$

где угловые скобки означают усреднение соответствующих тензорных полей по объему.

Более наглядно критерий торможения можно представить следующим образом. В соответствии с вышесказанным,

$$\begin{aligned} \langle v_{ii}(\mathbf{q}) \rangle &= u_{ii}^0, \\ \langle \gamma_{kl}^2(\mathbf{q}) \rangle &= \langle \epsilon_{kl}^2(\mathbf{q}) \rangle. \end{aligned} \quad (28)$$

Отсюда следует, что в неравенстве (27) первое слагаемое определяет декремент объема самосжатия, вызванный внутренним давлением $\mathcal{P}(v_g)$. Второе слагаемое в (27) определяет декремент объема самосдвига (саморазрыхления) стеклообразного твердого тела, вызванного дислокациями.

Отметим, что относительное увеличение объема, вызываемое деформациями самосдвига, обусловлено конечностью размеров молекул. Конечность размеров молекул учитывается в уравнении состояния жидкости (8). Знак равенства в соотношении (27) определяет границу сдвиговой устойчивости, а следовательно, и температуру стеклования.

ИЗОБАРА СТЕКЛОВАНИЯ

В данной работе стекло моделируется упругой средой с внутренними напряжениями. Упругие свойства такой среды характеризуются коэффициентами Ламэ λ_g и μ_g , величина μ_g – статический модуль сдвига стекла. Способность стекла противостоять всестороннему сжатию характеризуется модулем K_g , связанным с коэффициентами Ламэ λ_g и μ_g соотношением

$$K_g = \lambda_g + \frac{2}{3}\mu_g. \quad (29)$$

Жидкость затвердевает при температуре стеклования $T = T_g$, которой соответствует молекулярный объем стеклования v_g . Целесообразно ввести понятие изобары стеклования $v_g = v_g(T_g)$, которая представляет собой уравнение состояния жидкости (8) при $T = T_g, P = \text{const}$. При $T < T_g$, и следовательно, $v < v_g$, т.е. для стекла, уравнение (8), очевидно, неприменимо. На изобаре стеклования $v_g = v_g(T_g)$, разделяющей v - T -диаграмму вещества на области жидкого и стеклообразного состояний, модуль всестороннего сжатия $K_g(v_g)$ связан с изотермической сжимаемостью $\beta(v_g)$ жидкости известным соотношением (см., например, [6])

$$K_g(v_g) = 1/\beta(v_g), \quad (30)$$

где

$$\beta(v_g) = -\frac{1}{v_g} \left(\frac{\partial v_g}{\partial P} \right)_{T_g}. \quad (31)$$

Очевидно, что для стекла ($T < T_g, v < v_g$) модуль всестороннего сжатия K_g мало отличается от значения при $v = v_g$. Это позволяет получить важное соотношение, связывающее объем и температуру стеклования простой жидкости.

Поскольку стекло не является термодинамически равновесным состоянием вещества, для вывода соотношения, связывающего температуру и объем стеклования, следует использовать нетермодинамические соображения. Для этого необходимо найти характеристику, отличающую жидкость от стекла.

Ниже будет показано, что коэффициент формы α , входящий в критерий торможения дислокаций (27), равен $\alpha = \mu_g/\mathcal{P}(v_g)$. Становится очевидным, что критерий (27), накладывающий ограничения на декремент самосдвига и декремент самосжатия стекла, как раз и является нетермодинамическим соотношением, связывающим температуру и парциальный молекулярный объем стеклования. Соответственно модуль сдвига μ_g представляет искомую характеристику, отличающую жидкость от стекла. В стекле все упругие напряжения уравновешены. Уравнение упругого

равновесия твердого тела можно получить, приравняв нулю дивергенцию поля $\sigma_{kl}^{\circ} + \sigma_{kl}$ упругих напряжений, действующих в этом теле [29, 31 - 34]

$$\left[\sigma_{kl}^{\circ} + \sigma_{kl} \right]_{,l} = 0. \quad (32)$$

Из условия $\sigma_{kl}^{\circ} = \text{const}$ (внутренние натяжения, вызванные самосжатием, не зависят от координат \mathbf{q}) следует

$$\sigma_{kl,l}^{\circ} = 0, \quad (33)$$

соответственно

$$\sigma_{kl,l}(\mathbf{q}) = 0. \quad (34)$$

На основании решения уравнений (33), (34) получают теоретическую изобару стеклования. Для решения этих уравнений необходимо знать распределение структурных дефектов как источников пластических деформаций. В частности, необходимо знать объемную плотность дефектов \bar{n} .

Поле внутренних натяжений σ_{kl}° , согласно (20), зависит только от термодинамического параметра v_g . Поле упругих напряжений σ_{kl} , определяемое соотношением (22), зависит не только от v_g , но и от дополнительного к нему параметра – объемной плотности дислокаций \bar{n} . Величина \bar{n} неявным образом входит в выражения (22), так как поле E_{kl} пластических деформаций определяется структурными дефектами, в том числе дислокациями. Если каждый дефект создает локальное поле пластических деформаций e_{ij} , то суммарное поле пластических деформаций $E_{ij} \sim \bar{n} e_{ij}$. Из сказанного следует, что на изобаре стеклования $v_g = v_g(T_g)$ две величины: термодинамическая v_g и дополнительная к ней \bar{n} связаны критерием закрепления лабильных дислокаций (27). Другими словами, с точки зрения термодинамики, соотношение (27) определяет изобару стеклования. Ее можно получить с помощью вариационного принципа.

Из соотношений (15), (19) и (23) следует

$$\tilde{u}_k^f(\mathbf{q}) = u_k^{\circ}(\mathbf{q}) + u_k^f(\mathbf{q}). \quad (35)$$

С помощью выражений (23) - (25) получаем

$$v_{kl} = \tilde{u}_{kl}^f - E_{kl}. \quad (36)$$

В отсутствие самосдвига плотность упругой энергии деформации определяется выражением [33]

$$h(\mathbf{q}) = \frac{K_g}{2} v_{il}^2(\mathbf{q}). \quad (37)$$

Усредняя (37) по положениям дефектов \mathbf{q}_i и интегрируя по объему, получаем для упругой энергии тела выражение

$$A = \frac{K_g}{2} \int_V \langle v_{il}^2(\mathbf{q}) \rangle d\mathbf{q}, \quad (38)$$

где V – объем тела, $\langle v_{il}^2(\mathbf{q}) \rangle$ – автокоррелятор следа тензора упругих деформаций, определяемого выражением (36). Найдем минимум упругой энергии (38) с учетом критерия (27). Для этого способом, аналогичным изложенному в [36], введем множитель Лагранжа $\mathcal{P}_L \geq 0$ и сконструируем функционал поля смещений $\tilde{u}_k^f(\mathbf{q})$, который является функцией \mathcal{P}_L

$$I \{ \tilde{u}_k^f, \mathcal{P}_L \} = \quad (39)$$

$$= \int_V \left\langle \frac{K_g}{2} v_{il}^2(\mathbf{q}) + \mathcal{P}_L [\alpha \gamma_{kl}^2(\mathbf{q}) + v_{il}(\mathbf{q})] \right\rangle d\mathbf{q}.$$

Минимум функционала (39) находится путем вычисления его нижней грани \inf по смещениям с учетом критерия (27). Верхнюю грань \sup определяют по значениям \mathcal{P}_L . Предполагая, что порядок вычисления нижней и верхней грани можно изменить [36], исходную вариационную задачу (39) с ограничением (27) заменяют решением семейства вариационных задач без ограничений, зависящих от \mathcal{P}_L

$$I(\mathcal{P}_L) = \quad (40)$$

$$= \inf_{\tilde{u}_k^f} \int_V \left\langle \frac{K_g}{2} v_{il}^2(\mathbf{q}) + \alpha \mathcal{P}_L \gamma_{kl}^2(\mathbf{q}) + \mathcal{P}_L v_{il}(\mathbf{q}) \right\rangle d\mathbf{q}.$$

Затем решают задачу максимизации функции $I(\mathcal{P}_L)$ с легко учитываемым ограничением $\mathcal{P}_L \geq 0$. Варьируя выражение (40) способом, изложенным в [37, 38], по смещениям $\tilde{u}_k^f(\mathbf{q})$ с учетом (15) и (36) и приравнявая вариацию нулю, получаем два независимых уравнения равновесия (33) и (34), что указывает на правильность постановки вариационной задачи. При этом в качестве модуля сдвига выступает величина

$$\mu_g = \alpha \mathcal{P}_L. \quad (41)$$

Кроме того, получают граничное условие для уравнения (34)

$$\sigma_{kl}(\mathbf{q}) n_l |_{\partial V} = 0, \quad (42)$$

где n_l – компонента вектора внешней нормали к поверхности тела ∂V . Кроме того, исходя из условия обращения в нуль вариации функционала (40)

по полю смещений, можно выразить лагранжев множитель \mathcal{P}_L через след тензора σ_{kl}°

$$\mathcal{P}_L = -\frac{1}{3}\sigma_{ll}^{\circ}. \quad (43)$$

С учетом независимости тензора σ_{kl}° от координат, используя выражения (19), (20), (29), (33) и (43), находят поле смещений $u_k^{\circ}(\mathbf{q})$, вызываемых в стекле давлением самосжатия $\mathcal{P}(v_g)$

$$u_k^{\circ}(\mathbf{q}) = -\frac{\mathcal{P}_L}{3K_g}q_k. \quad (44)$$

Декремент объема самосжатия u_{ll}° на изобаре стеклования находим с помощью выражений (19), (30) и (44)

$$u_{ll}^{\circ} = -\beta(v_g)\mathcal{P}_L. \quad (45)$$

Для жидкости на изобаре стеклования имеет место равенство $u_{ll}^{\circ} = \Delta v_g / v_g$ и аналог выражения (45) для жидкости записывается в виде

$$\Delta v_g / v_g = -\beta(v_g)\mathcal{P}(v_g). \quad (46)$$

Из (45) и (46) вытекает, что $\mathcal{P}_L = \mathcal{P}(v_g)$. Следовательно, модуль сдвига тела на изобаре стеклования пропорционален давлению самосжатия

$$\mu_g = \alpha\mathcal{P}(v_g). \quad (47)$$

Чтобы вычислить максимум по $\mathcal{P}(v_g)$ нижней грани функционала (39) по смещениям, воспользуемся выражениями (28), (30), (45) и запишем значение функционала (40) на классе решений уравнений (33) и (34) с граничным условием (42) в виде

$$I[\mathcal{P}(v_g)] = \int_V \mathcal{R}[\mathcal{P}(v_g), \mathbf{q}] d\mathbf{q}, \quad (48)$$

где

$$\mathcal{R}[\mathcal{P}(v_g), \mathbf{q}] = \alpha\mathcal{P}(v_g)\langle \varepsilon_{kl}^2(\mathbf{q}) \rangle - \frac{\mathcal{P}^2(v_g)}{2K_g}. \quad (49)$$

Максимум нижней грани функционала (48) по $\mathcal{P}(v_g)$ равен

$$\mathcal{P}(v_g) = \alpha K_g \langle \varepsilon_{kl}^2(\mathbf{q}) \rangle. \quad (50)$$

Используя выражения (4), (17) и (47), найдем коэффициент формы α

$$\alpha = \mu_0 / a, \quad (51)$$

где параметры a и μ_0 определяются с помощью выражений (7) и (14). Учитывая соотношения (6) и (51), приведем (50) к виду

$$\frac{a^2}{\mu_0 v_g K_g} = \langle \varepsilon_{kl}^2(\mathbf{q}) \rangle. \quad (52)$$

Левая часть выражения (52) содержит константы a^2 , μ_0 и функцию $K_g(v_g)$, которые можно вычислить с помощью микроскопической теории жидкости по формулам (6), (7), (8), (14), (30) и (31). Правая часть соотношения (52), как было показано ранее, является функцией объемной плотности \bar{n} структурных дефектов.

Поскольку в соответствии с (30) коэффициент K_g -функция температуры T_g , формула (52) является искомой изобарой стеклования. В принципе, выражение (52) может быть проверено экспериментально, если известно значение автокоррелятора. Для теоретических расчетов по формуле (52) необходимо использовать конкретную модель структурных дефектов стекла. С этой целью в следующем разделе рассмотрено стеклование простой жидкости.

СТЕКЛОВАНИЕ ПРОСТОЙ ЖИДКОСТИ

Чтобы вычислить среднее значение величины $\langle \varepsilon_{kl}^2(\mathbf{q}) \rangle$, рассмотрим следующую модель структуры стеклообразного тела. Предположим, что структурные дефекты не образуют сетку и статистически независимы. Будем считать, что эти дефекты настолько малы, что положение каждого можно характеризовать одной точкой \mathbf{q}_l .

Определим микроскопическое состояние системы дефектов как способ их распределения по объему тела. Рассмотрим статистический ансамбль, состоящий из дефектных тел объема V . Каждое тело ансамбля характеризуется способом распределения N дефектов по его объему. В случае равномерного по объему случайного распределения вероятность попадания дефекта в окрестность точки \mathbf{q}_l объемом $d\mathbf{q}_l$ данного тела ансамбля есть [39]

$$df(\mathbf{q}_l) = \frac{d\mathbf{q}_l}{V}. \quad (53)$$

Вероятность попадания N дефектов структуры в данное тело ансамбля объемом V определяется формулой Пуассона [39]

$$P_N = \frac{(N)^N}{N!} e^{-N}. \quad (54)$$

Здесь $N = \bar{n}V$ – параметр распределения Пуассона, \bar{n} – средняя объемная плотность дефектов.

Малый дефект структуры, находящийся в точке стеклообразного тела \mathbf{q}_l , создает в произвольной точке \mathbf{q} этого тела различные поля деформаций, рассматриваемые как функции аргумента $\mathbf{q} - \mathbf{q}_l$. Это два базовых поля: поле пластической деформации $e_{ij}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_l)$ и поле упругой деформации $\kappa_{ij}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_l)$ [29]. В силу линейности теории

упругости, из выражения (24) следует, что поле упругой деформации, создаваемое всеми дефектами, определяется суммой

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{q}) = \sum_{l=1}^N \kappa_{ij}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_l). \quad (55)$$

Поле деформации отдельного дефекта, вызванное в теле как стягиванием сегментационных разрывов, так и действием упругих напряжений, оставшихся после склейки поверхностей разрывов, в соответствии с моделью дефекта [8, 34], определяется суммой

$$\omega_{ij}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_l) - \kappa_{ij}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_l) + e_{ij}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_l). \quad (56)$$

Суммарные поля пластической деформации $E_{ij}(\mathbf{q})$ и деформации "склейки" $u_{ij}^f(\mathbf{q})$ соответственно определяются выражениями

$$E_{ij}(\mathbf{q}) = \sum_{l=1}^N e_{ij}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_l), \quad u_{ij}^f(\mathbf{q}) = \sum_{l=1}^N \omega_{ij}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_l). \quad (57)$$

Автокоррелятор тензора упругой деформации (55) ранее не рассчитывался. В работе [40] на основе характеристических функционалов [41, 42] проведен расчет коррелятора смещений $\langle u_i^f u_k^f \rangle$ с учетом распределений (53) и (54). Используя идеи работ [40 - 42] и проведя громоздкие вычисления, получаем для автокоррелятора $\langle \varepsilon_{ij}^2(\mathbf{q}) \rangle$ выражение

$$\langle \varepsilon_{ij}^2(\mathbf{q}) \rangle = \psi \bar{n} + v_{ij}^2 \bar{n}^2, \quad (58)$$

где

$$\psi = \int_v \kappa_{ij}^2(\mathbf{q} - \mathbf{q}') d\mathbf{q}', \quad (59)$$

$$v_{ij} = \int_v \kappa_{ij}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') d\mathbf{q}'.$$

В жидкости, и следовательно, в стекле молекулы находятся не в положении минимума потенциальной энергии молекулярного взаимодействия $\Phi(r)$ ($\Phi'(r) \neq 0$). Когда жидкость превращается в стекло, значение потенциальной энергии $\Phi(r_0)$ в положении минимума r_0 удовлетворяет условию

$$|\Phi(r_0)|/k_B T_g \gg 1. \quad (60)$$

Воспользовавшись разложением радиальной функции распределения $g(r)$ в ряд по групповым интегралам [6] с учетом (60), вычислим интегралы (7), (14), и следовательно, по формуле (51) найдем коэффициент формы

$$\alpha = 4/5. \quad (61)$$

На изобаре стеклования с учетом (60) методом перерыва, в принципе, можно вычислить интеграл (7) и привести уравнение состояния (8) к виду

$$P = \frac{k_B T}{v - b_g} - \frac{a_g}{v^2}. \quad (62)$$

В этом уравнении константы a_g и b_g будем рассматривать как феноменологические для интервалов температур, лежащих вблизи температуры стеклования. В жидкой фазе величины, входящие в правую часть (62), существенно больше атмосферного давления P . С учетом этого обстоятельства легко вычислить с помощью (30), (31) модуль всестороннего сжатия $K_g(v_g)$ и, воспользовавшись выражениями (6) и (50), найти парциальный молекулярный объем стеклования

$$v_g = \frac{1 + 2\omega}{1 + \omega} b_g, \quad (63)$$

где величина ω характеризует степень искажения структуры и представляет собой параметр порядка

$$\omega = \alpha \langle \varepsilon_{ij}^2(\mathbf{q}) \rangle. \quad (64)$$

Из выражений (64) и (62) при $P = 0$ следует, что температура стеклования равна

$$T_g = \frac{a_g}{b_g} \frac{1 + \omega}{(1 + 2\omega)^2} \frac{\omega}{k_B}. \quad (65)$$

Комбинируя выражения (63) и (64), получаем изобару стеклования

$$v_g k_B T_g = \frac{\omega}{1 + 2\omega} a_g. \quad (66)$$

Рассмотрим модель стекла, в которой в качестве структурных дефектов выступают дислокационные петли малых размеров. В этой модели расчеты по вычислению интегралов (59) можно провести до конца. Воспользовавшись идеями и методами работ [29, 40, 43], можно найти решение уравнения (34) с граничным условием (42) и по формуле (56) вычислить тензор упругих деформаций $\kappa_{ij}(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$ малой дислокационной петли. Это дает возможность вычисления интеграла (59). В результате сложных и громоздких вычислений находим автокоррелятор $\langle \varepsilon_{ij}^2(\mathbf{q}) \rangle$, и следовательно, величину ω для дислокационных петель малых размеров

$$\omega_d = \frac{25}{36} \alpha \frac{\pi \bar{n}}{R^3} b_d \mathcal{S}^2 + \alpha \bar{n}^2 b_d \mathcal{S}^2, \quad (67)$$

где \bar{n} – плотность дислокационных петель, b_d – средний вектор Бюргерса дислокации, лежащий в плоскости ее петли, \mathcal{S} – средняя площадь дислокационной петли, R – средний радиус дислокационной петли. Легко получить соотношения,

связывающие модуль сдвига μ_g стекла и модуль всестороннего сжатия K_g с температурой стеклования

$$\mu_g = \alpha T_g \frac{1 + \omega k_B}{\omega b_g}, \quad (68)$$

$$K_g = T_g \frac{1 + \omega k_B}{\omega^2 b_g}. \quad (69)$$

Разделив (68) на (69), получаем еще одно полезное соотношение

$$\mu_g / K_g = \alpha \omega. \quad (70)$$

Разработанная теория позволяет рассчитать не только термодинамические величины T_g и v_g по формулам (63) и (65) на изобаре стеклования (66), но также и механические характеристики стекла – модуль сдвига μ_g и модуль всестороннего сжатия K_g по формулам (68) и (69).

Соотношение (70) по известному коэффициенту α (см. формулу (61)) и экспериментальным значениям μ_g и K_g позволяет оценить величину ω . Используя экспериментальное значение парциального молекулярного объема стеклования v_g и уже вычисленное значение ω , по формуле (63) найдем собственный объем молекулы b_g , соответствующий температуре стеклования T_g . Учитывая ранее найденные величины ω и b_g , используя экспериментальное значение модуля всестороннего сжатия K_g , по формуле (69) найдем температуру стеклования T_g . Далее по формуле (65) можно найти второй параметр a_g уравнения состояния жидкости (62). В вычислениях, проведенных по описанной схеме, в качестве известных рассматриваются величины: v_g , μ_g и K_g . Находятся константы уравнения состояния (62): a_g , b_g и температура стеклования T_g .

Рассмотрим конкретный пример. По экспериментальным значениям (за неимением полного набора экспериментальных данных выбраны величины, характеризующие усредненные по ряду металлов значения) модуля всестороннего сжатия, модуля сдвига и парциального молекулярного объема стеклования [44]

$$K_g = 7.2 \times 10^{10} \text{ Н/м}^2, \quad \mu_g = 3.2 \times 10^{10} \text{ Н/м}^2,$$

$$v_g = 1.5 \times 10^{-29} \text{ м}^3$$

определим феноменологические параметры ω , b_g и a_g разработанной теории

$$\omega = 0.57, \quad b_g = 1.1 \times 10^{-29} \text{ м}^3, \quad a_g = 9 \times 10^{-49} \text{ Дж м}^4$$

и по формуле (69) найдем температуру стеклования $T_g = 1126 \text{ К}$. Это значение температуры стеклования согласуется с экспериментом [44].

Отметим, что константы уравнения состояния жидкости (62) вблизи изобары стеклования были

вычислены по экспериментальным значениям механических характеристик μ_g и K_g твердого вещества – стекла. Это оказалось возможным потому, что разработанная теория связала механические характеристики стекла с характеристиками жидкости. В этом коренное отличие предлагаемой теории от всех известных авторов этой статьи работ.

Теперь для дислокационной модели стекла по формуле (67) оценим плотность дислокационных петель \bar{n} . Подставляя в формулу (67) экспериментальное значение вектора Бюргерса [32], по порядку величины равного $b_d = 1.5 \times 10^{-10} \text{ м}$, радиус дислокационной петли $R = 5 \times 10^{-9} \text{ м}$, находим следующее значение объемной плотности дислокационных петель: $\bar{n} = 3.2 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Такое значение объемной плотности дислокационных петель, согласно [10, 11], обеспечивает аморфизацию кристалла. Приведенные оценки показывают, что разработанная теория стеклования внутренне непротиворечива.

В заключение отметим, что в соответствии с выражением (65) температура стеклования жидкости T_g приблизительно пропорциональна параметру порядка $\omega < 1$ и вследствие этого чувствительна к небольшим его изменениям. При стекловании жидкости в первую очередь закрепляются дефекты с более высокой температурой вымораживания. Затем закрепляются дефекты с более низкой температурой вымораживания. Этим в рассматриваемой модели и объясняется тот факт, что стеклование происходит в температурных интервалах различной длины, зависящей от природы молекул и скорости охлаждения. Из сказанного очевидно, что температура стеклования T_g , определяемая формулой (65), представляет собой температуру вымораживания дефектов определенного типа. При наличии нескольких типов таких дефектов существует ряд температур, соответствующих вымораживанию каждого из данных типов дефектов. Этот ряд и определяет ширину температурного интервала стеклования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ростиашивили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 188 с.
2. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 430 с.
3. Дембовский С.А., Четкина Е.А. Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 278 с.
4. Гётце В. Фазовые переходы жидкость–стекло. М.: Наука, 1992. 192 с.
5. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961. 277 с.
6. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 606 с.

7. Тамман Г. Стеклообразное состояние. М.; Л., 1933. 136 с.
8. Лихачев В.А., Волков А.Е., Шудегов В.Е. Континуальная теория дефектов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. 228 с.
9. Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрт Р. // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. № 7. С. 857.
10. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 592 с.
11. Nabarro F.R.H. Theory of crystals dislocations. Oxford: University Press, 1967. 821 p.
12. Гилман Дж.Дж. // Физика прочности и пластичности. М.: Metallurgia, 1972. 304 с.
13. Павлов В.А. // Физика металлов и металловедение. 1985. Т. 59. № 4. С. 629.
14. Vando Y., Ishizuka K.I. // Non-Cryst. Solids. 1979. V. 33. № 3. P. 375.
15. Порай-Кошиц Е.А. // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3. № 4. С. 292.
16. Голубков В.В., Порай-Кошиц Е.А. // Там же. 1981. Т. 7. № 3. С. 278.
17. Василевская Т.Н., Голубков В.В., Тумов А.П., Порай-Кошиц Е.А. Стеклообразное состояние. Л.: Наука, 1983. С. 43 - 47.
18. Nemanich R.I. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 4. P. 1655.
19. Malinovsky V.K., Sokolow A.P. // Solid State Commun. 1986. V. 57. № 9. P. 757.
20. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Metallurgia, 1992. 208 с.
21. Уббеллоде А.Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
22. Убеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Metallurgia, 1982. 375 с.
23. Бернал Дж. // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 10. С. 1312.
24. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. 680 с.
25. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 460 с.
26. Kosterlitz J.M., Thouless D.J. // J. Phys. C. 1973. V. 6. P. 1181.
27. Kosterlitz J.M. // Ibid. 1974. V. 7. P. 1046.
28. Nelson D.K. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. P. 2318.
29. de Vries P. Континуальная теория дисклинаций. М.: Мир, 1977. 208 с.
30. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
31. Новацкий В. Теория упругости. М.: Мир, 1975. 872 с.
32. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. 643 с.
33. Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 24 с.
34. Теодосиу К. Упругие модели дефектов в кристаллах. М.: Мир, 1985. 352 с.
35. Мейз Дж. Теория и задачи механики сплошных сред. М.: Мир, 1974. 318 с.
36. Бердичевский В.Л. Вариационные принципы механики сплошной среды. М.: Наука, 1983. 447 с.
37. Бойко В.И., Лукънчук Б.С., Царев Е.Р. // Тр. ИОФАН. М.: Наука, 1991. Т. 30. С. 6 - 82.
38. Бойко В.И., Лукънчук Б.С., Царев Е.Р. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 6. С. 1233.
39. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. Т. 1. М.: Мир, 1964. 498 с.
40. Лихачев В.А., Панин В.Е. и др. Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации. Киев: Наук. думка, 1989. 320 с.
41. Кляцкин В.И. Статистическое описание динамических систем с флуктуирующими параметрами. М.: Наука, 1975. 239 с.
42. Стратонович Р.Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. М.: Наука, 1985. 478 с.
43. Косевич А.М. Дислокации в теории упругости. Киев: Наук. думка, 1978. 219 с.
44. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1231 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.194

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ И ПОСТУПАТЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ
МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ АМИНОСПИРТОВ

© 1994 г. М. Н. Родникова, В. И. Привалов, Ф. М. Самигуллин, В. В. Жакова

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

Поступила в редакцию 03.12.93 г.

Измерены коэффициенты самодиффузии и времена спин-решеточной релаксации протонов в жидких аминок спиртах (моноэтаноламине, 1,3- и 1,2-аминопропанолах) в интервале 288 - 313 К и рассчитаны энергии активации соответствующих процессов. Полученные результаты сравнены с литературными данными вискозиметрического исследования выбранных аминок спиртов. Обсуждение результатов проведено с позиции пространственной сетки водородных связей в аминок спиртах.

Аминок спирты – важный и интересный объект исследования. Они являются моделями биологических систем и широко применяются в химии и химической технологии как растворители, поглотители газов, катализаторы и бидентатные лиганды комплексных соединений. Знание вращательной и поступательной подвижности молекул аминок спиртов необходимо как для теории жидкого состояния, так и для практических целей. Для исследования нами были выбраны аминок спирты с первичной аминной группой: моноэтаноламин (МЭА), 1,3-аминопропанол (1,3-АП) и 1,2-аминопропанол (1,2-АП), молекулы которых обладают по крайней мере двумя центрами доноров и акцепторов протонов, т.е. способны образовывать пространственную трехмерную сетку Н-связей [1].

Молекулярная подвижность на сетке водородных связей – весьма сложный вопрос. Для воды, обладающей уникальной сеткой Н-связей, авторы [2] обосновывают вывод о подвижности молекул по местам дефектов сетки, причем в качестве дефектов рассматривают молекулы с числом Н-связей, равным пяти, обсуждают вопрос о роли бифуркатных связей в молекулярной подвижности воды [3]. Мы также нашли увеличение числа бифуркатных связей в водных растворах отрицательно гидратированных ионов, связывая с этим увеличение подвижности молекул воды [4]. Исследование механизма молекулярной подвижности требует рассмотрения процесса на молекулярном уровне, что представляет значительные трудности. В этом плане весьма важны модельные исследования. И.З. Фишером было показано, что тепловое движение частиц в жидкости следует рассматривать как наложение двух процессов: коллективного – движение частицы вместе со своим окружением в поле гидродинамических флуктуаций и одночастичного – смена этого окружения путем активированного скачка [5]. В работе [6] обосновано предположение, что для

воды, обладающей устойчивой сеткой Н-связей, наиболее характерен активационный механизм движения. Мы распространили данное утверждение и на другие жидкости с пространственной сеткой Н-связей [7]. Таким образом, для жидкостей с пространственной сеткой Н-связей характерен френкелевский механизм теплового движения частиц и сильная корреляция различных видов движения молекул на сетке Н-связей.

Настоящая работа посвящена исследованию вращательной и поступательной подвижности молекул аминок спиртов, обладающих пространственной сеткой Н-связей. Для характеристики совершенства сетки, т.е. количества дефектов в ней, нами была предложена величина температурного коэффициента внутреннего давления [1, 8]. В работе [8] было показано, что из трех

Таблица 1. Коэффициенты самодиффузии молекул аминок спиртов ($D \times 10^5, \text{см}^2/\text{с}$)

Аминок спирт	288 К	298 К	303 К
МЭА	0.042	0.054	0.093
1,3-АП	0.033	0.060	0.100
1,2-АП	0.085	0.100	0.140

Таблица 2. Времена спин-решеточной релаксации ($T_1, \text{мс}$) и химические сдвиги ($\delta, \text{м. д.}$) ^1H различных групп молекулы МЭА

T, К	$\text{NH}_2^*/\text{OH}^*$		$-\text{CH}_2^*(\text{OH})$		$-\text{CH}_2^*(\text{NH}_2)$	
	T_1	δ	T_1	δ	T_1	δ
288	260	3.82	304	3.73	337	2.91
298	–	3.72	444	3.71	482	2.90
308	401	3.67	621	3.70	682	2.88
313	649	3.60	795	3.69	809	2.88

Таблица 3. Времена спин-решеточной релаксации (T_1 , мс) и химические сдвиги (δ , м. д.) ^1H различных групп молекулы 1,3-АП

T, К	$\text{NH}_2^*/\text{OH}^*$		$-\text{CH}_2^*(\text{OH})$		$-\text{CH}_2^*(\text{NH}_2)$		$-\text{CH}_2-$	
	T_1	δ	T_1	δ	T_1	δ	T_1	δ
288	–	3.78	264	3.81	295	2.95	287	1.87
298	321	3.63	396	3.79	420	2.93	400	1.85
308	453	3.54	522	3.78	602	2.92	534	1.84
313	547	3.49	675	3.77	700	2.92	626	1.83

Таблица 4. Времена спин-решеточной релаксации (T_1 , мс) и химические сдвиги (δ , м. д.) ^1H различных групп в молекуле 1,2-АП

T, К	$\text{NH}_2^*/\text{OH}^*$		$\text{CH}^*(\text{OH})$		$\text{CH}_2^*(\text{NH}_2)$		CH_3	
	T_1	δ	T_1	δ	T_1	δ	T_1	δ
288	165	3.64	287	3.86	163	–	255	–
298	238	3.55	377	3.85	274	–	371	–
308	353	3.45	556	3.83	410	–	495	–
313	433	3.40	630	3.83	490	2.74, 2.70	622	1.29

Таблица 5. Энергии активации самодиффузии (E_D), вязкого течения (E_η) и спин-решеточной релаксации (E_i) МЭА, 1,3- и 1,2-АП (288 - 303 К), ккал/моль

Амино-спирт	E_D	E_η	E_1	E_2	E_3
МЭА	8.4	8.2	6.8	5.7	–
1,3-АП	9.7	9.3	6.4	6.5	6.3
1,2-АП	4.8	6.7	5.8	6.9	7.9

Примечание. E_1 , E_2 и E_3 относятся к группам $\text{CH}_2^*(\text{OH})$, $\text{NH}_2^*/\text{OH}^*$ и $\text{CH}_2^*(\text{NH}_2)$ соответственно.

Таблица 6. Значения констант спин-спиновой взаимодействия $J(\text{H}^i-\text{H}^j)$, Гц

i	j	J	i	j	J
1,2-АП			1,3-АП		
3	2	6.1	1	2	6.1
2	1	4.9	2	3	6.1
2	1	7.3	МЭА		
1	4	12.2	1	2	6.1

рассматриваемых нами аминоспиртов наиболее совершенной сеткой обладает МЭА, а наименее – 1,2-АП вследствие стерических препятствий концевой CH_3 -группы.

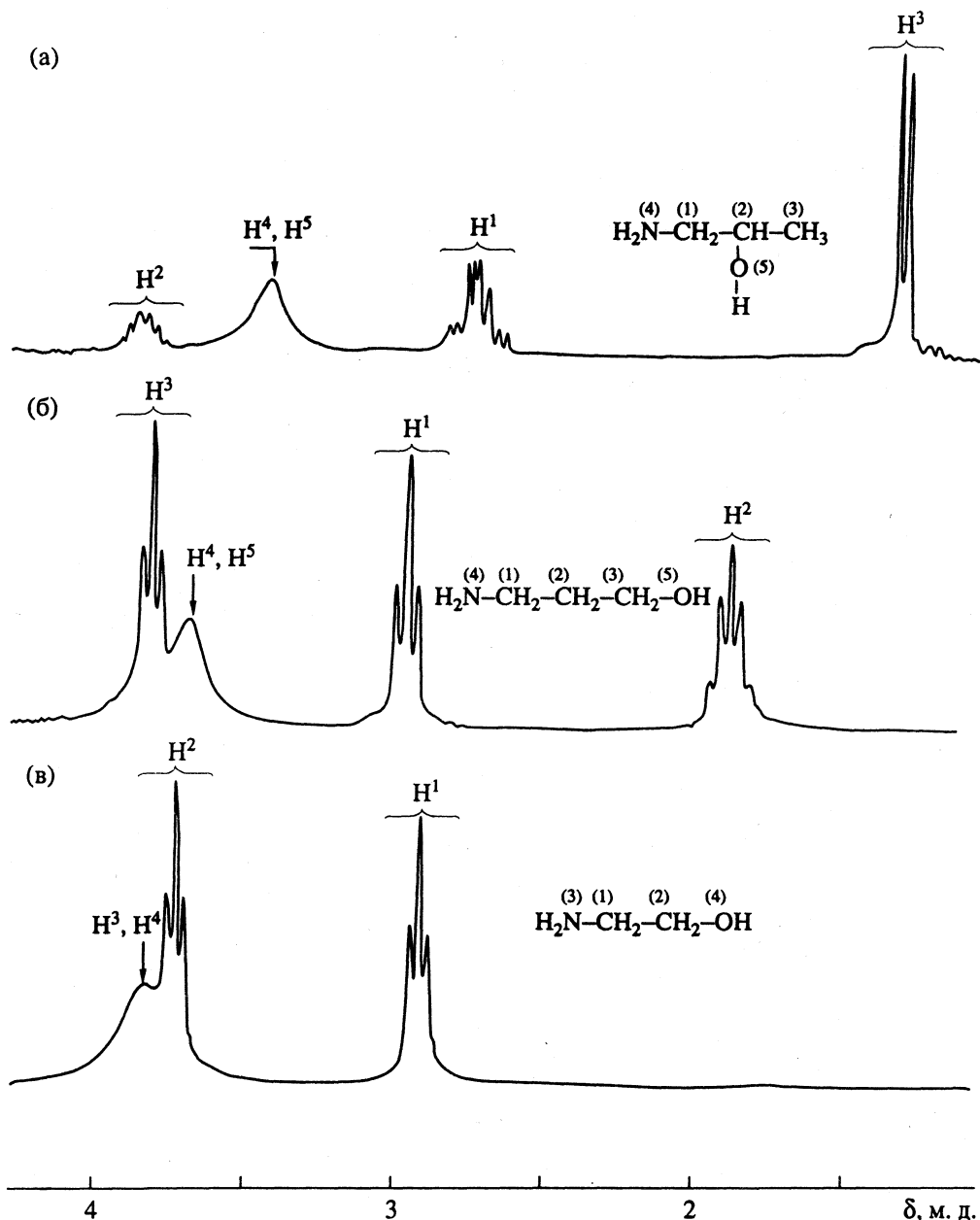
Аминоспирты перегонялись под вакуумом, количество воды определялось методом Фишера и

кислотно-основным титрованием и не превышало 0.1%. Были измерены коэффициенты самодиффузии и времена спин-решеточной релаксации протонов различных групп в молекуле аминоспирта в интервале 288 - 313 К. Коэффициенты самодиффузии измерялись методом спинового эха на установке, созданной в Казанском педагогическом институте [9]. Предложенное в [10] термостатирование образца позволило наладить измерения в широком интервале температур с максимальной погрешностью 5%. Времена спин-решеточной релаксации T_1 были измерены на спектрометре "Bruker AC-200" на частоте ЯМР ^1H – 200 МГц по двухимпульсной программе с инверсией намагниченности и фурье-преобразованием сигнала спада свободной индукции. Измерения T_1 проводились с использованием внутренней ядерной стабилизации резонансных условий по сигналу ЯМР ^2H от запаянного капилляра, заполненного C_6D_6 и помещенного в ампулу с образцом. Точность измерения T_1 составляла 6%, а химического сдвига ± 0.005 м. д. Температура образца в датчике ЯМР-спектрометра поддерживалась с точностью ± 0.1 К.

Полученные результаты представлены в табл. 1 - 4. Из температурной зависимости коэффициентов самодиффузии и времен спин-решеточной релаксации найдены энергии активации соответствующих процессов. Они представлены в табл. 5 вместе с литературными данными по энергии активации вязкого течения. Точность определения энергии активации составляла 10%.

Наименьшим коэффициентом самодиффузии и наибольшей энергией активации E_D обладает 1,3-АП, что связано с наибольшей энергией Н-связи в этом соединении по сравнению с другими исследованными аминоспиртами. Наибольший коэффициент самодиффузии (как и наименьшая вязкость [8]) и наименьшая энергия активации E_D у 1,2-АП, причем энергии активации самодиффузии E_D и вязкого течения E_η наилучшим образом совпадают для МЭА и 1,3-АП – соединений, обладающих пространственной сеткой Н-связей, и не совпадают для 1,2-АП, где сетка выражена значительно слабее из-за стерических препятствий. Вопрос о механизме трансляционной подвижности молекул на сетке Н-связей весьма сложен и непосредственно связан с вращательной подвижностью молекул и переключением Н-связей [2, 3].

В табл. 2 - 4 представлены времена спин-решеточной релаксации (T_1) и химические сдвиги (δ) протонов различных групп в молекулах исследованных аминоспиртов. Спектры всех трех аминоспиртов с соответствующим отнесением сигналов приведены на рисунке, а константы спин-спиновой взаимодействия – в табл. 6. Во всех трех спектрах наблюдается одна уширенная линия ($\Delta\nu \approx 60$ Гц), соответствующая обменному сиг-



Спектры ЯМР ^1H (200 МГц) аминокспиртов с соответствующими отнесениями мультиплетных сигналов; а – 1,2-, б – 1,3-аминопропанола, в – моноэтанолламин.

налу NH_2/OH -групп, обусловленному как меж-, так и внутримолекулярными Н-связями в исследованных аминокспиртах [11], причем наименьшие значения T_1 и δ для этого сигнала у 1,2-АП, обладающего более слабой Н-связью и слабее всего выраженной сеткой Н-связей.

Из анализа мультиплетов спектров по программе PANIC получены константы спин-спинового взаимодействия Н-Н (рисунок). Отметим, что для протонов CH_2 -групп в 1,2-АП наблюдается сложная мультиплетность, представляющая собой наложение двух простых мультиплетов, со-

стоящих из триплета (CH_2-NH_2 -взаимодействие) и дублетов (CH_2-CH -взаимодействие). Химический сдвиг между этими двумя мультиплетами составляет всего 0.04 м. д., соотношение интегральных интенсивностей ~ 1 . Почти равная интенсивность и небольшое различие в магнитном экранировании указывают на существование двух форм молекулы 1,2-АП, отличающихся взаимным положением CH_2 - и $\text{CH}(\text{OH})$ -групп в пространстве (*цис*- и *транс*-формы).

Мы полагаем, что вращательная подвижность молекулы аминокспирта как целого определяется

рядом скоррелированных на сетке Н-связей движений. И здесь очень существенную роль играет не только энергия водородных связей в этой сетке, но и ее совершенство, т.е. наличие дефектов. Вопрос о механизме вращательной и поступательной подвижности молекул аминспиртов на сетке Н-связей весьма сложен. Мы надеемся его решить с помощью метода молекулярной динамики, сравнив результаты компьютерного моделирования с экспериментальными данными настоящей работы.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку данной работы (код проекта 93-03-5206).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
2. Sciortino F., Geiger A., Stanley H.E. // Nature. 1991. V. 354. № 21. P. 218.
3. Sciortino F., Geiger A., Stanley H.E. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 5. P. 3857.
4. Родникова М.Н., Засыпкин С.А., Маленков Г.Г. // Докл. РАН. 1992. Т. 324. № 2. С. 368.
5. Фишер И.З. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. № 4. С. 1647.
6. Маломуж Н.П., Фишер И.З. // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 6. С. 1105.
7. Buslaeva M.N., Samoilov O.Ya. // The Chemical Physics of Solvation. Pt. A. Amsterdam: Elsevir, 1985. P. 391.
8. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Разумова А.Б. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 10. С. 1943.
9. Агишев А.Ш., Зинатов М.З., Кашаев С.-Х.Г. и др. // ПТЭ. 1963. № 1. С. 78.
10. Агишев А.Ш., Самигуллин Ф.М. // Там же. 1966. Т. 3. С. 148.
11. Харитонов Ю.Я., Хошабова Э.Г., Родникова М.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 4. С. 917.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 546.656'431'56-31:536:541.22

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В СОЕДИНЕНИИ $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

© 1994 г. М. В. Патракеев*, И. А. Леонидов*, А. А. Лахтин*,
В. Л. Кожевников*, А. В. Николаев**

*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

**Совместное Российско-французское предприятие "Корус", Екатеринбург

Поступила в редакцию 16.12.93 г.

Методом кулонометрического титрования измерено равновесное содержание кислорода в соединении $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в интервале температур 550 - 825°C и давлений кислорода 10^{-3} - 1 атм. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны химический потенциал, парциальные мольные энтальпия и энтропия кислорода в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

Одной из уникальных особенностей соединений $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, где Ln – редкоземельный катион, является наличие широкой области гомогенности по кислороду. Число атомов лабильного кислорода на одну формульную единицу x может обратимо меняться в широких пределах в зависимости от температуры T и парциального давления кислорода p_{O_2} в газовой фазе. Содержание кислорода и его распределение по доступным позициям определяют не только свойства соединений $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в нормальном состоянии, но и параметры сверхпроводящего перехода [1 - 3]. Поэтому изучение особенностей p_{O_2} - T - x -диаграмм соединений $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ представляет значительный практический интерес. Кроме того, как показано в работах [4, 5], результаты таких исследований могут быть успешно использованы для теоретического моделирования термодинамики кислородного растворения и определения ряда микроскопических параметров электронной подсистемы соединений $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, таких как особенности зонной структуры и плотности состояний в окрестности уровня Ферми, эффективной массы носителей электрического заряда и др. Необходимым пререквизитом для использования развитого в работах [4, 5] метода является p_{O_2} - T - x -диаграмма. В доступной нам литературе мы не обнаружили достаточно подробных данных по этому вопросу для оксида $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, который является единственным в ряду изоморфных соединений $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, не переходящим в сверхпроводящее состояние. Поэтому основной задачей настоящей работы явилось экспериментальное построение высокотемпературной p_{O_2} - T - x -диаграммы для этого соединения.

Экспериментальные результаты были получены в диапазоне температур 550 - 825°C и парциаль-

ных давлений кислорода 10^{-3} - 1 атм методом кулонометрического титрования с использованием твердого электролита $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$. Метод позволяет непосредственно определить зависимость содержания кислорода x в соединениях $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ от температуры и давления (p - T - x -зависимость). Недостатком метода является довольно высокий нижний предел рабочей температуры (обусловленный проводящими свойствами электролита), однако он позволяет с высокой точностью измерять давление кислорода и соответственно изменение его содержания x в исследуемом материале. В то же время благодаря компактности измерительной ячейки мы избегаем допущений, связанных с определением эффективной температуры образца [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение зависимости содержания лабильного кислорода x в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ от температуры и парциального давления кислорода в равновесной с образцом атмосфере (p - T - x -зависимости) проводили на автоматизированной установке. Управление экспериментом и обработку результатов осуществляли посредством компьютера типа IBM AT, измерения параметров эксперимента проводили прецизионным вольтметром "Solartron 7081", в качестве управляемого источника тока использовали электрохимический интерфейс "Solartron 1286". Измерительная ячейка представляла собой пробирку из стабилизированного оксида циркония с электрохимическими датчиком и насосом кислорода, заклеенную с помощью высокотемпературного клея крышкой из того же материала. В пробирку помещали корундовый контейнер с $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Исследуемый материал использовали в виде порошка со средним размером зерна 10 мкм для ускорения обмена кислородом с

газовой фазой. Рабочую температуру ячейки измеряли Pt–PtRh-термопарой.

Исходный материал синтезировали методом керамической технологии с использованием оксидов Pr_6O_{11} (99.996%), CuO (99.99%) и карбоната бария BaCO_3 (99.96%). До и после эксперимента материал анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА). В обоих случаях состав был однофазным в пределах разрешения метода. Содержание кислорода в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в справочной точке определяли с помощью термоанализатора "Setaram TG-92" и методом иодометрического титрования.

После загрузки исследуемого материала на пробирку устанавливали крышку с нанесенным на нее высокотемпературным клеем. Затем ячейку изолировали от внешней атмосферы кварцевой ампулой и устанавливали в трубчатую печь. В процессе разогрева печи кварцевую ампулу промывали кислородом. При достижении температуры размягчения клея (900°C) ячейку герметизировали, после чего температура снижалась до рабочей. Кварцевую ампулу промывали воздухом и оставляли открытой на все время эксперимента, так, чтобы электрод сравнения кислородного датчика находился в атмосфере воздуха.

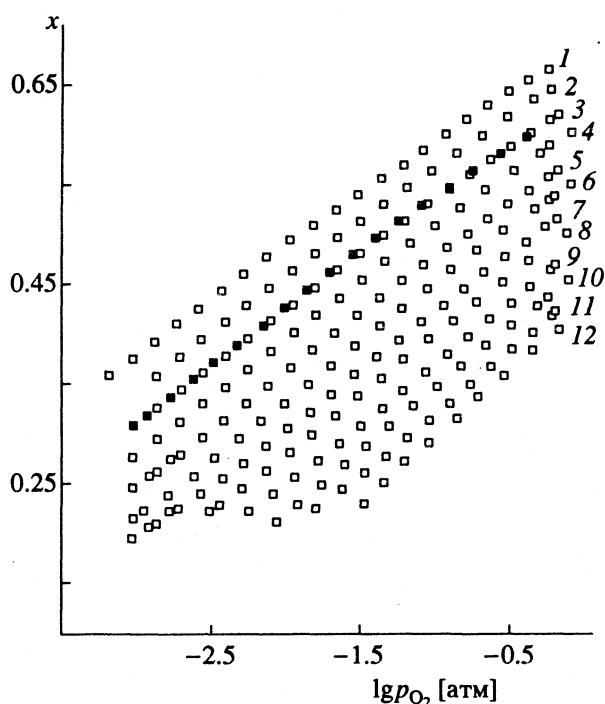


Рис. 1. Экспериментальная p_{O_2} - T - x -диаграмма $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$: 1 – 550, 2 – 575, 3 – 600, 4 – 625, 5 – 650, 6 – 675, 7 – 700, 8 – 725, 9 – 750, 10 – 775, 11 – 800, 12 – 825°C. Для изотермы 600°C темными точками изображены равновесные значения x , полученные в режиме интерколяции, а светлыми – деинтерколяции.

Измерения проводили в изотермических условиях и начинали со справочной точки, соответствующей температуре 550°C, давлению кислорода в газовой фазе 0.21 атм и содержанию кислорода в образце $6 + x$, равному 6.636 ± 0.003 . Через электрохимический насос ячейки в режиме откачки кислорода пропускали порцию заряда. После достижения равновесного состояния между $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и газовой фазой (которое фиксировалось по прекращению изменения давления кислорода в ячейке, измеряемого электрохимическим датчиком) рассчитывали изменение содержания кислорода в исследуемом материале Δx и пропускали следующую порцию заряда. Величину Δx рассчитывали из разности между поступлением кислорода через электрохимический насос Δn_q (моль O_2) и изменением содержания кислорода в газовой фазе ячейки Δn_g (моль O_2):

$$\Delta x = 2(\Delta n_q - \Delta n_g) / n, \quad (1)$$

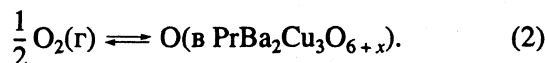
где n – число молей исследуемого материала. Поступление кислорода в ячейку определяли из закона Фарадея, считая число переноса кислородных ионов через циркониевый электролит равным единице. Изменение содержания кислорода в газовой фазе ячейки рассчитывали из уравнения состояния идеального газа, зная свободный объем ячейки. Цикл измерений продолжался до достижения границы исследуемого диапазона давлений кислорода, после чего изменялась температура и цикл проводился в режиме накачки кислорода. Для того чтобы избежать накопления экспериментальной ошибки, обусловленной неучтенным натеканием кислорода в ячейку вследствие электронной проводимости электролита, мы после каждых двух изотерм восстанавливали начальные условия и сверялись со справочной точкой. В результате данного эксперимента получены серии точек, соответствующие различным изотермам зависимости x - $\lg p_{\text{O}_2}$ (рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены p - x -изотермы растворения кислорода в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, полученные в температурном интервале 550 - 825°C с шагом 25°C и давлениях кислорода от 10^{-3} до 1 атм. Погрешность в определении содержания лабильного кислорода x оценивается величиной порядка 0.5 - 1.0% для изотерм, полученных при $T \geq 750^\circ\text{C}$ и порядка 0.2 - 0.5% для изотерм при $T \leq 675^\circ\text{C}$. Эта погрешность возникает из-за ошибок определения температуры, изменений атмосферного давления, которые мы не учитывали, а также натекания кислорода через стенки ячейки, обусловленного конечной электронной проводимостью электролита. Для подтверждения того, что равновесие в экспериментальном диапазоне внешних параметров действительно устанавливается, некоторые изо-

термы были получены как в интерколяционном (накачка кислорода), так и в деинтерколяционном (откачка кислорода) режиме. Результаты измерений совпадают в пределах погрешности, как это видно на примере изотермы, полученной при 600°C (черные точки – значения x в процессе интерколяции, светлые – в процессе деинтерколяции). Полученные данные позволяют рассчитать значения химического потенциала кислорода в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

Рассмотрим поглощение атомов кислорода из газовой фазы образцом $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$



Условием равновесия этой реакции является равенство химических потенциалов кислорода в газовой фазе $\mu_{\text{O}_2}(\text{г})$ и в образце $\mu_{\text{O}}(\text{в образце})$

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}(\text{г}) = \mu_{\text{O}}(\text{в образце}). \quad (3)$$

Зависимость химического потенциала кислорода в газовой фазе от T и p_{O_2} выражается известным соотношением:

$$\mu_{\text{O}_2}(\text{г}) = \mu_{\text{O}_2}^\circ - RT \ln(p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^\circ), \quad (4)$$

где p_{O_2} – парциальное давление кислорода в газовой фазе, а $\mu_{\text{O}_2}^\circ$ – это стандартный химический потенциал O_2 при $p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}^\circ = 1$ атм. Таким образом, согласно (3), (4), непосредственно из полученных экспериментальных данных может быть определен химический потенциал кислорода в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ относительно стандартного химического потенциала O_2 :

$$\Delta\mu_{\text{O}} \equiv \mu_{\text{O}}(\text{в образце}) - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^\circ = \frac{1}{2} RT \ln(p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^\circ). \quad (5)$$

Из полного изменения химического потенциала $\Delta\mu_{\text{O}}$ можно выделить чисто статистический вклад случайного распределения атомов кислорода базовой плоскости $\text{Cu}(1)\text{O}_x$ по двум (для тетрафазы) позициям на элементарную ячейку:

$$\Delta\mu_{\text{O}} = \Delta\mu_{\text{O}}^* - RT \ln((2-x)/x). \quad (6)$$

При этом остаток $\Delta\mu_{\text{O}}^*$ для идеального раствора не должен зависеть от концентрации растворенных частиц (в данном случае атомов кислорода) по определению. На рис. 2 представлены значения $\Delta\mu_{\text{O}}^*$, рассчитанные по уравнениям (5), (6) из экспериментальных данных. Видно, что во всей исследованной области составов и температур химический потенциал кислорода в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ заметно

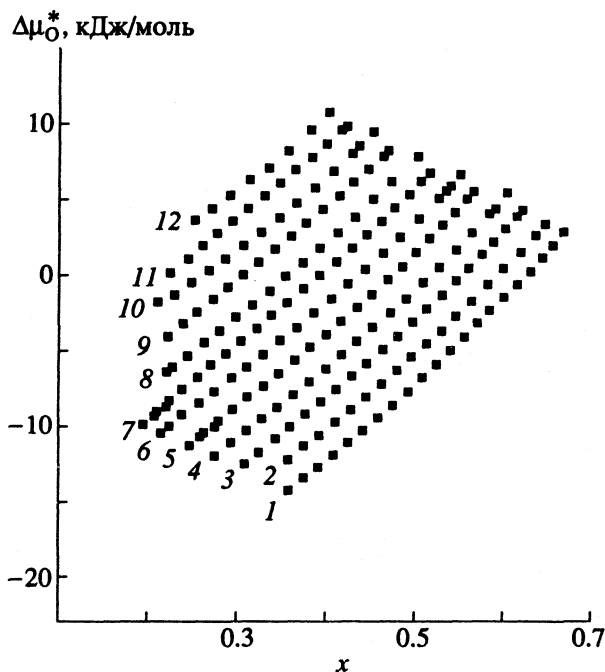


Рис. 2. Рассчитанные по уравнениям (5), (6) значения химического потенциала кислорода за вычетом вклада случайного смешивания в зависимости от концентрации кислорода x в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$: 1 – 12 – см. рис. 1.

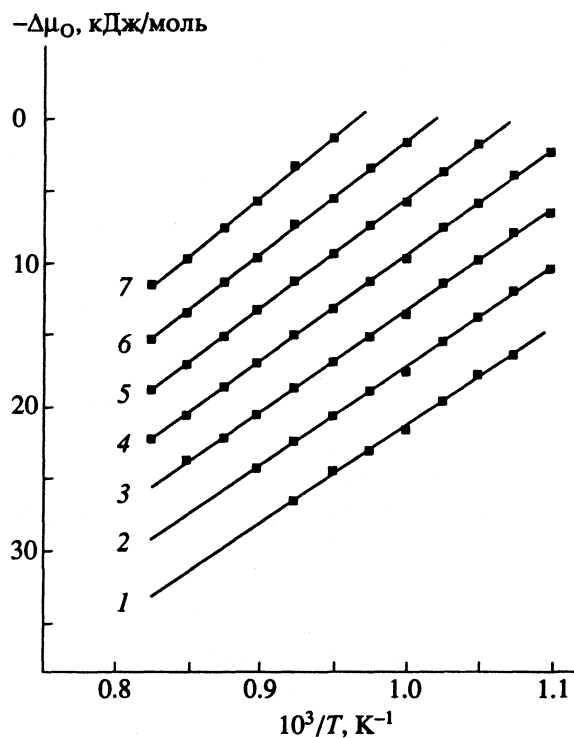


Рис. 3. Типичные зависимости химического потенциала кислорода в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ от температуры при постоянных значениях x (прямые получены методом наименьших квадратов и соответствуют уравнению (7)): 1 – 0.25, 2 – 0.30, 3 – 0.35, 4 – 0.40, 5 – 0.45, 6 – 0.50, 7 – 0.55.

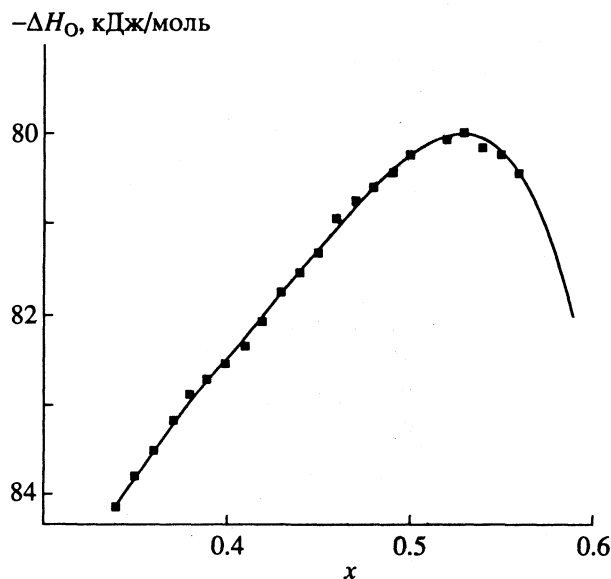


Рис. 4. Зависимость энтальпии ΔH_O от содержания кислорода x в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

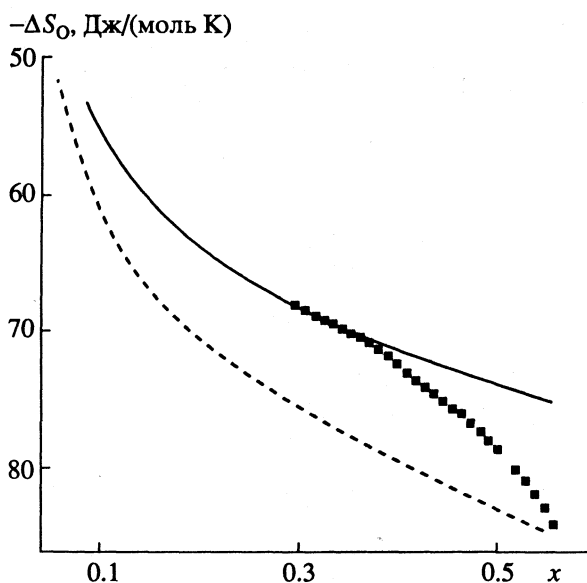


Рис. 5. Зависимость $\Delta S_O(x)$. Точки получены из экспериментальных данных, сплошная и пунктирная линии рассчитаны по уравнениям (8) и (9) соответственно.

отклоняется от химического потенциала идеального раствора кислорода, и величина $\Delta\mu_O^*$ зависит как от значения x , так и от температуры. Таким образом, ансамбль атомов кислорода базовой плоскости является существенно неидеальной системой.

Для того чтобы рассмотреть указанные отклонения от идеальности более детально, выразим $\Delta\mu_O$ через относительные парциальные мольные

энтальпию ΔH_O и энтропию ΔS_O растворения кислорода в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$:

$$\Delta\mu_O(x, T) = \Delta H_O(x) - T\Delta S_O(x). \quad (7)$$

Значения $\Delta H_O(x)$ и $\Delta S_O(x)$ были рассчитаны методом наименьших квадратов из полученных температурных зависимостей $\Delta\mu_O$ при фиксированных содержаниях кислорода x . При этом величины $\Delta\mu_O$ для выбранных значений x были взяты из сглаженных кривых, приведенных на рис. 2. Типичные примеры представлены на рис. 3, где показаны изоконцентраты $\Delta\mu_O$ в зависимости от температуры вместе с прямыми, полученными линейной регрессией. Парциальная мольная энтропия ΔS_O определяется из наклона этих линий, а парциальная мольная энтальпия ΔH_O получается при пересечении этих линий с осью $\Delta\mu_O$ при $T = 0$ К (см. уравнение (7)). Для уменьшения ошибки на крайних участках концентрационных линий расчеты были ограничены теми концентрациями, для которых имелось не менее четырех точек для зависимости $\Delta\mu_O(T)$.

Полученная таким образом зависимость ΔH_O от x показана на рис. 4. Очевидно, что функция $\Delta H_O(x)$ не является константой, как это должно быть для идеального раствора. До значений $x \approx 0.55$ она растет практически линейно, что можно объяснить эффективным отгалькиванием растворенных атомов кислорода. Аналогичные концентрационные зависимости парциальной мольной энтальпии кислорода были получены ранее для изоструктурных соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ и $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [3, 6]. Как показано в данных работах, экстремальные значения ΔH_O соответствуют точке фазового *орто-тетра*-перехода.

Зависимость парциальной мольной энтропии растворения кислорода в $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ от x показана на рис. 5. Сплошная линия представляет парциальную мольную энтропию идеального раствора ΔS_O^{id} , рассчитанную из соотношения

$$\Delta S_O^{\text{id}} = \Delta S_O^\circ + R \ln((2-x)/x), \quad (8)$$

где мы приняли $\Delta S_O^\circ = -83.3$ Дж/(моль К). До значений $x \approx 0.4$ полученные значения $\Delta S_O(x)$ хорошо описываются этим соотношением. При дальнейшем возрастании x значения ΔS_O заметно отклоняются от ΔS_O^{id} в сторону уменьшения. Возможной причиной такого поведения $\Delta S_O(x)$ может быть существование ближнего порядка в тетрагональной фазе вблизи *орто-тетра*-перехода. Наконец, при $x \approx 0.55$ значения ΔS_O достигают пунктирной кривой, представляющей парциальную мольную энтропию идеального раствора для *орто*-фазы

ΔS_{O}^* (одна возможная позиция кислорода в базисной плоскости на элементарную ячейку):

$$\Delta S_{\text{O}}^* = \Delta S_{\text{O}}^{\circ} + R \ln((1-x)/x), \quad (9)$$

где величина $\Delta S_{\text{O}}^{\circ}$ не изменилась по сравнению с (8).

Должно быть ясно, что приведенные выше оценки дают средние значения $\Delta H_{\text{O}}(x)$ и $\Delta S_{\text{O}}(x)$, соответствующие исследованной области температур в предположении о независимости этих величин от температуры. Справедливость этого предположения для исследованной области температур может быть проиллюстрирована рис. 3 – в пределах экспериментальной погрешности изоконцентрации $\Delta \mu_{\text{O}}(T)$ описываются прямыми (7).

Основным результатом представленной работы является экспериментальное построение p - T - x -диаграммы для соединений $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ в области температур 550 - 825°C и давлений кислорода 10^{-3} - 1 атм. Из полученных данных определены зависимости парциальных энтальпии и эн-

тропии кислорода от концентрации лабильного кислорода. Показано, что состав точки фазового *тетра-орто*-перехода соответствует концентрации кислорода $x \approx 0.55$. Возможной причиной перехода тетрагональной (неупорядоченной) фазы в орторомбическую (упорядоченную) является эффективное отталкивание ионов кислорода в базовой плоскости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kwok R.S., Cheong S.W., Thompson J.D. et al. // Physica C. 1988. V. 152. P. 240.*
2. *Kogachi M., Nakanishi S., Nakahigashi K. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. L609.*
3. *Ishizuka H., Idemoto Y., Fueki K. // Physica C. 1992. V. 195. P. 145.*
4. *Tsidilkovskii V.I., Leonidov I.A., Lakhtin A.A., Mezrin V.A. // Phys. stat. sol. (b). 1991. V. 168. P. 233.*
5. *Лактин А.А., Леонидов И.А., Цидильковский В.И. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т. 5. № 4. С. 612.*
6. *Meuffels P., Naeven R., Wenzl H. // Physica C. 1989. V. 161. P. 539.*

УДК 541.7+532.74+669.01

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

© 1994 г. И. А. Новохатский, В. И. Ладьянов

Одесский политехнический университет

Поступила в редакцию 22.04.93 г.

В режиме изотермических выдержек с небольшими ступенчатыми изменениями температуры в интервале 680 - 1400°C изучена растворимость водорода в жидком алюминии. Установлено, что при температурах 770, 900 и 1100°C, отвечающих полиморфным превращениям в жидком алюминии, растворимость водорода и соответствующий ей тепловой эффект изменяются скачкообразно на значительную величину. По полученным опытным данным рассчитаны гипотетические коэффициенты распределения водорода между расплавами алюминия с различными структурами при температурах скачкообразных структурных перестроек в нем. Заключено, что при исследовании температурных зависимостей различных термодинамических свойств металлических жидкостей в широком интервале температур необходимо учитывать возможность существования в них термических полиморфных превращений I рода.

Характер проявления структурных полиморфных превращений в жидких металлах к настоящему времени изучен довольно подробно (см., например, [1 - 3]). Показано, что такие превращения при соответствующих температурах сопровождаются скачкообразным изменением ряда физических свойств металлических жидкостей и количественных характеристик их температурных зависимостей. Однако подобных работ применительно к термодинамическим свойствам жидких металлов до сих пор практически не проводилось. С учетом этого обстоятельства нами¹ изучена температурная зависимость стандартной растворимости водорода ($c_{\text{H}_2}^{\circ}$) в расплавленном алюминии в интервале 680 - 1400°C.

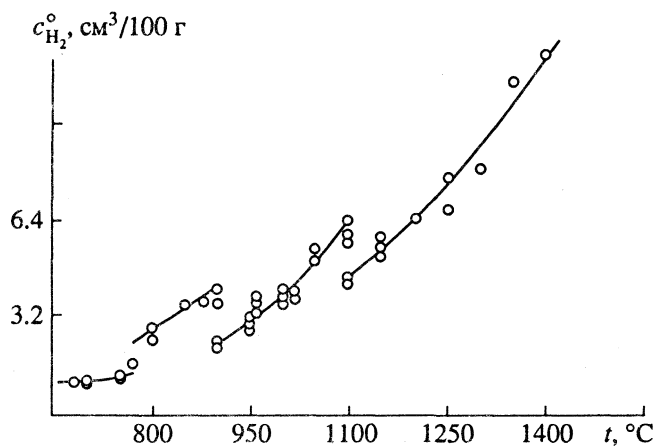
Образец алюминия марки АВ000 помещали в корундовую лодочку, плавил и выдерживали в течение ~60 мин в проточной атмосфере очищенного водорода ($p_{\text{H}_2} = 0.1$ МПа) при заданной температуре. Время насыщения, определенное в предварительных опытах, обеспечивало достижение в расплаве равновесных содержаний водорода. Затем лодочку с жидким металлом быстро перенесли в блок десорбции газоанализатора с детектором по теплопроводности (катарометром), с помощью которого проводили анализ пробы на водород методом несущего газа [4]. В качестве несущего газа применяли аргон. Температура десорбции жидкой пробы составляла 900°C. Для ускорения процесса выделения водорода из жидкой пробы дополнительно использовали ее электромагнитное перемешивание. Средняя от-

носительная ошибка измерения величин $c_{\text{H}_2}^{\circ}$ по принятой методике не превышала $\pm 5\%$.

Полученные экспериментальные данные приведены на рисунке. Из рисунка следует, что для интервала 680 - 1400°C температурная зависимость величин $c_{\text{H}_2}^{\circ}$ не может быть описана единой стандартной для таких случаев экспоненциальной функцией вида

$$c_{\text{H}_2}^{\circ} = A \exp(-\Delta H_p/RT),$$

где A - постоянная, а ΔH_p - тепловой эффект процесса растворения водорода. Растворимость водорода в жидком алюминии трижды изменяется скачкообразно при температурах 770, 900 и 1100°C. Скачки растворимости составляют при



Температурная зависимость стандартной растворимости водорода ($p_{\text{H}_2} = 0.1$ МПа) для жидкого алюминия.

¹ В измерении величин $c_{\text{H}_2}^{\circ}$ принимала участие М.И. Еремина.

этом +85, -44 и -30% соответственно. Температурная зависимость величин $c_{\text{H}_2}^{\circ}$ ($\text{см}^3/100$ г расплава) может быть описана последовательным рядом следующих уравнений

$$\text{для } 680 - 770^{\circ}\text{C: } c_{\text{H}_2}^{\circ} = 21 \exp(-2864/T);$$

$$\text{для } 770 - 900^{\circ}\text{C: } c_{\text{H}_2}^{\circ} = 494 \exp(-5576/T);$$

$$\text{для } 900 - 1100^{\circ}\text{C: } c_{\text{H}_2}^{\circ} = 2649 \exp(-8284/T);$$

$$\text{для } 1100 - 1400^{\circ}\text{C: } c_{\text{H}_2}^{\circ} = 887 \exp(-7247/T).$$

При указанных температурах полиморфных превращений в жидком алюминии также скачкообразно и на значительную величину изменяются и тепловые эффекты процесса растворения водорода: 23.8; 46.4; 68.9 и 60.3 кДж/моль соответственно.

Скачкообразное изменение растворимости водорода в жидком алюминии при полиморфных превращениях в нем обнаружено нами впервые. Отмеченное обстоятельство свидетельствует о том, что выполненные для этого измерения значений $c_{\text{H}_2}^{\circ}$ проведены достаточно прецизионно.

Методика проведения опытов для указанных измерений полностью соответствует рекомендациям сообщения [3]: в режиме изотермических выдержек со сравнительно небольшими ступенчатыми изменениями температуры и с продолжительностью изотермических выдержек не менее 30 - 40 мин. Температуры, отвечающие скачкообразным изменениям величин $c_{\text{H}_2}^{\circ}$ и ΔH_p , удовлетворительно согласуются с таковыми для кинематической вязкости [1, 5], плотности [6] и теплоемкости [7] расплавов алюминия. Четко выявляемые скачки растворимости водорода в жидком алюминии (см. рисунок) подтверждают заключение работ [1, 3] о том, что скачкообразные структурные перестройки в жидких металлах могут быть отнесены к полиморфным превращениям I рода, протекающим обратимо при соответствующих температурах ($t_{\text{пол}}$).

Последнее обстоятельство принципиально допускает возможность термодинамически равновесного сосуществования при $t_{\text{пол}}$ двух металлических жидкостей одинакового химического состава, но с существенно различающимися структурами. При соответствующей организации эксперимента (например, с применением тонких капилляров для подавления в расплавах конвективного перемешивания и с наведением по длине капилляров небольших градиентов температуры) указанные жидкости могут быть разделены пространственно с сохранением контакта между ними. Модель такой системы, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей, предполагает и существование между ними межфазной границы.

Для такого рода систем на основе жидкого алюминия для трех приведенных выше температур рассчитали величины коэффициентов межфазного распределения водорода в них (K_{H}) по отношению

$$K_{\text{H}} = (c_{\text{H}_2}^{\circ})_2 / (c_{\text{H}_2}^{\circ})_1,$$

в котором $(c_{\text{H}_2}^{\circ})_1$ - растворимость H_2 в жидкости с низкотемпературной структурой (для $t \leq t_{\text{пол}}$), а $(c_{\text{H}_2}^{\circ})_2$ - то же в жидкости с высокотемпературной структурой (для $t \geq t_{\text{пол}}$). Найденные таким образом коэффициенты распределения составляют: для 770°C - 1.85; для 900°C - 0.57 и для 1100°C - 0.71. Как видно из рисунка, из приведенных выше значений ΔH_p и указанных величин K_{H} , полиморфные превращения в жидком алюминии (в интервале $680 - 1400^{\circ}\text{C}$) не однотипны. Однако все они сопровождаются значительными изменениями рассмотренных термодинамических свойств исследованного расплава.

В заключение следует отметить, что при подробном изучении температурных зависимостей термодинамических свойств жидких металлов (и металлических жидкостей вообще) необходимо выявлять и учитывать эффекты скачкообразного изменения их при термических (по классификации [3]) полиморфных превращениях. Последние же в режиме нагревания или охлаждения периодически (с интервалом в 50 - 200°C) протекают практически во всех металлических расплавах. Необходимо также отметить, что при указанных полиморфных превращениях возможно ожидать существенного изменения и различных кинетических характеристик химических реакций с участием жидких металлов в связи с изменением при этом их реакционной способности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новохатский И.А., Архаров В.И., Ладьянов В.И. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 2. С. 367.
2. Новохатский И.А., Архаров В.И., Ладьянов В.И. // Там же. 1973. Т. 208. № 2. С. 334.
3. Новохатский И.А., Кисунько В.З., Ладьянов В.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 9. С. 1.
4. Еремина М.И., Новохатский И.А., Мороз Т.Т. // Методы определения газов в металлах и сплавах. М.: Изд-во Моск. дома научн.-техн. пропаганды, 1971. С. 58 - 64.
5. Lihl F., Schweiger A. // Z. Metallkunde. 1967. В. 58. № 11. S. 877.
6. Кисунько В.З., Погорелов А.И., Новохатский И.А. и др. // Тез. науч. сообщ. 6 Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск: УИЦ АН СССР, 1986. Ч. 2. С. 320 - 321.
7. Schmidt U., Volmer O., Kohlhaas P. // Z. Naturforschung. 1970. В. 25a. № 3. S. 1258.

РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ ТЕТРАФЕНИЛБОРАТА ЦЕЗИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 1994 г. А. П. Красноперова, Т. Д. Панаева, В. И. Рубцов

Харьковский государственный университет

Поступила в редакцию 22.06.93 г.

Радиометрически определена растворимость тетрафенилбората цезия в 1,2-пропиленгликоле и его водных растворах в интервале 288.15 - 328.15 К. Из данных о температурной зависимости растворимости рассчитаны стандартные термодинамические характеристики растворения (ΔG_p° , ΔH_p° , ΔS_p°). Рассмотрено их изменение с температурой и составом смешанного растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворимость тетрафенилбората цезия в 1,2-пропиленгликоле и его водных растворах, содержащих 2.6, 5.6, 9.9, 19.3, 48.6, 68.0 и 81.2 мол. % гликоля, получали радиометрическим методом с использованием изотопа ^{137}Cs в интервале 288.15 - 328.15 К. Меченый активный тетрафенилборат цезия CsBPh_4 получали из NaBPh_4 и CsCl , меченного изотопом ^{137}Cs . 1,2-Пропиленгликоль подвергали очистке согласно [1]. Чистоту его контролировали по плотности и показателю преломления. Содержание воды, определяемое методом Фишера, составляло 0.07 мас. %. Смешанные растворители готовили весовым методом. Аликвоты насыщенных растворов анализировали радиометрически на гамма-автомате НРГ-603. О достижении термодинамического равновесия в насыщенных растворах судили на основании измерения радиоактивности последовательно отоб-

ранных проб. Операцию повторяли до тех пор, пока активности аликвотной части не давали изменений в пределах экспериментальной ошибки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены значения растворимости и стандартные отклонения полученных величин в изученном интервале температур. Стандартные термодинамические характеристики процесса растворения (энергии Гиббса ΔG_p° , энтальпии ΔH_p° и энтропии ΔS_p°) рассчитывали из данных о растворимости и ее температурной зависимости

$$\Delta G_p^\circ = -vRT \ln a,$$

$$\Delta H_p^\circ = vRT^2 \partial \ln a / \partial T,$$

$$\Delta S_p^\circ = (\Delta H_p^\circ - \Delta G_p^\circ) / T,$$

Таблица 1. Растворимость ($L \times 10^4$, моль/л) тетрафенилбората цезия в системе вода-1,2-пропиленгликоль (x, мол. %) при разных температурах

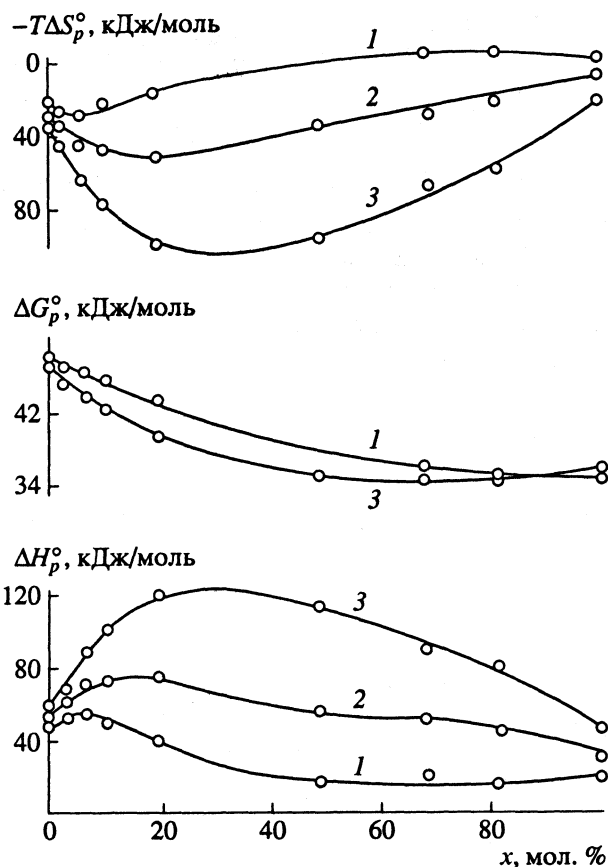
x, мол. %	288.15 К	298.15 К	308.15 К	318.15 К	328.15 К
0	0.42 ± 0.03	0.57 ± 0.01	0.87 ± 0.01	1.25 ± 0.02	1.69 ± 0.03
2.6	0.56 ± 0.03	0.82 ± 0.02	1.23 ± 0.02	1.76 ± 0.02	2.65 ± 0.04
5.6	0.61 ± 0.03	0.81 ± 0.01	1.57 ± 0.02	2.08 ± 0.02	3.64 ± 0.03
9.9	0.73 ± 0.02	0.99 ± 0.01	1.74 ± 0.03	2.62 ± 0.03	4.64 ± 0.04
19.3	1.26 ± 0.03	1.67 ± 0.03	2.74 ± 0.04	4.80 ± 0.04	8.63 ± 0.07
48.6	—	5.73 ± 0.06	7.93 ± 0.06	11.8 ± 0.1	21.0 ± 0.1
68.0	6.95 ± 0.07	8.11 ± 0.06	10.7 ± 0.1	15.4 ± 0.1	23.3 ± 0.1
81.2	7.8 ± 0.1	8.84 ± 0.06	11.8 ± 0.1	15.5 ± 0.1	25.2 ± 0.1
100	10.0 ± 0.1	11.2 ± 0.1	13.8 ± 0.1	17.9 ± 0.1	22.4 ± 0.1

где $a = a_{\pm}^{\nu}$ – средняя ионная активность тетрафенилбората цезия в насыщенном растворе относительно стандартного 1 М раствора. Средние ионные молярные коэффициенты активности электролита CsBPh₄ (y_{\pm}) в насыщенных растворах рассчитывали из уравнения Дэвиса [2]. Зависимость активности тетрафенилбората в насыщенном растворе от температуры аппроксимировалась уравнением вида

$$\ln a = A + B(T - 298.15) + C(T - 298.15)^2. \quad (1)$$

Коэффициенты A , B и C приведены в табл. 2.

Как видно из полученных данных, растворимость CsBPh₄ возрастает как с увеличением содержания 1,2-пропиленгликоля в смешанном растворителе, так и с ростом температуры. Зависимость стандартных термодинамических характеристик растворения тетрафенилбората цезия от состава смешанного растворителя при различных температурах представлена на рисунке. Значения ΔG_p° положительны и уменьшаются с ростом содержания гликоля в смеси. Увеличение температуры приводит к малым изменениям энергий Гиббса растворения и практически не влияет на их величину в области с содержанием спирта 80 - 100 мол. %. Такой же характер изменения величин ΔG_p° был получен при изучении растворимости перхлората цезия в смесях 1,2-пропиленгликоля с водой [3]. Очевидно, это может быть согласовано с выводами работы [4], авторы которой обнаружили, что для смесей 1,2-пропиленгликоль-вода по сравнению с водными растворами одноатомных спиртов харак-



Зависимости стандартных термодинамических характеристик растворения тетрафенилбората цезия в водных растворах 1,2-пропиленгликоля от состава смешанного растворителя при 288.15 (1), 308.15 (2) и 328.15 К (3); x – содержание 1,2-пропиленгликоля.

терна пониженная чувствительность диэлектрической проницаемости к изменению температуры. Зависимость ΔG_p° от состава смешанного растворителя определяется в основном энтропийным членом $T\Delta S_p^{\circ}$.

Таблица 2. Значения коэффициентов уравнения (1)

x , мол. %	$-A$	$B \times 10^2$	$C \times 10^4$
0	9.741 ± 0.001	3.553 ± 0.001	-0.0985 ± 0.0002
2.6	9.4168 ± 0.0001	3.8328 ± 0.0001	0.06382 ± 0.00002
5.6	9.329 ± 0.005	4.209 ± 0.005	1.221 ± 0.001
9.9	9.175 ± 0.001	4.099 ± 0.001	2.5802 ± 0.0003
19.3	8.6773 ± 0.0007	3.8587 ± 0.0007	4.7018 ± 0.0001
48.6	7.5332 ± 0.0005	2.992 ± 0.001	5.8279 ± 0.0001
68.0	7.1024 ± 0.0001	2.1970 ± 0.0001	4.31835 ± 0.00002
81.2	7.1525 ± 0.0004	1.7818 ± 0.0004	4.28246 ± 0.00007
100	6.9403 ± 0.0003	1.5190 ± 0.0003	1.34235 ± 0.00005

Зависимость стандартных энтальпий растворения от состава растворителя имеет сложный характер. Кривые $\Delta H_p^\circ = f(x)$ проходят через максимум. Наличие экстремальных точек на кривых ΔH_p° (ΔS_p°) – состав в области малых добавок 1,2-пропиленгликоля к воде было установлено ранее [3] и может быть связано с образованием более прочных структур в смешанном растворителе по сравнению с водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д.М., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 518.
2. Панаева Т.Д., Красноперова А.П. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 593.
3. Панаева Т.Д., Красноперова А.П., Лебедева Л.Т. // Там же. 1991. Т. 65. С. 1653.
4. Verbeeck R.M.H., Thun H.P., Verbeeck F. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1977. V. 86. № 3. P. 125.

УДК 536.7

ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ДВУХОСНЫХ ЧАСТИЦ

© 1994 г. Э. В. Геворкян, С. В. Яковлев

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

Поступила в редакцию 07.07.93 г.

Исследована фазовая диаграмма системы твердых двухосных параллелепипедов. Найдена зависимость тензорного параметра ориентационного порядка от параметра поперечной анизотропии частиц при непрерывном изменении их формы от стержнеобразной к дискообразной.

Системы частиц различной формы исследовались в ряде работ [1 - 4], тем не менее некоторые важные вопросы до сих пор не решены. В частности, до последнего времени считалось надежно установленным, что двухосные нематики не существуют. Однако недавно сначала в лиотропных [5], а затем и в обычных термотропных жидких кристаллах [6] были экспериментально обнаружены двухосные нематические фазы. С этим связан растущий интерес к исследованию поведения систем двухосных молекул.

В данной работе исследуется модельная система жестких прямоугольных параллелепипедов с часто стерическим взаимодействием. Цель работы – исследование зависимости тензорного параметра ориентационного порядка и нематико-изотропного фазового перехода от параметра поперечной анизотропии частиц α при непрерывном изменении их формы от стержнеобразной к дискообразной. Непрерывное множество возможных ориентаций молекул заменим дискретным набором из шести ориентаций, при которых оси частиц параллельны координатным осям. Данная модель является обобщением модели Цванцига на двухосные частицы.

Для оценки свободной энергии системы был применен метод функций распределения. Аналогичный результат получается при использовании стандартного подхода, основанного на разложении конфигурационного интеграла и аппроксимации его в статистическом пределе максимальным членом суммы.

Удельная свободная энергия системы f определяется выражением

$$\beta f = \sum_{\sigma=1}^6 s_{\sigma} \ln s_{\sigma} + (\rho/2) \sum_{\sigma, \sigma'=1}^6 s_{\sigma} s_{\sigma'} V_{\sigma\sigma'}, \quad (1)$$

где $\beta = 1/kT$ – обратная температура, s_{σ} – концентрация молекул с ориентацией σ , ρ – плотность

системы, $V_{\sigma\sigma'} = V_{\sigma'\sigma}$ – исключенный объем двух частиц с ориентациями σ и σ' , причем

$$V_{\sigma\sigma'} = 8abc, \quad V_{12} = V_{35} = V_{46} = 2a(b+c)^2,$$

$$V_{13} = V_{24} = V_{56} = 2b(a+c)^2,$$

$$V_{16} = V_{25} = V_{34} = 2c(a+b)^2,$$

$$V_{14} = V_{23} = V_{36} = V_{45} = V_{15} = V_{26} = (a+b)(b+c)(c+a),$$

a, b, c – размеры молекул (длины молекулярных осей).

Для характеристики мезофазы введем параметры порядка Q_i ($i = 1, 2, 3$ – диагональные элементы тензорного параметра порядка), обращаются в нуль в изотропной фазе и равные единице при идеальной упорядоченности соответствующих осей:

$$Q_1 = (3(s_1 + s_2) - 1)/2,$$

$$Q_2 = (3(s_5 + s_6) - 1)/2,$$

$$Q_3 = (3(s_3 + s_4) - 1)/2.$$

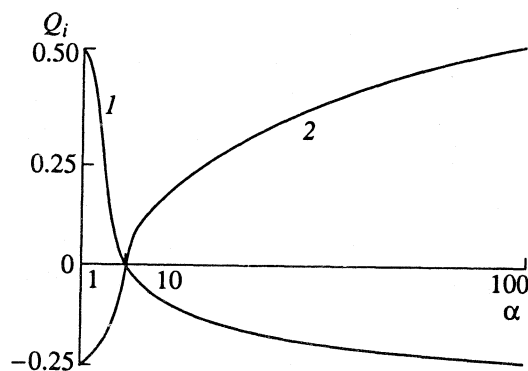


Рис. 1. Параметры ориентационного порядка Q_1 (1) и Q_3 (2) в точке фазового перехода нематик-изотропная жидкость как функции α (значение γ бралось равным 100).

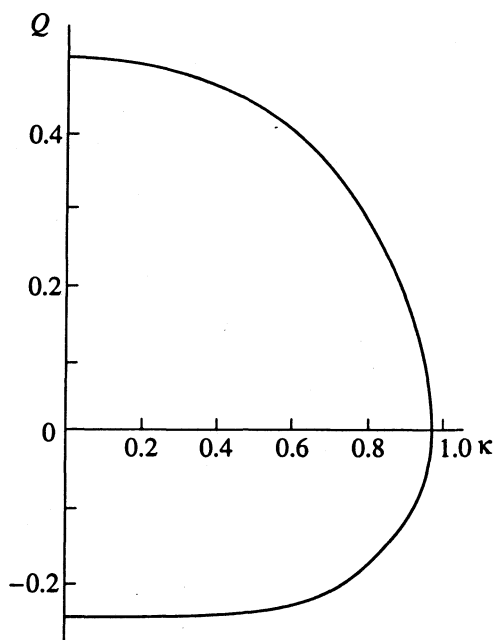


Рис. 2. Зависимость $Q(\kappa) = Q_1, Q_3$ в точке перехода для вытянутых и сплюснутых молекул от параметра двухосности.

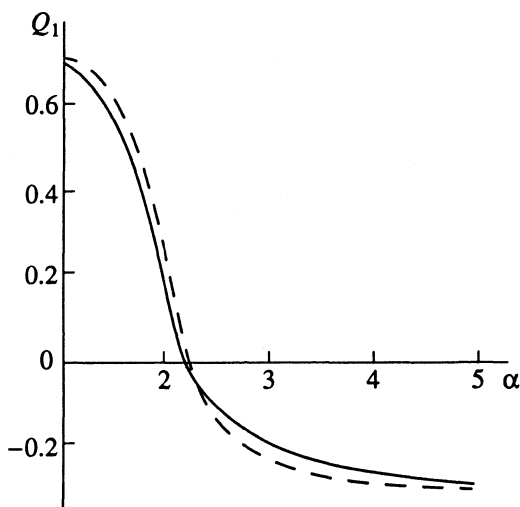


Рис. 3. Параметр Q_1 в точке перехода как функция α . Сплошная линия – результат, полученный на основе решеточной модели [2]; пунктиром обозначена кривая, полученная исходя из анализа вириальных коэффициентов [1]; $\gamma = 5$.

Здесь независимы только два из них (выберем Q_1 и Q_3), поскольку след тензорного параметра порядка равен нулю.

Свободная энергия Гельмгольца (1) представляется в виде суммы изотропной и анизотропной частей

$$f = f_{is} + f_{an},$$

где $\beta f_{is} = (\rho/12) \sum_{\sigma=1}^6 V_{1\sigma}$ не зависит от параметров порядка;

$$\beta f_{an} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (1 + 2\theta_i) \ln(1 + 2\theta_i) - \frac{1}{2} (\vartheta_0/\vartheta) [K_1 Q_1^2 + K_3 Q_3^2 + (K_1 + K_3 - K_2) Q_1 Q_3];$$

$$K_1 = \alpha/\gamma + \gamma/\alpha - 2;$$

$$K_2 = \gamma + 1/\gamma - 2;$$

$$K_3 = \alpha + 1/\alpha - 2,$$

$K_i \geq 0$ ($i = 1, 2, 3$), $\vartheta_0 = abc$ – объем молекулы, $\gamma = a/c$, $\gamma = b/c$ (предполагается, что $a \geq b \geq c$), $\vartheta = 1/\rho$.

Равновесные значения Q_1 и Q_3 находим из условия минимума свободной энергии

$$\ln \frac{1 + 2Q_1}{1 - 2(Q_1 + Q_3)} - \left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right) \times [2K_1 Q_1 + (K_1 + K_3 - K_2) Q_3] = 0, \quad (2)$$

$$\ln \frac{1 + 2Q_3}{1 - 2(Q_1 + Q_3)} - \left(\frac{\vartheta_0}{\vartheta}\right) \times [2K_3 Q_3 + (K_1 + K_3 - K_2) Q_1] = 0.$$

Уравнения (2), описывающие нематико-изотропный переход первого рода, были решены численно на ЭВМ методом градиентного спуска. Изотропное решение при достаточно малой плотности является единственным. При $\vartheta < \vartheta'(\alpha)$ появляются два дополнительных решения $Q_1 > 0$, $Q_3 < 0$ и $Q_1' < 0$, $Q_3' > 0$. Точка фазового перехода определяется равенством химических потенциалов мезофаз, или, в пренебрежении изменением удельного объема (оно составляет доли процента), равенством свободных энергий. Полученная зависимость параметров порядка Q_1, Q_3 в точке перехода от параметра поперечной анизотропии α приведена на рис. 1.

Наибольшие вычислительные трудности, связанные с замедлением сходимости процесса, возникают при подходе к характерной точке $\alpha_0 = \gamma^{1/2}$ (задаваемой условием $K_1 = K_3$), в которой параметры порядка обращаются в нуль. Как оказалось, эта точка соответствует максимуму $\kappa_{\max} = 0.96$ введенного нами параметра двухосности κ [7]. Вблизи этого значения имеются признаки существования двухосной фазы.

Важно отметить обнаруженную нами симметрию между полученными результатами для вытянутых (каламитики) и сплюснутых (дискотики)

молекул в виде универсальной зависимости от параметра двухосности

$$\kappa = -\mu_{ab}\mu_{bc}\mu_{ca},$$

где $\mu_{ab} = (a^2 - b^2)/(a^2 + b^2)$, ... При этом фиксированному параметру κ соответствуют два значения α : $\alpha \leq \gamma^{1/2}$ (вытянутые молекулы) и $\alpha' = \gamma/\alpha^{1/2} \geq \gamma^{1/2}$ (сплюснутые молекулы). Для них выполняются точные соотношения $Q_1(\alpha) = Q_3(\alpha')$ и $Q_3(\alpha) = Q_1(\alpha')$, что позволяет представить результаты в виде универсальной зависимости $Q(\kappa)$, показанной на рис. 2.

Полученные результаты качественно согласуются с данными других авторов [1, 2], в частности из рис. 3 видно, что точка обращения в нуль параметров порядка примерно соответствует значению $\alpha_0 = \sqrt{5}$.

Представляет интерес оценка параметра двухосности $D = Q_2 - Q_3$, отличного от нуля для системы двухосных молекул. Экспериментальные данные о величинах D немногочисленны. Установлено, что D в среднем на порядок меньше, чем Q . Система уравнений (2) позволяет получить

связь между параметрами порядка D и Q_1 , имеющую вид

$$D \approx C(\alpha, \gamma)Q_1(1 - Q_1),$$

где $C(\alpha, \gamma) = 0$ для молекул с $\alpha = 1$ и $\alpha = \gamma$, что также согласуется с результатами, полученными в [3, 8].

Авторы благодарят И.П. Базарова за полезное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gelbart W.M., Barbov B.* // *Accts. Chem. Res.* 1980. V. 13. P. 290.
2. *Соколова Е.П., Туманян Н.П.* // *Журн. физ. химии.* 1984. Т. 58. № 10. С. 2444.
3. *Соколова Е.П., Туманян Н.П.* // Там же. 1987. Т. 61. № 5. С. 1349.
4. *Bazarov I.P., Gevorkian E.V., Poliakov V.M.* // *The 7-th Liq. Cryst. Confer. Socialist Countr. Pardubice. Czechoslovakia*, 1987. P. B-50.
5. *Yu L.J., Saupe A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 45. № 12. P. 1000.
6. *Malthete J., Liebert L., Levelut A.M., Galerne Y.* // *C. R. Acad. Sci.* 1986. V. 303. Ser. 2. № 12. P. 1073.
7. *Базаров И.П., Геворкян Э.В.* *Статистическая физика жидких кристаллов.* М.: Изд-во МГУ, 1992. С. 496.
8. *Де Жё В.* *Физические свойства жидкокристаллических веществ.* М.: Мир, 1982.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183:577.161.2

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЙ ВИТАМИНА D
НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ДИОКСИДОВ КРЕМНИЯ

© 1994 г. О. Г. Дмитренко*, И. П. Теренецкая**, Н. Ю. Лопухович*, В. М. Огенко*

Академия наук Украины

*Институт химии поверхности, Киев

**Институт физики, Киев

Поступила в редакцию 02.12.93 г.

Методом УФ-спектроскопии проведены сравнительные исследования термопревращений витамина D на поверхности дисперсных диоксидов кремния, полученных различными технологическими способами, – аэросила и силикагеля. Обнаружены существенные различия в характере терморреакций витамина D, адсорбированного на поверхности этих носителей.

Широкое практическое применение высокодисперсных кремнеземов, в частности, в качестве носителей лекарственных препаратов, обуславливает актуальность исследований строения и свойств активных центров их поверхности. В работах [1, 2] показано, что дисперсные диоксиды кремния, полученные различными технологическими способами, – силикагель (СГ) и аэросил (АЭ), – имеют значительные различия в структуре поверхности, в регулярности расположения ОН-групп, степени анизотропии (и следовательно, реакционной способности адсорбированной воды) и т.д. В связи с этим естественно ожидать, что эти различия могут существенно влиять на характер реакций адсорбированных молекул секостероидов, сопряженная триеновая система которых обладает высокой чувствительностью к пространственным факторам и специфической реакционной способностью по отношению к электрофильным агентам [3].

С этой точки зрения, а также для понимания механизмов биосинтеза и оптимизации технологии, представляет интерес исследование протекающей в две стадии реакции синтеза витамина D, адсорбированного на поверхности дисперсного SiO₂.

Ранее при исследовании реакции фотоизомеризации провитамина D (первая стадия) нами было обнаружено, что кинетика фотореакции существенно меняется по сравнению с раствором, но не зависит от типа используемого диоксида кремния [4, 5].

В данной работе проведены сравнительные исследования реакции термоизомеризации витамина D, адсорбированного на поверхности СГ и АЭ. Хорошо известно [6], что в растворе обратимая термическая изомеризация витамина D в превитамин D представляет собой реакцию внутримолекулярного переноса протона и приводит к равновесию, зависящему от температуры (рис. 1).

Однако при исследовании термостабильности витамина D на поверхности силикагеля при 37°C [7] обнаружено, что по сравнению с раствором терморреакция претерпевает существенные изменения: имеет необратимый характер и приводит к совершенно иным продуктам – изотахистерину и изокальциферолу. Показано [7], что высокая влажность дисперсных образцов замедляет термоизомеризацию витамина D, не изменяя, однако, природы продуктов терморреакции.

Для выявления различий, связанных со структурными особенностями поверхности силикагеля и аэросила, мы использовали образцы адсорбированного витамина D₂, приготовленные следующим образом.

Силикагель и аэросил прокаливали при 500°C в течение 4 ч, что, как известно [8], приводит к удалению физически сорбированной воды. Для приготовления образцов брали одинаковые навески адсорбентов, и адсорбцию проводили из гексанового раствора витамина D₂ (с = 10⁻⁴ моль/л, V = 3 мл). Нагревание образцов проводили на воздухе, при этом варьировали температуру и время нагревания. После определенного нагрева продукты реакции смывали этанолом (4 мл). Ранее нами было проверено, что подобная операция не приводит к какой-либо модификации витамина D и его изомеров [5].

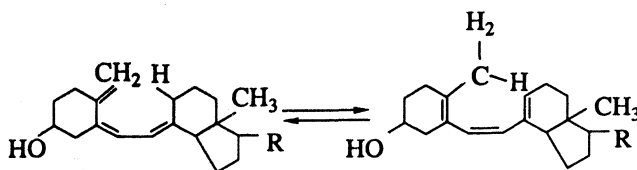


Рис. 1. Схема реакции термоизомеризации витамина D в превитамин D.

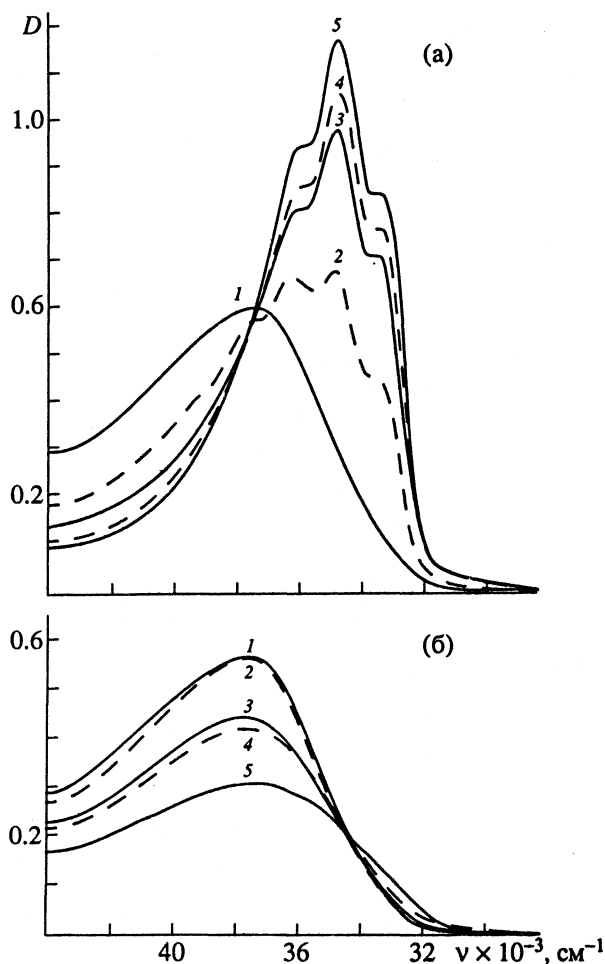


Рис. 2. УФ-спектры поглощения (D – оптическая плотность) витамина D_2 (1) и их трансформация после нагревания на основе СГ (а) и АЭ (б) при 60 (2), 70 (3), 80 (4), 90°C (5) в течение 5 мин (а) и 20 мин (б).

Выводы о кинетике термореакции и составе продуктов в полученных этанольных растворах делались на основе изучения трансформации УФ-спектра поглощения витамина D в процессе нагревания.

На рис. 2 показаны УФ-спектры поглощения витамина D_2 и их трансформация после нагревания образцов на основе СГ (а) и АЭ (б). В случае силикагеля (а) образцы выдерживались при определенных фиксированных температурах в течение 5 мин, в то время как для образцов на основе аэросила (б) понадобился более длительный нагрев (20 мин) для проявления в спектрах заметных изменений. Представленные на рис. 2а УФ-спектры свидетельствуют об эффективном накоплении изопродуктов (изотахистерина и изокальциферола), что согласуется с результатами

работы [7]. Отметим также, что, как и в [7], нами наблюдалось замедление термореакции на увлажненных образцах СГ. Таким образом, для образцов СГ характер термореакции полностью соответствовал ожидаемому.

Рисунок 2б обнаруживает резкое отличие термопревращений витамина D_2 , адсорбированного на АЭ. При этом, наблюдаемое снижение поглощения вблизи максимума на $\lambda = 265$ нм по мере роста температуры более соответствует картине обратимой термоизомеризации витамина D в превитамин, наблюдаемой в растворе [6]. Однако для обоснованного вывода о составе продуктов необходимо привлечение дополнительных методов анализа, например, высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Таким образом, в данной работе показано, что на поверхности одного и того же носителя – дисперсного диоксида кремния, полученного различными технологическими способами, витамин D подвержен термореакциям различного характера. Мы полагаем, что различия в проявлении специфической нуклеофильности триеновой системы витамина D на этих сорбентах связаны как с разной степенью проникновения молекулы адсорбата в поверхностный слой, так и с различной реакционной способностью активных центров поверхности этих систем [2].

В заключение отметим также практическую важность полученного результата с точки зрения поиска новых лекарственных форм витамина D.

Авторы выражают свою признательность Е.Ф. Шеке и Н.А. Богословскому за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheka E.F., Natkaniec I., Khavryutchenko V.D. et al. // J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 1990. V. 54/55. P. 855.
2. Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф. // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 3. С. 16, 27.
3. Физер Л., Физер М. Стероиды. М.: Мир, 1964. 525 с.
4. Terenetskaya I.P., Perminova O.G., Yeremenko A.M. // J. Mol. Struct. 1990. V. 219. P. 359.
5. Перминова О.Г. Сравнительное исследование фотоизомеризации провитамина D в гомогенных и гетерогенных средах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Киев: Ин-т химии поверхности, 1990. 17 с.
6. Verloop A., Koevoet A.L., Havinga E. // Rec. Trav. Chim. 1957. V. 76. P. 689.
7. Takahashi T., Yamamoto R. // Yakugaku Zasshi. 1969. V. 89. № 7. P. 914.
8. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. С. 256.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 1994 г. В. Ф. Скородумов

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

Поступила в редакцию 16.12.93 г.

Рассмотрены термодинамические аспекты стеклования низко- и высокомолекулярных веществ с точки зрения теории “замораживающихся” параметров порядка. Получены соотношения для изменений величин коэффициентов теплового расширения, изотермической сжимаемости и теплоемкости при стекловании в случае “замораживания” некоторой доли от общего числа параметров порядка.

Более пятидесяти лет проводятся исследования стеклования низко- и высокомолекулярных веществ; количество теорий, объясняющих это явление, уже превысило дюжину, а природа стеклования и в настоящее время еще не ясна. На наш взгляд, наиболее перспективными являются теории, учитывающие, помимо температуры, влияние на стеклование такого термодинамического параметра как давление. Среди этих теорий одно из основополагающих мест занимает теория параметров порядка (ТПП), согласно которой состояние способной к стеклованию жидкости описывается, помимо температуры и давления, одним или несколькими параметрами порядка [1 - 19].

Согласно первоначальной версии этой теории, в жидком состоянии параметры порядка (ПП) принимают такие значения, при которых свободная энергия системы минимальна, а в стеклообразном состоянии они “заморожены” и не меняются с изменением температуры и давления. Несмотря на то, что ТПП оказалась в состоянии объяснить целый ряд особенностей стеклования как низкомолекулярных веществ, так и полимеров, в ней и в настоящее время имеется ряд спорных вопросов. К ним относятся: физический смысл ПП, соответствие экспериментальной величины тангенса угла наклона кривой стеклования $(\partial T/\partial p)_r$ к теоретической, величина отношения Пригожина–Дефэя $\Pi \equiv \Delta\beta_T \Delta C_p / TV(\Delta\alpha_p)^2$ и т.д.

В данной работе, исходя из первоначальной версии ТПП, рассмотрены эти и некоторые другие вопросы, связанные с ТПП.

Предположим, что поведение стеклообразующей системы описывается (помимо температуры T и давления p) m параметрами порядка z_i , $i = 1, 2, \dots, m$, k из которых “замораживаются” при стекловании, а $l = m - k$ параметров порядка про-

должают саморегулироваться. Тогда приращение объема жидкости вдоль кривой стеклования равно

$$dV_{\text{ж}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, Z} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T, Z} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial z_i}\right)_{T, p} dz_i + \sum_{i=k+1}^m \left(\frac{\partial V}{\partial z_i}\right)_{T, p} dz_i, \quad (1)$$

а приращение объема стекла вдоль кривой стеклования равно

$$dV_{\text{с}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, Z} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T, Z} dp + \sum_{i=k+1}^m \left(\frac{\partial V}{\partial z_i}\right)_{T, p} dz_i, \quad (2)$$

где Z – вектор, образованный k “замораживающимися” и l саморегулирующимися параметрами порядка. Аналогичные соотношения можно получить и для приращения энтропии S жидкости и стекла вдоль кривой стеклования.

Согласно термодинамике необратимых процессов

$$TdS = dU + pdV + \sum_{i=1}^k A_i dz_i + \sum_{i=k+1}^m A_i dz_i, \quad (3)$$

где A_i – соответствующая аффинность (химическое сродство). Из соотношения (3) следует, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial z_i}\right)_{T, p} = -\left(\frac{\partial A_i}{\partial p}\right)_{T, Z} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial z_i}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{p, Z} \quad (4)$$

Кроме того, на основании сделанных выше предположений вдоль кривой стеклования должны выполняться соотношения:

$$dz_i = \left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial z_i}{\partial p}\right)_T dp = 0 \text{ при } i = 1, 2, \dots, k, \quad (5)$$

$$dz_i = \left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial z_i}{\partial p}\right)_p dp \neq 0 \quad (6)$$

при $i = k + 1, k + 2, \dots, m$,

а также, поскольку в жидком состоянии $A_j = 0$,

$$dA_j = \left(\frac{\partial A_j}{\partial T}\right)_{p,z} dT + \left(\frac{\partial A_j}{\partial p}\right)_{T,z} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A_j}{\partial z_i}\right) dz_i + \sum_{i=k+1}^m \left(\frac{\partial A_j}{\partial z_i}\right) dz_i = 0. \quad (7)$$

Комбинируя (1) - (6), получим выражения для изменений термодинамических величин при стекловании под давлением:

$$\Delta\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^* + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^c = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial z_i}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A_i}{\partial p}\right)_{T,z} \left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p, \quad (8)$$

$$\Delta\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T^* + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T^c = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial z_i}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial z_i}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A_i}{\partial p}\right)_{T,z} \left(\frac{\partial z_i}{\partial p}\right)_T, \quad (9)$$

$$\Delta C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p^* - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p^c = T \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial S}{\partial z_i}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p = T \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{p,z} \left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p. \quad (10)$$

В этих соотношениях индекс "ж" относится к жидкому состоянию, а индекс "с" - к стеклообразному; $\Delta\alpha_p$, $\Delta\beta_T$, ΔC_p - изменение величин соответственно коэффициента теплового расширения, изотермической сжимаемости и теплоемкости при стекловании.

Из соотношений (8) - (10), в свою очередь, получим

$$\frac{\Delta\alpha_p}{\Delta\beta_T} = \frac{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A_i}{\partial p}\right)_{T,z} \left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p}{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A_i}{\partial p}\right)_{T,z} \left(\frac{\partial z_i}{\partial p}\right)_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{ir}. \quad (11)$$

При выводе этого соотношения мы использовали условие, что

$$\left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial z_i}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{z_i} = -\left(\frac{\partial z_i}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{ir}, \quad (12)$$

$i = 1, 2, \dots, k.$

Из (7) - (10) также можно получить, что

$$\frac{\Delta C_p}{TV\Delta\alpha_p} = \frac{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{p,z} \left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p}{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A_i}{\partial p}\right)_{T,z} \left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{ir} + \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=k+1}^m \left(\frac{\partial A_i}{\partial z_j}\right)_{T,p} \left[\left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial z_j}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial z_j}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial z_i}{\partial p}\right)_T \right]}{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A_i}{\partial p}\right)_{T,z} \left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p}, \quad (13)$$

$$\Pi = 1 + \left\{ \sum_{i=1}^k \sum_{j=k+1}^m \left(\frac{\partial A_i}{\partial z_j}\right)_{T,p} \left[\left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial z_j}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial z_j}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial z_i}{\partial p}\right)_T \right] \right\} \left(\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A_i}{\partial p}\right)_{T,z} \left(\frac{\partial z_i}{\partial T}\right)_p \right)^{-1}. \quad (14)$$

Анализ полученных выражений показывает, что равенство $\Delta\alpha_p/\Delta\beta_T = (\partial p/\partial T)_{ir}$ выполняется при любой доле "замораживающихся" ПП от общего их числа, а соотношения $\Delta C_p/TV\Delta\alpha_p = (\partial p/\partial T)_{ir}$ и $\Pi = 1$ должны выполняться только при одновременном "замораживании" всех ПП или в случае $\partial A_i/\partial z_j = 0$ $i = 1, 2, \dots, k$; $j = k + 1, k + 2, \dots, m$. Если экспериментальные данные показывают, что $\Delta C_p/TV\Delta\alpha_p > (\partial p/\partial T)_{ir}$, то одновременно должно выполняться неравенство $\Pi > 1$.

Все экспериментальные данные по стеклованию низко- и высокомолекулярных веществ показывают, что с ростом давления температура стеклования T_c повышается, но с уменьшающейся скоростью. Более того, для высокомолекулярных веществ было обнаружено явление запределывания T_c , когда, начиная с некоторого критического давления, T_c не меняется при повышении давления [20]. Тогда из (12) следует, что $[(\partial z_i/\partial p)_T/(\partial z_i/\partial T)_p] \rightarrow 0$ при $p \rightarrow \infty$. Такой же вывод следует и при анализе выражения (11).

С ростом давления наблюдаемые экспериментально величины $\Delta\alpha_p$, $\Delta\beta_T$, ΔC_p уменьшаются, во всяком случае у высокомолекулярных веществ [20]. Тогда из (8) - (10), с учетом предыдущего анализа, можно предположить, что вдоль линии стеклования $(\partial z_i/\partial T)_p$ и $(\partial z_i/\partial p)_T$ уменьшаются по абсолютной величине с ростом давления,

причем вторая из этих величин уменьшается быстрее, чем первая.

Таким образом, наблюдаемые экспериментально зависимости качественно согласуются с постулатами ТПП. Детальная количественная проверка полученных соотношений в настоящее время затруднительна, так как для надлежащей проверки любой концепции стеклования необходимо выполнение ряда обязательных условий, которыми очень часто пренебрегают [10, 20]. Например, обеспечение истинной гидростатичности условий сжатия привело в работе [21] к исчезновению аномалий на кривых зависимости объема от температуры, которым ранее нередко давали другое объяснение.

Что касается физического смысла ПП, то этот вопрос в настоящее время остается открытым. Однако в случае полимеров существуют экспериментальные данные, указывающие на то, что критерием стеклования могут являться величины конфигурационной энтропии системы или времени релаксации [20]. Эти величины постоянны на кривой стеклования и в первом приближении могут рассматриваться как параметры порядка системы.

В заключение автор выражает глубокую признательность Е.М. Покровскому за поддержку и помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4527).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
2. Davies R.O., Jones G.O. // Proc. Roy. Soc. (London). 1953. V. 217A. № 1128. P. 26.
3. Davies R.O., Jones G.O. // Adv. Phys. 1953. V. 2. № 7. P. 370.
4. Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 12. P. 3369.
5. Staverman A.J. // Rheolog. Acta. 1966. B. 5. H. 4. S. 283.
6. DiMarzio E.A. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. № 10. P. 4143.
7. Goldstein M. // Ibid. 1975. V. 46. № 10. P. 4153.
8. Gupta P.K., Moynihan C.T. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 10. P. 4136.
9. DiMarzio E.A. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1407.
10. Rehage G., Oels H.-J. // High Temp.-High Press. 1977. V. 9. P. 545.
11. Roe R.-J. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 10. P. 4084.
12. Berg J.I., Cooper A.R. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 10. P. 4481.
13. Moynihan C.T., Gupta P.K. // J. Non-Crystal. Solids. 1978. V. 29. P. 143.
14. Lesikar A.V., Moynihan C.T. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 12. P. 6422.
15. Lesikar A.V., Moynihan C.T. // Ibid. 1980. V. 73. № 4. P. 1932.
16. Havlicěk I. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1596.
17. Moynihan C.T. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1981. V. 371. P. 151.
18. Немилев С.В. // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13. № 5. С. 645.
19. Astarita G., Paulaitis M.E., Wassinger R.G. // J. Polym. Sci.: Part B. Polym. Phys. 1989. V. 27. № 10. P. 2105.
20. Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. № 4. С. 214.
21. He J., Fakhreddin Y.A., Zoller P. // J. Appl. Polymer. Sci. 1992. V. 45. № 4. P. 745.

УДК 543.422.2

СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА ^{127}I
ИОДАТОВ БЕРИЛЛИЯ

© 1994 г. Д. Л. Загорский*, Е. В. Брюхова*, М. П. Георгиев**

*Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

**Софийский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 22.12.93 г.

Исследованы полные ЯКР спектры ^{127}I ряда бериллиевых иодатов $\text{Be}(\text{IO}_3)_2$ (I), $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II) и $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{HIO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (III). Установлено, что гидратация безводного иодата незначительно влияет на квадрупольные параметры атомов иода в II; при вхождении иодноватой кислоты в сложный комплекс III фрагмент HIO_3 сохраняется как таковой, но претерпевает дополнительные искажения; группы IO_3 , не входящие во фрагмент HIO_3 , видоизменяются незначительно.

Кристаллы простых иодатов традиционно используются как нелинейные оптические материалы и сегнетоэлектрики. Интерес к более сложным иодатам обусловлен необходимостью получения материалов с новыми физико-химическими свойствами.

В настоящей работе исследованы спектры ЯКР ^{127}I ряда иодатов бериллия. Спектры ЯКР получены на импульсном ЯКР-спектрометре ИСШ-2-13. Параметры полных ЯКР-спектров приведены в таблице, там же для сравнения приведен спектр иодноватой кислоты [1, 2]. Для предотвращения гидролиза спектры снимались сразу же после приготовления и идентификации образцов в герметизированных ампулах.

Спектр ЯКР простого иодата $\text{Be}(\text{OI}_3)_2$ (при 77 К) для каждого из двух квантовых переходов ($\pm 1/2 \rightleftharpoons \pm 3/2$ и $\pm 3/2 \rightleftharpoons \pm 5/2$) представляет собой дублет, т.е. отвечает двум неэквивалентным группам IO_3 в элементарной ячейке. Константы квадрупольного взаимодействия (ККВ) e^2Qq_{zz} различаются незначительно (~1.6%) и близки к значениям для большинства простых иодатов [1]. Параметры асимметрии η более высокие, чем для большинства иодатов (12.4 и 17.9%) означают, что на атомах иода электронное распределение сильно отличается от аксиально симметричного, причем на одном несколько больше, чем на другом.

Спектр соединения $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой синглет для каждого из переходов как при температуре жидкого азота, так и при комнатной, что позволяет предположить отсутствие фазовых переходов во всем изученном температурном интервале. Группы IO_3 кристаллографически эквивалентны, что согласуется со структурными данными [3]. Величины ККВ для гидратированного и безводного иодатов отличаются незначительно (<3%). Параметр асимметрии у

гидратированного иодата (9.4%) ниже, чем у безводного, что отвечает меньшим искажениям иодатных групп в кристалле. Таким образом, гидратация незначительно влияет на электронное распределение.

Наиболее интересен спектр ЯКР $\text{Be}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{HIO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Как видно из таблицы, спектр состоит из двух пар линий, отвечающих двум неэквивалентным атомам иода. Различия ККВ для них составляют ~12%, а параметры асимметрии отличаются более чем в 3.5 раза. Причина такой неэквивалентности заключается в том, что один из атомов иода принадлежит к группировке HIO_3 , а другой – к IO_3 . Еще в работе [4] отмечено, что в спектрах ЯКР сложных иодатов можно выделить две группы линий: одну – с параметрами, близкими к параметрам простых иодатов, и другую – с характеристиками, близкими к иодноватой кислоте.

Сопоставление с предыдущими спектрами позволяет линии с $e^2Qq_{zz} = 1027.7$ МГц и $\eta = 16.8\%$ отнести к группировке IO_3 . По сравнению с гидратированным иодатом бериллия искажение группировки IO_3 усиливается, о чем свидетельствует возрастание параметра асимметрии. Вторая же линия ($e^2Qq_{zz} = 1155.7$ МГц и $\eta = 60.9\%$) может быть отнесена к HIO_3 . Величины ККВ в чистой иодноватой кислоте и группировке HIO_3 комплекса близки (см. таблицу), а параметр асимметрии в комплексе еще выше. Из спектра следует, что две группировки HIO_3 и две группировки IO_3 , входящие в формульную единицу, попарно эквивалентны, что совпадает со структурными данными [5]. Фазовые переходы, сопровождающиеся изменением мультиплетности в интервале температур от азотной до комнатной, отсутствуют.

Сохранение группировок HIO_3 , характерное для сложных иодатов, проявляется также и в ИК-спектрах рассматриваемого комплекса [5].

Таблица

Соединение	T, К	Частоты переходов, МГц		e^2Qq_{zz} , МГц	η , %
		1/2-3/2	3/2-5/2		
Be(IO ₃) ₂	77	159.49	312.75	1045.75	12.4
		167.54	321.88	1079.81	17.9
Be(IO ₃) ₂ · 4H ₂ O	77	159.89	316.16	1055.76	9.4
	300	156.05	310.28	1035.22	6.7
Be(IO ₃) ₂ · 2HIO ₃ · 6H ₂ O	77	158.85	306.57	1027.70	16.8
		232.61	326.19	1155.71	60.9
	300	156.98	301.58	1011.71	17.9
		230.20	321.63	1140.33	61.3
HIO ₃ [1, 2]	77	203.12	330.84	1141.0	43.37

Однако в комплексе электронное распределение в этой группировке претерпевает изменения. Значение ККВ увеличивается незначительно (от 1141.0 МГц в чистой HIO₃ до 1155.7 МГц в комплексе), а параметр асимметрии – довольно заметно (от 43.4 до 60.9%).

Известно, что высокие значения η в иодноватой кислоте обусловлены водородными связями (ВС) [6]. Видимо, в комплексе искажения группировки HIO₃ за счет ВС и взаимного влияния структурных элементов еще более возрастают.

Авторы выражают глубокую благодарность М. Маневой (Софийский химико-технологический институт) за предоставление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия, 1972. С. 454.
2. Ludwig G.W. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. № 1. P. 159.
3. Lutz H.D., Lange N., Maneva M., Georgiev M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1991. B. 594. S. 77.
4. Баличева Т.Г., Гречишкин В.С., Петрова Г.А., Шишкин В.А. Ядерный квадрупольный резонанс. Калининград: КГУ, 1976. Вып. 1. С. 32.
5. Maneva M., Georgiev M. // Polyhedron. 1989. V. 8. № 3. P. 357.
6. Livingston R., Zeldes H. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 2. P. 351.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 541.128.12-541.127

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 1994 г. О. Ф. Шлёнский, В. М. Аристов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 23.03.93 г.

Рассмотрены особенности (математическая модель) массопереноса в условиях проведения термогравиметрического анализа. Предложен метод контактного нагрева образцов, помещаемых в одно- и многослойные оболочки из металлической фольги, который позволяет снизить отрицательное влияние транспортных процессов газов в контейнере на измеряемые кинетические характеристики.

Изучение кинетики гетерогенных реакций типа $A_{\text{конд}} \rightarrow B_{\text{конд}} + C_{\text{газ}}$ методами термического анализа осложняется процессами тепло- и массопереноса в рабочих ячейках приборов [1, 2]. Вносимые ими искажения могут превышать полезный сигнал. В зависимости от условий массопереноса в контейнере, формы тигля, скорости нагрева определяемые значения энергии активации и порядка реакции изменяются в несколько раз, а предэкспоненциального множителя – на много порядков. Например, энергия активации терморазложения CaCO_3 имеет разброс от 61 до 209 ккал/моль, порядок реакции изменяется от 0.0 до 2.0, предэкспоненциальный множитель изменяется от 2×10^9 до $2 \times 10^{18} \text{ с}^{-1}$ [1], не меньший разброс наблюдается и для других соединений [1, 2]. Указанное влияние и разброс экспериментальных данных в зависимости от способа обработки результатов неизотермических испытаний ставят под сомнение правомерность данных многих публикаций.

Описанная выше неблагоприятная ситуация, широко обсуждаемая в литературе [1 - 5], возникла не случайно. Она является следствием не вполне оправданного стремления конструкторов приборов термического анализа (ТА) всеми средствами максимально облегчить подготовку и проведение термоаналитического эксперимента, создать удобства экспериментатору в ущерб точности измерений. Этим объясняется желание получить “всю” информацию из одного опыта, проводимого с одним образцом во всем заданном интервале температур, минимально облегчить подготовку образцов к испытаниям, защитить термопару от повреждения (т.е. удалить ее от образца) и т.д. Значительно меньше внимания уделялось конструкторами мерам по устранению неблагоприятного влияния транспортных процессов на результаты испытаний.

Ранее [3, 4] для изучения кинетики терморазложения конденсированных веществ был предложен

контактный метод нагрева образцов, который не только позволяет снизить влияние процессов массообмена на результаты исследований, но и расширить диапазон температур измерений за счет повышения скорости нагрева образцов. В данной работе рассмотрена модификация контактного метода нагрева образцов, приведены новые экспериментальные данные по кинетике терморазложения конденсированных веществ, включающие начальные стадии процессов, труднодоступные для изучения другими методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ).

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА

Детальное изучение влияния процессов массопереноса на результаты исследований кинетики терморазложения методами ТГА было предпринято в работах [1, 2, 5] и др., ссылки на которые приводятся в указанных публикациях. Такое изучение позволило установить, в частности, существенное влияние площади поверхности образца, контактирующего с окружающей его атмосферой, формы тигля и его уплотнения на форму и расположение получаемых дериватограмм. В таблице приведены некоторые характерные результаты, взятые из работы [2], по кинетике разложения CaCO_3 (форма тиглей приведена на рис. 1).

Влияние формы тигля (рис. 1) на температуру начала T_i и окончания T_f терморазложения CaCO_3 , энергию активации и порядок реакции

Тигель	$T_i, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	$E, \text{кДж/моль}$	$1/c$
а	590	695	124	0.0
б	620	745	69	1.6
в	630	780	80	1.0
г	810	920	61	0.0

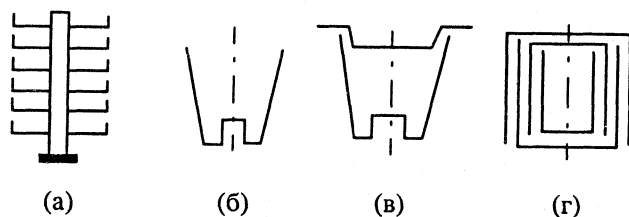


Рис. 1. Различные формы тиглей используемые для термического анализа: а – тарельчатый тигель, б – тигель без крышки, в – тигель с крышкой, г – тигель с лабиринтным уплотнением.

Обработку результатов выполняли по методу Фримена–Керрола. Приведенные данные относятся к испытаниям, проведенным со скоростью нагрева 2.5 К/мин (при другой скорости нагрева полученные данные оказываются другими, как и при обработке другими методами).

Как следует из таблицы, уменьшение площади поверхности образца смещает дериватограммы в область более высоких температур. К такому же результату приводит уплотнение выхода из тигля образующихся газов: лабиринтное уплотнение тигля обеспечивает эвакуацию газов из тигля, но препятствует доступу внешней атмосферы к поверхности образца.

Приведенные результаты дают представление о существенной зависимости результатов кинетических испытаний от площади поверхности контакта образца с газовой средой. Число вариантов форм тиглей велико, что вызывает (учитывая также различные степени заполнения тиглей исследуемым веществом) многообразие получаемых результатов. Представляется возможным, что однозначные результаты испытаний могут быть получены только на двух крайних границах установленной зависимости. Первая из них соответствует неограниченному возрастанию площади поверхности образца, другая граница – уменьшению площади контакта до нуля. На таких границах можно рассчитывать получить характеристики кинетики, значительно менее зависящие от условий массопереноса, чем для промежуточных вариантов форм и размеров тиглей.

Увеличение площади поверхности образца при одновременном снижении его толщины до одного (в пределе) монослоя снижает практически до нуля диффузионное сопротивление выхода газообразных продуктов. Как показано в работе [6], реально уже при толщинах менее 2–4 микрон диффузионное сопротивление не оказывает влияния на результаты испытаний. Однако такой вариант условий испытаний технически сложно осуществим и требует специального прецизионного регистрационного оборудования, применяемого далеко не для всех веществ.

Значительно более доступным в техническом исполнении является второй вариант: снижение до минимума площади контакта поверхности образца с газовой фазой без существенного увеличения гидродинамического сопротивления. При этом зависимость наблюдаемой скорости реакции от условий массопереноса должна быть максимальной вплоть до своеобразной внешнедиффузионной области протекания реакции для образца в целом. Этот вариант рассмотрен в [3, 4] с наиболее простым – термовесовым способом регистрации степени завершенности процесса терморазложения образцов, помещаемых в пакеты из металлической фольги. В данной работе рассмотрены некоторые другие модификации такого метода.

Размеры образцов при испытаниях могут оказывать существенное влияние на скорость и время транспортных процессов в газовой фазе. Для снижения подобного влияния было предложено [3] проводить испытания при температуре T_i значительно превосходящих температуру T_0 начала терморазложения исследуемого вещества. Парциальное давление образующегося газа p_i над образцом станет значительно меньше равновесного давления p_∞ ($p_i/p_\infty \ll 1$). Тогда скорость выхода газов из образца существенно возрастет, так как к активированной диффузии добавится молярный перенос вещества за счет перепада давления внутри и снаружи образца по закону Дарси. В этом случае влияние массопереноса в газовой фазе на результаты испытаний снизится. Однако для увеличения температуры образца при испытаниях необходимо прибегнуть к более интенсивному нагреву образцов, чем это имеет место при конвективном нагреве тиглей в стандартных приборах ТГА.

Установлено, что скорость нагрева образцов увеличивается на два порядка при использовании кондуктивных методов нагрева контейнеров с образцами твердыми или жидкими теплоносителями [3]. Дадим оценку необходимого времени нагрева образцов на примере терморазложения хорошо изученного вещества CaCO_3 . Зависимость $p_\infty(T)$ этого вещества определяется следующим уравнением [7] (p , мм рт. ст.):

$$\lg p = 7.162 + 1.6797 \lg T - 1.5048 \times 10^{-3} T + 0.1503 \times 10^{-6} T^2 - 9212.4/T. \quad (1)$$

Из приведенного уравнения можно определить температуру испытания, при которой отношение p_i/p_∞ составит заданную величину. Например, если принять отношение $p_i/p_\infty < 2\%$ (обычная погрешность измерений), то из уравнения (1) следует, что температура образца при испытаниях должна превышать 1100°C . В цитированной статье температура испытаний была значительно ниже (не достигала 1000°C). Следовательно, отношение $p_i/p_\infty \geq 2\%$ и было сопоставимо с единицей.

Поэтому массоперенос в газовой фазе оказывал существенное влияние на результаты испытаний. Такое влияние трудно поддается оценке, так как температура образца во время испытаний непрерывно повышалась.

Для достижения высоких температур образцов требуется достаточно интенсивный подвод тепла к образцу. Приближенную оценку необходимого времени нагрева образца можно найти из кинетического уравнения убывания его массы. Например, пусть в изотермических условиях масса образца убывает по экспоненте вида $\omega = \exp(-kt)$, а $k = k_0 \exp(-E/RT)$, и мы хотим, чтобы половина массы вещества достигла заданной температуры испытания (т.е. $\omega = 0.5 \exp(-kt)$). Тогда из приведенного уравнения следует, что время нагрева не должно превышать

$$t = \frac{\ln 0.5}{k_0 \exp(-E/RT)}$$

Приведем пример расчета необходимого времени нагрева для соединения CaCO_3 . Согласно [2], при испытании образцов в лабиринтном тигле установлено, что $k_0 = 2 \times 10^{18} \text{ с}^{-1}$, $E = 106 \text{ ккал/моль}$. Тогда для температуры 1000°C время нагрева образца должно быть менее одной секунды. Такое время, очевидно, недостижимо при использовании традиционных методов ТГА и ДТГ, в которых тигель находится в условиях естественной конвекции. В то же время высокие скорости нагрева легко достигаются при контактном способе нагрева образцов [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конструкция ячейки. Проведенный анализ показывает, что снизить влияние условий массопереноса в газовой фазе на результаты испытаний можно в такой конструкции контейнера, в которой образец в течение всего времени испытаний тщательно изолирован от окружающей среды.

Для многостадийных процессов особенно важно, чтобы при каждой температуре образец окружали только те газы, которые в данный момент времени выделяются из образца. Поэтому предварительная закачка в ячейку какого-либо одного газа может не дать положительного результата. Указанные условия выполняются, как показано в работе [4], наилучшим образом в двух вариантах конструктивного оформления контейнера:

1) образец помещен в оболочку из тонкой металлической фольги, плотно облегающей образец со всех сторон (рис. 2а);

2) образец во время испытания находится в жидкости, не вступающей во взаимодействие с исследуемым материалом (рис. 2б).

Первый вариант размещения образца отчасти аналогичен применению лабиринтного тигля, в котором газы выходят сложным путем, минуя несколько перегородок. Наличие нескольких слоев фольги имитирует такие перегородки, исключая приток внешней атмосферы к образцу. Фольга обеспечивает плотное облегание образца в начале испытания, в то время как в лабиринтном тигле часть тигля оказывается незаполненной веществом.

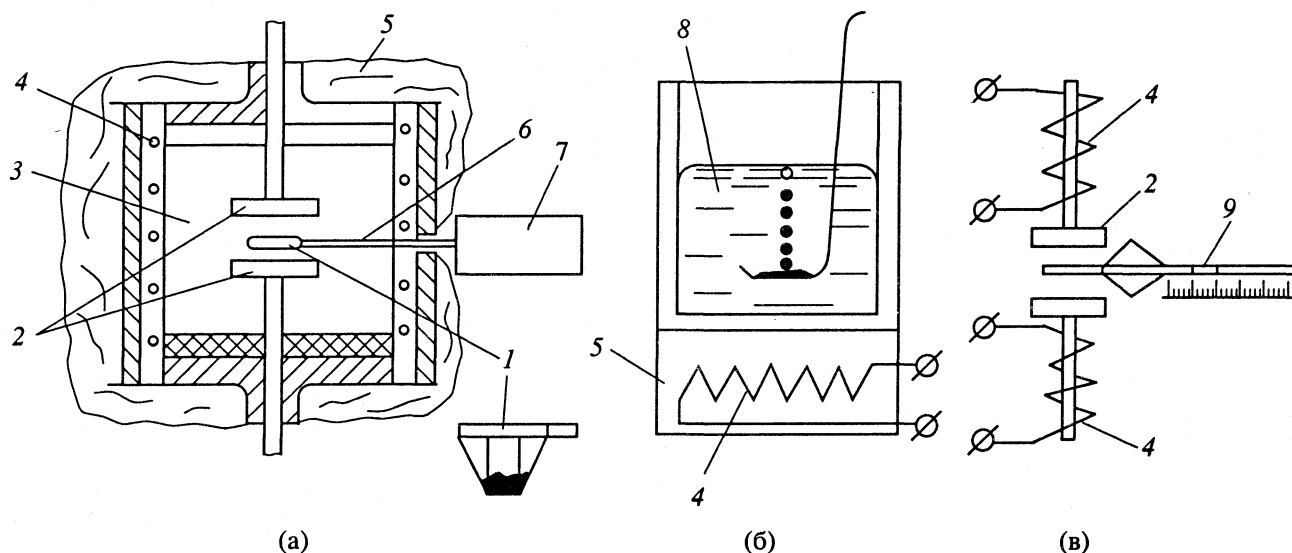


Рис. 2. Варианты конструктивного оформления термоаналитической ячейки контактного типа: 1 – образец в пакете; 2 – металлические диски нагревателя; 3 – пространство печи; 4 – электроспираль нагревателя; 5 – теплоизоляция; 6 – коромысло весов; 7 – термовесы; 8 – спирали электронагревателя; 9 – стеклянная трубка с мерной шкалой; а, в – нагрев между металлическими стержнями; б – нагрев в жидком теплоносителе.

Второй вариант дает идеальное уплотнение и изоляцию образца от среды, но невысокие скорости нагрева. Образующиеся газы пробулькивают через жидкость (такой жидкостью может быть расплав металла, соли, органического масла и т.п.) и выходят наружу. Приток атмосферного газа к исследуемому веществу полностью исключен. Давление газа в навеске зависит от глубины погружения h образца от уровня жидкости. При $h = 1 - 2$ см давление мало отличается от атмосферного.

Преимуществом размещения образца в пакете является возможность операции его взвешивания. Как показано на рис. 2а, пакет с образцом крепится на рычаге b термовесов 7 . Нагрев пакета с образцом осуществляется с помощью двух дисков 2 , изготовленных из металла с высокой теплопроводностью (лучше всего подходит медь, покрытая тонкой пленкой золота). Диски нагреты в печи до постоянной температуры. Отсчет

времени производят с момента сжатия образца нагретыми дисками. Через определенные промежутки времени диски разводят на некоторое расстояние, что позволяет автоматически регистрировать изменение веса образца в пакете. Затем диски снова смыкаются и нагревают образец.

Пакет 1 из фольги имеет трапецевидную форму. Навеска исследуемого вещества помещена в узкой нижней части пакета, как показано на рис. 2а. Расширение верхней части пакета служит для снижения скорости выходящих газов и задержания уносимых ими частиц исследуемого вещества. Масса образца составляет $1 - 20$ мг. Исследуемое вещество в виде порошка засыпается в пакет. Растворимое вещество можно предварительно в виде раствора нанести на центральную часть плоской заготовки фольги. После высушивания фольга свертывается в форме пакета так, чтобы слой образца находился в его центре.

Во избежание взаимодействия воздуха с образцом подготовленные пакеты предварительно следует вакуумировать в эксикаторе и заполнить инертным газом или газами, которые ожидается получить в результате разложения вещества.

Регистрацию кинетики терморазложения вещества в пакетах можно осуществлять волюметрическим методом и другими методами ТА. На рис. 2в показан стеклянный капилляр, подсоединенный к пакету. Выделяющиеся из образца газы перемещают в капилляре, снабженном шкалой, подкрашенную жидкость. Перемещение жидкости четко регистрируется с помощью киноили видеосъемки. Некоторые другие варианты контактного нагрева приведены в работе [4].

Весьма просто осуществляется регистрация кинетики терморазложения нагретого вещества в жидкости: в прозрачных жидкостях (глицерин, полиэтилсилоксан) – по выделению пузырьков газа, в непрозрачных – по акустической эмиссии [8] или путем взвешивания [4]. Жидкость позволяет также производить испытания с откачкой газа, т.е. при пониженных и повышенных давлениях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования кинетики терморазложения, выполненные контактными методами термического анализа (КТА) [7 - 9], свидетельствуют о его универсальности по режимам испытаний и применимости к веществам различного химического состава и строения. Предпочтительным является изотермический режим испытания, который позволяет при обработке результатов не пользоваться математически некорректными методами решения обратной задачи неизотермической кинетики [1, 2]. Тем самым снимается источник ошибок, отмеченных в работах [1, 2].

В качестве иллюстраций возможностей предложенного метода на рис. 3 и 4 приведены кинетические кривые терморазложения перманганата

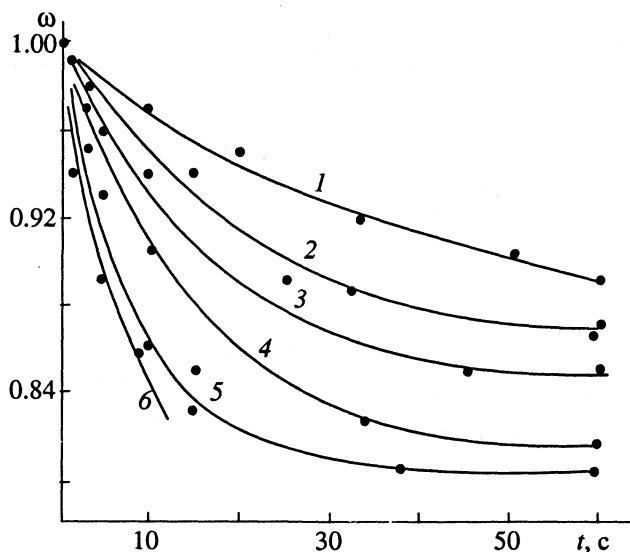


Рис. 3. Кинетика терморазложения перманганата калия в изотермических условиях: 1 – 265, 2 – 280, 3 – 290, 4 – 300, 5 – 320, 6 – 335°C.

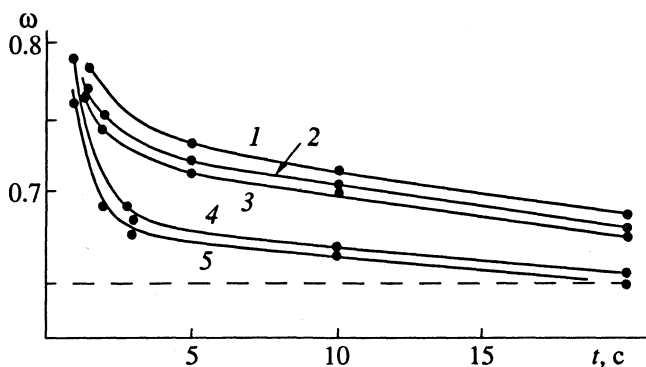


Рис. 4. Кинетика дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в изотермических условиях: 1 – 250, 2 – 265, 3 – 270, 4 – 280, 5 – 298°C.

калия и пятиводного сульфата меди. Терморазложение этих веществ подробно исследовано [9]. Каждая точка на рис. 3 и 4 получена в результате взвешивания отдельного образца с массой 10 - 12 мг в пакете из алюминиевой фольги толщиной 0.01 мм. По оси ординат отложена относительная масса образца $\omega = M/M_0$, где M_0 – начальная масса. По оси абсцисс – время экспозиции в изотермических условиях между торцами металлических стержней.

Результаты испытаний при 500 - 530°C соответствуют литературным данным. Согласно [9], энергия активации терморазложения KMnO_4 составляет $E = 155$ кДж/моль, по нашим данным $E = 140$ кДж/моль. В то же время благодаря закрытой поверхности образцов и высоким скоростям нагрева удалось получить сведения о кинетике терморазложения при значительно более высоких температурах, чем с помощью традиционных методов ТГА (времена экспозиции несколько секунд).

На рис. 5 приведены зависимости логарифмов констант скорости реакций терморазложения исследованных веществ в зависимости от обратной абсолютной температуры. Данные при временах терморазложения порядка секунды и менее секунды получены с помощью погружения мелкоизмельченных порошков веществ в жидкий теплоноситель (полиэтилсилоксан ПЭС-500). Пунктирной линией на рис. 5 отмечена граница возможностей применения методов ТГА, в которых используется конвективный метод нагрева образцов в тиглях без крышки. Выше этой линии времена нагрева образцов весьма малы и доступны только в исследованиях контактными методами.

На графиках рис. 5 видны характерные отклонения от прямолинейных участков, соответствующих аррениусовским зависимостям скорости реакции от температуры. Вертикальные линии, к которым асимптотически стремятся графики, обозначают верхние границы метастабильного состояния исследованных веществ. При температурах достижимых перегревов T_i происходит переход к механизму гетерогенного зародышеобразования [9]. Температура T_i близка к температуре спинодального разрушения конденсированного вещества, определяемой термодинамическим условием стабильности $\delta^2G = 0$ [10], и критической температуре потери устойчивости колебаний ангармонических осцилляторов по Р. Фейнману [11]:

$$T_c = 0.163D/k_B,$$

где D – энергия осциллятора; k_B – постоянная Больцмана.

Для проверки точности метода контактного нагрева были также проведены измерения скоростей испарения хорошо охарактеризованных низкомолекулярных веществ: толуола и хлороформа. Температуры достижимых перегревов этих веществ с точностью до нескольких градусов совпали с экс-

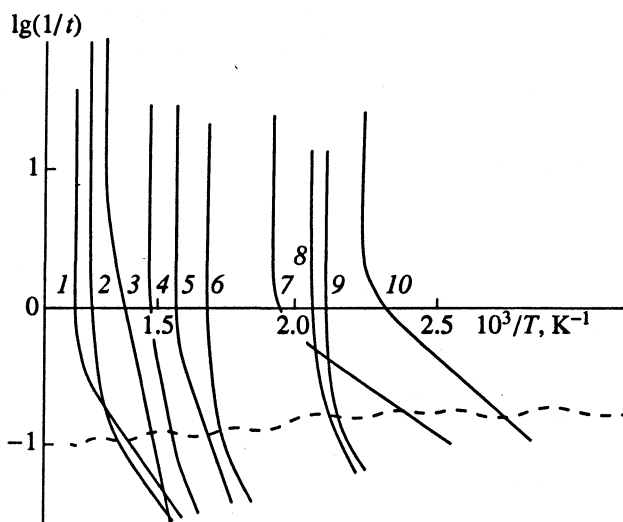


Рис. 5. Влияние температуры на время окончания процесса образования газовой фазы: 1 – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 2 – полистирол ударпрочный, 3 – полиэтилен низкой плотности, 4 – минерал “Колеманит”, 5 – KMnO_4 , 6 – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 7 – толуол (испарение), 8 – KHCO_3 , 9 – NaHCO_3 , 10 – хлороформ (испарение), 1 – 562, 2 – 540, 3 – 500, 4 – 400, 5 – 370, 6 – 320, 7 – 253, 8 – 215, 9 – 203, 10 – 173°C.

периментальными данными работы [12]. Температуры T_i могут быть больше величины, полученной по уравнениям состояния твердых тел [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maciejewski M. // *Thermal Anal.* 1992. V. 38. P. 51.
2. Paulik F., Paulik J. // *Ibid.* 1992. V. 38. P. 197.
3. Шлёнский О.Ф., Шапшаков А.Г., Аксенов А.Н. *Теплофизика разлагающихся материалов.* М.: Энергоатомиздат, 1985. 149 с.
4. Shlensky O.F., Shaskov A.G., Aksekov L.N. *Thermal Decomposition of Materials.* Amsterdam: Elsevier, 1991. 302 p.
5. Шестак Я. *Теория химического анализа.* М.: Мир, 1987. 456 с.
6. Lehrle R.S., Robb J.C., Suggate J.R. // *Eur. Polym. J.* 1991. V. 18. P. 443.
7. Мелвин-Хьюз Э.А. *Физическая химия.* Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1462 с.
8. Shlensky O.F., Rekus G.G. // *Workbook of X-th Congress ICTA.* Hatfield, 1992. P. 11 - 12.
9. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. *Реакции твердых тел.* М.: Мир, 1983. 360 с.
10. Мюнстер А. *Химическая термодинамика.* М.: Мир, 1971. 296 с.
11. Фейнман Р. *Статистическая механика.* М.: Мир, 1978. 312 с.
12. Скрипов В.П., Синицын Е.Н., Павлов П.А. и др. *Теплофизические свойства метастабильных жидкостей.* М.: Энергоатомиздат, 1980. 209 с.
13. *Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ к тому 68 за 1994 г.

- Абаржи И. И. 214
Аббасов Х.Ф. 1308
Абросимов Б.Г. 444
Авраменко В.А. 1616
Агабеков В.Е. 1505
Агеев А.Н. 1749, 1873
Агеев Е.П. 649, 829
Агрес Э.М. 551
Акинъшин В.Д. 1525
Акулова О.Н. 912
Александрийский В.В. 1335, 2076
Алексеев И.В. 1550
Алексеева М.А. 139
Алешин Ю.К. 540, 2071
Алиев Д.Ф. 1308
Альпер Г.А. 378, 1106
Алфимов М.В. 2001
Амелин А.Н. 1409
Амиров В.В. 1194
Амитин Е.Б. 1331, 1333
Андреева Т.Э. 1533
Андрианов В.Г. 366
Андриевский Р.А. 5
Антаканова Л.Б. 1512
Антина Е.В. 1603
Антонов Ю.А. 139
Антропова С.В. 1328
Аранович Г.Л. 110, 305, 960
Аристов В.М. 2259
Артюхов А.В. 875
Асоев Р.Ш. 573
Атаходжаев А.К. 510
Атовмян Е.Г. 837
Атякшева Л.Ф. 1342, 1492
Ахорукомейе Ж. 617
Ашуров А.К. 747, 939
- Бабиков А.Ф. 105
Бабков Л.М. 1074
Багровская Н.А. 1455, 1600
Баев А.К. 93, 206, 352
Базаров И.П. 607
Байдаков В.Г. 63, 67
Байсоголов А.Ю. 660
Балабаев Н.К. 376
Балабаева Р.Ф. 1550
Баландин В.А. 335
Балятинская Л.Н. 1832, 1835, 1839
Баник В.В. 145
Бараненко В.И. 1495
Баранов А.В. 496
Барт Т.Я. 1509
- Барташевич Е.В. 1000
Басов Н.Л. 2139
Баташева Л.П. 105
Батулин С.М. 1794
Батырев И.Г. 1444, 1448
Батян Е.Ю. 448
Бахшиев Н.Г. 287, 472
Бегер В.Н. 1071, 1081
Бегишев И.Р. 1099
Бекман И.Н. 1122
Белайц И.Л. 825, 2066
Белашенко Д.К. 1171, 1390
Белик А.В. 1000
Белозерский И.С. 1057, 1438
Белолипецкая В.Г. 1806
Бельнов В.К. 1122
Беляев В.Н. 1088
Белямова Т.Т. 1877
Бенько Е.М. 1580, 1964, 2207
Бердинский В.Л. 1608, 2029
Бердников В.М. 1563
Березин Б.Д. 336, 1102, 1423
Березин М.Б. 1102, 1406, 1603
Березина Н.П. 565
Березкина Л.Г. 1305, 1678
Березовский Г.А. 1179
Бикбулатов А.Ш. 629
Блиндер А.В. 2124
Блинова И.А. 841
Боггс Дж.Е. 656, 853
Богданчикова Н.Е. 448
Бойко В.И. 2224
Болванов Ю.А. 1851, 1866
Болгар А.С. 2124
Большинскова Т.А. 133, 2211
Борисовер М.Д. 56, 882
Боровиков Ю.Я. 331, 907
Боровская М.К. 123
Браницкий Г.А. 232, 448
Браславский В.Б. 1816
Брюхова Е.В. 2257
Буждан Я.М. 726
Бурмистров В.А. 1335, 2076
Бурштейн К.Я. 2001
Бутырская Е.В. 2128
Бучаченко А.А. 660, 844
Бушуев Ю.Г. 518, 525
Быков М.А. 603
Быкова Т.А. 15
- Вагин С.И. 1423
Валеев А.Х. 179

- Валишев М.Г. 1712
 Валуев В.В. 1667
 Валькова Г.А. 2158
 Ванаг В.Г. 1126
 Ван-дер-Аарсен Ф.Г. 2191
 Варенцов Е.А. 355
 Варивончик Н.Э. 705, 766
 Васильев В.В. 174, 841
 Васильев В.Г. 15
 Васильев В.П. 12
 Васильев Н.Ф. 1417
 Васильева З.И. 1775
 Васильева И.А. 1550
 Васильева Н.Ю. 1417
 Вахрушева М.В. 1884
 Ващенко Л.А. 281
 Ведерников В.И. 805
 Вейцман Э.В. 88
 Вербанов В.С. 919, 923
 Верещак В.Г. 301
 Вершинина И.А. 2086
 Вершубский А.В. 649, 829
 Веселкина О.С. 1819
 Вигдергауз М.С. 364
 Викторова О.Н. 895
 Вилков Л.В. 853
 Виноградова О.И. 420, 1318
 Вишневская Г.П. 71, 533
 Вишняков А.В. 949, 1686
 Владыкин Г.Б. 1868
 Власов Г.П. 1819
 Власов О.Н. 1149
 Власов С.В. 1951
 Власова Е.В. 1809
 Вобликова В.А. 1580, 1964
 Вовна В.И. 296
 Войт А.В. 1616
 Волков В.И. 309, 559, 1311, 1701
 Волкова Л.В. 2066
 Волнова Т.В. 1492
 Вомпе А.Г. 197, 433
 Воробьев А.Х. 1487
 Воробьева В.П. 218, 221, 415
 Ворожайкина М.М. 1809
 Воронин И.А. 1823
 Воронов И.Н. 809
 Воронов О.А. 148
 Воронцова И.К. 1619
 Воронцова Н.А. 1149
 Воскресенский В.Ю. 2108
 Воскресенский Н.М. 1122
 Вотяков Е.В. 287
 Вульфсон А.Н. 1841
 Вундерлих Б. 15
 Вьюгин А. И. 1603
 Выбойщиков С.Ф. 2024
 Вэйнхолд Ф. 401, 2015
 Вячеславова Л.А. 555
 Гаврилова Т.Б. 545
 Гаврилук В.И. 1373
 Гавричев К.С. 784
 Гаврюченкова Л.П. 1778
 Галас О.В. 492
 Галкин Е.А. 5
 Гаркавенко Л.Г. 373
 Гаршин А.П. 1349
 Гасанова Л.М. 23
 Гостилович Е.А. 1987, 1994
 Геворкян Э.В. 2249
 Гейдерих В.А. 599
 Гельд П.В. 1712
 Гельфанд А.В. 1851
 Георгиев М.П. 2257
 Герасименко В.А. 1740
 Герасимов В.К. 1220
 Герасимов П.А. 225
 Герасимова А.И. 225
 Герман Э.Д. 1242
 Герцог М.Н. 1763
 Гибалов В.И. 926, 931, 1130, 1136
 Гладышев Г.П. 790
 Гладышев Д.П. 790
 Глазов В.М. 427, 1557
 Глазова Н.В. 1782, 1803, 1848
 Гнусин Н.П. 565
 Годунов И.А. 1057, 1245, 1438
 Голубев В.В. 444
 Голубенко А.Н. 1333
 Голубчиков О.А. 1932, 2086, 2120
 Голушина Л.Н. 784
 Гомеш П. 1403, 2097
 Гончарова Н.Ю. 12
 Горбачук Н.П. 2124
 Горбунов А.И. 1613
 Горбунов В.Е. 784
 Гордеев А.Д. 81
 Горленко Н.П. 688
 Горовиц Б.И. 1954
 Горшков В.И. 1109
 Горшкова О.В. 1074
 Горюшкин В.Ф. 172, 174, 380, 1900
 Горячева В.И. 599
 Господинов Г.Г. 1545
 Гостев Б.В. 668
 Готлиб И.Ю. 1936
 Гранкин В.П. 1142, 2032
 Гранкина Н.Д. 1142
 Гребнева Е.А. 1032
 Григорьев Г.А. 685

- Григорьев Е.И. 1474
 Григорьева Е.М. 2211
 Григорьева Э.В. 861
 Гриненко Г.С. 452
 Громов А.В. 2066
 Громов В.В. 1525
 Громов Ю.А. 2183
 Громова О.А. 1778
 Громовенко О.Л. 1099
 Грязнов В.М. 805, 1212, 1403, 1968, 2097, 2139
 Губкина М.Л. 1663
 Гуделова Н.Н. 1096
 Гульянова С.Г. 805, 1403, 1968, 2097
 Гундилович Г.Г. 181
 Гурвич Л.В. 2100
 Гурман В.С. 1487
 Гутман Э.Е. 1360
- Давидюк Л.Н. 1778
 Давыдов А.А. 2045, 2049
 Давыдов В.Я. 1084
 Дакар Г.М. 993, 996
 Дегтярев Е.Н. 461
 Де Марэ Ж.Р. 1271
 Дементьев А.А. 1215
 Демидюк В.И. 1972
 Демин С.В. 919, 923
 Демин С.Н. 444
 Демьяников А.И. 1215
 Денисов Д.А. 466
 Денисов Е.Т. 29, 719, 1207
 Денисов Н.Н. 228
 Денисова А.С. 1509, 1530
 Дзиковский Б.Г. 1644, 1650
 Дзюба С.А. 1236
 Диденко Ю.Т. 2080
 Дистанов В.Б. 825
 Дмитренко Л.В. 1803, 1848
 Дмитренко О.Г. 2252
 Дмитриева И.Г. 1523
 Дмитриенко С.Г. 1296
 Добродеев В.П. 1941
 Добродей Н.В. 296
 Доброхотова Ж.В. 1945
 Долгонос А.М. 2187
 Дубинин М.М. 1663
 Дубков А.А. 2191
 Дулин М.Н. 448
 Дуров В.А. 184, 483
- Егоров В.В. 250
 Егуткин Н.Л. 1591
 Елькин Г.З. 1782
 Ельцов А.А. 2071
 Емелина Т.Б. 296
- Ермаков А.Ф. 1712
 Ермилова М.М. 1212, 2139
 Ершов Б.Г. 820
 Ершов Ю.А. 2224
 Естратов А.А. 1959
 Ефимова Т.Б. 1803
 Ефремов Д.И. 81
 Ефремова М.Н. 1829
 Ечмаева Т.А. 1563
- Жавнерко Г.К. 1505
 Жакова В.В. 2235
 Жаманаев Е.К. 1573
 Жангозин К.Н. 1690
 Жданова К.П. 105
 Жигис Л.С. 1809
 Жмуров С.А. 5
 Жубанов Б.А. 1096
 Жумабоев А. 510
 Журавлев В.И. 890
- Заварькина Л.В. 359
 Заводовский А.Г. 571
 Загорский В.В. 155
 Загорский Д.Л. 2257
 Заезжев М.В. 271
 Зайцев А.А. 991
 Зайцев А.И. 1945
 Зайцева Н.В. 603, 2132
 Закарина Н.А. 614, 1096
 Запесочная Г.Г. 1816
 Затовский А.В. 1026
 Звелиндовский А.В. 1026
 Зволинский В.П. 709
 Здановский А.Б. 623
 Землянова О.Ю. 1667
 Зенин С.В. 500, 636
 Зимина Н.Х. 581
 Зоркий П.М. 966, 2024
 Зубов В.П. 1770, 1809
 Зюзин А.М. 1518
 Зюзин А.Ю. 1122
- Иванов Н.И. 159, 912
 Иванова Н.В. 1577
 Иванова О.М. 1324
 Иванова Т.В. 1806
 Ивановская М.И. 232
 Ивановский М.Н. 271
 Ивашкевич Л.С. 232
 Ивина О.П. 565
 Игнатова З.Н. 1886, 1889
 Игуменов И.К. 225
 Изосимова С.В. 56
 Ингерова Т.В. 685

- Ирбелтхаева О.М. 221
 Исаева Е.С. 139
 Исмаилов Т.Т. 645
 Иткулов И.Г. 347
- Кабанов А.А. 1377, 1541
 Кабо Г.Я. 1553
 Кагарманов Ш.М. 344
 Казакова Г.Д. 359
 Казарьян Н.К. 685
 Калининчев А.И. 1658
 Камалов Г.Л. 1049
 Караван В.С. 1509
 Караван С.В. 787
 Караванов А.Н. 1444
 Каргин Д.Б. 1690
 Кардаш И.Е. 714, 2066
 Карпюк А.Д. 1884, 1886, 1889
 Карцев В.Н. 1915
 Касенов Б.К. 951
 Каспаров К.Н. 610
 Касумова Л.Т. 1784
 Катаев А.Д. 1770
 Катальникова В.В. 281
 Кац Б.М. 2057
 Кашицын А.С. 335
 Квочка В.И. 2080
 Керн А.П. 1709
 Ким Е.Х. 105, 123
 Кинчин А.Н. 1197
 Киреева С.М. 1194
 Киров В.С. 1495
 Кирш Ю.Э. 1311, 1588, 1667
 Киселев В.В. 1289
 Киселев О.Е. 1397
 Киселевич В.П. 93
 Кислицын А.А. 340
 Кичева Н.С. 2090
 Клименко Н.М. 941
 Клименко О.О. 296
 Климова Л.И. 452
 Климчук М.А. 52
 Ключникова Н.В. 1839
 Ключниченко В.Е. 1841
 Книпович О.М. 2207
 Ковалева В.В. 1580, 1964
 Ковба М.Л. 603
 Ковтун Ю.В. 784
 Кожанова Л.А. 1851, 1854, 1859, 1866
 Кожевников В.Л. 2239
 Козлов Ю.Н. 246
 Койфман О.И. 1335
 Кокачева В.Г. 1596
 Кокотов Ю.А. 2040, 2174, 2178
 Колесников И.М. 368
- Колесников Л.В. 187
 Колесников С.И. 368
 Колкер А.М. 44, 282, 1197, 1977
 Колосова И.Ф. 1832, 1835, 1839
 Кольцов С.И. 1959
 Кондратьев С.В. 1775
 Кондратьев С.Н. 1191
 Кондриков Н.Б. 296
 Коновалова Е.П. 1905
 Коноплев Г.Г. 2158
 Константинов В.В. 1778
 Копылова В.Д. 533
 Кораблева Е.Ю. 890
 Коренман Я.И. 1877
 Корнеев Ю.А. 919, 923
 Корнилов А.И. 2090
 Корнюшин А.П. 350
 Коробов М.В. 1533
 Коровина В.М. 267, 472
 Королева М.Ю. 886
 Корольков В.И. 1819
 Королькова Н.В. 2158
 Корочкова С.А. 309, 559, 1311
 Косяков В.И. 1386
 Котова Д.Л. 1512
 Кочиков И.В. 401
 Кочурова Н.Н. 642
 Крамаренко Н.Л. 1008
 Краснокутская И.С. 1829
 Красноперова А.П. 2246
 Красюков Ю.Н. 1065
 Краузе А.С. 347
 Крестов Г.А. 258, 378, 496, 1335, 1603, 2076
 Крещишина Л.Т. 1758
 Криканова Е.В. 452
 Крисюк В.В. 225
 Кропачева Т.Н. 680
 Крохин О.В. 1880
 Крупнов Б.В. 737, 941
 Крупянко В.И. 202
 Крутоверцев С.А. 1324
 Крушинский Л.Л. 389
 Крылова И.В. 34
 Крылова Л.Р. 614
 Крюченкова Н.Г. 96, 276, 281, 1640
 Куаньшев А.Ш. 614
 Куватов З.Х. 344, 2093
 Кудрявка Л.В. 1782
 Кужель Л.М. 875
 Кузаев А.И. 1775, 1789, 1794
 Кузнецов Б.В. 759, 1635
 Кузнецов В.И. 1775
 Кузнецова Е.М. 1297, 1284
 Кузнецова Н.Н. 241
 Кузнецова Т.С. 1245

- Кузьмин В.Е. 1037, 1044, 1049
 Кузьмин М.Г. 317, 325
 Кузьмин С.В. 1866
 Кузьмин С.М. 378, 1106
 Куклин Р.Н. 1758
 Кулиш Д.М. 1841
 Кулишов В.И. 1008
 Курамшина Г.М. 401, 2015
 Куркин В.А. 1816
 Курская Т.Н. 159
 Кутаров В.В. 2057
 Кутуля Л.А. 1008
 Куценок И.Б. 599
 Кучук Т.А. 1505
 Кушнарев С.В. 1014
 Кушнарева Т.В. 1014
- Лавут Э.Г. 1917
 Ладьянов В.И. 2244
 Лайпанов А.Х. 1823
 Лампека Я.Д. 1499
 Ланшина Л.В. 632
 Лаптев В.И. 1004
 Ларин А.В. 350, 1663
 Ларина Т.В. 1709
 Лахтин А.А. 2239
 Лебедев Б.В. 15
 Лебедев Ю.Я. 1733, 1778
 Лебедев Я.С. 1253
 Лебедева Н.Л. 1088
 Лебедь В.И. 1709
 Левданский В.В. 1528
 Левин Е.В. 1701
 Лежава С.А. 380
 Лейкин Ю.А. 1673
 Лейро Я.А. 1444, 1448
 Леонидов И.А. 2239
 Леонидов Н.Б. 890
 Леонтьева А.В. 975
 Леплянин Г.В. 344
 Лившиц В.А. 1480, 1644, 1650
 Лизенгевич А.И. 510
 Лилин С.А. 1455, 1600
 Лисичкин Г.В. 540, 2071
 Литвина А.Д. 1945
 Лобаскин В.А. 1021
 Лобач А.С. 228
 Логинова Е.В. 1296
 Лойко В.Е. 366
 Локотош Т.В. 984
 Ломов А.Л. 1557
 Лопаткин А.А. 373, 675, 875, 2102
 Лопухович Н.Ю. 2252
 Лукашова Е.А. 452
 Лукьянчикова И.А. 1106
- Лунин В.В. 238, 241, 504, 671, 692, 809, 1289, 1580, 1964, 2207
 Лунина Е.В. 692
 Луцык А.И. 181
 Луцык В.И. 218, 221, 415
 Лыгин В.И. 866
 Лынин С.А. 813, 817
 Лыхин В.А. 1690, 1697
 Любимов С.Л. 492
 Лютиков Р.А. 5
 Люцарева Н.С. 1179, 2100
 Лях Е.Н. 1096
 Лященко А.К. 518, 525
- Маат Х. 2191
 Маврин А.А. 1533
 Магомедов М.Н. 589
 Майорова А.Ф. 2132
 Макарова Н.П. 1338
 Макеева И.В. 1412
 Макиевский А.В. 1626, 1631
 Маковецкий В.П. 331, 907
 Максимычев А.В. 1701
 Малахов Д.В. 1386
 Малкин Э.С. 214
 Малкова О.В. 366
 Маломуж Н.П. 984
 Малышенко С.И. 2071
 Маляренко В.В. 755
 Мамедов А.Н. 1897
 Мамлеева Н.А. 504, 671, 680, 1964, 2207
 Манов-Ювенский В.И. 1520
 Маргулис М.А. 919, 923
 Маркузин Н.П. 1954
 Мардашев Ю.С. 359
 Маринин Г.А. 975
 Мартынов Г.А. 197, 420, 433
 Мартынов И.В. 1972
 Мартынюк В.С. 301, 907
 Маслов Л.П. 1324
 Маслова Н.Е. 127
 Матрюков В.С. 656, 853
 Масунов А.Э. 2024
 Машинистова И.Б. 1770
 Мелихов Д.П. 1126
 Мельников В.Б. 1338
 Мельникова В.И. 452
 Мельникова М.В. 133
 Мефёд Н.М. 793, 799
 Мехдиев И.Г. 1897
 Миллер Р. 1626, 1631
 Минаев Б.Ф. 1229, 1432
 Миненков Ю.Ф. 1331, 1333
 Мисуркин И.А. 1257, 1265
 Митрофанова А.Н. 1580, 1964, 2207

- Михаленко И.И. 793, 799
 Михаленко Н.Н. 1403, 1968, 2097
 Михайкин И.Д. 1619
 Мишустин А.И. 1202, 1908
 Могутнов Б.М. 1945
 Могутнов О.С. 1236
 Моисеев Н.В. 2124
 Момот Н.Н. 1778
 Монаенкова А.С. 380, 603, 2132
 Моравский А.П. 228
 Морев С.Н. 1829
 Морозова Л.С. 1212
 Москвин П.П. 813, 817
 Моторова Т.Н. 1149
 Мочалова Н.А. 1941
 Мудрецова С.Н. 2132
 Муйдинов М.Р. 1770
 Муравьева Г.П. 1289
 Муса Н. 1673
 Мустафин Е.С. 951
 Мустафина Р.Г. 1096
 Муфтахов А.Г. 645
 Муфтахов Р.А. 645
 Мухамедгалиева У.А. 177
 Мухамедьярова Г.А. 2093
 Мухтаров Э.И. 1065
 Мышак Е.Н. 1296
 Мясников И.А. 698
 Мясоедова В.В. 1455
- Набережнева Е.П. 1525
 Набивач В.М. 1740
 Нагиев Т.М. 23, 456, 733
 Надточенко В.А. 228
 Назаров А.П. 1114
 Назиев Д.Я. 595
 Назиев Я.М. 620
 Нанеишвили Б.К. 1932, 2120
 Народицкий Д.В. 1044
 Насруллоев Х. 747, 939
 Настич Д.Н. 2080
 Наумова Л.Б. 688
 Недоспасов А.А. 1752
 Нестеров И.А. 1311
 Нечаев Ю.С. 1690, 1697
 Ни Б.В. 1987, 1994
 Нижегородов Н.И. 709
 Ниженко В.И. 752
 Никитин Ю.С. 545
 Никифоров М.Ю. 1106
 Никифорок И.В. 1512
 Николаев А.В. 2239
 Николаев К.М. 1663
 Николаев П.Н. 607
- Николенько Н.В. 301
 Нищев К.Н. 1518
 Новаковская Ю.В. 2168
 Новиков А.Г. 271, 1982
 Новиков И.В. 1335, 2076
 Новиков Н.А. 309, 559
 Новикова Н.А. 238
 Новицкая Л.П. 1763
 Новохатский И.А. 2244
 Ногербеков Б.Ю. 1096
 Нурмухаметов Р.Н. 714, 825, 2066
- Обрезков О.Н. 1880
 Оверчук Е.И. 1616
 Огенко В.М. 2252
 Озерова В.М. 1088
 Окишева Н.А. 750, 1717, 1912
 Ольхова О.М. 1794
 Омаркулов Т.О. 1573
 Онучак Л.А. 127
 Орехова Н.В. 1212, 2139
 Орлов В.И. 1873
 Орлова Т.Д. 12
 Осин С.Б. 2009
 Осипенко А.Н. 2163
 Островский В.Е. 668
 Остромоухов В.Б. 39, 168
 Остронов М.Г. 39, 168
 Остроушко А.А. 1328
 Очкин А.В. 1903
- Павлова Л.М. 427, 477, 1557
 Павлова Л.Ф. 1968
 Пак В.Н. 617
 Паллегедара А.Б. 805
 Панаева Т.Д. 2246
 Панеш А.М. 861
 Панкина Г.В. 1289
 Панченко Ю.Н. 1271
 Парбузина Л.Р. 1109
 Парийский Г.Б. 461
 Парфенюк В.И. 2088
 Пархоменко Н.В. 301
 Паршина Е.В. 114
 Пасечник С.В. 335
 Пасько О.А. 575
 Патракеев М.В. 2239
 Пауков И.Е. 1179, 1331, 1333
 Пацация Б.К. 44, 262, 1977
 Пашинкин А.С. 1545
 Пибалк А.В. 714
 Пендин А.А. 2152
 Пентин Ю.А. 401, 656, 853, 2015
 Первухин О.К. 1928

- Перегудов Ю.С. 1409
Перельгин В.М. 1409
Перельгин И.С. 52, 347, 1427
Переходцев Г.Д. 1253
Перлович Г.Л. 1932, 2120
Перов С.П. 1360
Петров А.Н. 378
Петрова Р.С. 675
Петрова Т.В. 1459, 1477
Першин В.К. 1014, 1021
Пивоваров В.М. 152
Пиотровская Е.М. 1936
Пирогов А.В. 1880
Писарева Т.Р. 504, 671
Пискарев В.Е. 1809
Пич Г. 931, 1130
Плахотник В.Н. 784, 1373
Плетнева Е.Д. 1712
Погорелов В.Е. 510
Подковыров А.И. 206
Подлеснюк В.В. 1452
Подопригора В.И. 352
Подосенова Н.Г. 1299
Подсевалов В.П. 174
Пожарская И.И. 1147
Позигун Д.В. 1049
Полдерваарт Ж. 2191
Полетаева И.Л. 1886, 1889
Половинка Ю.А. 2080
Полторацк О.М. 1342, 1492
Полухина Л.М. 555
Полуэктов В.А. 1099, 1715
Поляк Э.А. 955
Поляков Н.С. 1663
Пономарев И.И. 825
Попов Ю.А. 870
Попова А.А. 380, 603, 2132
Попова О.П. 763
Попович М.П. 1568, 1972
Потапов А.А. 1224
Портных Н.В. 533
Потемкин В.А. 1000
Похолок Т.В. 461
Пошевнева А.И. 172, 174
Преждо В.В. 159, 912
Преждо О.В. 159, 912
Привалов В.И. 2235
Прохоров А.Ю. 975
Пряхин А.Н. 1580, 1964
Пугач С.П. 2080
Путляев В.И. 1345
Пуховский Ю.П. 1106
Пучковская Г.А. 1074
Пыхтина Е.В. 75
Пшеничников Е.В. 813, 817
Рабинович А.Л. 376
Рабчук Л.В. 52
Радченко А.Ю. 1868
Разумаева А.Е. 238
Разумова А.Б. 1915
Рамазанова З.Ю. 23
Рапопорт Е.М. 1809
Ратнасекера Дж.Л. 1248
Рау Д.В. 1183
Рахлевская М.Н. 190, 750, 1717, 1912
Рахманова Т.А. 759, 1635
Резанова Е.Н. 1954
Резников М.А. 331, 907
Резников С.А. 123, 382
Резникова О.А. 1770
Резницкий Л.А. 170, 371, 945, 1720
Резонтов К.В. 477
Ризаев Н.У. 177
Рипатти П.О. 376
Роганов Г.Н. 1553
Роговский П.В. 1959
Родзивилова И.С. 750, 1717, 1912
Родионова О.Ю. 48
Родникова М.Н. 1915, 1982, 2235
Рожкова О.В. 1455
Розен А.М. 737, 941
Романовская В.В. 232
Росс Дж. Р.Х. 2191
Рублев И.С. 1044
Рубцов В.И. 2246
Рудаков Е.С. 181
Рудницкая Т.А. 545
Рудометова Н.В. 1848
Румянцев Д.О. 1806
Румянцев Е.М. 1600
Рунов В.К. 1296
Русских Н.Ю. 81
Рыжакова Н.В. 714
Рычагова О.А. 105
Рябухова Т.О. 190, 276
Ряскова Л.П. 1409
Саакян А.А. 1557
Сабуров В.В. 1770
Савельев А.Б. 1568
Савинков Н.А. 2032
Савостин В.В. 271, 1982
Саенко И.В. 813, 817
Сажина Н.К. 1884
Салем Р.Р. 361
Салимгареева В.Н. 344
Сальникова Л.В. 1248
Самигуллин Ф.М. 2235
Самохин С.П. 1147
Самсонова Е.Д. 2009

- Санаева Э.П. 1518, 1905
Сарапов К.Э. 1778
Саркисов Г.Н. 197, 1397
Сарычева Е.А. 1305, 1678
Сафаров Д.Т. 620
Сафаров М.М. 573
Сафин Р.Ш. 533
Сафонов М.С. 1122
Сафонова Л.П. 44, 262, 1197, 1977
Свергузова С.В. 1839
Селеменев В.Ф. 1512
Семенкова Г.П. 1008
Семенов А.В. 575
Семенова Л.И. 825
Семенова С.Н. 1880
Семин М.Е. 350
Семина Н.В. 1584, 1667
Семиноженко В.П. 1008
Сергеев Г.Б. 155
Сергеева И.А. 187
Серегина Е.В. 1823
Серянов Ю.В. 133, 2211
Сечкарев А.В. 1077, 1081
Сивачек Т.Е. 331, 907
Сивергин Ю.М. 1194, 1682
Сидоренкова Е.А. 309, 559
Сидоров Л.Н. 1183, 1533
Сидоров Р.И. 119
Сидорычева А.В. 378
Симанович Е.А. 1635
Сироткин В.А. 882
Скокан Е.В. 1183
Сколис Ю.Я. 2132
Скородумов В.Ф. 2254
Скрипов В.П. 1147, 1387
Сладков И.Б. 1925
Сланский В.Э. 1823
Слепнева И.Н. 105
Смирнов В.И. 258, 496
Смирнов Ю.И. 752
Смольская Е.Л. 1591
Снопок Б.А. 1499
Соболев В.Ф. 610
Соболев О.В. 1982
Соболева И.В. 317, 325
Сойфер Г.Б. 81, 2163
Соколов М.Ф. 355
Соколова И.В. 1417
Сокольская И.Б. 309, 559
Солдатов В.С. 763
Соловецкий Ю.И. 809
Соловьев В.Н. 155
Соловьева А.Б. 452
Соломин В.А. 1096
Соломко С.И. 1789, 1794
Соломонов Б.Н. 56, 882
Сорокин С.И. 1324
Старковский Н.И. 805
Старцева А.В. 2040, 2174, 2178
Стенин Ю.Г. 1331
Степанов Н.Ф. 660, 844, 2168
Стерхов Н.В. 2062
Столов А.А. 56
Столыпин В.Ф. 1202, 1587
Столярова Л.Г. 1553
Стоянов А.В. 1893
Стратманн Л. 1114
Стрельцов В.А. 2024
Стремоусов В.И. 152
Стрижов Б.В. 1191
Стыров В.В. 2032
Судаков А.В. 1257, 1265
Сулла И.И. 63, 67
Сумкина О.Г. 415
Суржикова Г.В. 127
Сурков К.Н. 642
Сухов Н.Л. 820
Суходолова В.И. 1678
Сысоев С.В. 1333
Талицких С.К. 1412, 1596
Тарасова Г.В. 159, 912
Тараканова А.Г. 1826
Тарасова Т.И. 1673
Татевский В.М. 773, 1157, 1438
Ташкенбаев У.Н. 510
Текучев В.В. 152
Телегин Ф.Ю. 1455
Теренецкая И.П. 2252
Тесленко В.Ф. 979
Тесленко Л.А. 979
Терешкова С.Г. 742
Тимашев С.Ф. 309, 559, 953, 1311, 1360, 1667, 1701, 2144, 2216
Тимофеева С.В. 1423
Типикин Д.С. 1253
Тихомиров В.А. 1242
Тихонов Д.А. 1397
Тихонов Н.А. 856
Ткаченко С.Н. 1568, 1972
Товбин Ю.К. 287, 513, 1459, 1467, 2144
Тойкка А.М. 1515
Толмачев А.М. 96, 190, 276, 281, 890, 1640
Толочко А.С. 1008
Толпыго К.Б. 1032
Томилин А.Б. 1518, 1905
Торопов А.А. 645
Торопова А.П. 645
Тотрова Г.А. 784
Трахтенберг Л.И. 1474, 2144

- Тробов Х.Т. 1109
Троицкий Д.А. 820
Тронин С.Я. 350
Трофименко Г.М. 1102, 1406
Туманов В.Е. 719
Туракулова А.О. 241
Турсункулов А.А. 510
Тухватуллин Ф.Х. 510
Тюрин С.А. 159, 912
Тюрин Ю.И. 1142, 2032
Тяглов Б.В. 500, 636
- Удовик О.А. 214
Уланова Л.А. 75
Умарахунов М.Х. 177
Урмакшинова Е.Р. 218
Усачева Т.М. 890
Усманов С.М. 1194, 1682
Успенская С.И. 890
Устинов Е.А. 958
Уткин А.Ю. 1523
- Фадеев А.М. 340
Фадеев А.Ю. 540, 2071
Фадеев Ю.А. 1071
Файнерман В.Б. 1626, 1631
Фахрутдинов А.Р. 71
Федоров П.П. 9
Федотов А.Н. 139
Федотов Ю.А. 1667
Федотова Т.Н. 857
Ферапонтов Н.Б. 1109
Фесенко Е.А. 1452
Филимонов В.Н. 1832, 1835, 1839
Филиппов Г.Г. 1613
Фильманович В.В. 949, 1686
Финкельштейн Е.И. 1829
Фоменко Л.А. 133, 2211
Фокин В.Н. 1877
Фомичева И.Г. 581
Фофонова Р.М. 1417
Фридман Л.Е. 1452
Фролов И.И. 1868
Фролова Е.Н. 533
- Хахимов И.Н. 1077
Хахимов П.А. 993, 996
Халатур П.Г. 1412, 1596
Халилов О.К. 747, 939
Харланов А.Н. 692
Хейнонен М. 1444
Хелевина О.Г. 1423
Хомичев С.А. 2100
Хохлов В.Ю. 1512
- Хральцова Л.С. 1809
Храмов А.В. 1563
Храмова Н.В. 1690
Христенко Л.В. 656, 853
Христофоров А.В. 947
Хромов Ю.Ф. 5
Хрусталева Ю.А. 355, 555
Хуцишвили В.Г. 1701
- Царик Л.Я. 1775
Цветков Ю.Д. 1236
Цветковский И.Б. 1799
Цепулин В.В. 1915
Цирельсон В.Г. 2024
Цурикова С.А. 96
Цыбышев В.П. 1480, 1644
- Чанкина Т.И. 2088
Часов В.В. 1474
Чаукина Л.В. 52
Чахоян С.Ш. 335
Чащина О.В. 688
Чекулаева Л.Н. 1701
Человская Н.В. 1917
Червоненко К.Ю. 787
Чергинец В.Л. 145
Черкасов А.В. 1752
Черкасов А.Р. 56
Чернавский П.А. 1289
Черняков С.В. 1403
Черняковский Ф.П. 2090
Чжан Чжен-го 1084
Чижков В.П. 705, 766, 2062
Чилингаров Н.С. 1183
Чимишкян А.Л. 1523
Чихичин Д.Г. 1049
Чичко А.Н. 610
Чмиль В.Д. 1763
Чувьров А.Н. 344, 2093
Чугреев А.Л. 1257, 1265
Чурагулов Б.Р. 492
Чухрай Е.С. 1342, 1492
- Шагисултанова Г.А. 841
Шамовский Г.Г. 1851, 1854, 1859, 1866
Шапошник В.А. 2128
Шарина И.Г. 1752
Шаталов Г.Е. 1584
Шатохин С.А. 1427
Шахвердиев А.Н. 620
Шашкова В.Т. 1194
Швачко Е.В. 1806
Шебалдова А.Д. 133, 2211
Шевельков В.Ф. 2009
Шенявская Е.А. 85
Шестаков А.Ф. 155

- Швайко-Швайковский В.Е. 1349
Швец В.А. 1474
Шилов И.Ю. 184, 483
Шимкевич А.Л. 271
Шимулис В.И. 1248
Шишкин И.В. 179
Шишняев В.И. 1568
Шлёнский О.Ф. 2259
Шмидт Ф.К. 105, 123
Шмуклер Л.Э. 1600
Шорманов А.В. 1455
Шорьгин П.П. 389
Шпигун О.А. 1880
Штейншнейдер Н.Я. 895
Штыков С.Н. 114
Шудренко А.А. 565
Шункевич А.А. 763
Шусторович Е. 2196
- Щека О.Л. 296
Щепин В.В. 81
Щербакова А.Н. 1550
Щербо С.Н. 48
- Эдуссурия М. 1403, 1968, 2097
Эльтеков Ю.А. 2052
- Эльтекова Н.А. 2052
Эстрин Я.И. 1784
Эткин В.А. 2115
- Юдина С.Л. 238, 241
Южаков В.И. 48
Юнгман В.С. 2100
Юркевич Н.П. 610
Юркова Р.С. 5
Юртов Е.В. 886
Юсупова М.К. 614
Юшкова Е.И. 359
- Явкина А.В. 1518, 1905
Ягодовская Т.В. 238
Ягодовский В.Д. 793, 799, 875
Ягола А.Г. 401
Якимченко О.Е. 461
Яковлев Е.Н. 148
Яковлев Н.Н. 1057, 1245
Яковлев С.В. 2249
Якушина Л.М. 1826
Януль Н.А. 1584
Яшин Я.И. 1749, 1868, 1873, 1877

Составитель Л.А. Козлова

СОДЕРЖАНИЕ к тому 68 за 1994 г.

Номер 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Диссоциация нитрида кремния <i>Р. А. Андриевский, Ю. Ф. Хромов, Р. А. Лютиков, С. А. Жмуров, Е. А. Галкин, Р. С. Юркова</i>	5
Связь ретроградной растворимости в твердом состоянии с раслаиванием расплава в двойных системах <i>П. П. Федоров</i>	9
Термодинамические характеристики протонирования 1,7-диаза-18-краун-6-эфира <i>В. П. Васильев, Т. Д. Орлова, Н. Ю. Гончарова</i>	12
Термодинамика нормальных перфтордодекана, перфтортетрадекана и перфторгексадекана в области 0 - 320 К при стандартном давлении <i>Б. В. Лебедев, Т. А. Быкова, В. Г. Васильев, Б. Вундерлих</i>	15

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Высокотемпературное окисление природного метана пероксидом водорода <i>Т. М. Нагиев, Л. М. Гасанова, З. Ю. Рамазанова</i>	23
Оценка энергий диссоциации С–Н-связей в кислородсодержащих соединениях по кинетическим данным <i>Е. Т. Денисов</i>	29
Формирование центров экзоэмиссии на промышленных железных катализаторах <i>И. В. Крылова</i>	34

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Поверхностное натяжение жидких растворов O_2-N_2 при 54 - 77 К <i>В. Б. Остромоухов, М. Г. Остронов</i>	39
Влияние температуры на электропроводность индивидуальных ионов в ацетонитриле <i>Л. П. Сафонова, Б. К. Пацация, А. М. Колкер</i>	44
Концентрационные эффекты в люминесцентных характеристиках растворов пиразолиновых красителей <i>О. Ю. Родионова, С. Н. Щербо, В. И. Южаков</i>	48
Ассоциация ионов в растворах $LiPF_6$ и $NaPF_6$ в апротонных растворителях по данным инфракрасной спектроскопии <i>И. С. Перельгин, М. А. Климчук, Л. В. Рабчук, Л. В. Чаукина</i>	52
Калориметрическое и ИК-спектроскопическое изучение межмолекулярных взаимодействий воды в органических растворителях <i>М. Д. Борисовер, А. А. Столов, А. Р. Черкасов, С. В. Изосимова, Б. Н. Соломонов</i>	56
Межфазная граница жидкость–пар в системе аргон–криптон I. Эксперимент <i>И. И. Сулла, В. Г. Байдаков</i>	63
Межфазная граница жидкость–пар в системе аргон–криптон II. Описание в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса <i>И. И. Сулла, В. Г. Байдаков</i>	67
Особенности релаксационного поведения ионов Cr^{3+} в жидких и замороженных водных растворах хромокалиевых квасцов <i>Г. П. Вишневская, А. Р. Фахрутдинов</i>	71

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Спектры ЭПР анион-радикалов спиропиранов с нитрогруппой в индолиновом фрагменте
Л. А. Уланова, Е. В. Пыхтина 75
- Спектры ЯКР ^{35}Cl карбонилсодержащих органических соединений с трихлорметильной группой
В. В. Щепин, Д. И. Ефремов, Н. Ю. Русских, А. Д. Гордеев, Г. Б. Соيفер 81
- Электронный спектр иодида скандия
Е. А. Шеняевская 85

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Распределение плотностей в межфазовой области раздела для двухкомпонентной системы
Э. В. Вейцман 88
- Кинетика разложения карбонила хрома на поверхности молибдена
А. К. Баев, В. П. Киселевич 93
- Априорный расчет изотерм адсорбции компонентов бинарных смесей флюидов на микропористых адсорбентах
А. М. Толмачев, Н. Г. Крюченкова, С. А. Цурикова 96
- Механизм адсорбции водорода на алюмомолибденовых катализаторах
Е. Х. Ким, К. П. Жданова, Л. П. Баташева, О. А. Рычагова, А. Ф. Бабилов, И. Н. Слепнева, Ф. К. Шмидт 105
- Анализ гиббсовской адсорбции на основе уравнения Оно–Кондо
Г. Л. Аранович 110
- Кето-енольная таутомерия в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ
С. Н. Штыков, Е. В. Паршина 114

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Зависимость индексов удерживания насыщенных углеводородов от полярности жидкой фазы и ее молярного объема в газожидкостной хроматографии
Р. И. Сидоров 119
- Исследование адсорбции тиофена и тиофана на сульфидированных алюмомолибденовом и кремнемолибденовом катализаторах газохроматографическим методом
М. К. Боровская, С. А. Резников, Ким Ен Ха, Ф. К. Шмидт 123
- Влияние природы твердого носителя на хроматографические свойства колонок с нематическим *n,n'*-метоксиэтоксизаксизбензолом
Л. А. Онучак, Г. В. Суржикова, Н. Е. Маслова 127

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

- Фототермическое осаждение металла на диэлектрик с помощью лазера
II. Системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}_m\text{L}_n\text{Cl}_k$
Ю. В. Серянов, М. В. Мельникова, Т. А. Большинскова, Л. А. Фоменко, А. Д. Шебалдова 133

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Применение метода высокочастотной диэлектрметрии для исследования образования водорастворимых комплексов β -лактоглобулина с карбоксиметилцеллюлозой
А. Н. Федотов, Ю. А. Антонов, Е. С. Исаева, М. А. Алексеева 139

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Потенциометрическое изучение кислотных свойств метаванадата и тетрабората натрия в расплаве иодида натрия при 700°C <i>В. Л. Чергинцев, В. В. Баник</i>	145
Влияние концентрации водорода на рост графита и алмаза из метана <i>Е. Н. Яковлев, О. А. Воронов</i>	148
Определение структурных параметров жидких систем свинец–кадмий–висмут по данным акустических измерений <i>В. И. Стремоусов, В. В. Текучев, В. М. Пивоваров</i>	152
Моделирование эффектов памяти при росте одномерных кластеров <i>А. Ф. Шестаков, В. Н. Соловьев, В. В. Загорский, Г. Б. Сергеев</i>	155
Дипольная поляризация конденсированных молекулярных сред <i>Н. И. Иванов, О. В. Преждо, Г. В. Тарасова, Т. Н. Курская, В. В. Преждо, С. А. Тюрин</i>	159

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Плотность жидких смесей O ₂ -N ₂ в интервале 54 - 77 К на линии насыщения <i>В. Б. Остромоухов, М. Г. Остронов</i>	168
Энергии связей серебро–кислород в оксидах Ag ₂ O и Ag ₂ O ₃ <i>Л. А. Резницкий</i>	170
Термодинамические характеристики дихлорида гольмия <i>В. Ф. Горюшкин, А. И. Пошевнева</i>	172
Энтальпия образования дихлорида иттербия <i>В. Ф. Горюшкин, А. И. Пошевнева, В. В. Васильев, В. П. Подсевалов</i>	174
Сорбция кадмия из растворов соляной кислоты и хлористого натрия ионами <i>М. Х. Умарахунов, У. А. Мухамедгалиева, Н. У. Ризаев</i>	177
Изучение гидратации нитрат-ионов в водном растворе азотной кислоты с использованием экспериментальных разностных структурных функций рентгенодифракционным методом <i>А. Х. Валеев, И. В. Шишкин</i>	179
Растворимость углеводородов в фосфорной кислоте <i>А. И. Луцый, Е. С. Рудаков, Г. Г. Гундилович</i>	181
К термодинамике растворов полярных веществ <i>В. А. Дуров, И. Ю. Шилев</i>	184
Влияние галогенидного состава на ионную проводимость эмульсионных микрокристаллов AgHal <i>Л. В. Колесников, И. А. Сергеева</i>	187
Избыточные и полные величины адсорбции флюидов из многокомпонентных растворов <i>А. М. Толмачев, М. Н. Рахлевская, Т. О. Рябухова</i>	190

Номер 2**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Уравнение Орнштейна–Цернике и структурный критерий существования однородных фаз <i>А. Г. Вомпе, Г. Н. Саркисов, Г. А. Мартынов</i>	197
К расчету работы идеального газа в условиях одновременного изменения <i>T</i> -, <i>V</i> - и <i>p</i> -параметров его состояния <i>В. И. Крупянко</i>	202
Термодинамика взаимодействия диметилкадмия с диметилсерой <i>А. К. Баев, А. И. Подковыров</i>	206

К выводу уравнений массопереноса для некоторых гетерогенных систем в условиях локальной неравновесности <i>И. И. Абаржи, О. А. Удовик, Э. С. Малкин</i>	214
Расчет фазовых равновесий в сечениях тройной эвтектической системы по уравнениям ликвидуса <i>В. И. Луцык, В. П. Воробьева, Е. Р. Урмакшинова</i>	218
Расчет баланса масс равновесных фаз кристаллизующегося расплава тройной эвтектической системы по уравнению ликвидуса <i>В. И. Луцык, В. П. Воробьева, О. М. Ирбелтхаева</i>	221
Стандартная энтальпия образования ацетилацетоната и дипивалоилметаната свинца(II) и энергия диссоциации химической связи металл-кислород <i>П. А. Герасимов, А. И. Герасимова, В. В. Крисюк, И. К. Изуменов</i>	225

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Тушение триплетно-возбужденного фуллерена C_{60} 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном в растворах <i>В. А. Надточенко, Н. Н. Денисов, А. С. Лобач, А. П. Моравский</i>	228
Особенности формирования рутениевых катализаторов путем пиролиза резинатов <i>М. И. Ивановская, В. В. Романовская, Г. А. Браницкий, Л. С. Ивашкевич</i>	232
Окисление гидрида титана в низкотемпературной кислородной плазме СВЧ- и тлеющего разряда <i>Т. В. Ягодковская, А. Е. Разумаева, Н. А. Новикова, С. Л. Юдина, В. В. Лунин</i>	238
Влияние водорода на динамику окисления гидрида титана <i>В. В. Лунин, Н. Н. Кузнецова, С. Л. Юдина, А. О. Туракулова</i>	241
Оценка одноэлектронных потенциалов окисления некоторых доноров на основе данных о константах скорости их взаимодействия с диоксидом хлора <i>Ю. Н. Козлов</i>	246
К теории элементарных процессов переноса заряда в кислотно-основном катализе <i>В. В. Егоров</i>	250

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Сольватация оксибензолов и их производных в спиртах <i>В. И. Смирнов, Г. А. Крестов</i>	258
Электропроводность растворов электролитов в пропиленкарбонате при 233 - 318 К <i>Л. П. Сафонова, Б. К. Пацация, А. М. Колкер</i>	262
Сольватохромия вибронных компонент 1V_6 -полосы поглощения раствора и расплава антрацена при 500 К <i>В. М. Коровина, Н. Г. Бахшиев</i>	267

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Атомная динамика жидкого калия в температурном интервале 340 - 550 К <i>М. В. Заезжев, М. Н. Ивановский, А. Г. Новиков, В. В. Савостин, А. Л. Шимкевич</i>	271
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Априорный расчет равновесных характеристик адсорбции многокомпонентных смесей флюидов на микропористых адсорбентах <i>А. М. Толмачев, Н. Г. Крюченкова, Т. О. Рябухова</i>	276
Адсорбционные равновесия бинарных смесей паров на цеолите NaX <i>Л. А. Ващенко, В. В. Кательникова, Н. Г. Крюченкова, А. М. Толмачев</i>	281
Влияние химических и структурных неоднородностей стенок пор на изотермы сорбции <i>Е. В. Вотьяков, Ю. К. Товбин</i>	287

Химический состав и электронное строение поверхности окисленной платины, модифицированной в условиях электросинтеза персоединений <i>О. Л. Шека, Н. Б. Кондриков, Н. В. Добродей, В. И. Вовна, Т. Б. Емелина, О. О. Клименко</i>	296
Корреляция адсорбционных свойств гидратированного оксида циркония с орбитальными энергиями молекул адсорбатов <i>Н. В. Николенко, В. Г. Верещак, Н. В. Пархоменко</i>	301
Аналитическое решение континуального варианта уравнения адсорбционного равновесия (уравнения Лейна) <i>Г. Л. Аранович</i>	305
<hr/>	
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ	
Природа избирательности перфторированных сульфокатионитовых мембран к ионам ряда щелочных металлов по данным ЯМР высокого разрешения на ядрах ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{133}\text{Cs}$ <i>В. И. Волков, Е. А. Сидоренкова, С. А. Корочкова, Н. А. Новиков, И. Б. Сокольская, С. Ф. Тимашев</i>	309
<hr/>	
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ	
Закономерности кинетики реакций фотопереноса электрона в мицеллярных системах. Тушение люминесценции $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ акцепторами электрона <i>И. В. Соболева, М. Г. Кузьмин</i>	317
Закономерности кинетики реакций фотопереноса электрона в мицеллярных системах. Влияние сольubilизации на окислительно-восстановительные свойства реагентов <i>М. Г. Кузьмин, И. В. Соболева</i>	325
<hr/>	
ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Электрические свойства 9,10-антрахинона и антрацена <i>Т. Е. Сивачек, В. С. Мартынюк, Ю. Я. Боровиков, В. П. Маковецкий, М. А. Резников</i>	331
Особенности критического поглощения ультразвука в жидкокристаллической бинарной системе, образующей НАС-точку <i>С. В. Пасечник, В. А. Баландин, С. Ш. Чахоян, А. С. Кашицын</i>	335
Диэлектрическая релаксация в высоковязких нефтях <i>А. А. Кислицын, А. М. Фадеев</i>	340
Барическая зависимость электропроводности пиролизованного полиацетилена <i>Г. В. Леплянин, В. Н. Салимгареева, З. Х. Куватов, Ш. М. Кагарманов, А. Н. Чувывров</i>	344
Ассоциация молекул жидкого ацетона по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света <i>И. С. Перельгин, И. Г. Иткулов, А. С. Краузе</i>	347
<hr/>	
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Теплоты адсорбции воды на активных углях в области малых давлений <i>С. Я. Тронин, А. П. Корнюшин, А. В. Ларин, М. Е. Селин</i>	350
Кинетика разложения карбонила вольфрама на поверхности молибдена <i>А. К. Баев, В. И. Подопригора</i>	352
Быстрое экзотермическое разложение кристаллических веществ при импульсной разгрузке <i>Е. А. Варенцов, М. Ф. Соколов, Ю. А. Хрусталеv</i>	355
Некоторые физико-химические характеристики золото-серебряных катализаторов окисления метана <i>Л. В. Заварыкина, Е. И. Юшкова, Г. Д. Казакова, Ю. С. Мардашев</i>	359
О межфазном потенциале <i>Р. Р. Салем</i>	361

Основные факторы, определяющие скорость хроматографической миграции <i>М. С. Вигдергауз</i>	364
Основная ионизация пара-замещенных тетрафенилпорфинов в диметилсульфоксиде <i>В. Г. Андрианов, О. В. Малкова, В. Е. Лойко, Б. Д. Березин</i>	366
Энергетическое состояние и активность полиэдров в твердых катализаторах <i>И. М. Колесников, С. И. Колесников</i>	368
Термохимическая стабилизация ионов Cu^{3+} и парциальная мольная энтальпия растворения кислорода в медьсодержащих сложных оксидах <i>Л. А. Резницкий</i>	371
Термическая энтропия <i>n</i> -пентана, <i>n</i> -гексана и <i>n</i> -гептана, адсорбированных на цеолите NaX <i>А. А. Лопаткин, Л. Г. Гаркавенко</i>	373
О кинетической гибкости докозагексаеновой цепи с метиленпрерывающимися двойными <i>цис</i> -связями <i>Н. К. Балабаев, А. Л. Рабинович, П. О. Рипатти</i>	376
О межмолекулярных взаимодействиях в системе метилпропилкетон–хлороформ <i>А. В. Сидорычева, А. Н. Петров, С. М. Кузьмин, Г. А. Альпер, Г. А. Крестов</i>	378
Энтальпии растворения безводного хлорида меди(II) в соляной кислоте <i>А. С. Монаенкова, А. А. Попова, В. Ф. Горюшкин, С. А. Лежава</i>	380

ДИСКУССИИ

Применение газовой хроматографии для исследования подвижности адсорбированных молекул <i>С. А. Резников</i>	382
--	-----

Номер 3

Резонансное рассеяние света и флуоресценция. Динамика открытых молекулярных систем <i>Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин</i>	389
Регуляризованные силовые поля молекул на основе неэмпирических квантово-химических расчетов <i>Г. М. Курамшина, Ф. Вэйнхолд, И. В. Кочкиков, Ю. А. Пентин, А. Г. Ягола</i>	401

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Проектирование фазовых равновесий в тройной эвтектической системе по уравнениям ликвидуса <i>В. И. Луцык, В. П. Воробьева, О. Г. Сумкина</i>	415
Уравнение состояния, полученное путем преобразования вириального ряда II. Двухкомпонентные системы <i>О. И. Виноградова, Г. А. Мартынов</i>	420
Применение метода минимизации энергии Гиббса для установления концентрации точечных дефектов и носителей заряда в эпитаксиальных слоях арсенида галлия <i>Л. М. Павлова, В. М. Глазов</i>	427
Проблема термодинамической согласованности решений уравнения Орнштейна–Цернике <i>А. Г. Вомпе, Г. А. Мартынов</i>	433
К расчету функций распределения систем с внутримолекулярным потенциалом в виде прямоугольной ямы переменной ширины <i>С. Н. Демин, Б. Г. Абросимов, В. В. Голубев</i>	444

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Состояние серебра в алюмосиликатной керамике,
подвергнутой восстановительной и окислительной обработке
Е. Ю. Батян, Г. А. Браницкий, Н. Е. Богданчикова, М. Н. Дулин 448
- Особенности каталитического гидроксирования ситостерина
и N,O-диацетилсоласодина в присутствии металлопорфиринов
*А. Б. Соловьева, Е. А. Лукашова, Г. С. Гриненко,
В. И. Мельникова, Л. И. Климова, Е. В. Криканова* 452
- Взаимосвязанные реакции и химическая интерференция
Т. М. Нагиев 456
- Исследование процесса нитрования твердого тела диоксидом азота методом ЭПР-томографии
Е. Н. Дегтярев, Т. В. Похолок, Г. Б. Парийский, О. Е. Якимченко 461

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- О термодинамической устойчивости смешанных растворов
с нелетучими растворенными компонентами
Д. А. Денисов 466
- Дисперсия эффективного поля и колебательная структура 1B_g -полосы поглощения
раствора и расплава антрацена при 500 К
В. М. Коровина, Н. Г. Бахшиев 472
- Термодинамическое моделирование и расчет границ
области несмешиваемости жидких растворов в бинарных системах
Л. М. Павлова, К. В. Резонтов 477
- Надмолекулярная организация и физико-химические свойства растворов.
Система ацетон-хлороформ
В. А. Дуров, И. Ю. Шилов 483
- Закономерности изменения удельных объемов
смешанных водных растворов нитратов меди и иттрия
О. В. Галас, С. Л. Любимов, Б. Р. Чурагулов 492
- Термохимия неводных растворов 9,10-антрахинона и его окси- и аминопроизводных
В. И. Смирнов, Г. А. Крестов, А. В. Баранов 496
- Природа гидрофобного взаимодействия
I. Возникновение ориентационных полей в водных растворах
С. В. Зенин, Б. В. Тяглов 500
- Ассоциация лигнина с метиленовым голубым в водных растворах
Н. А. Мамлеева, Т. Р. Писарева, В. В. Лунин 504

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Исследование колебательной релаксации молекул тиофена
в растворах по спектрам комбинационного рассеяния
*А. К. Атаходжаев, А. Жумабоев, А. И. Лизенгевич, В. Е. Погорелов,
Ф. Х. Тухватуллин, У. Н. Ташкенбаев, А. А. Турсункулов* 510
- Многоуровневая модель надатомной структуры пористых тел
Ю. К. Товбин 513
- Ориентационный порядок, центрально- и зеркально-симметричные связи молекул
в воде и растворах по данным компьютерного эксперимента
Ю. Г. Бушув, А. К. Лященко 518

Кластеры, циклы и полиэдры в воде и растворах по данным компьютерного эксперимента <i>Ю. Г. Бушуев, А. К. Лященко</i>	525
Влияние природы и количества сшивающего агента на структуру медьсодержащих карбоксильных катионитов <i>Г. П. Вишневецкая, Р. Ш. Сафин, Е. Н. Фролова, В. Д. Копылова, Н. В. Портных</i>	533

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбционные свойства химически модифицированных пьезокварцевых резонаторов с пленочными кремнеземными покрытиями <i>А. Ю. Фадеев, Ю. К. Алешин, Г. В. Лисичкин</i>	540
Адсорбенты на основе симм-гептазина <i>Т. Б. Гаврилова, Ю. С. Никитин, Т. А. Рудницкая</i>	545
Оценка гидрофобности органических соединений и их поверхностной активности в водных растворах <i>Э. М. Агрес</i>	551
Структурные особенности поверхностных слоев пленок механоактивированного поливинилхлорида <i>Л. М. Полухина, Ю. А. Хрусталева, Л. А. Вячеславова</i>	555

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние неионообменно сорбированного электролита на состояние и диффузионную подвижность воды и ионов щелочных металлов в перфторированных сульфокатионитовых мембранах по данным ЯМР <i>В. И. Волков, Е. А. Сидоренкова, С. А. Корочкова, Н. А. Новиков, И. Б. Сокольская, С. Ф. Тимашев</i>	559
Диффузия электролита через ионообменные мембраны <i>Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, А. А. Шудренко, О. П. Ивина</i>	565

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Выброс массы при кристаллизации воды, сконденсированной из пара на поверхности твердого тела <i>А. Г. Заводовский</i>	571
Вязкость дипропилового эфира при различных температурах и давлениях <i>М. М. Сафаров, Р. Ш. Асоев</i>	573
Колебательные процессы в системе платиновый электрод–электрохимически активированная вода–воздух <i>О. А. Пасько, А. В. Семенов</i>	575

Номер 4

Термическая аккомодация в системе диоксид углерода–металл <i>Н. Х. Зимина, И. Г. Фомичева</i>	581
--	-----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства кристаллов гидридов щелочных металлов с различным изотопным составом <i>М. Н. Магомедов</i>	589
Теплопроводности тройных смесей <i>n</i> -октан–изооктан–октен-1 при высоких давлениях <i>Д. Я. Назиев</i>	595
Стабильные и метастабильные фазы в системе кадмий–сурьма <i>В. И. Горячева, И. Б. Куценков, В. А. Гейдерих</i>	599

Стандартные энтальпии образования некоторых иттрийсодержащих высокотемпературных керамик <i>А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Н. В. Зайцева, М. А. Быков, М. Л. Ковба</i>	603
Вычисление бинарной функции распределения методом ускоренной сходимости рядов теории возмущения <i>И. П. Базаров, П. Н. Николаев</i>	607
Об образовании эвтектики системы алюминий–кремний <i>А. Н. Чичко, Н. П. Юркевич, В. Ф. Соболев, К. Н. Каспаров</i>	610

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние меди на свойства монодисперсных Pd-золей <i>Н. А. Закаринна, М. К. Юсупова, Л. Р. Крылова, А. Ш. Куанышев</i>	614
Твердофазное окислительно-восстановительное взаимодействие гетерополикислот 12-го ряда с хлоридами натрия, калия и кальция <i>В. Н. Пак, Ж. Ахорукмейе</i>	617

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Температурная зависимость плотности водных растворов <i>n</i> -бутилового спирта <i>А. Н. Шахвердиев, Я. М. Назиев, Д. Т. Сафаров</i>	620
Парциальные теплоты разбавления водных растворов солей <i>А. Б. Здановский</i>	623
Температурная зависимость коэффициента диффузии в неидеальных жидких смесях <i>А. Ш. Бикбулатов</i>	629
Сольвофобный эффект и зависимость адиабатической сжимаемости от концентрации <i>Л. В. Ланишина</i>	632
Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды <i>С. В. Зенин, Б. В. Тяглов</i>	636
Транспортные свойства алкилпиридиниевых катионов в водных растворах <i>К. Н. Сурков, Н. Н. Кочурова</i>	642

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Моделирование молекулярных систем методом идеальной симметрии для выявления количественных соотношений "структура–свойство" <i>А. А. Торопов, А. П. Торопова, Р. А. Муфтахов, Т. Т. Исмаилов, А. Г. Муфтахов</i>	645
Математическое описание коллапса кооперативных структур в полимерных мембранах с помощью локальных моделей ближнего взаимодействия I. Постановка задачи <i>Е. П. Агеев, А. В. Вершубский</i>	649
Конформационный анализ диметилметоксисилана и диметилхлорметоксисилана (неэмпирический расчет) <i>Л. В. Христенко, В. С. Мастрюков, Ю. А. Пентин, Дж. Е. Боггс</i>	656
Колебательная преддиссоциация комплекса $\text{Ne} \cdots \text{Br}_2(\text{V})$ I. Квантовая динамика <i>А. А. Бучаченко, А. Ю. Байсоголов, Н. Ф. Степанов</i>	660

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция воды перфторированными мембранными материалами, обработанными раствором хлорного железа <i>Б. В. Гостев, В. Е. Островский</i>	668
Структура адсорбционных слоев метиленового голубого на поверхности лигнина <i>Н. А. Мамлеева, Т. Р. Писарева, В. В. Лунин</i>	671

Термическая энтропия ряда углеводородов, адсорбированных на графитированной саже <i>А. А. Лопаткин, Р. С. Петрова</i>	675
Совместные адсорбционные слои хлорофиллов <i>a</i> и <i>b</i> на неполярной поверхности <i>Т. Н. Кропачева, Н. А. Мамлеева</i>	680
О связи гистерезиса смачивания с диэлектрической проницаемостью жидкости <i>Г. А. Григорьев, Т. В. Ингерова, Н. К. Казарьян</i>	685
Сорбция ионов меди и кадмия природными сорбентами <i>Л. Б. Наумова, О. В. Чащина, Н. П. Горленко</i>	688
Кислотные свойства поверхности диоксида циркония, модифицированного оксидами Me_2O_3 ($Me = Sc, Y, La$) <i>А. Н. Харланов, Е. В. Лунина, В. В. Лунин</i>	692
Особенности низкотемпературной адсорбции и дезактивации синглетного кислорода на оксидах металлов и стеклах по данным методов полупроводниковых сенсоров и рассеяния молекулярных пучков <i>И. А. Мясников</i>	698

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Высокоэффективная препаративная жидкостная хроматография низкого давления <i>В. П. Чижков, Н. Э. Варивончик</i>	705
--	-----

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние метильных групп на параметры флуоресценции и константу интеркомбинационной конверсии ароматических молекул <i>В. П. Зволинский, Н. И. Нижегородов</i>	709
Люминесцентная спектроскопия продуктов низкотемпературного фотолиза 2,2- <i>n</i> -циклофана <i>Р. Н. Нурмухаметов, Н. В. Рыжакова, А. В. Пebaлк, И. Е. Кардаш</i>	714

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Модель переходного состояния как результат пересечения двух термов Морзе в приложении к реакциям атомарного водорода <i>Е. Т. Денисов, В. Е. Туманов</i>	719
Транспортные коэффициенты для многокомпонентной флюидной среды <i>Я. М. Буждан</i>	726
Проблемы селективности сопряженных реакций <i>Т. М. Нагиев</i>	733
Зависимость экстракционной способности от строения экстрагентов (при извлечении органических веществ) <i>А. М. Розен, Б. В. Крупнов</i>	737
Механизм возвратно-последовательной дегидратации кристаллогидратов фосфатов <i>С. Г. Терешкова</i>	742

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Расчет коэффициентов адиабатической и изотермической сжимаемости в модельном кристалле и стекле при наличии вакансии модифицированным методом молекулярной динамики <i>А. К. Ашуров, Х. Насруллоев, О. К. Халилов</i>	747
Расчет изотермы адсорбции <i>n</i> -октана из <i>n</i> -гексана по изотермам адсорбции из смесей этилацетат- <i>n</i> -октан и этилацетат- <i>n</i> -гексан <i>Н. А. Окишева, И. С. Родзивилова, М. Н. Рахлевская</i>	750

Температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов системы кремний–олово <i>В. И. Ниженко, Ю. И. Смирнов</i>	752
К расчету температуры замерзания водных растворов некоторых неэлектролитов <i>В. В. Маляренко</i>	755
Магнитоадсорбция триэтиламина, бензола и кислорода на γ -оксидах железа <i>Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова</i>	759
Кинетика обмена хлорида на органические анионы на сильноосновном волокнистом ионите ФИБАН А-1 <i>В. С. Солдатов, О. П. Попова, А. А. Шункевич</i>	763
Принцип разделения бинарных смесей проявительной циркуляционной хроматографией <i>В. П. Чижков, Н. Э. Варивончик</i>	766

Номер 5

Квантово-механическая теория традиционных и новых понятий и постулатов классической теории химического строения, закономерностей и методов расчета свойств молекул и веществ I. Исключение кинетической энергии. Атом в молекуле. Квантово-механическая формула строения <i>В. М. Татевский</i>	773
--	-----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Теплоемкость CsBF_4 в области температур 12 - 320 К <i>К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов, Л. Н. Голушина, Г. А. Тотрова, В. Н. Плахотник, Ю. В. Ковтун</i>	784
Расчет параметров твердой фазы для энтальпийной диаграммы системы электролит–вода <i>С. В. Караван, К. Ю. Червоненко</i>	787
Приближенное термодинамическое уравнение для неравновесных фазовых переходов <i>Г. П. Гладышев, Д. П. Гладышев</i>	790

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Гидрогенизация монооксида углерода на пленках родия <i>Н. М. Мефёд, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский</i>	793
Гидрогенизация монооксида углерода на пленках родия, модифицированных редкоземельными металлами <i>Н. М. Мефёд, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский</i>	799
Кислородопроницаемость тонких серебряных мембран III. Окисление аммиака на серебряном мембранном катализаторе <i>А. Б. Паллегедара, С. Г. Гульянова, В. И. Ведерников, В. М. Грязнов, Н. И. Старковский</i>	805
Микротвердость оксидных сферических катализаторов, радиационно-термически регенерированных ускоренными электронами <i>Ю. И. Соловецкий, И. Н. Воронов, В. В. Лунин</i>	809

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Математическая модель кристаллизации твердых растворов марганец-цинковых ферритов <i>С. А. Лынин, П. П. Москвин, Е. В. Пшеничнов, И. В. Саенко</i>	813
Управление процессом кристаллизации твердых растворов марганец-цинковых ферритов <i>С. А. Лынин, П. П. Москвин, Е. В. Пшеничнов, И. В. Саенко</i>	817
Радиационно-химическое восстановление ионов Pd^{2+} и коагуляция металла в водном растворе <i>Б. Г. Еришов, Н. Л. Сухов, Д. А. Троицкий</i>	820

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Спектры поглощения и флуоресценции нафтоиленбензимидазольных люминофоров и родственных соединений
И. Л. Белайц, В. Б. Дистанов, Р. Н. Нурмухаметов, И. И. Пономарев, Л. И. Семенова 825
- Математическое описание коллапса кооперативных структур в полимерных мембранах с помощью локальных моделей ближнего взаимодействия
II. Частные случаи
Е. П. Агеев, А. В. Вершубский 829
- Специфические межмолекулярные взаимодействия в системе диметилацетамид-хлорбензол
Е. Г. Атовмян, Т. Н. Федотова 837
- Люминесценция водорастворимых порфиринов платины(II) и палладия(II)
И. А. Блинова, В. В. Васильев, Г. А. Шагисултанова 841
- Колебательная преддиссоциация комплекса $Ne...Br_2(V)$
II. Классическая динамика
А. А. Бучаченко, Н. Ф. Степанов 844
- Конформации четырехчленных циклических молекул: неэмпирический расчет 3-силатиетана
В. С. Матрюков, Л. В. Христенко, Л. В. Вилков, Ю. А. Пентин, Дж. Е. Боггс 853

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Разделение смесей веществ в растворах сорбционным двухтемпературным методом "качающейся волны"
Н. А. Тихонов 856
- Возможная потеря информации о хемосорбированных состояниях атомов на поверхности при сглаживании рентгенофотоэлектронных спектров
Э. В. Григорьева, А. М. Панеш 861
- Изменение структуры поверхности кремнеземов при химическом модифицировании
В. И. Лыгин 866
- Теория пограничного слоя бинарного сплава при анодном растворении в тафелевской области
Ю. А. Попов 870
- Образование кластеров серебра на грани (100) кристалла никеля
А. В. Артюхов, Л. М. Кужель, А. А. Лопаткин, В. Д. Ягодовский 875

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Состояние сывороточного альбумина человека в водно-органических смесях
М. Д. Борисов, В. А. Сироткин, Б. Н. Соломонов 882
- Кинетика извлечения холестерина экстрагирующими эмульсиями из биологических жидкостей
Е. В. Юртов, М. Ю. Королева 886
- Свойства растворов полиморфных модификаций метилурацила
Н. Б. Леонидов, С. И. Успенская, А. М. Толмачев, В. И. Журавлев, Е. Ю. Кораблева, Т. М. Усачева 890

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- ЭПР-исследование элементарных движений иона ванадила в водно-глицериновых растворах и перфторированной сульфокатионитовой мембране по данным ЭПР
Н. Я. Штейншнейдер, О. Н. Викторова 895
- Диэлектрические свойства и электронные спектры хинонов
Т. Е. Сивачек, В. С. Мартынюк, Ю. Я. Боровиков, В. П. Маковецкий, М. А. Резников 907
- Электрооптические свойства молекулярных конденсатов
Н. И. Иванов, О. В. Преждо, Г. В. Тарасова, О. Н. Акулова, В. В. Преждо, С. А. Тюрин 912

Энергетический выход сонолюминесценции при кавитации в потоке <i>М. А. Маргулис, Ю. А. Корнеев, С. В. Демин, В. С. Вербанов</i>	919
Зависимость энергетического выхода сонолюминесценции от интенсивности ультразвука <i>М. А. Маргулис, Ю. А. Корнеев, С. В. Демин, В. С. Вербанов</i>	923
О физической природе барьерного разряда <i>В. И. Гибалов</i>	926
Численное моделирование формирования и развития канала микроразряда <i>В. И. Гибалов, Г. Пич</i>	931

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Расчет теплоемкостей модельного кристалла и стекла при наличии вакансий <i>А. К. Ашуров, Х. Насруллоев, О. К. Халилов</i>	939
Квантово-химическое исследование комплексообразования азотной кислоты с нейтральными кислородсодержащими экстрагентами <i>А. М. Розен, Н. М. Клименко, Б. В. Крупнов</i>	941
Энергия связи молибден-бор и энтальпии образования боридов молибдена <i>Л. А. Резницкий</i>	945
Связь трансляционного и вращательного движений молекул в жидком диоксиде углерода <i>А. В. Христофоров</i>	947
Диффузия ртути в фазе $Ti_3Hg_{1-\delta}$ <i>В. В. Фильманович, А. В. Вишняков</i>	949
Термодинамические функции $Na_2As_4O_{11}$ и $NaAs_3O_8$ в интервале 298.15 - 673 К <i>Е. С. Мустафин, Б. К. Касенов</i>	951

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Методология науки о "сложном" <i>С. Ф. Тимашев</i>	953
---	-----

ДИСКУССИИ

К динамике заряженных частиц в воде <i>Э. А. Поляк</i>	955
Об уравнении полимолекулярной адсорбции Г.Л. Арановича <i>Е. А. Устинов</i>	958
О решении уравнения Оно-Кондо <i>Г. Л. Аранович</i>	960

Номер 6**МАТЕРИАЛЫ X СЕМИНАРА
ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ
И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

Предисловие	965
-------------	-----

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ,
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ**

Новый взгляд на строение органического кристалла <i>П. М. Зоркий</i>	966
Влияние межмолекулярного взаимодействия на неупругие свойства кристаллического метана <i>А. В. Леонтьева, Г. А. Маринин, А. Ю. Прохоров</i>	975

Определение упругих свойств и термодинамических характеристик некоторых органических веществ по данным ультразвуковых измерений <i>Л. А. Тесленко, В. Ф. Тесленко</i>	979
--	-----

ЖИДКОСТИ И РАСТВОРЫ

Диэлектрическая проницаемость сильновязких жидкостей типа глицерина <i>Т. В. Локотш, Н. П. Маломуж</i>	984
Соотношение термодинамических свойств различных фаз решеточных систем <i>А. А. Зайцев</i>	991
Межмолекулярные взаимодействия и условия расслаивания в солевых водных растворах изопропанола и ацетона <i>Г. М. Дакар, П. А. Хакимов</i>	993
Межмолекулярные взаимодействия в тройных солевых водных растворах ацетона и изопропанола и их вязкость <i>Г. М. Дакар, П. А. Хакимов</i>	996
Учет диполь-дипольных взаимодействий в задаче прогноза плотности веществ <i>В. А. Потемкин, Е. В. Барташевич, А. В. Белик</i>	1000
Простой метод расчета критической плотности вещества <i>В. И. Лантев</i>	1004

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Особенности полиморфизма жидкокристаллических производных фенилбензоата и новые наблюдения геликоидального смектика А* <i>Н. Л. Крамаренко, Л. А. Кутуля, В. И. Кулишов, А. С. Толочко, Г. П. Семенкова, В. П. Семиноженко</i>	1008
Точечные и линейные дефекты цилиндрического типа в нематических жидких кристаллах <i>Т. В. Кушнарера, С. В. Кушнарев, В. К. Першин</i>	1014
Феноменологическое уравнение состояния неионного мицеллярного раствора <i>В. А. Лобаскин, В. К. Першин</i>	1021
Тепловые возбуждения мицелл с переносом поверхностно-активного вещества <i>А. В. Затовский, А. В. Звелиндовский</i>	1026

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ

Протонные экситоны на однородных фрагментах молекул ДНК <i>Е. А. Гребнева, К. Б. Толыго</i>	1032
--	------

СТЕРЕОХИМИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН

Структура хиральных молекул. Анализ концепции конфигурации и механизмов стереоизомеризации <i>В. Е. Кузьмин</i>	1037
Молекулярный дизайн макроциклических комплексонов <i>В. Е. Кузьмин, Д. В. Народицкий, И. С. Рублев</i>	1044
Влияние стерических факторов на активность металлокомплексных катализаторов в реакциях жидкофазного окисления дибензилового эфира <i>Д. В. Позигун, В. Е. Кузьмин, Д. Г. Чихичин, Г. Л. Камалов</i>	1049

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

- Структура и конформации молекул карбонильных соединений в основных и возбужденных электронных состояниях
И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, И. С. Белозерский 1057
- Колебательные спектры и строение кристалла фуллерена C₆₀
Э. И. Мухтаров, Ю. Н. Красюков 1065
- Спектроскопическое изучение фазовых переходов в кристаллическом малонитриле
Ю. А. Фадеев, А. В. Сечкарев, В. Н. Бегер 1071
- Структурные аспекты полиморфизма в длинноцепочечных алифатических соединениях
Л. М. Бабков, О. В. Горшкова, Г. А. Пучковская, И. Н. Хакимов 1074

АДСОРБЦИЯ

- Влияние температуры на зависимость квантового выхода флуоресценции адсорбированных молекул от частоты возбуждения
В. Н. Бегер, А. В. Сечкарев 1081
- Расчет изотерм адсорбции из растворов по вкладам молекулярных фрагментов
В. Я. Давыдов, Чжан Чжен-го 1084

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамическое исследование реакции Cu + AgCl по спектрофотометрическим и масс-спектральным данным
В. Н. Беляев, Н. Л. Лебедева, В. М. Озерова 1088

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Гидрирование *n*-нитрофенола на протонпроводящей мембране
Н. А. Закарин, Р. Г. Мустафина, Б. Ю. Ногербеков, Н. Н. Гуделева, В. А. Соломин, Б. А. Жубанов, Е. Н. Лях 1096
- Двухочаговое воспламенение смесей 1,1-дифторэтана и хлора под воздействием одиночных импульсов света
И. Р. Бегишев, О. Л. Громовенко, В. А. Полуэктов 1099

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Растворимость мезо- и дейтеропорфиринов в бинарных растворителях на основе гексана
Б. Д. Березин, Г. М. Трофименко, М. Б. Березин 1102
- Молекулярная ассоциация в смесях хлороформа с пропанолом и изопропанолом
И. А. Лукьянчикова, М. Ю. Никифоров, С. М. Кузьмин, Ю. П. Пуховский, Г. А. Альпер 1106
- Изучение равновесия ионит-раствор на примере сульфокатионита КУ-2
Н. Б. Ферантонтов, В. И. Горшков, Х. Т. Троров, Л. Р. Парбузина 1109

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Синтез и свойства тонких силоксановых слоев на поверхности железа
А. П. Назаров, М. Стратманн 1114
- Динамика сорбции паров воды на тонком слое базальтового волокна
А. Ю. Зюзин, В. К. Бельнов, И. Н. Бекман, Н. М. Воскресенский, М. С. Сафонов 1122

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Роль адсорбции иода на стенках реактора в фотоиндуцированном неравновесном фазовом переходе в реакции Бриггса–Раушера
Д. П. Мелихов, В. К. Ванаг 1126
- Выделение энергии в канале микроразряда
В. И. Гибалов, Г. Пич 1130
- Синтез озона в барьерном разряде
В. И. Гибалов 1136
- Механизмы возбуждения гетерогенной хемилюминесценции
В. П. Гранкин, Н. Д. Гранкина, Ю. И. Тюрин 1142

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Термодинамические и кинетические свойства бинарной системы *n*-гексан–перфтороктан в критической области
Г. И. Пожарская, С. П. Самохин, В. П. Скрипов 1147
- Давление насыщенного пара и теплоты фазовых переходов некоторых производных 3,3-диметилбутанола-2
О. Н. Власов, Н. А. Воронцова, Т. Н. Моторова 1149

Номер 7

- Квантово-механическая теория традиционных и новых понятий и постулатов классической теории химического строения и методов расчета свойств молекул и веществ
II. Геометрическая конфигурация, электронная плотность, плотность двухчастичной вероятности для структурных элементов определенных видов
В. М. Татевский 1157

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Компьютерное исследование некристаллических оксидов гомологического ряда Me_2O_5
Д. К. Белащенко 1171
- Теплоемкость двух модификаций Eu_2O_3 в интервале 8 - 300 К
Н. С. Люцарева, Г. А. Березовский, И. Е. Пауков 1179
- Масс-спектрометрическое исследование разложения трифторида железа
Н. С. Чилингаров, Е. В. Скокан, Д. В. Рау, Л. Н. Сидоров 1183
- Теплоемкость и термодинамические функции триоксида селена в интервале 12 - 307 К
С. Н. Кондратьев, Б. В. Стрижов 1190
- Тепловое расширение олигокарбонат(мет)акрилатов
С. М. Усманов, В. В. Амиров, С. М. Киреева, В. Т. Шаикова, Ю. М. Сивергин 1193
- Термодинамика ионной сольватации в ацетонитриле при 233 - 323 К
А. Н. Кинчин, Л. П. Сафонова, А. М. Колкер 1196
- Расчет стандартных энергий Гиббса, энтальпий и энтропий сольватации галоген-анионов
А. И. Мишустин, В. Ф. Стольтин 1201

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Факторы, определяющие энергию активации реакций отрыва атома водорода
Е. Т. Денисов 1206
- Влияние каталитического гидрирования на перенос водорода через мембрану из палладийрутениевого сплава
М. М. Ермилова, Л. С. Морозова, Н. В. Орехова, В. М. Грязнов 1211

- Математическая модель синтеза озона в условиях барьерного разряда в кислороде
А. И. Демьяников, А. А. Дементьев 1214

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

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

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

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

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Прогноз концентрационных констант симметричного обмена двухзарядных катионов на сульфокатионите типа Дауэкс-50
Е. М. Кузнецова 1278
- Прогноз концентрационных констант обмена двухзарядных катионов с однозарядными на сульфокатионите типа Дауэкс-50
Е. М. Кузнецова 1283
- Термодесорбция водорода с поверхности катализаторов Fe/SiO₂
П. А. Чернавский, В. В. Киселев, Г. П. Муравьева, Г. В. Панкина, В. В. Лунин 1288
- Сорбция родаминовых красителей пенополиуретанами
С. Г. Дмитриенко, Е. В. Логинова, Е. Н. Мышак, В. К. Рунов 1295

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Разделение фуллеренов методом жидкостной хроматографии
Н. Г. Подосенова 1298
- Газохроматографическое исследование дегидратации дигидрата дикальцийфосфата
Л. Г. Березкина, Е. А. Сарычева 1304

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Термическая стабильность пороговых напряжений возникновения электрооптических эффектов в смектическом А жидком кристалле
Х. Ф. Аббасов, Д. Ф. Алиев 1307
- Диффузионная подвижность молекул воды в катионообменных мембранах на основе сульфатсодержащих полифениленфталамидов
В. И. Волков, С. А. Корочкова, И. А. Нестеров, Ю. Э. Кириш, С. Ф. Тимашиев 1310
- Поверхность Холлераана бинарных смесей леннард-джонсовских флюидов
О. И. Виноградова 1317
- Избирательность и чувствительность к аммиаку сенсоров, созданных на основе поливалентных элементов-комплексобразователей
Л. П. Маслов, С. И. Сорокин, О. М. Иванова, С. А. Крутоверцев 1323
- Кинетика удаления воды в процессе формирования полимерно-солевых пленок
А. А. Остроушко, С. В. Антропова 1327

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Теплоемкость и термодинамические функции GaCl₃ в интервале 5.8 - 302 К
Е. Б. Амитин, Ю. Ф. Миненков, И. Е. Пауков, Ю. Г. Стенин 1330
- Теплоемкость и термодинамические функции Nb₃I₈ в интервале 8.5 - 300.6 К
Е. Б. Амитин, Ю. Ф. Миненков, И. Е. Пауков, С. В. Сысоев, А. Н. Голубенко 1332
- Оптические свойства бинарных жидкокристаллических систем алкилоксицианобифенилы-*n*-нитроанилин
В. В. Александрыйский, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров, А. Г. Крестов, О. И. Койфман 1334
- Исследование цеолитсодержащих цирконийсиликатных катализаторов методом дифференциально-термического анализа
В. Б. Мельников, Н. П. Макарова 1337
- Изменение свойств иммобилизованной β-галактозидазы при длительном хранении
Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай 1341

РЕЦЕНЗИИ

- Рецензия на книгу "Контроль перспективных полупроводниковых материалов с помощью электронной микроскопии"
В. И. Пуляев 1344

Номер 8

- Теоретический анализ образования точечных дефектов в нитриде бора
А. П. Гаршин, В. Е. Швайко-Швайковский 1349
- Проблемы физикохимии озонового слоя Земли
С. Ф. Тимашиев, С. П. Перов, Э. Е. Гутман 1360

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамика соединений внедрения лития в пентаоксид ванадия
В. И. Гаврилюк, В. Н. Плахотник 1373
- Роль дегидратации в процессах разрушения кристаллов перманганата калия при термическом разложении
А. А. Кабанов 1377

Граница метастабильности на диаграмме состояния ${}^4\text{He}$ <i>В. П. Скрипов</i>	1382
Об использовании смешанных сплайнов в термодинамических расчетах <i>Д. В. Малахов, В. И. Косяков</i>	1386
Компьютерное моделирование структуры и свойств некристаллических оксидов Me_2O <i>Д. К. Белащенко</i>	1390
Парциальные термодинамические характеристики растворов при высоких давлениях <i>Д. А. Тихонов, О. Е. Киселев, Г. Н. Саркисов</i>	1397

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Гидрогенизация CO на поликристаллических порошках железа, рутения и рентгеноаморфных сплавах железо-рутение <i>М. Эдуссурия, Н. Н. Михаленко, С. В. Черняков, П. Гомеш, С. Г. Гульянова, В. М. Грязнов</i>	1403
--	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Растворимость Zn -дейтеропорфирина в бинарных растворителях <i>М. Б. Березин, Г. М. Трофименко</i>	1406
Потенциметрическое и калориметрическое исследование полиэлектролитов <i>В. М. Перельгин, Ю. С. Перегудов, А. Н. Амелин, Л. П. Ряскова</i>	1409
Торсионный потенциал, индуцированный растворителем <i>С. К. Талицких, И. В. Макеева, П. Г. Халатур</i>	1412

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Спектроскопия ионных форм аминокумаринов <i>Н. Ю. Васильева, Р. М. Фофонова, И. В. Соколова, Н. Ф. Васильев</i>	1417
Реакционная способность галогенпроизводных тетраазапорфина в реакции координации с ионами Zn(II) <i>О. Г. Хелевина, С. В. Тимофеева, Б. Д. Березин, С. И. Вагин</i>	1423
Квантово-химическое исследование взаимодействий молекулы тетрагидрофурана с ионами <i>И. С. Перельгин, С. А. Шатохин</i>	1427
Расчет основного и возбужденного состояний димера $(\text{O}_2)_2$ методом конфигурационного взаимодействия <i>Б. Ф. Минаев</i>	1432
Плотность двухчастичной вероятности в приближенном квантово-механическом описании потенциалов внутреннего вращения молекул <i>И. А. Годунов, И. С. Белозерский, В. М. Татевский</i>	1438
Рентгено- и оже-электронное исследование поверхностной сегрегации в сплавах на основе Pd <i>И. Г. Батырев, А. Н. Караванов, Я. А. Лейро, М. Хейнонен</i>	1444
Изменение плотности электронных состояний при поверхностной сегрегации в сплавах Pd-Rh , Pd-Ni и Pd-Co <i>И. Г. Батырев, Я. А. Лейро</i>	1448

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция бинарных смесей органических веществ из водных растворов на полимерных сорбентах <i>В. В. Подлеснюк, Л. Е. Фридман, Е. А. Фесенко</i>	1452
Извлечение ионов никеля(II) из водно-изопропанольных растворов натриевыми солями карбоксиметилцеллюлозы <i>Ф. Ю. Телегин, Н. А. Багровская, А. В. Шорманов, С. А. Лилин, О. В. Рожкова, В. В. Мясоедова</i>	1455

Применение аппроксимационных изотерм для описания адсорбции N ₂ , Ar и C ₆ H ₆ <i>Ю. К. Товбин, Т. В. Петрова</i>	1459
Свойства изотерм полислоистой адсорбции <i>Ю. К. Товбин, Т. В. Петрова</i>	1467
Взаимодействие нитроксильного радикала с электронодонорными центрами на поверхности оксидов <i>Е. И. Григорьев, Л. И. Трахтенберг, В. В. Часов, В. А. Швеиц</i>	1474
Исследование адсорбции поверхностно-активных соединений на границе эмульсии масло-вода методом микроэлектрофореза <i>В. П. Цыбышев, В. А. Лившиц</i>	1480

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотоселекция комплексных соединений хрома(III) <i>А. Х. Воробьев, В. С. Гурман</i>	1487
---	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние полисахаридов крахмала на термостабильность иммобилизованной β-галактозидазы <i>А. Ф. Атякшева, Т. В. Волнова, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай</i>	1492
--	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Внутреннее давление в ртути в различных агрегатных состояниях <i>В. И. Бараненко, В. С. Киров</i>	1495
Долговременные релаксации электропроводности тонких поликристаллических пленок дибензотетраазааннуленов в сильных электрических полях: описание в рамках теории перколяции <i>Б. А. Снопок, Я. Д. Лампека</i>	1499
Свойства лентмюровских пленок на основе производных фталевого ангидрида <i>Г. К. Жавнерко, Т. А. Кучук, В. Е. Агабеков</i>	1505

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гидратация производных трифторацетофенона по данным инфракрасной спектроскопии <i>Т. Я. Барт, А. С. Денисова, В. С. Караван</i>	1509
Особенности гидратации сульфокатионита КУ-2 при сорбции аминокислот <i>В. Ф. Селеменов, Д. Л. Котова, Л. Б. Антаканова, В. Ю. Хохлов, И. В. Никифорок</i>	1512
Смещение равновесия в гетерогенной системе и принцип Ле Шателье-Брауна <i>А. М. Тойкка</i>	1515
Магнитные свойства производных фенотиазина и их катион-радикалов <i>О. Б. Томилин, К. Н. Нищев, А. М. Зюзин, А. В. Явкина, Э. П. Санаева</i>	1518
Иницирование каталитического карбонилирования циклогексилamina при восстановлении 3-трифторметилнитробензола <i>В. И. Манов-Ювенский</i>	1520
Комплексообразование между анилином и карбоновыми кислотами в гексане <i>А. Ю. Уткин, А. Л. Чимишкян, И. Г. Дмитриева</i>	1523
Диффузия из источника с переменной концентрацией диффузанта <i>В. В. Громов, Е. П. Набережная, В. Д. Акиншин</i>	1525
Формальная кинетика гетерогенной реакции в цилиндрическом канале <i>В. В. Левданский</i>	1528

Состояние компонентов системы $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ по данным инфракрасной спектроскопии <i>А. С. Денисова</i>	1530
Энтальпия образования монооксида тетрафосфора <i>А. А. Маврин, М. В. Коробов, Т. Э. Андреева, Л. Н. Сидоров</i>	1533

Номер 9

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Температура разложения перманганатов и природа различия их термической устойчивости <i>А. А. Кабанов</i>	1541
Стандартные энтропии некоторых селенитов металлов <i>А. С. Пашилкин, Г. Г. Господинов</i>	1545
Парциальные энтальпии и энтропии водорода в сплавах ниобия и циркония с малым содержанием переходных металлов и водорода <i>Р. Ф. Балабаева, И. А. Васильева, А. Н. Щербакова, И. В. Алексеев</i>	1550
Термодинамика изомеризации <i>o</i> -ментенов и аддитивность энтропий алициклических углеводородов <i>Г. Н. Роганов, Г. Я. Кабо, Л. Г. Столярова</i>	1553
Исследование термодинамических свойств расплавов висмут–сурьма методом измерения ЭДС <i>В. М. Глазов, А. Л. Ломов, Л. М. Павлова, А. А. Саакян</i>	1557

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Природа активных форм трехвалентного железа, индуцирующего окисление люминола пероксидом водорода, сопровождаемое хемилюминесценцией <i>Т. А. Ечмаева, А. В. Храмов, В. М. Бердников</i>	1563
Кинетика образования малых количеств озона в барьерном разряде <i>А. Б. Савельев, В. И. Шишняев, С. Н. Ткаченко, М. П. Попович</i>	1568
Основные кинетические закономерности гидрирования третичного и первичного ацетиленовых карбинолов C_6 на металлических и нанесенных катализаторах под давлением водорода <i>Т. О. Омаркулов, Е. К. Жаманав</i>	1573
Особенности взаимодействия в системе железо–вода <i>Н. В. Иванова</i>	1577
Кинетика окисления лигнинов озоном в водных растворах <i>Е. М. Бенько, В. В. Ковалева, А. Н. Митрофанова, В. А. Вобликова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин</i>	1580
Роль структуры поли- <i>N</i> -виниламидов в реакции кислотного гидролиза <i>Ю. Э. Кириш, Н. В. Семина, Н. А. Януль, Г. Е. Шаталов</i>	1584

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Характер межмолекулярных взаимодействий в бинарных смесях сильно полярных апротонных растворителей <i>В. Ф. Столытин</i>	1587
Сольватация гидрохинона и пирокатехина сложными эфирами и кетонами при экстракции из водных растворов <i>Е. Л. Смольская, Н. Л. Егуткин</i>	1591
Теплота испарения углеводородных жидкостей: расчеты на основе интегральных RISM-уравнений <i>В. Г. Кокачева, С. К. Талицких, П. Г. Халатур</i>	1596

Сольватирующая способность водно-спиртовых растворов хлорида натрия <i>Н. А. Багровская, Л. Э. Шмуклер, С. А. Лилин, Е. М. Румянцев</i>	1600
Особенности сольватации гидроксозамещенных тетрафенилпорфинов <i>Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин, Г. А. Крестов</i>	1603

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

“Спиновый критерий мгновенности” при гомолитическом разрыве химических связей <i>В. Л. Бердинский</i>	1608
Дробно-линейная зависимость ковалентных радиусов элементов от их порядкового номера <i>А. И. Горбунов, Г. Г. Филиппов</i>	1613
Квантово-химическое моделирование структур адсорбционных комплексов $Ti(OH)_4-L$ ($L - NH_3, NH_4^+, H_2O, H_3O^+, CNOOH$) <i>Е. И. Оверчук, А. В. Войт, В. А. Авраменко</i>	1616
Квантово-химические исследования адсорбционных свойств функциональных групп перфторированных мембран типа Нафион и Флემион <i>И. К. Воронцова, И. Д. Михайкин</i>	1619

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Динамическое поверхностное натяжение растворов поверхностно-активных веществ. Асимптотические уравнения <i>В. Б. Файнерман, А. В. Макиевский, Р. Миллер</i>	1626
Динамическое поверхностное натяжение растворов поверхностно-активных веществ. Анализ экспериментальных результатов <i>В. Б. Файнерман, А. В. Макиевский, Р. Миллер</i>	1631
Адсорбция азота, кислорода и воды на γ -оксиде железа <i>Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова, Е. А. Симанович</i>	1635
Применение метода характеристических кривых для расчета адсорбционных равновесий в многокомпонентных системах <i>А. М. Толмачев, Н. Г. Крюченкова</i>	1640
Молекулярная упорядоченность и динамика на межфазных границах жидкость–жидкость. Зависимость от концентрации ПАВ на поверхности и заряда спинового зонда <i>В. А. Лившиц, Б. Г. Дзиковский, В. П. Цыбышев</i>	1644
Молекулярная упорядоченность и динамика на межфазных границах эмульсий масло–вода <i>В. А. Лившиц, Б. Г. Дзиковский</i>	1650
Описание стационарных концентрационных волн для ленгмюровских изотерм сорбции смеси на основе теории многокомпонентной хроматографии <i>А. И. Калинин</i>	1658
Динамика адсорбции паров органических веществ при переменной начальной концентрации <i>Н. С. Поляков, М. М. Дубинин, А. В. Ларин, К. М. Николаев, М. Л. Губкина</i>	1663
Сорбционные свойства сульфатсодержащих ароматических полиамидов <i>В. В. Валувев, О. Ю. Землянова, Н. В. Семина, Ю. А. Федотов, Ю. Э. Кириш, С. Ф. Тимашев</i>	1667
Сорбция анионных комплексов ртути ионитами <i>Т. И. Тарасова, Н. Муса, Ю. А. Лейкин</i>	1673

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Исследование процессов де- и регидратации в системе $CaSO_4$ –пары воды хроматографическими методами <i>Л. Г. Березкина, Е. А. Сарычева, В. И. Суходолова</i>	1678
--	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Применение распределения Вилльямса–Ваттса при анализе данных диэлектрических измерений <i>С. М. Усманов, Ю. М. Сивергин</i>	1682
Тензиметрическое исследование области гомогенности фазы $Ti_3Hg_{1-\delta}$ <i>В. В. Фильманович, А. В. Вишняков</i>	1686
О термодинамических и кинетических характеристиках кислорода в сверхпроводящей керамике $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ <i>Ю. С. Нечаев, В. А. Лыхин, К. Н. Жангозин, Д. Б. Каргин, Н. В. Храмова</i>	1690
О природе раствора кислорода и упорядочения кислородных вакансий в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ <i>Ю. С. Нечаев, В. А. Лыхин</i>	1697
Особенности состояния воды в пурпурных мембранах галобактерий по данным протонного магнитного резонанса <i>А. В. Максимычев, В. И. Волков, Е. В. Левин, В. Г. Хуцишвили, Л. Н. Чекулаева, С. Ф. Тимашиев</i>	1701

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Энтальпии сольватации эфиров уксусной кислоты в смесях вода–диоксан, вода–2-пропанол при 298 К <i>А. П. Керн, Т. В. Ларина, В. И. Лебедь</i>	1709
Парциальные и интегральные энтальпии образования жидких бинарных сплавов железа с кремнием <i>П. В. Гельд, М. Г. Валишев, А. Ф. Ермаков, Е. Д. Плетнева</i>	1712
Влияние фтора на скорость распространения пламени в смеси метана с воздухом <i>В. А. Полуэктов</i>	1715
Адсорбция <i>n</i> -спиртов из растворов в <i>n</i> -декане на силикагеле <i>М. Н. Рахлевская, И. С. Родзивилова, Н. А. Окишева</i>	1717
Энтропии изменения координации катионов Sm, Eu, Gd, Tb и Dy в кислородном окружении <i>Л. А. Резницкий</i>	1720

ХРОНИКА

Сергей Сергеевич Васильев (к 90-летию со дня рождения)	1722
К юбилею Германского Бунзеновского Физико-химического Общества	1725

Номер 10**МАТЕРИАЛЫ VI ВСЕРОССИЙСКОГО СИМПОЗИУМА ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Режимы движения хроматографической зоны для случая внутридиффузионной кинетики межфазного массообмена <i>Ю. Я. Лебедев</i>	1733
Сорбционно-структурные корреляции в хроматографии ароматических соединений <i>В. А. Герасименко, В. М. Набивач</i>	1740
Высокотемпературная жидкостная хроматография <i>А. Н. Агеев, Я. И. Яшин</i>	1749
Количественные оценки степени подобия хроматограмм и фореграмм <i>И. Г. Шарина, А. В. Черкасов, А. А. Недоспасов</i>	1752
Молекулярные аспекты разделения бинарных жидких смесей <i>Р. Н. Куклин, Л. Т. Крещишина</i>	1758

- Использование корреляционных зависимостей между параметрами удерживания в тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии для идентификации анализируемых соединений
В. Д. Чмиль, Л. П. Новицкая, М. Н. Герцюг 1763
- Хроматографические свойства кремнезёмов, модифицированных политрифторстиролсодержащим сополимером
А. Д. Катаев, В. В. Сабуров, И. Б. Машинистова, О. А. Резникова, М. Р. Муйдинов, В. П. Зубов 1770
- Иммобилизация ферментного препарата дрожжелитина
Л. Я. Царик, В. И. Кузнецов, С. В. Кондратьев, Э. И. Васильева, А. И. Кузаев 1775
- Сорбция инсулина на катионитах "Биохром"
Ю. Я. Лебедев, Л. П. Гаврюченкова, К. Э. Саратов, Н. Н. Момот, О. А. Громова, В. В. Константинов, Л. Н. Давидюк 1778
- Модификация свойств поверхности макропористых сополимеров путем адсорбции поверхностно-активных веществ
Г. Э. Елькин, Н. В. Глазова, Л. В. Курдявка 1782
- Хроматография функциональных олигобутадиенов в критических условиях на силикагеле
Я. И. Эстрин, Л. Т. Касумова 1784
- Анализ структуры олигомеров методом жидкостной хроматографии в критической области
С. И. Соломко, А. И. Кузаев 1789
- Применение жидкостной хроматографии в критической области для разделения по типам функциональности олигоэпихлоргидринов
А. И. Кузаев, О. М. Ольхова, С. И. Соломко, С. М. Батурич 1794
- Природа fotocувствительности вулканизатов, полученных на основе диеновых каучуков и хинолового эфира
И. Б. Цветковский 1799
- Применение гель-хроматографического метода для количественного анализа пирогенных примесей в лекарственных препаратах
Н. В. Глазова, Т. Б. Ефимова, Л. В. Дмитренко 1803
- Сравнительный анализ энантиомеров пропранолола в сыворотке крови с использованием твердофазной экстракции
Т. В. Иванова, Е. В. Швачко, Д. О. Румянцев, В. Г. Белолипецкая 1806
- Применение тиофильно-адсорбционной хроматографии для выделения моноклональных антител к группоспецифическому антигену Н (тип I)
Е. М. Рапопорт, Л. С. Жигис, Е. В. Власова, В. Е. Пискарев, Л. С. Хральцова, М. М. Ворожайкина, В. П. Зубов 1809
- Исследование экстрактов прополиса и почек тополя бальзамического методом высокоэффективной жидкостной хроматографии
В. А. Куркин, В. Б. Браславский, Г. Г. Запесочная 1816
- Обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография аналогов энкефалина с ограниченной конформационной подвижностью
О. С. Веселкина, В. И. Корольков, Г. П. Власов 1819
- Хроматографическое разделение алкалоидов группы тропана
Е. В. Серегина, А. Х. Лайпанов, В. Э. Сланский, И. А. Воронин 1823
- Быстрый способ определения жирорастворимых витаминов в сыворотке крови человека
Л. М. Якушина, А. Г. Таранова 1826
- Определение изомеров ретинилацетата при многоволновом режиме детектирования
Е. И. Финкельштейн, С. Н. Морев, М. Н. Ефремова, И. С. Краснокутская 1829

Разделение синтетических витаминов группы В методом ион-парной высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>И. Ф. Колосова, В. Н. Филимонов, Л. Н. Балятинская</i>	1832
Разделение синтетических жирорастворимых витаминов с помощью многоколоночной нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>В. Н. Филимонов, И. Ф. Колосова, Л. Н. Балятинская</i>	1835
Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии для аналитического контроля продуктов микробиологического синтеза лимонной кислоты и витаминов группы В <i>Л. Н. Балятинская, Н. В. Ключникова, С. В. Свергузова, В. Н. Филимонов, И. Ф. Колосова</i>	1839
Разделение белков методами жидкостной хроматографии и нестационарного капиллярного электрофореза <i>Д. М. Кулиш, В. Е. Ключниченко, А. Н. Вульфсон</i>	1841
Применение сорбционно-хроматографических методов для очистки и анализа ферментных препаратов <i>Н. В. Рудометова, Н. В. Глазова, Л. В. Дмитренко</i>	1848
Градиентный насос для микроколоночной жидкостной хроматографии <i>Ю. А. Болванов, С. В. Власов, А. В. Гельфанд, Л. А. Кожанова, Г. Г. Шамовский</i>	1851
Двухволновая фотометрическая термохромометрия <i>Л. А. Кожанова, Г. Г. Шамовский</i>	1854
Влияние ширины щели монохроматора спектрофотометрического детектора на параметры спектра поглощающих веществ <i>Л. А. Кожанова, Г. Г. Шамовский</i>	1859
Флуориметрический детектор хроматографа "Милихром-4М-Ф" в анализе загрязнений окружающей среды <i>Ю. А. Болванов, Л. А. Кожанова, С. В. Кузьмин, Г. Г. Шамовский</i>	1866
Определение полиароматических углеводов с помощью жидкостного хроматографа "Цвет-3110" с лазерным флуориметрическим детектором <i>Г. Б. Владыкин, А. Ю. Радченко, И. И. Фролов, Я. И. Яшин</i>	1868
Программирование температуры в жидкостной адсорбционной хроматографии <i>А. Н. Агеев, В. И. Орлов, Я. И. Яшин</i>	1873
Жидкостная хроматография производных фенола с электрохимическим детектированием <i>Т. Т. Белямова, Я. И. Коренман, В. Н. Фокин, Я. И. Яшин</i>	1877
Определение переходных металлов на динамически модифицированных катионообменниках <i>О. Н. Обрезков, О. В. Крохин, А. В. Пирогов, С. Н. Семенова, О. А. Шпигун</i>	1880
Ионохроматографическое определение хлорид-иона при избытке борной кислоты <i>А. Д. Карпюк, М. В. Вахрушева, Н. К. Сажина</i>	1884
Применение двухколоночной анионной хроматографии с разделительной колонкой переменной длины для контроля содержания анионов в водном теплоносителе <i>И. Л. Полетаева, З. Н. Игнатова, А. Д. Карпюк</i>	1886
Влияние замещенных фенолов на хроматографическое определение сильно- и слабоудерживаемых анионов методом двухколоночной ионной хроматографии <i>А. Д. Карпюк, З. Н. Игнатова, И. Л. Полетаева</i>	1889
Очистка моноклональных антител с помощью высокоэффективной жидкостной ионообменной хроматографии <i>А. В. Стоянов</i>	1893

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Расчет термодинамических функций четверных металлических систем на основании данных о граничных тройных системах
А. Н. Мамедов, И. Г. Мехдиев 1897
- Закономерности в изменении термодинамических свойств дихлоридов лантанидов
В. Ф. Горюшкин 1900
- Связь коэффициентов активности веществ с активностью растворителя в многокомпонентных неводных растворах
А. В. Очкин 1903
- Термостабильность N-замещенных фенотиазионов и их катион-радикалов
О. Б. Томилин, А. В. Явкина, Е. П. Коновалова, Э. П. Санаева 1905
- Стандартные химические потенциалы галоген-анионов в неводных растворах
А. И. Мишустин 1908
- Адсорбция карбоновых кислот из бинарных растворов в *n*-декане на силикагеле КСК-2
Н. А. Окишева, М. Н. Рахлевская, И. С. Родзивилова 1912
- Пьезометрическое исследование 1,2-аминопропанола в широком интервале температур
В. Н. Карцев, М. Н. Родникова, В. В. Цепулин, А. Б. Разумова 1915

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

- Усовершенствованный фотогальванометрический усилитель и стабилизатор тока для мостовых измерений температуры в калориметрии
Э. Г. Лавут, Н. В. Человская 1917

ХРОНИКА

- Марк Соломонович Вигдергауз (1934 - 1994) 1920

Номер 11**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

- Применение теории термодинамического подобия для расчета физико-химических констант полярных неорганических соединений
И. Б. Сладков 1925
- Равновесие жидкость–пар в системе диэтиламин–этилформиат–этанол–диэтилформамид
О. К. Первухин 1928
- Термодинамические характеристики сублимации металлокомплексов тетрафенилпорфина
Г. Л. Перлович, Б. К. Нанешивили, О. А. Голубчиков 1932
- Численное моделирование равновесия жидкость–пар и расчет свойств сосуществующих фаз метанола
И. Ю. Готлиб, Е. М. Пиотровская 1936
- Уравнение состояния жидкого и газообразного азота
В. П. Добродеев, Н. А. Мочалова 1941
- Термодинамические свойства расплавов железо–фосфор
А. И. Зайцев, Ж. В. Доброхотова, А. Д. Литвина, Б. М. Могутнов 1945
- О форме изотермической кривой составов идеального пара при открытом испарении тройного гомогенного раствора
Н. П. Маркузин, Б. И. Горовиц, Е. Н. Резанова 1954

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Координационное состояние поверхностных атомов и активность титан- и ванадийсодержащих силикагелей в реакции каталитического окисления *o*-ксилола
С. И. Кольцов, П. В. Rogovskiy, А. А. Евстратов 1959
- Окисление лигнинов озоном
Е. М. Бенько, В. В. Ковалева, Н. А. Мамлеева, А. Н. Митрофанова, В. А. Вобликова, А. Н. Пряхин, В. В. Лукин 1964
- Взаимодействие монооксида углерода с поликристаллическим порошком рутения
Н. Н. Михаленко, М. Эдуссурия, С. Г. Гульянова, Л. Ф. Павлова, В. М. Грязнов 1968
- Кинетика разложения озона на оксидных катализаторах
И. В. Мартынов, В. И. Демидюк, С. Н. Ткаченко, М. П. Попович 1972

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Влияние природы растворителя на подвижность ионов
Л. П. Сафонова, Б. К. Пацация, А. М. Колкер 1977
- Исследование диффузии ионов цезия в водном растворе CsCl методом квазиупругого рассеяния медленных нейтронов
А. Г. Новиков, М. Н. Родникова, В. В. Савостин, О. В. Соболев 1982

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Эффекты локальной симметрии в электронно-колебательных внутримолекулярных взаимодействиях
Е. А. Гаспилович, Б. В. Ни 1987
- Приближенная симметрия электронно-колебательных внутримолекулярных взаимодействий в состояниях S_1 amino- и гидроксипроизводных антрахинона
Е. А. Гаспилович, Б. В. Ни 1994
- Компьютерное моделирование формы полос в электронных спектрах поглощения органических красителей
К. Я. Буриштейн, А. А. Багатурьянц, М. В. Алфимов 2001
- Инфракрасные спектры и строение фторидов галлия, изолированных в твердом аргоне
С. Б. Осин, Е. Д. Самсонова, В. Ф. Шевельков 2009
- Регуляризованные силовые поля *транс*- и *гош*-конформеров 1,2-дихлорэтана с неэмпирическим стабилизатором функционала
Г. М. Курамшина, Ф. Вэйнхолд, Ю. А. Пентин 2015
- Топологический анализ электронной плотности в кристалле хлора
С. Ф. Выбойщиков, А. Э. Масунов, В. А. Стрельцов, П. М. Зоркий, В. Н. Цирельсон 2024
- Рекомбинация радикалов как спиновый обмен с комплексным обменным взаимодействием
В. Л. Бердинский 2029

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Изотопный дейтеро-водородный обмен в адсорбированных на тефлоне молекулах воды под влиянием атомно-молекулярных пучков водорода
В. П. Гранкин, Н. А. Савинков, В. В. Стыров, Ю. И. Тюрин 2032
- Изотермы сверхэквивалентного ионного обмена в системах Ca^{2+} - Na^+ - Cl^- - H_2O -сульфокатиониты
Ю. А. Кокотов, А. В. Старцева 2040

Исследование состояния меди в Cu/SiO_2 по ИК-спектрам адсорбированного монооксида углерода

А. А. Давыдов

2045

Изучение адсорбции и превращений пропилена на Vi-Mo -оксидном катализаторе методом инфракрасной спектроскопии

А. А. Давыдов

2049

Адсорбция бензола из водных растворов на активированных углях

Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

2052

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Расчет и прогнозирование газохроматографических индексов удерживания низкокипящих галогенсодержащих соединений с помощью топологических моделей

Б. М. Кац, В. В. Кутаров

2057

Сопоставление полунепрерывных вариантов разделения бинарных смесей проявительной жидкостной хроматографией

В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

2062

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотохимическая устойчивость фуллеренов C_{60} и C_{70}

Л. В. Волкова, Р. Н. Нурмухаметов, А. В. Громов, И. Л. Белайц, И. Е. Кардаш

2066

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химически модифицированный кварцевый резонатор как иммуносенсор

А. Ю. Фадеев, А. А. Ельцов, Ю. К. Алешин, С. И. Мальшенко, Г. В. Лисичкин

2071

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Двулучепреломление и ориентационная упорядоченность жидкокристаллических алкоксипроизводных фенолбензоата

В. В. Александрыйский, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров, А. Г. Крестов

2076

Спектры сонолюминесценции воды при различных температурах

Ю. Т. Диденко, Д. Н. Настич, С. П. Пугач, Ю. А. Половинка, В. И. Квочка

2080

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Растворимость и сольватоккомплексы хлорида кобальта(II) и ацетата цинка(II) в бинарных органических растворителях

И. А. Вершинина, О. А. Голубчиков

2086

Термодинамические характеристики сольватации ионов брома и иода в смесях вода-*n*-пропанол

В. И. Парфенюк, Т. И. Чанкина

2089

Исследование механизма вращательной подвижности молекул-зондов в полимерных растворителях методом электрохромизма

А. И. Корнилов, Ф. П. Черняковский, Н. С. Кичева

2091

Диэлектрическая релаксация глицерина в слоях субмикронной толщины

А. Н. Чувывров, Э. Х. Куватов, Г. А. Мухамедьярова

2094

Адсорбция монооксида углерода на рентгеноаморфных железе и его сплавах с рутением
М. Эдуссурия, Н. Н. Михаленко, С. Н. Гульянова, В. М. Грязнов, П. Гомеш 2107

ТЕРМОПЛЮС – система управления базой данных
 по термодинамическим свойствам веществ в конденсированном состоянии
Н. С. Люцарева, Л. В. Гурвич, В. С. Юнгман, С. А. Хомичев 2100

ДИСКУССИИ

О “двумерном” давлении на границе раздела твердое тело–газ
А. А. Лопаткин 2102

К вопросу об определении эмпирической температуры
В. Ю. Воскресенский 2108

ХРОНИКА

Владимир Михайлович Татевский (к 80-летию со дня рождения) 2109

Николай Федорович Степанов (к 60-летию со дня рождения) 2111

Номер 12

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

О форме законов многокомпонентной диффузии
В. А. Эткин 2115

Термодинамика сублимации тетрафенилпорфина
О. А. Голубчиков, Г. Л. Перлович, Б. К. Нанешивили 2120

Теплоемкость Pr_5Si_3 и Pr_5Si_4 при низких температурах
А. С. Болгар, Н. П. Горбачук, А. В. Блиндер, Н. В. Моисеев 2124

Модель квантовых осцилляторов для описания термодинамических свойств воды
Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник 2128

Энтальпии образования $\text{BaCuO}_{2+\delta}$
*А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Н. В. Зайцева,
 С. Н. Мудрецова, А. Ф. Майорова, Ю. Я. Сколис* 2132

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Сопряжение реакций с выделением и потреблением водорода
 на системах катализатор–мембрана
Н. В. Орехова, Н. Л. Басов, М. М. Ермилова, В. М. Грязнов 2139

Влияние нелинейности среды на кинетику твердофазных процессов
С. Ф. Тимашев, Ю. К. Товбин, Л. И. Трахтенберг 2144

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Ионные составляющие термодинамических функций растворов
А. А. Пендин 2152

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химический расчет электронной структуры аминопроизводных
 4Н-циклопента[к,1,м]фенантридин-5,9-диона
Н. В. Королькова, Г. Г. Коноплев, Г. А. Валькова 2158

Температурная зависимость частот ядерного квадрупольного резонанса и ее аппроксимация на основе молекулярно-либрационной модели

А. Н. Осипенко, Г. Б. Сойфер

2163

Положительно заряженные малые кластеры воды

Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

2168

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Новый метод расчета химических потенциалов неподвижных компонентов (резинатов) фазы ионита

Ю. А. Кокотов, А. В. Старцева

2174

Расчет констант обмена и активностей ионитов по экспериментальным изотермам сверхэквивалентного обмена в системах Ca^{2+} - Na^+ - Cl^- - H_2O -катиониты

Ю. А. Кокотов, А. В. Старцева

2178

Решение уравнений неравновесной фронтальной n -компонентной динамики сорбции для ленгмюровских изотерм смеси

Ю. А. Громов

2183

Связь между величиной молекулярной площадки и константой Генри при адсорбции органических молекул на неспецифическом адсорбенте

А. М. Долгоносков

2187

Экспресс-оценка времени проскока при адсорбции паров органических растворителей неподвижным слоем активированного угля

А. А. Дубков, Х. тер Маат, Дж. Р. Х. Росс, Ф. Г. Ван-ден-Аарсен, Ж. Полдерваарт

2191

Зависимость диффузии от истинной энергии активации реакции в рамках метода "сохранение порядков связей-потенциал Морзе" (ВОС-МР)

Е. Шусторович

2196

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Исследование превращений лигнина под действием атомарного кислорода методами инфракрасной спектроскопии и эксклюзионной жидкостной хроматографии

Н. А. Мамлеева, А. Н. Митрофанова, Е. М. Бенько, О. М. Книпович, В. В. Лунин

2207

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Лазерное осаждение металла на диэлектрик. Системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_m\text{L}_n\text{X}_k$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(\text{трис})_m\text{X}_n \cdot k\text{H}_2\text{O}$

Ю. В. Серянов, Е. М. Григорьева, Т. А. Большинскова, Л. А. Фоменко, А. Д. Шебалдова

2211

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О законе эволюции природных систем

С. Ф. Тимашев

2216

Дислокационная модель перехода жидкость-стекло

В. И. Бойко, Ю. А. Ершов

2224

Вращательная и поступательная подвижность молекул некоторых аминспиртов

М. Н. Родникова, В. И. Привалов, Ф. М. Самигуллин, В. В. Жакова

2235

Кислородная нестехиометрия в соединениях $\text{PbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

М. В. Патракеев, И. А. Леонидов, А. А. Лахтин, В. Л. Кожевников, А. В. Николаев

2239

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изменение термодинамических свойств жидких металлов при полиморфных превращениях <i>И. А. Новохатский, В. И. Ладыанов</i>	2244
Растворимость и термодинамика растворения тетрафенилбората цезия в водных растворах 1,2-пропиленгликоля <i>А. П. Красноперова, Т. Д. Панаева, В. И. Рубцов</i>	2246
Ориентационный порядок в жидкокристаллической системе двухосных частиц <i>Э. В. Геворкян, С. В. Яковлев</i>	2249
Особенности термопревращений витамина D на поверхности дисперсных диоксидов кремния <i>О. Г. Дмитренко, И. П. Теренецкая, Н. Ю. Лопухович, В. М. Огенко</i>	2252
Термодинамические аспекты стеклования под давлением <i>В. Ф. Скородумов</i>	2254
Спектры ядерного квадрупольного резонанса ^{127}I иодатов бериллия <i>Д. Л. Загорский, Е. В. Брюхова, М. П. Георгиев</i>	2257

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Усовершенствование методики термоаналитических исследований <i>О. Ф. Шлёнский, В. М. Аристов</i>	2259
Авторский указатель к тому 68 за 1994 г.	2264
Содержание к тому 68 за 1994 г.	2274

Сдано в набор 01.07.94 г.	Подписано к печати 26.09.94 г.	Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$
Офсетная печать	Усл. печ. л. 24.0	Усл. кр.-отт. 191 тыс.
	Тираж 786 экз.	Уч.-изд. л. 24.9
		Бум. л. 12.0
		Зак. 1930